

# Préparation et structure cristalline d'un nouvel Oxyarséniat de chrome et de rubidium: $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$

Habib Boughzala et Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tunis II, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisia

Received March 24, 1997; in revised form June 18, 1997; accepted June 25, 1997

The rubidium oxochromium (III) arsenate  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  crystallizes in the *Pnma* (no. 62) space group with  $a = 8.546(3)$  Å,  $b = 5.665(1)$  Å,  $c = 18.464(5)$  Å,  $V = 893.9(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R(F^2) = 0.037$ ,  $R_w(F^2) = 0.090$  for 766 reflections with  $F^2 > 4\sigma(F^2)$ . The structure consists of  $\text{CrO}_6$  octahedra and  $\text{AsO}_4$  tetrahedra sharing corners to form a two-dimensional framework. The  $\text{CrO}_6$  octahedra are joined by edges forming puckered chains running along the [100] direction. Mixed Cr–O–As bridges link these chains together.  $\text{Rb}^+$  cations are located in the interlayer space.

© 1997 Academic Press

## SYNTHÈSE DU PRODUIT

Un mélange formé de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  dans les proportions Rb:Cr:As = 1:1:2 finement broyé est porté à 400°C pendant quatre heures puis à 600°C pendant 15 jours. Le produit est ensuite ramené à la température ambiante, puis lavé plusieurs fois à l'eau chaude. Deux phases ont été obtenues. La première, majoritaire, est formée de cristaux verdâtres, fragiles, en forme d'hexagones réguliers de très faible épaisseur. La seconde est constituée de gros cristaux marron foncé en forme d'hexagones allongés. L'étude par D.R.X sur monocristal de cette dernière phase a révélé la formule  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ . Un tri dans une prise d'essai, effectué sous une loupe binoculaire, nous a permis de rassembler une quantité suffisante de cette phase pour obtenir son diffractogramme de poudre. Il a été réalisé sur une chambre Guinier fonctionnant avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Le tableau 1 contient les diffractogrammes de poudre indexés, respectivement observés et calculés par le programme PULVERIX (1).

## DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Un cristal marron foncé, en forme d'hexagone allongé a été utilisé pour la collecte des intensités diffractées. 848 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf–Nonius CAD-4 (2) utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Les données brutes ont été réduites par le système

MOLÉN (3). Une correction d'absorption empirique, par  $\psi$ -scan (13) a été faite ( $T_{\min} = 58.3\%$ ;  $T_{\max} = 99.7\%$ ). Les extinctions systématiques observées conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace conventionnel *Pnma* (No. 62). La méthode de l'atome lourd (4) a permis de localiser les atomes d'arsenic, de chrome et de rubidium. Le reste de la structure a été déterminé par différence-Fourier successives. Les derniers cycles de l'affinement (5) basé sur  $F^2$  conduisent à des facteurs de réliabilité  $R = 0.037$  et  $R_w = 0.096$ . Les informations relatives au cristal utilisé, à la collecte des intensités et à l'affinement de la structure sont rassemblées dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques et les principales distances et angles interatomiques sont donnés respectivement aux tableaux 3 et 4. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur  $\alpha$ XT Digital DEC 3000.

## DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  possède une charpente formée de couches mixtes de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  et d'octaèdres  $\text{CrO}_6$  parallèles à (001). Les cations  $\text{Rb}^+$  sont logés dans l'espace inter-couche. Chaque couche est formée par des rubans constitués chacun par une chaîne d'octaèdres en zigzag partageant des arêtes (Fig. 1). Il s'agit d'une chaîne ondulée de «période» égale au paramètre  $b$ . Il lui correspond une unité formée de quatre octaèdres  $\text{CrO}_6$ . Cet enchaînement rappelle celui observé dans les structures de  $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$  (6) et  $\text{RbMn}_4(\text{AsO}_4)_3$  (7), mais dans ces dernières l'unité est formée de trois octaèdres seulement. Ces assemblages laissent voir des sous-unités formées de trois octaèdres ayant trois arêtes et un sommet en commun similaires aux hétéropolyanions des structures du type Keggin (8).

Les tétraèdres  $\text{AsO}_4$  sont disposés dans les creux des zigzags. Ils contribuent à la cohésion de la charpente anionique bidimensionnelle:  $\text{As}(1)\text{O}_4$  établit deux liaisons dans le même ruban et partage un atome d'oxygène situé à une crête du ruban voisin (Fig. 2), assurant ainsi un lien avec ce dernier,  $\text{As}(2)\text{O}_4$  établit trois ponts As–O–Cr dans le même ruban. Dans les deux cas un sommet du tétraèdre pointe

**TABLEAU 1**  
**Diffractogrammes de poudre observé et calculé (1) de Rb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>D</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>D</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>D</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>D</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>calc</sub>
1	1	1	4,594	4,574	6	1	0	9		1,9883	5
2	0	1	4,158	4,162	19	4	1	1	1,9863	1,9874	9
2	0	2	3,870	3,875	12	2	2	5		1,9871	7
2	0	3	3,511	3,506	23	3	2	2	1,9613	1,9623	4
2	1	0	3,411	3,411	22	4	0	4	1,9383	1,9377	9
2	1	1	3,359	3,354	5	1	2	7	1,8773	1,8796	12
1	1	4	3,307	3,295	14	4	1	4	1,8320	1,8334	4
2	1	2	3,204	3,199	23	3	1	7		1,8284	14
0	1	5	3,089	3,086	100	2	3	0	1,7280	1,7272	3
2	1	3	2,978	2,981	29	4	2	1	1,6992	1,6984	5
0	2	0	2,831	2,832	39	2	3	2		1,6975	4
3	0	1	2,810	2,815	16	0	3	5	1,6811	1,6801	18
0	2	2	2,706	2,707	4	2	3	3	1,6623	1,6625	6
1	2	1	2,659	2,660	10	1	2	9	1,6271	1,6274	1
1	2	3	2,462	2,462	8	5	1	2	1,6091	1,6111	12
3	1	2	2,451	2,453	13	3	3	2	1,5512	1,5514	4
0	2	4	2,412	2,412	4	0	4	0	1,4154	1,4162	15
2	2	1	2,342	2,342	13	3	3	7	1,3504	1,3504	6
2	2	2	2,287	2,287	14	2	4	1	1,3405	1,3408	2
2	2	3	2,204	2,203	19	6	0	5	1,3287	1,3283	<1
2	1	7		2,082	6	3	1	12	1,3123	1,3134	7
4	0	2	2,0813	2,081	2	2	4	4	1,2908	1,2904	3
0	2	6		2,081	6	5	3	1	1,2642	1,2642	1
						5	0	10	1,2521	1,2523	2

**TABLEAU 2**  
**Données cristallographiques, Conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de Rb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Données cristallographiques	
Rb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>F</i> (000) = 1040
<i>M</i> = 284,39 g · mol <sup>-1</sup>	Paramètres de la maille à partir de 25 reflections 12° < <i>θ</i> < 36°
orthorhombique	<i>μ</i> = 41,846 mm <sup>-1</sup>
<i>Pnma</i> (no. 62)	<i>μR</i> = 2,1
<i>a</i> = 8,546(3) Å	<i>T</i> = 293 K
<i>b</i> = 5,665(1) Å	Forme: hexagone allongé
<i>c</i> = 18,464(5) Å	Taille: 0,1 × 0,1 × 0,05 mm
<i>V</i> = 893,9(4) Å <sup>3</sup>	Couleur: marron foncé
<i>Z</i> = 4	
<i>D<sub>x</sub></i> = 4,226 Mg · m <sup>-3</sup>	
Radiation: <i>Kα</i> (Cu)λ = 1,54180 Å	
Conditions de la collecte	
Diffractionmètre: CAD-4	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0,015
Scan: <i>ω</i> -2 <i>θ</i>	Source du crystal: Réaction à l'état solide
Correction d'absorption: <i>ψ</i> -scan (13)	<i>θ</i> <sub>max</sub> = 64,95°
<i>T</i> <sub>min</sub> = 58,3%	( <i>hkl</i> ) <sub>min</sub> : (-10, -6, 0)
<i>T</i> <sub>max</sub> = 99,7%	( <i>hkl</i> ) <sub>max</sub> : (0, 1, 21)
Reflexions:	1 reflection standard mesurée toutes les 120 mm
Mesurées: 1015	Variation de l'intensité: 0,4%
Observées [ <i>I</i> ] > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ): 766	
Indépendantes: 848	
Affinement	
Affinement basé sur <i>F</i> <sup>2</sup> (SHELXL-93)	( <i>Δ</i> / <i>σ</i> ) <sub>mean</sub> < 10 <sup>-3</sup>
<i>R</i> = 0,037	<i>Δρ</i> <sub>max</sub> = 1,545 e · Å <sup>-3</sup>
<i>R<sub>w</sub></i> = 0,090	<i>Δρ</i> <sub>min</sub> = -1,278 e · Å <sup>-3</sup>
<i>S</i> = 1,116	Correction d'extinction: SHELXL93 (Sheldrick, 1993)
766 réflexions	Coefficient d'extinction: 0,0013(2)
86 paramètres	Facteurs de diffusion Atomique: <i>International Tables for X-Ray Crystallography</i>
<i>w</i> = 1/[ <i>Σ</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0564 <i>P</i> ) <sup>2</sup> + 5,4494 <i>P</i> ] où <i>P</i> = ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2 <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	(1992, Vol. C, Tables 4,2,6,8 and 6,1,1,4)
( <i>Δ</i> / <i>σ</i> ) <sub>max</sub> < 10 <sup>-3</sup>	
<i>R<sub>w</sub></i> = [ <i>Σ</i> ( <i>w</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> - <i>F</i> <sub>c</sub> <sup>2</sup> ))/ <i>Σ</i> ( <i>w</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> ))] <sup>1/2</sup>	

**TABEAU 3**  
**Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) des atomes de la structure de  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$**

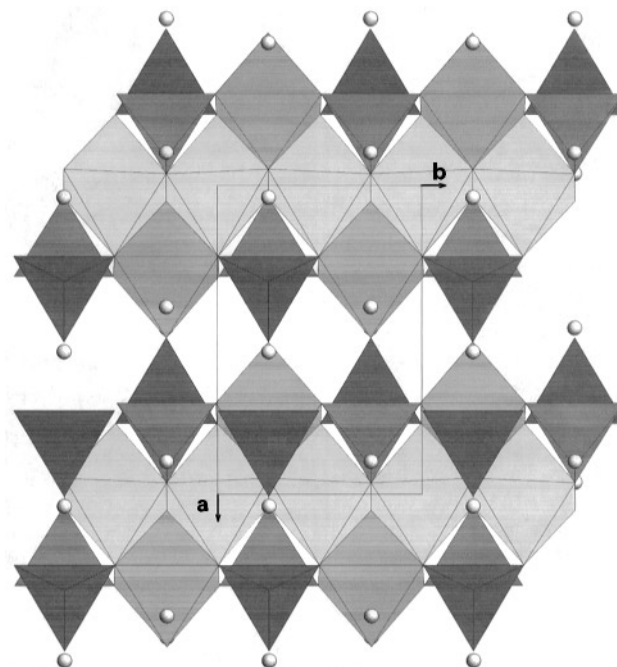
Atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}^a$
As1	0,1759(1)	3/4	0,05362(5)	0,0142(3)
As2	-0,3194(1)	1/4	0,14002(5)	0,0156(3)
Cr1	0,7776(2)	3/4	0,05845(8)	0,0135(4)
Cr2	1/2	1/2	0	0,0135(4)
Rb1	0,1061(2)	1/4	0,13859(5)	0,0269(3)
Rb2	-0,5388(1)	-1/4	0,23213(6)	0,0329(4)
O1	-0,0066(8)	3/4	0,0228(4)	0,020(1)
O2	0,2706(5)	0,5035(8)	0,0195(2)	0,016(1)
O3	0,1889(8)	3/4	0,1423(3)	0,018(1)
O4	-0,4115(9)	1/4	0,2178(4)	0,025(2)
O5	-0,2049(5)	0,4915(9)	0,1308(2)	0,020(1)
O6	-0,4623(8)	1/4	0,0730(3)	0,018(1)
O7	0,5523(7)	3/4	0,0664(3)	0,015(1)

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j,$$

vers l'espace inter-couche comme le montre le profil des couches représenté à la figure 3.

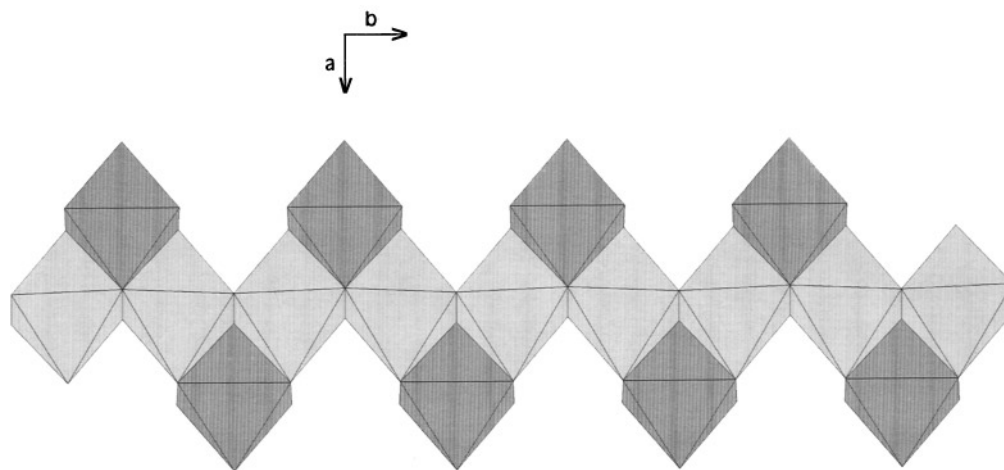
L'observation des cristaux de cette phase en lumière polarisée non analysée révèle un pléochroïsme important: la couleur du composé passant du marron foncé au jaune clair.

Cette structure se distingue par la présence d'atomes d'oxygène triplement liés, comme ceux observés dans le composé  $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (11) et son homologue  $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$  (12). Ces oxygènes sont de deux types: d'une part, O(2) et O(6) partagés par deux octaèdres et un tétraèdre, (notés  $\text{O}_{2\text{ot}}$ ), et d'autre part O(7) joignant trois octaèdres, (notés  $\text{O}_{3\text{o}}$ ). L'examen des liaisons As-O dans les tétraèdres  $\text{AsO}_4$  révèle deux distances particulièrement longues, elles correspondent justement à ces atomes d'oxygènes



**FIG. 2.** Projection d'une couche de la structure de  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  sur le plan  $ab$ .

ternaires  $\text{O}_{2\text{ot}}$ . La position de l'octaèdre  $\text{Cr}(1)\text{O}_6$  aux sommets des chaînes lui confère une distorsion accentuée par rapport à son homologue  $\text{Cr}(2)\text{O}_6$ . Elle se manifeste, d'une part, par la valeur de l'angle  $\text{O}(1)\text{-Cr}(1)\text{-O}(7)$   $164,7(3)$ , (la valeur théorique étant de  $180^\circ$ ) et d'autre part par la longueur des deux liaisons  $\text{Cr}(1)\text{-O}(2)$   $2,075(5)$   $\text{\AA}$ , nettement supérieures à la distance moyenne  $\text{Cr-O}$  de  $1,97$   $\text{\AA}$ , en coordonnance octaédrique observée dans  $\text{NaCrP}_2\text{O}_7$  (9) ou encore dans  $\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (10).



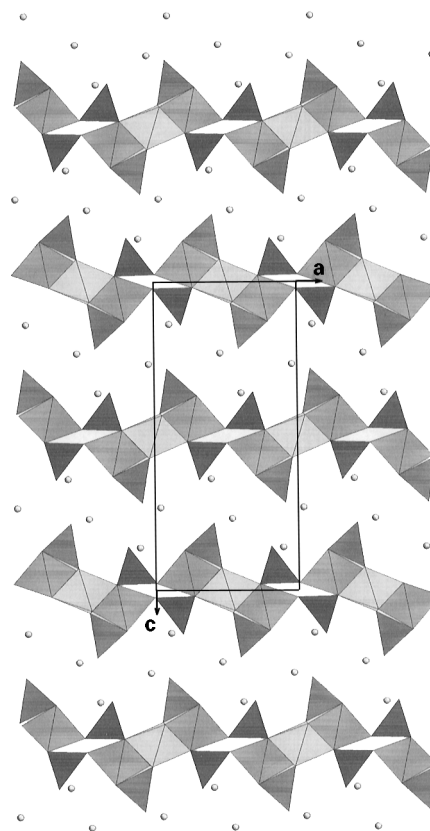
**FIG. 1.** Projection sur le plan  $ab$  d'une chaîne ondulée d'octaèdres  $\text{CrO}_6$  dans la structure de  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ .

**TABEAU 4**  
**Principaux distances (Å) et angles inter-atomiques (°) dans**  
**la structure de  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$**

Tétraèdres As(1)O <sub>4</sub>		Tétraèdres As(2)O <sub>4</sub>	
As1–O3	1,641(6)	As2–O4	1,638(7)
–O1	1,661(7)	–O5b	1,691(5)
–O2a	1,732(4)	–O5	1,691(5)
–O2	1,732(4)	–O6	1,738(6)
O3–As–O1	113,9(3)	O4–As2–O5b	111,5(2)
–O2a	109,3(2)	–O6	106,7(4)
–O2	109,3(2)	–O5	111,5(2)
O1–As1–O2a	108,3(2)	O5b–As2–O5	108,0(3)
–O2	108,3(2)	–O6	109,5(2)
O2–As1–O2a	107,5(3)	O5–As2–O6	109,5(2)
Octaèdres Cr(1)O <sub>6</sub>		Octaèdres Cr(1)O <sub>6</sub>	
Cr1–O7	1,931(7)	Cr2–O7e	1,926(4)
–O1c	1,959(7)	–O7	1,926(4)
–O5d	1,988(5)	–O6c	1,981(4)
–O5c	1,988(5)	–O6g	1,981(4)
–O2e	2,075(5)	–O2	1,994(4)
–O2f	2,075(5)	–O2e	1,994(4)
O7–Cr1–O1c	164,7(3)	O7e–Cr2–O7	180,0
–O5d	91,4(2)	–O6c	86,9(2)
–O5c	91,4(2)	–O6g	93,1(2)
–O2e	81,7(2)	–O2	83,9(2)
–O2f	81,7(2)	–O2e	96,1(2)
O1c–Cr1–O5c	98,9(2)	O7–Cr–O6g	86,9(2)
–O5d	98,9(2)	–O6c	93,1(2)
–O2e	87,3(2)	–O2	96,1(2)
–O2f	87,3(2)	–O2e	83,9(2)
O5d–Cr1–O5c	94,9(3)	O6c–Cr–O6g	180,0
–O2e	172,4(2)	–O2	92,5(2)
–O2f	88,3(2)	–O2e	87,5(2)
O5c–Cr1–O2e	88,3(2)	O6g–Cr2–O2	87,5(2)
–O2f	172,4(2)	–O2e	92,5(2)
O2e–Cr1–O2f	87,6(2)	O2–Cr2–O2e	180,0
Polyèdres Rb(1)O <sub>8</sub>		Polyèdres Rb(2)O <sub>7</sub>	
Rb1–O4h	2,655(7)	Rb2–O3j	2,858(7)
–O3i	2,920(2)	–O3k	3,027(6)
–O3	2,920(2)	–O4	3,046(3)
–O2b	2,978(4)	–O4i	3,046(3)
–O2	2,978(4)	–O7j	3,157(6)
–O5	2,993(5)	–O5l	3,251(5)
–O5b	2,993(5)	–O5k	3,251(5)
–O1g	3,098(7)		

Codes de symétrie: (a):  $x, 3/2 - y, z$ ; (b):  $x, 1/2 - y, z$ ; (c):  $x + 1, y, z$ ; (d):  $x + 1, 3/2 - y, z$ ; (e):  $1 - x, 1 - y, -z$ ; (f):  $1 - x, 1/2 + y, -z$ ; (g):  $-x, 1 - y, -z$ ; (h):  $1/2 + x, y, 1/2 - z$ ; (i):  $x, y - 1, z$ ; (j):  $x - 1, y - 1, z$ ; (k):  $x - 1/2, y - 1, 1/2 - z$ ; (l):  $x - 1/2, 1/2 - y, 1/2 - z$ .

En conclusion, Le composé  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$  présente une charpente bidimensionnelle, les cations  $\text{Rb}^+$  logeant dans l'espace intercouche. Le caractère ouvert de cette structure est favorable à certaines propriétés d'intercalation ou d'échange cationique. Des synthèses de composés de formulations analogues combinant des alcalins et des métaux de transition sont en cours.



**FIG. 3.** Vue de profil selon [010] des couches de la structure de  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ .

## REFERENCES

1. K. Yvon, W. Jeitschko, and E. Parthe
2. J. Macicek and A. Yordanov, *J. Appl. Cryst.* **25**, 324–325 (1992).
3. C. K. Fair, MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
4. G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany, 1990.
5. G. M. Sheldrick, SHELXL-93 Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany, 1993.
6. E. N. Matvienko, O. M. Yakubovich, M. A. Simonov, and N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **259**, 591 (1981); *Sov. Phys. Dokl.* **26**, 633 (1981).
7. R. MacKay, T. A. Wardojo, and S.-J. Hwu, *J. Solid State Chem.* **125**, 255–260 (1996).
8. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 5th ed., p. 521. Oxford Univ. Press, New York, 1984.
9. L. Bohaty, J. Liebertz, and R. Froehlich, *Zeitschrift fuer Kristallographie* (149, 1979-) ZEKRD 161 (1982) 53–59.
10. M. Bagieu-Beucher, M. T. Averbuch-Pouchot, and M. Rzaigui, *Acta Cryst.* **C47**, 1364–1366 (1991).
11. K.-H. Liü, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem. t.* **32**, 1995, p. 917–926.
12. Publication en préparation
13. A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Cryst. A* **24**, 351–359 (1968).