

discrete columns of $[\text{AsEu}_6]$ octahedra sharing faces. An alternate description is in terms of slabs of $[\text{As}_6]$ trigonal prisms, based on the 3^6 As atom nets with mesh size ~ 4.7 Å and centred by Eu atoms. This can be visualized from Fig. 2 of the present paper if we imagine the trigonal prisms as formed by As atoms only with an Eu atom centring alternate prisms, e.g. every second prism in the bottom row and the other ones in the row above. In Eu_2As_2 such slabs are contiguous and all faces are shared. In Eu_3As_3 , TaO the slabs are discrete, and the layers are mixed-atom layers as opposed to the single-atom layers in Eu_2As_2 . There is thus no simple lattice relationship between the two.

We are very grateful to Mr D. R. Owens of the Mineralogy Section, Physical Sciences Laboratory, CANMET, for the microprobe analyses.

References

BÄRNIGHAUSEN, H. (1966). *J. Prakt. Chem.* **34**, 1–14.
GABE, E. J. & O'BYRNE, T. (1970). Research Report R231. Department of Energy, Mines & Resources, Ottawa.

GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 114–120.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 265. Birmingham: Kynoch Press.
LARSON, A. C. (1969). *Crystallographic Computing*, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
LARSON, A. C. & GABE, E. J. (1978). *Computing in Crystallography*, pp. 81–89. Delft Univ. Press.
MURRAY, J. J., TAYLOR, J. B., CALVERT, L. D., WANG, Y., GABE, E. J. & DESPAULT, J. G. (1976). *J. Less-Common Met.* **46**, 311–320.
ONO, S., HUI, F. L., DESPAULT, J. G., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1971). *J. Less-Common Met.* **25**, 287–294.
OWENS, D. R. (1978). Report M-2948. Physical Sciences Laboratory, CANMET.
TAYLOR, J. B., CALVERT, L. D., UTSUNOMIYA, T., WANG, Y. & DESPAULT, J. G. (1978). *J. Less-Common Met.* **57**, 39–51.
WANG, Y., CALVERT, L. D., TAYLOR, J. B. & GABE, E. J. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S156.
WANG, Y., GABE, E. J., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1440–1445.
WANG, Y., GABE, E. J., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 131–133.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 133–135

Structure d'un Orthoarsénate Acide de Cadmium: $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$

PAR A. BOUDJADA, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 27 novembre 1978, accepté le 5 septembre 1979)

Abstract. $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.69$ (5), $b = 7.42$ (4), $c = 8.60$ (6) Å, $\alpha = 105.17$ (1), $\beta = 95.13$ (5), $\gamma = 91.85$ (8)°, $Z = 1$, $d_x = 3.25$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined and refined to a final R value of 0.056 with 1706 reflexions. The structure consists of CdO_6 – AsO_4 chains along a , held together by hydrogen bonds.

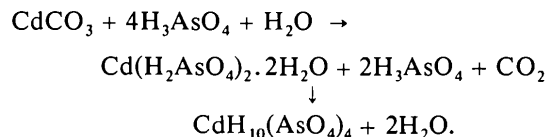
Introduction. En dissolvant du carbonate de cadmium dans une solution fortement concentrée en acide arsénique, on voit apparaître au bout de deux à trois jours des cristaux de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ce composé, abandonné dans la solution-mère à la température ambiante, se transforme au bout d'une dizaine de jours, après évaporation totale de l'eau.

Les cristaux de ce composé se présentent sous forme de lames allongées, translucides et poussent en touffes. Ce composé est hygroscopique. En dehors de la solution-mère au bout de quatre à cinq jours, il redonne $\text{Cd}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au contact de l'eau, ce sel se transforme rapidement en orthoarsénate diacide de cadmium dihydraté.

L'étude structurale nous a conduit à attribuer à ce composé la formule chimique suivante: $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$. L'analyse chimique nous a confirmé par la suite cette formule: CdO 19%, As_2O_5 68%, H_2O 13%.

Le mécanisme réactionnel serait donc:



Ce composé, qui n'a jamais été signalé à notre connaissance, vient donc enrichir la série des monoarsénates acides de cadmium: $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Averbuch-Pouchot, 1974; Demel, 1879; Flakwosky, 1868; Klemp & Gyulay, 1921), $\text{CdHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Coloriano, 1886; Demel, 1879; Ephraïm & Rosseti, 1945; Flakwosky, 1868; Klement & Haselberg, 1964), et $\text{Cd}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Averbuch-Pouchot, 1974; De Schulten, 1889).

La maille cristalline a été déterminée directement au diffractomètre automatique Philips PW 1100. Le

Tableau 1* donne le dépouillement d'un diffractogramme de poudre de ce composé. L'affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de maille effectué en utilisant les données angulaires de ce diagramme conduit à : $a = 5,677$ (1), $b = 7,419$ (1), $c = 8,580$ (1) Å, $\alpha = 105,27$ (1), $\beta = 95,03$ (1), $\gamma = 91,82$ (1)°, $V = 346,71$ (1) Å³, $d_x = 3,25$ Mg m⁻³. Ces valeurs sont très voisines de celles données par le diffractomètre automatique et figurant dans l'Abstract.

La maille renferme une unité formulaire $Z = 1$ et le groupe d'espace se révélera être $P\bar{1}$.

Pour éviter des corrections d'absorption, nous avons utilisé un fragment de cristal dont les arêtes mesuraient environ 0,1 mm. 1875 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_{1,2}$ (0,5608 Å). Chaque réflexion a été mesurée en balayage ω dans un domaine de 1,60° à une vitesse de 2×10^{-2} s⁻¹. Le fond continu a été mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 28° (θ). Les réflexions de référence 205 et 205 ont subi une baisse d'intensité. Elles sont passées de 12 200 à 6400 c.p.s. Ceci nous a amené à opérer une normalisation des intensités. Cette baisse est certainement due au fait que le composé est instable ainsi que nous l'avons signalé.

La localisation des atomes de cadmium et d'arsenic a été effectuée par la méthode directe de la multiresolution, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971). Par la suite, l'examen de la fonction de Patterson nous a permis de vérifier les positions de ces derniers. Une série de Fourier a fait apparaître les atomes d'oxygène. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) effectués avec la totalité des réflexions conduisent à un facteur R de 0,082 pour des facteurs d'agitation thermique isotrope. Après élimination de 169 raies faibles et mal mesurées et en introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope, la valeur finale se stabilise à 5,6%.* Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques et les valeurs de B_{eq} .

Discussion. Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les projections de l'arrangement atomique sur les plans ab et ac .

L'atome de cadmium est en position spéciale à l'origine de la maille. Tous les autres atomes sont en position générale. Le Tableau 3 donne les principales

* Le Tableau 1 et les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34614; 24 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 ($\times 10^5$ pour As et $\times 10^4$ pour les autres atomes) et coefficients de température isotrope B_{eq} pour CdH₁₀(AsO₄)₄

| | x | y | z | B_{eq} (Å ²) |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|
| As(1) | 13564 (9) | 45813 (8) | 25314 (8) | 1,23 |
| As(2) | 47588 (9) | 5485 (8) | 77083 (8) | 1,10 |
| Cd | 0 | 0 | 0 | 1,35 |
| O(1) | 9380 (7) | 2825 (5) | 1742 (6) | 2,07 |
| O(2) | 145 (7) | 6667 (5) | 2889 (6) | 2,08 |
| O(3) | 3550 (7) | 4726 (5) | 1332 (5) | 2,21 |
| O(4) | 2613 (7) | 4465 (6) | 4372 (6) | 2,42 |
| O(5) | 7661 (6) | 1547 (5) | 8017 (5) | 1,53 |
| O(6) | 4186 (7) | 8219 (6) | 6921 (6) | 2,24 |
| O(7) | 3253 (6) | 1312 (5) | 9283 (5) | 1,46 |
| O(8) | 3840 (7) | 1594 (6) | 6214 (5) | 2,20 |

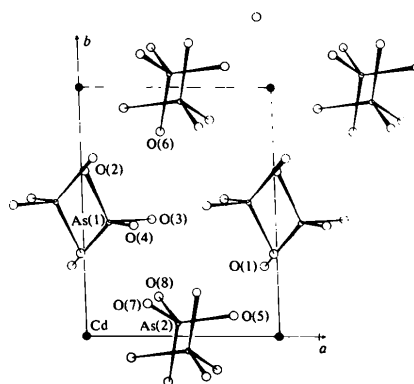


Fig. 1. Projection de la structure de CdH₁₀(AsO₄)₄ selon [001].

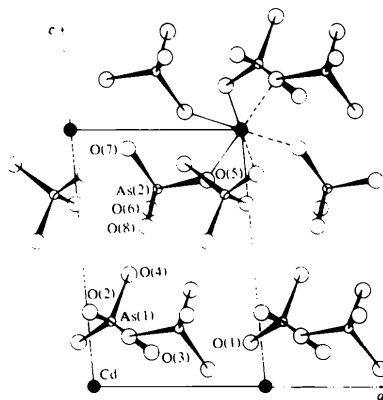


Fig. 2. Projection de la structure de CdH₁₀(AsO₄)₄ selon [010].

distances interatomiques et angles de liaison dans cet arrangement. Les moyennes des distances As—O dans les deux sites tétraédriques AsO₄ sont très voisines: 1,686 Å pour As(1)O₄ et 1,678 Å pour As(2)O₄. Ces distances sont identiques à celles trouvées dans la littérature (Cruickshank, 1961; Ferraris, 1970) pour HAsO₄²⁻: 1,686 Å. Le cadmium a une coordinence 6. C'est un octaèdre régulier dont la distance moyenne Cd—O est 2,288 Å.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans l'arrangement atomique CdH₁₀(AsO₄)₄

Sur la diagonale, soulignées, sont indiquées les distances As_iO_j. Au-dessus de la diagonale sont indiqués les angles O_i-As_i-O_j. Au-dessous de la diagonale sont indiquées les distances oxygène-oxygène.

| | | | | |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| As(1) | O(1) | O(2) | O(3) | O(4) |
| O(1) | <u>1,653 (4)</u> | 112,3 (2) | 114,1 (2) | 111,1 (2) |
| O(2) | 2,769 (5) | <u>1,681 (4)</u> | 105,4 (2) | 104,9 (2) |
| O(3) | 2,819 (6) | 2,695 (6) | <u>1,707 (5)</u> | 108,6 (2) |
| O(4) | 2,766 (6) | 2,682 (7) | 2,768 (7) | <u>1,702 (5)</u> |
| As(2) | O(5) | O(6) | O(7) | O(8) |
| O(5) | <u>1,649 (3)</u> | 105,3 (2) | 117,4 (2) | 107,5 (2) |
| O(6) | 2,657 (5) | <u>1,692 (4)</u> | 110,0 (2) | 106,7 (2) |
| O(7) | 2,821 (5) | 2,740 (5) | <u>1,651 (4)</u> | 109,3 (2) |
| O(8) | 2,715 (6) | 2,737 (7) | 2,749 (7) | <u>1,719 (5)</u> |
| | 2 × Cd-O(1) | 2,294 (6) | | |
| | 2 × Cd-O(5) | 2,298 (7) | | |
| | 2 × Cd-O(7) | 2,272 (6) | | |

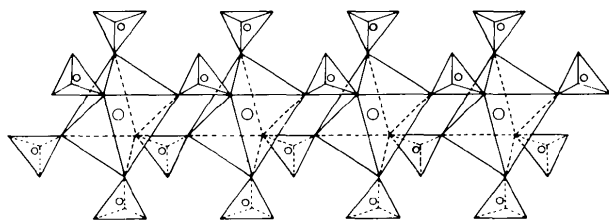


Fig. 3. Schéma de l'enchaînement des polyèdres CdO₆-AsO₄ suivant l'axe *a*.

La structure est formée d'un enchaînement CdO₆-AsO₄ selon l'axe *a*. La Fig. 3 représente une projection schématique de l'enchaînement des polyèdres AsO₄ et CdO₆. Nul doute que la cohésion entre les plans compacts est assurée par les liaisons hydrogène.

Des études actuellement en cours, nous conduisent à penser que ce composé fait partie d'une série isotype de monoarsénates acides de formule chimique: M^{II}H₁₀(AsO₄)₄ avec M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu et Zn.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1974). Thèse, Grenoble, CNRS n° AO 10079.
- COLORIANO, C. (1886). *C. R. Acad. Sci.* **103**, 273-275.
- CRUCKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486-5489.
- DEMEL, J. (1879). *Chem. Ber.* **12**, 1279-1282.
- DE SCHULTEN, A. (1889). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 472-475.
- EPHRAÏM, R. & ROSSETI, P. (1945). *Helv. Chim. Acta*, **28**, 144-149.
- FERRARIS, G. (1970). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **26**, 589-599.
- FLAKWOSKY, R. (1868). *J. Prakt. Chem.* **104**, 165-171.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
- KLEMENT, R. & HASELBERG, H. Z. (1964). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 26-36.
- KLEMP, A. & GYULAY, M. (1921). *Kolloid Z.* **28**, 262-271.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 135-137

Structure de la Forme Hexagonale du Trichromate d'Ammonium: (NH₄)₂Cr₃O₁₀

PAR D. BLUM ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 8 juin 1979, accepté le 27 septembre 1979)

Abstract. (NH₄)₂Cr₃O₁₀, already known in an orthorhombic (*Pbca*) form, also exists in the hexagonal form reported here: *P6₃/m*, *a* = 11.945 (3), *c* = 12.797 (5) Å, *Z* = 6. The crystal structure of this salt has been solved by using 1519 independent reflexions; the final *R* value = 0.040 for the 1091 strongest of these.

0567-7408/80/010135-03\$01.00

Introduction. Le trichromate d'ammonium (NH₄)₂Cr₃O₁₀ est déjà connu sous une forme cristallisant dans le groupe orthorhombique *Pbca*, et dont la structure, déterminée par Seiter (1957), est également adoptée par α-Cs₂Cr₃O₁₀ (Mattes & Meschede, 1973) et Rb₂Cr₃O₁₀ (Löfgren, 1974).

© 1980 International Union of Crystallography