

## Structure Cristalline du Monoarséniate Diacide de Strontium: $\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$

PAR ABDELHAMID BOUDJADA

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 18 juillet 1978, accepté le 5 février 1979)

### Abstract

Strontium bis(dihydrogenarsenate),  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ , crystallizes in the triclinic system with  $a = 8.707$  (2),  $b = 7.872$  (3),  $c = 5.939$  (1) Å,  $\alpha = 86.354$  (6),  $\beta = 110.335$  (0),  $\gamma = 112.241$  (4)°. The space group is  $P\bar{1}$  and  $Z = 2$ . The crystal structure was solved and refined to  $R = 0.024$  using 1472 independent reflexions measured with an automatic four-circle diffractometer. The crystal is built up of  $\text{SrO}_8$  square antiprisms linked together along  $c$ . The  $\text{PO}_4$  tetrahedra are connected to  $\text{SrO}_8$  to constitute layers parallel to the (100) plane. A plausible distribution of the H atoms is proposed.

### Introduction

L'étude du système ternaire  $\text{SrO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , effectuée par Tartar & Rice (1931), puis reprise plus tard par Guérin & Michel (1942), montre l'existence d'un composé de formule globale  $\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui correspondrait à  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ . Par contre nous n'avons trouvé aucune donnée cristallographique se rapportant à ce composé.

Nous avons pu préparer ce sel en faisant réagir du  $\text{SrCO}_3$  sur du  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  RP. Dans la solution abandonnée à la température ambiante se forment au bout de 4 à 5 jours des cristaux d'arséniate acide monostrotrique. Ce sont de gros prismes trapus, incolores et ne possédant aucune symétrie particulière. L'arséniate diacide de strontium est stable à la température ambiante et peu soluble dans l'eau.

### Caractéristiques cristallines

L'étude d'un cristal de ce sel par la méthode de Weissenberg montre qu'il est triclinique. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à vitesse lente [ $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ )  $\text{min}^{-1}$ ] à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco à la longueur d'onde  $K\alpha_1\alpha_2$  du cuivre. L'affinement des paramètres de maille effectué à partir des données angulaires de ce diagramme de poudre nous a conduit à des paramètres peu différents de ceux obtenus par le diffractomètre

automatique et figurant dans l'Abstract:  $a = 8,660$  (1),  $b = 7,824$  (1),  $c = 5,914$  (1) Å,  $\alpha = 86,35$  (1),  $\beta = 110,35$  (1),  $\gamma = 112,26$  (1)°,  $V = 346,6$  Å<sup>3</sup>,  $d_x = 3,54$  Mg m<sup>-3</sup>. L'étude de la structure montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$ . La maille renferme deux unités formulaires:  $Z = 2$ .

### Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme et mesurait 0,1 mm dans ses trois directions. Les intensités de 1666 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde  $K\alpha_1\alpha_2$  de l'argent ( $\lambda = 0,5608$  Å). Le domaine angulaire des mesures était compris entre 3 et 23° ( $\theta$ ). Chaque réflexion a été balayée à la vitesse de 0,03° s<sup>-1</sup> dans un domaine angulaire de 1,2°. Le fond continu a été mesuré durant 5 s à chaque extrémité du domaine d'intégration que nous avons exploré en balayage  $\theta-\omega$  couplés.

Les raies de référence 713 et  $\bar{7}\bar{1}\bar{3}$  n'ont subi aucune variation significative susceptible d'apporter des correc-

Tableau 1. *Diffractogramme de poudre de  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  effectué en utilisant la longueur d'onde  $K\alpha_1\alpha_2$  du cuivre*

$hkl$	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$	$hkl$	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
1 0 0	7,51	7,48	7,3	0 2 1	2,919	2,919	4,5
0 1 0	7,22	7,19	11,1	2 1 0	2,907	2,910	2,1
1 $\bar{1}$ 0	6,61	6,60	7,0	2 $\bar{1}$ 1	2,833	2,834	6,8
0 $\bar{1}$ 1	4,57	4,56	2,0	1 $\bar{1}$ 2	2,797	2,798	4,3
0 1 1	4,23	4,23	1,4	1 2 $\bar{1}$	2,767	2,766	1,8
2 $\bar{1}$ 0	4,01	4,01	3,9	0 0 2	2,764	2,763	1,6
2 $\bar{1}$ 1	3,92	3,92	3,0	2 0 1	2,697	2,698	8,0
1 0 1	3,85	3,85	7,5	3 0 1	2,656		
1 $\bar{1}$ 1	3,82	3,82	9,1	3 2 1	2,654	2,656	4,1
2 0 1	3,78	3,78	11,8	1 3 0	2,597	2,597	1,6
2 0 0	3,75	3,75	3,0	2 2 1	2,581	2,581	2,7
0 2 0	3,61	3,61	100,0	0 3 0	2,406	2,405	2,3
2 2 0	3,31	3,31	10,2	1 2 2	2,362	2,362	1,8
2 2 1	3,19	3,19	17,1	2 2 0	2,214	2,214	4,1
1 1 1	3,09	3,09	5,2	1 2 2			
1 2 1	3,04	3,04	9,8	1 2 2	2,155	2,155	1,0
2 1 1	2,971	2,972	5,5	2 3 2	2,015	2,016	6,6
1 0 2	2,951	2,950	3,4	4 1 0	2,013	2,012	3,9

tions d'absorption. Ceci est dû à la taille du cristal et à la longueur d'onde utilisée.

**Détermination de la structure**

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de Sr et As. Par la suite, des synthèses de Fourier successives effectuées dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  ont révélé la totalité de la structure. Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température ont été calculés à la suite d'une série d'affinements réalisés au moyen du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Après avoir écarté 192 raies faibles ou mal mesurées ( $F_{obs} \leq 10$ ), le résidu cristallographique passe de 3,4 à 2,4%. Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques et les  $B_{eq}^*$

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34254: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres atomiques et coefficients de température isotropes  $B_{eq}$  pour  $Sr(H_2AsO_4)_2$

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Sr	0,08550 (5)	0,19660 (5)	0,26706 (7)	0,93
As(1)	0,34850 (6)	0,24243 (6)	-0,14075 (8)	0,89
As(2)	0,19358 (6)	0,76737 (6)	0,36348 (8)	0,89
O(1)	0,1816 (4)	0,0648 (4)	-0,3150 (6)	1,36
O(2)	0,3852 (4)	0,3994 (4)	-0,3517 (6)	1,56
O(3)	0,5476 (5)	0,2095 (5)	0,0276 (6)	1,65
O(4)	0,3205 (4)	0,3310 (4)	0,0811 (6)	1,46
O(5)	0,0554 (5)	0,6675 (4)	0,5155 (7)	1,62
O(6)	0,1311 (4)	0,9070 (4)	0,1651 (6)	1,34
O(7)	0,1787 (5)	0,5774 (5)	0,2089 (6)	1,70
O(8)	0,4013 (4)	0,8608 (5)	0,5619 (6)	1,73

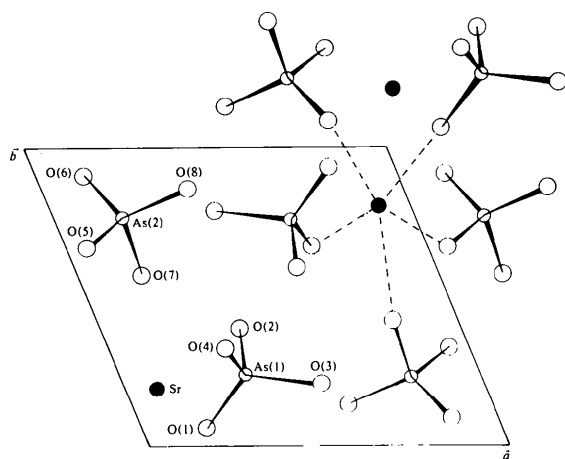


Fig. 1. Projection de la structure de  $Sr(H_2AsO_4)_2$  selon [001].

**Description de la structure**

La projection de la structure sur le plan *ab* (Fig. 1) montre bien l'enchaînement des polyèdres de Sr qui s'opère par les arêtes communes O(1)–O(6') et O(6)–O(1') le long de l'axe *z*.

Sur la Fig. 2, projection de l'arrangement atomique suivant [100], on peut constater que les tétraèdres As(1) ne lient les polyèdres de Sr que selon la direction *c*. Par contre les tétraèdres As(2) contribuent à la liaison des atomes de Sr suivant les deux directions *b* et *c*. Nous avons donc des couches de tétraèdres d'As et polyèdres de Sr parallèles au plan (100).

L'atome de Sr a une coordinence huit, avec une distance moyenne Sr–O 2,624 Å. C'est un antiprisme carré assez régulier avec cependant deux distances relativement élevées: Sr–O(2) 2,772 Å et Sr–O(7) 2,826 Å. Dans deux sites tétraédriques As(1)–O(4) et As(2)–O(4), les distances moyennes As–O sont respectivement 1,695 et 1,692 Å. Les distances anormalement grandes dans les deux tétraèdres indépendants: As(1)–O(2) 1,727 Å, As(1)–O(3) 1,740 Å et As(2)–O(7) 1,746 Å, nous ont amené à penser que ces oxygènes sont liés à un atome d'hydrogène chacun. Or, la formule chimique nous oblige à trouver quatre atomes d'hydrogène. Les autres atomes d'oxygène donneurs nous sont indiqués par les deux autres plus grandes distances As(2)–O(5) 1,686 Å et As(2)–O(8) 1,682 Å. Ce qui nous amène à conclure que si O(2), O(3) et O(7) sont uniquement donneurs, O(5) et O(8) sont alternativement donneurs–accepteurs. De ce

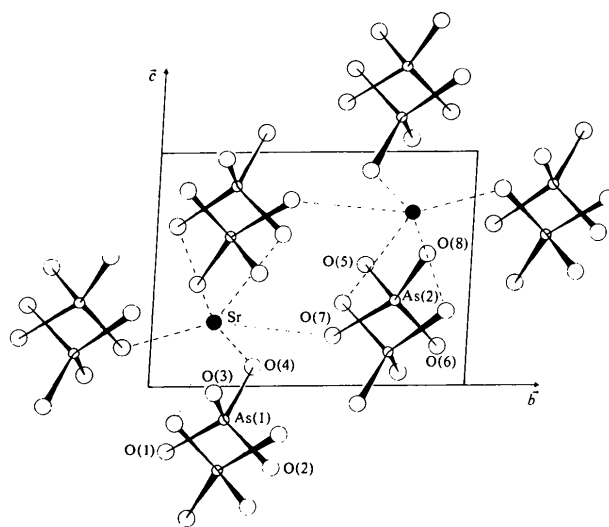


Fig. 2. Projection de la structure de  $Sr(H_2AsO_4)_2$  selon [100]. Les atomes d'oxygène qui sont à une cote supérieure à celle du strontium lui sont reliés par des tirets. Les atomes d'oxygène qui sont à une cote inférieure à celle du strontium lui sont reliés par des pointillés.

Tableau 3. Distances interatomiques et angles

Les distances As<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont soulignées en Å. Les angles O<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont en dessus de la diagonale en degrés et 1/100°. En dessous de la diagonale sont données les distances O—O en Å dans le même tétraèdre.

(a) Les tétraèdres AsO<sub>4</sub>

As(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>1,654 (3)</u>	100,8 (2)	113,8 (2)	118,6 (2)
O(2)	<u>2,606 (5)</u>	<u>1,727 (4)</u>	102,4 (2)	111,3 (2)
O(3)	2,843 (5)	2,701 (6)	<u>1,740 (5)</u>	108,6 (2)
O(4)	2,848 (5)	2,667 (4)	2,761 (7)	<u>1,659 (5)</u>
As(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
O(5)	<u>1,686 (4)</u>	113,9 (2)	102,0 (2)	108,8 (2)
O(6)	<u>2,799 (5)</u>	<u>1,652 (4)</u>	108,8 (2)	114,8 (2)
O(7)	2,667 (7)	2,765 (6)	<u>1,746 (5)</u>	107,5 (2)
O(8)	2,739 (5)	2,810 (5)	2,765 (5)	<u>1,682 (3)</u>

## (b) Environnement du strontium et distances Sr—O

Sr—O(1) <sup>I</sup>	2,612 (3)	Sr—O(5') <sup>II</sup>	2,567 (5)
Sr—O(1') <sup>I</sup>	2,547 (3)	Sr—O(6) <sup>III</sup>	2,600 (4)
Sr—O(2) <sup>I</sup>	2,772 (3)	Sr—O(6') <sup>IV</sup>	2,559 (3)
Sr—O(4)	2,511 (4)	Sr—O(7)	2,826 (4)

## (c) Distances les plus courtes O—O dans les sites tétraédriques différents

O(2)—O(4') <sup>V</sup>	2,666 (4)	O(7)—O(3') <sup>V</sup>	2,862 (6)
O(3)—O(8') <sup>VI</sup>	2,700 (5)	O(8)—O(8') <sup>VII</sup>	2,474 (8)
O(5)—O(5') <sup>II</sup>	2,435 (8)		

## (d) Les notations utilisées

Les chiffres arabes de 1 à 8 correspondent à des numéros d'atomes indépendants cristallographiquement.

Le sigle prime indique la position  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ .

Les chiffres romains correspondent aux positions suivantes: (I)  $x, y, 1+z$ ; (II)  $\bar{x}, 1-y, 1-z$ ; (III)  $x, -1+y, z$ ; (IV)  $\bar{x}, 1-y, \bar{z}$ ; (V)  $1-x, 1-y, \bar{z}$ ; (VI)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (VII)  $1-x, 2-y, 1-z$ .

fait, nous devons avoir trois atomes d'hydrogène en position générale et deux autres en position spéciale en  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  et  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Nous donnons les plus courtes distances O—O dans des sites tétraédriques différents, qui vérifient cette hypothèse. Toutes les distances interatomiques et angles de liaison figurent dans le Tableau 3. Il nous a été impossible de localiser avec précision les protons, du fait que les séries de Fourier-différence à ce niveau se sont révélées infructueuses. Il serait donc intéressant de faire une étude par diffraction neutronique afin de déterminer la position des atomes d'hydrogène. Notons pour terminer que cette structure a de très grandes analogies avec celle étudiée par Ferraris, Jones & Yerkess (1972).

Afin de faciliter cette comparaison, nous avons adopté les mêmes notations pour les atomes. En effet, si nous comparons les deux structures Sr(H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Ca(H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui ont des paramètres cristallins assez voisins, nous remarquons surtout un très net déplacement de l'ensemble des atomes selon l'axe *c*.

## Références

- FERRARIS, G., JONES, D. W. & YERKES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2430–2437.
- GUÉRIN, H. & MICHEL, S. (1942). *C. R. Acad. Sci.* **214**, 1004–1005.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- TARTAR, H. V. & RICE, M. R. (1931). *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3949.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1052–1059

## The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>.

### I. Structure Refinement

BY A. KIRFEL, A. GUPTA AND G. WILL

*Mineralogisches Institut der Universität Bonn, Lehrstuhl für Mineralogie und Kristallographie, Poppelsdorfer Schloss, 5300 Bonn, Federal Republic of Germany*

(Received 30 December 1978; accepted 6 February 1979)

## Abstract

The crystal structure of synthetic B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> has been investigated by X-ray diffraction. Atomic parameters were determined from both conventional refinement techniques, with the spherical-atom model, and multi-

0567-7408/79/051052-08\$01.00

pole expansion refinement. The analysis of the results shows the scale factor and some of the vibrational parameters to be considerably biased by bonding effects. Bias could be reduced by high-order refinements leading to parameters which agree with the results of the multipole expansion refinement within the © 1979 International Union of Crystallography