

Structures comparées de $(\text{NH}_4)_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ et $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$: Tendance à la formation d'une charpente tridimensionnelle par association d'hétéropolyanions

M. GOREAUD

*Laboratoire de Cristallographie et Sciences de Matériaux—CRISMAT,
ISMRA, 14032 Caen Cedex, France*

Received December 23, 1991; in revised form May 26, 1992; accepted May 28, 1992

Orange single crystals of $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ have been synthesized from aqueous solutions. They are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 10.544(1)$, $b = 8.098(2)$, $c = 15.362(1)$ Å and $\beta = 94.006(8)^\circ$, $Z = 4$. The structure, solved by the heavy-atom method, was refined to $R = 0.054$ ($R_w = 0.066$) for 950 reflections with $\sigma(I)/I \leq 0.333$. The study of the oxygen "lattice" shows the existence of more numerous O–O short distances than in the $(\text{NH}_4)_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ structure and a tendency for the $\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})^{2-}$ polyanions to form a three-dimensional framework from a layer structure. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

L'hétéropolyanion $\text{AsCr}_3\text{O}_{13}^{3-}$ a été mis en évidence par Averbuch-Pouchot (1) qui a établi la structure du tris(chromato)arsénate de diammonium-hydrogène $(\text{NH}_4)_2\text{HAsCr}_3\text{O}_{13}$. L'analyse des distances entre atomes d'oxygène dans ce composé révèle l'existence de distances O–O relativement courtes entre polyanions. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de la charpente oxygénée de ce type de structures à polyanions en fonction de la nature des cations en insertion. Les résultats décrits ici concernent le composé $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$.

Methodes experimentales

Préparation des cristaux

La solution mère était obtenue par dissolution de 0,01 mole de carbonate de césium

dans une solution aqueuse de 54,4 cm³ contenant 0,05 mole de CrO_3 et 0,05 mole de H_3AsO_4 . Laisseée à l'air libre, cette solution dépose dans un premier temps de gros cristaux orangés exempts d'arsenic d'après les analyses à la microsonde électronique. Après filtration, une deuxième cristallisation laisse apparaître des petits cristaux orangés contenant de l'arsenic, du chrome et du césium. Ces cristaux ont été isolés par lavage à l'acétone sur creuset filtrant.

Détermination de la structure

Le monocristal sélectionné pour l'étude structurale est une plaquette de dimensions $40 \times 100 \times 300$ µm limitée par les faces $\{102\}$ et $\{010\}$.

Les paramètres de maille ont été déterminés sur clichés de Weissenberg et confirmés sur diffractomètre automatique par affinement par moindres carrés à partir de 25 réflexions: $a = 10,544(1)$, $b = 8,098(2)$,

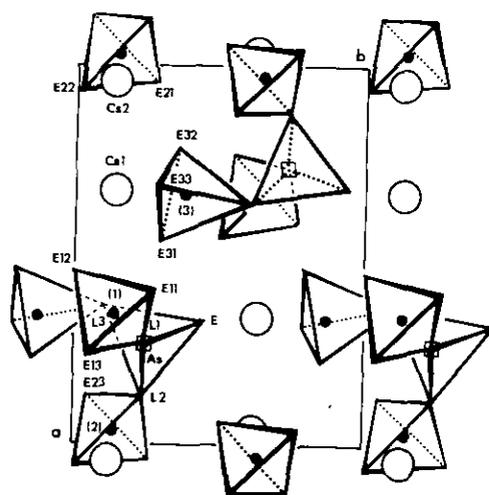


FIG. 1. $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$: Projection de la structure sur (001) limitée à une demi-maille $0 \leq z \leq 0.5$. Les symboles correspondent aux positions atomiques du Tableau I. Les atomes de chrome sont notés (1), (2), et (3).

$c = 15,362(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94,006(8)^\circ$. Les conditions d'existence des réflexions ($0k0$, $k = 2n$, et $h0l$, $l = 2n$) conduisent au groupe d'espace $P2_1/c$. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) isolée par un monochromateur à lame de graphite. La stabilité du cristal était vérifiée périodiquement par contrôle de trois réflexions. Dans l'espace ($-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 21$), 950 réflexions avec $\sigma(I)/I \leq 0,333$ ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation et utilisées dans les affinements par moindres carrés. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à l'aide des programmes SDP (2). L'affinement par matrice complète tient compte de l'agitation thermique anisotrope du césium, de l'arsenic et du chrome. Le facteur de reliabilité vaut $R = 0,054$, $R_w = 0,066$ en fin d'affinement. Il s'abaisse à $R = 0,051$ et $R_w = 0,062$ en tenant compte de l'anisotropie des atomes d'oxygène, mais dans ce cas $O(E)$,

$O(L1)$ et $O(I1)$ accusent une valeur négative pour le coefficient β_{22} . La valeur du coefficient μ_i étant peu élevée (108 cm^{-1}), la correction d'absorption appliquée, basée sur la morphologie du cristal, n'a pas eu d'effet sensible sur les résultats. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation équivalents sont donnés dans le Tableau I ainsi que les coefficients d'agitation anisotrope. Une projection de la structure le long de l'axe c , limitée à une demi-maille est représentée sur la Fig. 1.

Description de la structure et discussion

La conformation des polyanions $\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})^{2-}$ dans les composés au césium et à l'ammonium est donnée sur la Fig. 2. La différence principale entre les deux modèles réside dans l'orientation du tétraèdre $[\text{Cr}(3)\text{O}_4]$ dont l'oxygène E32 pointe dans la même direction que l'oxygène E dans $(\text{NH}_4)_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ et dans la direction opposée dans $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. Dans ce dernier cas les trois tétraèdres $[\text{CrO}_4]$ pointent dans la même direction et sont séparés par des distances relativement courtes $O(E12)-O(E31) = 2,93(4) \text{ \AA}$ et $O(E23)-O(E33) = 2,95(4) \text{ \AA}$. Par contre, dans le composé à l'ammonium, les deux distances $O-O$ les plus courtes dans le polyanion sont $O(E)-O(E32) = 3,000(6) \text{ \AA}$ et $O(E23)-O(E33) = 3,116(6) \text{ \AA}$.

L'oxygène E dans les deux structures est

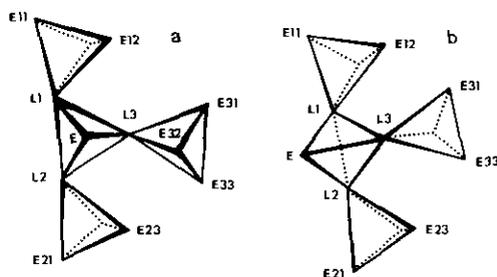


FIG. 2. Conformation des unités $\text{AsCr}_3\text{O}_{13}^{3-}$ dans (a) $(\text{NH}_4)_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ et (b) $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$.

TABLEAU I

Cs₂AsCr₃O₁₂(OH): PARAMETRES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Cs(1)	0,3326(2)	0,1360(3)	0,0943(1)	2,05(4)
Cs(2)	0,0417(2)	0,1282(4)	0,3717(1)	2,10(4)
As	0,7253(3)	0,2466(5)	0,2235(2)	1,17(5)
Cr(1)	0,6542(5)	0,1335(9)	0,4223(3)	1,63(9)
Cr(2)	0,9634(5)	0,1355(9)	0,1116(3)	1,7(1)
Cr(3)	0,3359(5)	0,3738(9)	0,3114(3)	1,55(9)
O(E)	0,676(2)	0,441(3)	0,191(2)	1,9(4)
O(L1)	0,736(2)	0,234(3)	0,332(1)	1,7(4)
O(L2)	0,875(2)	0,238(4)	0,200(1)	1,9(4)
O(L3)	0,632(2)	0,101(3)	0,170(1)	1,7(4)
O(E11)	0,591(2)	0,279(4)	0,478(2)	3,0(5)
O(E12)	0,551(2)	-0,001(3)	0,384(2)	2,2(5)
O(E13)	0,766(3)	0,045(4)	0,480(2)	3,6(6)
O(E21)	0,044(2)	0,278(3)	0,065(2)	2,5(5)
O(E22)	0,062(2)	0,010(4)	0,161(2)	2,7(5)
O(E23)	0,867(3)	0,045(4)	0,045(2)	3,0(6)
O(E31)	0,461(2)	0,294(3)	0,273(2)	2,4(5)
O(E32)	0,213(2)	0,351(3)	0,245(2)	2,6(5)
O(E33)	0,313(2)	0,290(3)	0,403(2)	2,8(5)

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cdot \cos \gamma \cdot \beta_{12} + ac \cdot \cos \beta \cdot \beta_{13} + bc \cdot \cos \alpha \cdot \beta_{23})$$

	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Cs(1)	0,033(1)	0,0193(9)	0,0264(9)	-0,001(1)	0,0068(8)	-0,003(1)
Cs(2)	0,034(1)	0,0219(9)	0,0242(9)	-0,001(1)	0,0057(8)	0,002(1)
As	0,018(1)	0,010(1)	0,017(1)	0,001(2)	0,007(1)	0,002(2)
Cr(1)	0,026(2)	0,019(2)	0,018(2)	0,001(3)	0,009(2)	0,001(3)
Cr(2)	0,023(2)	0,019(3)	0,026(3)	0,001(3)	0,012(2)	-0,001(3)
Cr(3)	0,026(2)	0,013(2)	0,021(2)	0,003(3)	0,006(2)	0,001(3)

$$U_{ij} = (1/2\pi^2) \beta_{ij} a_i a_j (\text{Å}^2)$$

en fait un ion OH⁻ comme le montrent les calculs que nous avons menés selon la méthode décrite par Donnay et Allmann (3), dérivée de celle de Pauling (4) pour le calcul des valences à partir des longueurs de liaisons ((1) et Tableau II). On constate que la liaison la plus longue dans le tétraèdre [AsO₄] est bien As-(OH) et que les tétraèdres [CrO₄] présentent une liaison Cr-O nettement plus longue que les trois autres (1,87 à 1,89 Å environ): c'est celle qui forme le

pont Cr-O-As. Il en est de même dans le composé à l'ammonium (1). Néanmoins l'arsenic et le chrome sont presque parfaitement centrés dans leurs polyèdres respectifs, l'écart le plus grand au barycentre des atomes d'oxygène étant 0,1 Å dans tous les cas et dans les deux composés.

Les distances O-O limitées à 3,1 Å entre les unités AsCr₃O₁₂(OH)²⁻ sont répertoriées dans le Tableau III. On notera la faible longueur de la liaison O(E)-O(E12) = 2.62 Å

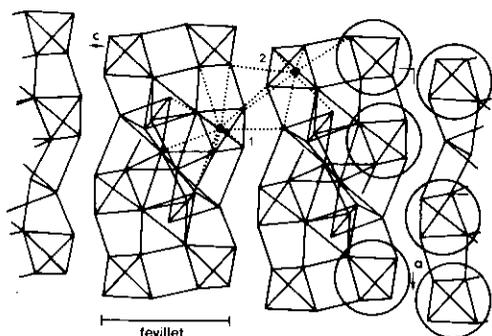


FIG. 3. $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$: Vue selon b montrant la structure en feuillets de la charpente oxygénée. Seules les distances O–O inférieures à 3, 1 Å ont été figurées. Les ions Cs^+ , localisés à la surface des feuillets, sont représentés uniquement dans la partie droite de la figure avec un rayon ionique de 1,80 Å. Les liaisons Cs–O sont tracées en pointillés, les chiffres 1 et 2 désignant Cs(1) et Cs(2).

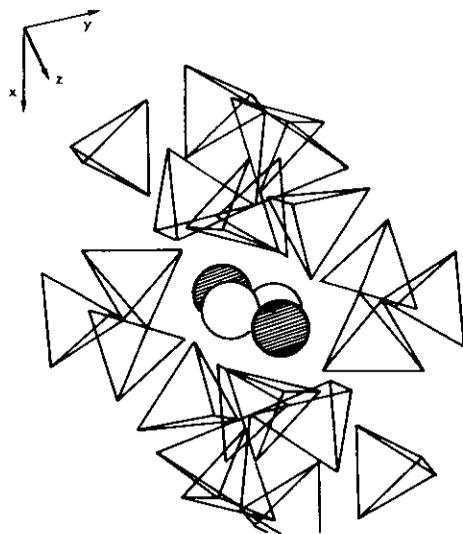


FIG. 4. $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$: Disposition des ions Cs^+ dans le tunnel orienté approximativement selon $[7\ 3\ 5]$. La figure est centrosymétrique. Les ions Cs(2) sont hachurés. Les ions se succèdent dans l'ordre Cs(2)–Cs(1)–Cs(1)–Cs(2), séparés par les distances Cs(2)–Cs(1) = 5,42 Å et Cs(1)–Cs(1) = 5,21 Å. Sur le dessin, les rayons ioniques sont réduits de moitié.

TABLEAU II
 $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$:
DISTANCES INTERATOMIQUES EN ANGSTROMS ET
ANGLES EN DEGRES

As	O(E)	O(L1)	O(L2)	O(L3)
O(E)	<u>1,73(2)</u>	2,78(3)	2,67(3)	2,81(3)
O(L1)	<u>110(1)</u>	<u>1,67(2)</u>	2,59(3)	2,85(3)
O(L2)	105(1)	<u>103(1)</u>	<u>1,65(2)</u>	2,80(3)
O(L3)	110(1)	116(1)	<u>113(1)</u>	<u>1,70(2)</u>
Cr(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L1)
O(E11)	<u>1,62(3)</u>	2,70(4)	2,64(4)	2,82(4)
O(E12)	<u>112(1)</u>	<u>1,62(2)</u>	2,64(4)	2,88(3)
O(E13)	110(1)	<u>111(1)</u>	<u>1,59(3)</u>	2,74(4)
O(L1)	108(1)	111(1)	<u>104(1)</u>	<u>1,87(2)</u>
Cr(2)	O(E21)	O(E22)	O(E23)	O(L2)
O(E21)	<u>1,62(3)</u>	2,62(4)	2,66(4)	2,85(3)
O(E22)	<u>108(1)</u>	<u>1,61(3)</u>	2,64(4)	2,80(4)
O(E23)	112(1)	<u>112(1)</u>	<u>1,58(3)</u>	2,85(4)
O(L2)	108(1)	106(1)	<u>110(1)</u>	<u>1,89(2)</u>
Cr(3)	O(E31)	O(E32)	O(E33)	O(L3)
O(E31)	<u>1,61(2)</u>	2,66(3)	2,61(4)	2,83(3)
O(E32)	<u>111(1)</u>	<u>1,61(2)</u>	2,63(3)	2,86(3)
O(E33)	109(1)	<u>111(1)</u>	<u>1,60(3)</u>	2,83(3)
O(L3)	108(1)	109(1)	<u>108(1)</u>	<u>1,89(2)</u>
As–Cr(1)	<u>3,323(6)</u>	Cr(1)–As–Cr(2)	129,7(2)	
–Cr(2)	<u>3,267(6)</u>	Cr(1)–As–Cr(3)	80,5(2)	
–Cr(3)	<u>3,125(8)</u>	Cr(2)–As–Cr(3)	78,5(2)	
Cs(1)–O(E33)	2,99(3)	Cs(2)–O(E21)	3,06(2)	
–O(E12)	3,20(3)	–O(E21)	3,15(3)	
–O(E32)	3,22(2)	–O(E33)	3,16(2)	
–O(E11)	3,22(3)	–O(L2)	3,19(2)	
–O(E31)	3,24(2)	–O(E13)	3,26(3)	
–O(E23)	3,24(3)	–O(E32)	3,29(2)	
–O(E21)	3,26(2)	–O(E22)	3,30(3)	
–O(E22)	3,26(3)			
–O(L3)	3,31(2)			

Note. Les distances Cr–O et As–O sont soulignées.

dans le composé au césium, correspondant à une liaison hydrogène plus forte que dans le composé d'ammonium (2,76 Å). Les calculs de potentiels de sites n'ont pas permis de préciser la position des atomes d'hydrogène. Considérant que les contributions des

TABLEAU III
DISTANCES O-O INFÉRIEURES A 3, 1 Å DES CHARPENTES OXYGÈNES

Atome	Cs ₂ AsCr ₃ O ₁₂ (OH)			(NH ₄) ₂ AsCr ₃ O ₁₂ (OH)			
	Dans le même groupe AsCr ₃		Dans d'autres groupes	Dans le même groupe AsCr ₃		Dans d'autres groupes	
OH(E)			O(E12) 2,62			O(E21) 2,76	
			O(E31) 2,92	O(E32) 3,00			
O(L1)			O(E31) 3,02				
			O(E22) 3,08				
O(L2)			O(E22) 3,10			O(E22) 3,10	
O(L3)			O(E31) 2,94				
O(E11)			O(E33) 3,07				
O(E12)	O(E31) 2,93		OH(E) 2,62				
			O(E31) 3,05				
O(E13)			O(E21) 3,06				
O(E21)			O(E13) 3,06			OH(E) 2,76	
						O(E32) 3,03	
O(E22)			O(L1) 3,08			O(E22) 3,07	
			O(L2) 3,10			O(L2) 3,10	
O(E23)	O(E33) 2,95			O(E33) 3,12			
O(E31)	O(E12) 2,93		OH(E) 2,92				
			O(L3) 2,94				
			O(L1) 3,02				
			O(E12) 3,05				
O(E32)				OH(E) 3,00		O(E21) 3,03	
						O(E33) 3,07	
O(E33)	O(E23) 2,95		O(E11) 3,07	O(E23) 3,12		O(E32) 3,07	

liaisons hydrogène sont équivalentes dans les deux structures, il apparaît que les distances inférieures à 3,1 Å entre unités AsCr₃O₁₂(OH)²⁻ sont plus courtes et en nombre très supérieur dans Cs₂AsCr₃O₁₂(OH).

La structure de ce dernier composé peut être décrite comme résultant de l'association d'unités AsCr₃O₁₂(OH)²⁻ selon les distances O-O les plus courtes. Cette association donne naissance à des feuillettes ayant l'épaisseur d'une unité et parallèles à (001) (Fig. 3). Ces feuillettes sont séparés par des distances longues O(E11)-O(E12) = 3,50(4) Å d'une part, et O(E21)-O(E23) = 3,28(4) Å et O(E23)-O(E23) = 3,29(4) Å d'autre part au niveau des centres de symétrie, et par des distances plus courtes entre les atomes d'oxygène E11 et L3 [3,11(3) Å].

Dans (NH₄)₂AsCr₃O₁₂(OH) la situation est différente car il n'apparaît pas d'association particulière entre unités AsCr₃O₁₂(OH)²⁻. En effet, dans ce cas les distances O-O entre unités voisines sont plus longues que dans le composé au césium. On peut noter néanmoins une tendance des unités AsCr₃O₁₂(OH)²⁻ à s'associer par paires autour des centres de symétrie du fait de la liaison hydrogène: en effet, les liaisons O(E)-O(21) = 2,762(5) Å représentent les distances O-O les plus courtes entre ces unités.

La situation des ions en insertion dans les deux structures est tout à fait différente. On peut considérer que le cation NH₄⁺ occupe des cages formées par l'empilement des anions AsCr₃O₁₂(OH)²⁻. La coordinence relativement homogène de chaque ion

NH_4^+ avec huit plus proches atomes d'oxygène assure la cohésion de l'ensemble de la charpente. Dans $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ la coordination des cations Cs^+ est moins régulière. Le césium est localisé en bordure des feuillets (001) de la charpente (Fig. 3). Les ions Cs^+ assurent ainsi la connexion entre couches oxygénées, chaque Cs^+ d'un feuillet réalisant deux liaisons avec le feuillet adjacent: $[\text{Cs}(1)-\text{O}(\text{E}33) = 2,99 \text{ \AA}; \text{Cs}(1)-\text{O}(\text{E}23) = 3,24 \text{ \AA}]$ et $[\text{Cs}(2)-\text{O}(\text{E}21) = 3,06 \text{ \AA}; \text{Cs}(2)-\text{O}(\text{E}13) = 3,26 \text{ \AA}]$. On notera que chaque Cs^+ réalise sa liaison la plus courte avec la couche oxygénée adjacente à son propre feuillet (celui dans lequel il engage le plus grand nombre de liaisons; voir Tableau II et Fig. 3). La Fig. 4 montre que les ions Cs^+ sont disposés en files $\text{Cs}(2)-\text{Cs}(1)-\text{Cs}(1)-\text{Cs}(2)$ dans des tunnels d'orientation approximative $[\bar{7} \bar{3} 5]$.

Conclusion

L'étude structurale comparée des composés $(\text{NH}_4)_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (I) et Cs_2As

$\text{Cr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ a permis de mettre en évidence des différences importantes dans le rôle des cations en insertion. L'ion NH_4^+ assure la cohésion entre des groupes $\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})^{2-}$ séparés par des distances O-O relativement grandes. Par contre l'ion Cs^+ assure la connexion entre feuillets formant des charpentes plus compactes dans $\text{Cs}_2\text{AsCr}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ du fait de l'existence d'un nombre important de distances O-O relativement courtes entre atomes d'oxygène de groupes différents. Ce dernier composé possède de ce fait une structure intermédiaire entre les structures à groupements isolés et les charpentes tridimensionnelles.

References

1. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3350 (1978).
2. B. A. FRENZ AND ASSOCIATES, Inc., College Station, TX 77840 and Enraf-Nonius, Delft (1985).
3. G. DONNAY AND R. ALLMANN, *Am. Miner.* **55**, 1003 (1970).
4. L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010 (1929); **69**, 542 (1947).