

NOTE

$(\text{Cr}_3\text{AsO}_{13})^{3-}$: Un nouveau type d'anion condensé. Préparation chimique et données cristallographiques sur $(\text{NH}_4)_2\text{HCr}_3\text{AsO}_{13}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HCr}_3\text{AsO}_{13}$ is monoclinic ($P2_1/c$) with a tetramolecular unit cell: $a = 13.99(1)$, $b = 9.47(1)$, $c = 9.55(1)$ Å, and $\beta = 93.10(1)^\circ$. We describe the chemical preparation and give crystal data for this compound.

Préparation chimique

Ce sel se prépare en introduisant 1 g de bicarbonate d'ammonium dans une solution de

50 cm³ d'acide arsénique dans laquelle on a préalablement dissous à chaud (70°C environ) 5 g d'anhydride chromique. Les cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{HCr}_3\text{AsO}_{13}$ apparaissent après aban-

TABLEAU I
DÉPOUILLEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME DE $(\text{NH}_4)_2\text{HAsCr}_3\text{O}_{13}$

hkl	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 0 0	13.97	—	—	4 0 0	3.492	—	—
1 1 0	7.84	7.81	79	$\bar{3}$ 0 2	3.425	—	—
2 0 0	6.98	6.96	55	0 2 2	3.359	3.360	8
0 1 1	6.72	—	—	3 2 0	3.320	3.319	105
$\bar{1}$ 1 1	6.15	—	—	$\bar{1}$ 2 2	3.295	3.297	24
1 1 1	5.97	5.95	1000	4 1 0	3.276	3.278	10
2 1 0	5.62	5.62	22	3 0 2	3.245	3.243	35
$\bar{2}$ 1 1	4.94	—	—	1 2 2	3.238	3.238	
0 0 2	4.77	4.76	11	$\bar{3}$ 1 2	3.221	—	—
2 1 1	4.75			$\bar{3}$ 2 1	3.173	—	—
0 2 0	4.73	—	—	4 1 1	3.148	—	—
3 0 0	4.66	4.65	35	3 2 1	3.098	—	—
$\bar{1}$ 0 2	4.59	4.59	27	1 3 0	3.078	3.079	36
1 2 0	4.48	4.48	5	$\bar{2}$ 2 2	3.073	3.073	
1 0 2	4.44	4.44	14	3 1 2	3.069	—	—
0 1 2	4.26	4.26	6	4 1 1	3.051	3.050	70
0 2 1	4.24	—	—	0 1 3	3.013	3.015	23
$\bar{3}$ 1 0	4.18	—	—	0 3 1	2.996	—	—
$\bar{1}$ 1 2	4.13	4.13	10	$\bar{2}$ 2 2	2.983	2.981	540
$\bar{1}$ 2 1	4.08	—	—	$\bar{1}$ 1 3	2.977		
$\bar{2}$ 0 2	4.04	4.03	210	$\bar{1}$ 3 1	2.940	—	—
1 2 1	4.03			1 3 1	2.919	2.920	8
1 1 2	4.02	—	—	$\bar{1}$ 1 3	2.915		
2 2 0	3.919	3.920	21	4 0 2	2.893	—	—
$\bar{3}$ 1 1	3.897	—	—	2 3 0	2.876	2.877	12
2 0 2	3.842	3.840	240	$\bar{2}$ 1 3	2.820	—	—
3 1 1	3.760	3.764	6	4 2 0	2.810	—	—
$\bar{2}$ 1 2	3.717	—	—	5 0 0	2.794	2.792	21
2 2 1	3.664	3.664	80	$\bar{3}$ 2 2	2.775	2.771	10
2 2 1	3.586	3.586	12	$\bar{2}$ 3 1	2.771		
2 1 2	3.560	3.560	20	5 1 0	2.679	2.677	47
				3 2 2	2.676		

don à la température ambiante et pendant 24 hr de la liqueur obtenue précédemment. Ils se présentent sous forme de prismes à base losangique et sont de couleur orangée.

Etude cristallographique

Une étude cristallographique indique que ce sel cristallise dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

Un affinement des dimensions de la maille par une méthode de moindres carrés, effectué à partir de données angulaires recueillies à l'aide d'un diffractomètre Philips-Norelco ($\lambda Cu\alpha_1 a_2$), opérant à vitesse lente ($1/8^\circ \theta/\text{min}$) conduit aux valeurs: $a = 13.99(1)$, $b = 9.47(1)$, $c = 9.55(1)$ Å et $\beta = 93.10(1)^\circ$. La maille ayant un volume 1263 Å³ renferme quatre unités formulaires.

Le Tableau I donne le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

Discussion

La structure cristalline détaillée de ce sel (1) montre l'existence d'un nouveau type d'anion condensé: $Cr_3AsO_{13}^{3-}$, schématisé sur la Fig. 1.

Cet anion peut être décrit comme étant formé d'un tétraèdre AsO_4 mettant en commun trois de ses atomes d'oxygène avec trois tétraèdres CrO_4 . On peut rapprocher la configuration de cet anion de celle imaginée par Van Wazer (2) dans le domaine des phosphates pour des composés hypothétiques comportant un anion tripolyphosphate ramifié (isotétrapolyphosphates) conduisant à une formule anionique en $(P_4O_{13})^{6-}$.

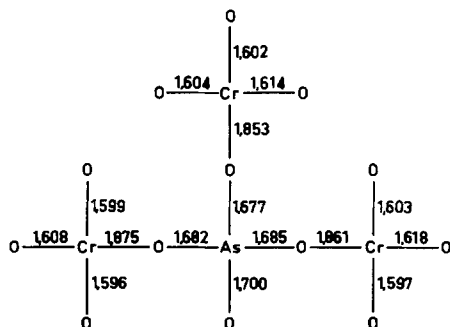


FIG. 1. Représentation schématique de l'anion $(AsCr_3O_{13})^{3-}$.

Dans le cas présent les distances moyennes As-O et Cr-O sont respectivement de 1.686 et 1.669 Å, valeurs très comparables à celles trouvées précédemment dans des anions mixtes linéaires formés également par condensation de tétraèdres CrO_4 et AsO_4 : $BaHCr_2AsO_{10}$ (3) et $K_2HCr_2AsO_{10}$ (4).

La cohésion des différents groupements anioniques est assurée par les atomes d'ammonium.

Bibliographie

1. M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
2. J. R. VAN WAZER, "Phosphorus and Its Compounds", Vol. 1, Interscience, New York (1958).
3. D. BLUM, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
4. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr.*, à paraître.

M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie,
C.N.R.S., 166 X,
38042 Grenoble, France

Received March 1, 1978