

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

 α -NH₄Fe(HAsO₄)₂

Najoua Ouerfelli, Amira Souilem,* Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis ElManar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia
Correspondence e-mail: souilem_amira@yahoo.fr

Received 22 March 2014; accepted 16 April 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298$ K; mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.003$ Å; R factor = 0.027; wR factor = 0.075; data-to-parameter ratio = 12.0.

The title compound α -ammonium iron(III) bis[hydrogen arsenate(V)], α -NH₄Fe(HAsO₄)₂ (or poly[ammonium bis(μ -hydrogen arsenato)ferrate(III)], {NH₄[Fe(HAsO₄)₂]_n), synthesized hydrothermally, is isostructural with NH₄Fe(HPO₄)₂. Condensation of the hydrogen arsenate groups with FeO₆ coordination octahedra *via* common corners results in an overall three-dimensional framework containing interconnected channels parallel to the *a*-, *b*- and *c*-axis directions. The NH₄⁺ cations are located in three intersecting tunnels, which is promising as an ion exchange. Hydrogen bonding of the types O—H...O and N—H...O consolidates the packing of the structure. The distortion of the coordination polyhedra is analyzed by means of the effective coordination number and distortion indices. Structural relationships with other compounds of general formula $M^I M^{III}[\text{HXO}_4]_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$) are discussed.

Related literature

For related compounds and structures, see: Yakubovich (1993); Lesage *et al.* (2007); Lii & Wu (1994); Haushalter *et al.* (1995); Bircsak & Harrison (1998); Stalder & Wilkinson (1998); Yan *et al.* (2000); Schwendtner & Kolitsch (2004*b*). For similar materials, see: Huang *et al.* (2004); Ewald *et al.* (2004); Filaretov *et al.* (2002); Guesdon *et al.* (2009); Gurbanova *et al.* (2001); Menezes *et al.* (2008, 2009*a,b*); Mao *et al.* (2002); Schwendtner & Kolitsch (2004*a*); Vencato *et al.* (1989); Villars *et al.* (2007). For ECoN and ID distortion parameters, see: Baur (1974); Wildner (1992); Nespolo (2001); Nespolo *et al.* (2001). For bond-valence sums, see: Brown & Altermatt (1985).

Experimental

Crystal data

(NH₄)Fe(HAsO₄)₂
 $M_r = 353.75$ Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 7.3473$ (7) Å $b = 9.1917$ (8) Å
 $c = 9.7504$ (9) Å
 $\alpha = 64.545$ (5)°
 $\beta = 70.710$ (7)°
 $\gamma = 69.638$ (6)°
 $V = 544.55$ (9) Å³ $Z = 3$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 11.14$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 $0.21 \times 0.13 \times 0.09$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4
diffractometer
Absorption correction: ψ scan
(North *et al.*, 1968)
 $T_{\text{min}} = 0.187$, $T_{\text{max}} = 0.388$
2373 measured reflections2373 independent reflections
2121 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.021$
2 standard reflections every 120 min
intensity decay: 1.1%

Refinement

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$
 $wR(F^2) = 0.075$
 $S = 1.05$
2373 reflections
197 parameters
8 restraintsH atoms treated by a mixture of
independent and constrained
refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.31$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.21$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|----------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| O4—H4...O7 ⁱ | 0.78 (8) | 1.95 (8) | 2.715 (5) | 169 (7) |
| O8—H8...O3 ⁱⁱ | 0.87 (7) | 1.8 (5) | 2.712 (5) | 175 (6) |
| O12—H12...O2 | 0.77 (8) | 1.87 (8) | 2.597 (5) | 158 (10) |
| N1—H1N...O4 ⁱⁱⁱ | 0.74 (6) | 2.23 (6) | 2.963 (6) | 174 (7) |
| N1—H2N...O8 ^{iv} | 0.91 (8) | 2.49 (7) | 2.972 (6) | 114 (6) |
| N1—H3N...O7 | 0.86 (6) | 2.09 (7) | 2.847 (5) | 147 (8) |
| N1—H4N...O11 ^v | 0.95 (8) | 2.11 (8) | 3.056 (7) | 172 (7) |
| N2—H1...O6 ^{vi} | 0.77 (7) | 2.33 (8) | 2.867 (3) | 128 (9) |
| N2—H1...O8 ^{vi} | 0.77 (7) | 2.59 (7) | 3.236 (4) | 143 (7) |
| N2—H2...O6 ^{vi} | 0.85 (9) | 2.27 (10) | 2.867 (3) | 127 (8) |
| N2—H2...O10 ^{vii} | 0.85 (9) | 2.55 (9) | 3.371 (3) | 163 (7) |

Symmetry codes: (i) $-x, -y + 1, -z + 1$; (ii) $-x - 1, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x - 1, y + 1, z - 1$; (iv) $-x - 1, -y + 1, -z$; (v) $x, y + 1, z - 1$; (vi) $x + 1, y, z$; (vii) $-x, -y, -z + 1$.

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Jordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *pubCIF* (Westrip, 2010).

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: BR2238).

References

- Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
Bircsak, Z. & Harrison, W. T. A. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1195–1197.
Brandenburg, K. & Putz, H. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
Ewald, B., Prots, Y. M., Zhang, H. & Kniep, R. (2004). *Z. Kristallogr.* **219**, 343–344.
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

- Filaretov, A. A., Zhizhin, M. G., Olenev, A. V., Gurkin, A. A., Bobylev, A. P., Lazoryak, B. I., Danilov, V. P. & Komissarova, L. N. (2002). *Russ. J. Inorg. Chem.* **47**, 1773–1789.
- Guesdon, A., Sarria, F. R., Tenailleau, C. & Raveau, B. (2009). *Solid State Sci.* **11**, 349–357.
- Gurbanova, O. A., Belokoneva, E. L., Dimitrova, O. V. & Al'-Ama, A. G. (2001). *Russ. J. Inorg. Chem.* **46**, 1302–1307.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Haushalter, R. C., Wang, Z., Thompson, M. E. & Zubieta, J. (1995). *Inorg. Chim. Acta*, **232**, 83–89.
- Huang, Y. X., Li, M. R., Mi, J. X., Mao, S. Y., Chen, H. H. & Zhao, J. T. (2004). *Chin. J. Inorg. Chem.* **20**, 1191–1196.
- Lesage, J., Adam, L., Guesdon, A. & Raveau, B. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 1799–1808.
- Lii, K.-H. & Wu, L.-S. (1994). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1577–1580.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Mao, S. Y., Li, M. R., Mi, J. X., Chen, H. H., Deng, J. F. & Zhao, J. T. (2002). *Z. Kristallogr.* **217**, 311–312.
- Menezes, P. W., Hoffmann, S., Prots, Y. & et Kniep, R. (2009a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **65**, 33–35.
- Menezes, P. W., Hoffmann, S., Prots, Y. & Kniep, R. (2008). *Z. Kristallogr.* **223**, 321–322.
- Menezes, P. W., Hoffmann, S., Prots, Y. & Kniep, R. (2009b). *Z. Kristallogr.* **224**, 21–23.
- Nespolo, M. (2001). *CHARDI-IT*. Laboratoire CRM², Université Henri Poincaré, Nancy I, France.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. & Hoppe, R. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 652–664.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Schwendtner, K. & Kolitsch, U. (2004a). *Acta Cryst.* **C60**, i79–i83.
- Schwendtner, K. & Kolitsch, U. (2004b). *Acta Cryst.* **C60**, i84–i88.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Stalder, S. M. & Wilkinson, A. P. (1998). *J. Mater. Chem.* **8**, 261–263.
- Vencato, I., Mattievich, E., Moreira, L. de F. & Mascarenhas, Y. P. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 367–371.
- Villars, P., Cenzual, K., Daams, J., Gladyshevskii, R., Shcherban, O., Dubensky, V., Melnichenko-Koblyuk, N., Pavlyuk, O., Savvyyuk, I., Stoyko, S. & Sysa, L. (2007). *Landolt-Börnstein – Group III, Condensed Matter*, **A543**, 375–381.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Wildner, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **202**, 51–70.
- Yakubovich, O. V. (1993). *Kristallografiya*, **38**, 43–48.
- Yan, W., Yu, J., Shi, Z. & Xu, R. (2000). *Chem. Commun.* pp. 1431–1432.

supporting information

Acta Cryst. (2014). E70, i21–i22 [doi:10.1107/S1600536814008691]

 α -NH₄Fe(HAsO₄)₂

Najoua Ouerfelli, Amira Souilem, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

S1. Comment

L'un des principaux problèmes de la science et de la technologie moderne est la synthèse de nouveaux matériaux multifonctionnels. Ces dernières décennies, un grand intérêt est porté sur l'étude des phosphates acides de formulation générale $M^I M^III(\text{HPO}_4)_2$ qui sont caractérisés par leurs polymorphismes et leurs variétés structurales. Vu l'importante ressemblance structurale entre les phosphates et les arsénates, et que ces derniers sont très peu étudiés (seuls trois composés ont été publiés). Nous avons choisis d'explorer le système arséniate acide de fer à cation monovalent. À cet égard, le présent travail porte sur l'étude structurale du premier arséniate acide de fer, α -NH₄Fe(HAsO₄)₂.

Une étude bibliographique a été effectuée sur la famille de composés de formulation $M^I M^III(\text{HXO}_4)_2$ où A est un cation monovalent (Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, NH₄ et H₃O); M est un m' *et al.* trivalent (Fe, V, In, Ga, Al et Sc) et X peut être un phosphore ou un arsenic. D'après la littérature, les monophosphates de la famille $M^I M^III(\text{HPO}_4)_2$, cristallisent dans quatre systèmes cristallins à savoir, le triclinique, monoclinique, orthorhombique et le trigonal et adoptent six groupes d'espaces différents.

On dénombre essentiellement sept monophosphates cristallisant dans le système triclinique de groupe d'espace *P-1*, notés par la forme α . Ces composés sont NH₄Fe(HPO₄)₂ (Yakubovich, 1993); α -RbFe(HPO₄)₂ et α -CsIn(HPO₄)₂ (Lesage *et al.*, 2007); α -RbV(HPO₄)₂ (Lii & Wu, 1994; Haushalter *et al.*, 1995; Lesage *et al.*, 2007); α -NH₄V(HPO₄)₂ (Birscak & Harrison, 1998); NH₄(Al_{0,64}Ga_{0,36})(HPO₄)₂ (Stalder & Wilkinson, 1998); (H₃O)Al(HPO₄)₂ (Yan *et al.*, 2000).

Cristallisant dans le système monoclinique, groupe d'espace *P2₁/c*, on peut citer les phosphates: β -RbV(HPO₄)₂ et β -NH₄V(HPO₄)₂ (Haushalter *et al.*, 1995); β -CsIn(HPO₄)₂ (Huang *et al.*, 2004); CsSc(HPO₄)₂ (Menezes *et al.*, 2008); RbSc(HPO₄)₂ et (NH₄)Sc(HPO₄)₂ (Menezes *et al.*, 2009b); (H₃O)Fe(HPO₄)₂ (Vencato *et al.*, 1989); Aln(HPO₄)₂ (A= K, Rb, NH₄ et Ag) (Mao *et al.*, 2002; Filaretov *et al.* 2002; Guesdon *et al.*, 2009) et finalement une phase non-centrosymétrique NaSc(HPO₄)₂ (Ewald *et al.*, 2004). Dans le système orthorhombique, on distingue deux phosphates: LiIn(HPO₄)₂ (*Pmnn*, Gurbanova *et al.*, 2001) et le KSc(HPO₄)₂ (*Pnma*; Menezes *et al.*, 2009a). Parmi cette famille de phosphates on rencontre trois composés cristallisant dans le système rhomboédrique notamment: RbFe(HPO₄)₂ (Lii & Wu, 1994; Villars *et al.*, 2007); RbGa(HPO₄)₂ et RbAl(HPO₄)₂ (Lesage *et al.*, 2007).

Comparés à leurs homologues phosphates, les monoarsénates sont très peu étudiés. Une étude bibliographique révèle seulement l'existence de trois composés. Ils cristallisent dans trois groupes d'espaces différents. Deux formes déjà vues dans les monophosphates, α -CsSc(HAsO₄)₂ et β -CsSc(HAsO₄)₂ (Schwendtner & Kolitsch, 2004b). La troisième forme représente une nouvelle structure non rencontrée dans les monophosphates, KSc(HAsO₄)₂ (Schwendtner & Kolitsch, 2004a). Elle cristallise dans le groupe d'espace *C2/c*.

La structure de α -NH₄Fe(HAsO₄)₂, isotype à de nombreuses autres phases à savoir NH₄Fe(HPO₄)₂ (Yakubovich, 1993) et α -CsSc(HAsO₄)₂ (Schwendtner & Kolitsch, 2004b). Elle est formée d'une charpente tridimensionnelle construite à partir des octaèdres FeO₆ et des groupements hydroxyarsénates HAsO₄ partageant des sommets oxygène.

L'unité asymétrique de la charpente anionique du composé étudié (Fig. 1a) est formée d'un cycle comprenant deux octaèdres FeO_6 partageant chacun ses six sommets oxygène avec respectivement six tétraèdres HAsO_4 différents. Le centre d'inversion situé sur l'atome Fe1 donne lieu à un dimère (nouvelle unité centrosymétrique de formule $\text{Fe}_3\text{O}_6[\text{HAsO}_4]_6$ (Fig. 1b).

Dans cette dernière l'octaèdre central Fe1O_6 partage ses six sommets oxygène avec respectivement six tétraèdres HAsO_4 de la même unité, alors que les deux autres octaèdres Fe2O_6 partagent chacun trois de leurs sommets avec trois groupements hydroxyarséniates de la même unité. Les trois autres sommets sont mis en commun avec respectivement trois groupements appartenant à trois unités adjacentes. Par cette disposition on remarque que chaque tétraèdre partage deux de ses sommets avec deux octaèdres de la même unité, le troisième avec un octaèdre d'une autre unité et le dernier sommet ne participe pas de manière directe à la charpente anionique mais il forme le groupement hydroxyle.

Ces unités centrosymétriques sont connectées selon la direction c (Fig. 2), formant ainsi des rubans $[\text{Fe}_3\text{O}_6[\text{HAsO}_4]_6]_\infty$. La jonction de ses rubans selon a et b , conduit à une charpente ouverte tridimensionnelle présentant de nombreux tunnels entrecroisés ou logent les cations ammonium (Fig. 2, 3 et 4).

Les figures 2 et 3 montrent l'existence de deux types de tunnels dirigés respectivement selon a et b . Dans le premier type, les tunnels présentent des sections internes délimitées par quatre octaèdres FeO_6 et quatre tétraèdres de manière alternée, contenant les cations NH_4 . Un deuxième type de tunnels, délimités par quatre arêtes appartenant à deux tétraèdres HAsO_4 et deux octaèdres FeO_6 , contenant les cations N_2H_4^+ .

Un seul type de tunnel est observé selon la direction c . Ces derniers, contenant les cations NH_4 et N_2H_4 (Fig. 4), ont des sections plus larges que ceux observés selon les deux autres directions.

Les géométries des polyèdres sont conformes à celles rencontrées dans les structures de même formulation (Yakubovich, 1993; Lesage *et al.*, 2007; Schwendtner & Kolitsch 2004a, 2004b; Lii & Wu, 1994). Les valeurs moyennes pour les distances Fe–O sont 2,014 Å et 2,007 Å respectivement pour Fe1 et Fe2. Les distances moyennes As–O sont de 1,690 Å, 1,686 Å et 1,695 Å dans les groupements hydroxyarséniates respectivement As1, As2 et As3. La liaison la plus longue As–O, correspond au groupement hydroxyle. Ces derniers sont orientées selon les directions des atomes d'oxygène les plus proches pour former des liaisons hydrogène fortes. D'autre part, le calcul des valences de liaisons (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des cations suivants: Fe1(3,050), Fe2(3,089), As1(4,880), As2(4,937) et As3(4,821).

La géométrie des groupements ammonium est conforme avec celles rencontrées dans la littérature (Filaretov *et al.*, 2002; Yakubovich, 1993; Bircsak & Harrison, 1998; Stalder & Wilkinson, 1998; Haushalter *et al.*, 1995; Menezes *et al.*, 2009b).

Le degré global de distortion des différents polyèdres de coordination par rapport à leurs homologues réguliers est évalué à la fois par le nombre de coordination effectif ECoN (Nespolo, 2001 & Nespolo *et al.*, 2001) ainsi que les indices de distortion ID (Baur, 1974 & Wildner, 1992). Les groupements HAsO_4 sont relativement réguliers $\text{ECoN} \approx 3,96$. L'octaèdre Fe1O_6 est légèrement distordu comparé à Fe2O_6 avec $\text{ECoN}(\text{Fe2}) 5,867$ et $\text{ECoN}(\text{Fe1}) 5,995$. Les indices de distortion pour les différents polyèdres sont de l'ordre de 1 à 2%. Une légère distortion de 4% est relevée au niveau des angles O—Fe1—O et O—As1—O.

Le composé étudié $\alpha\text{-NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$ est isostructural à la forme $\alpha\text{-CsSc}(\text{HAsO}_4)_2$ (Schwendtner & Kolitsch, 2004b). En effet, la comparaison de la structure avec celles de $\beta\text{-CsSc}(\text{HAsO}_4)_2$ et de $\text{KSc}(\text{HAsO}_4)_2$ (Schwendtner & Kolitsch, 2004a), montre que: dans le composé $\beta\text{-CsSc}(\text{HAsO}_4)_2$ ($P2_1/c$), l'unité centrosymétrique est formée par quatre tétraèdres (HAsO_4) et deux octaèdres ScO_6 . Ces unités se propagent selon $[0-11]$ et $[01-1]$ par mise en commun des sommets oxygène, formant ainsi une charpente tridimensionnelle avec un seul type de tunnels larges parallèles à a où logent les cations monovalents (Fig. 5).

Dans le composé $\text{KSc}(\text{HAsO}_4)_2$ ($C2/c$), l'unité centrosymétrique est formée par deux tétraèdres et deux octaèdres de manière alternée (Fig. 6). L'enchaînement de ces unités selon c par mise en commun des sommets oxygène, conduit à une charpente tridimensionnelle. Il apparaît dans cette dernière, un premier type de tunnels selon $[-101]$ de section relativement importante de forme hexagonale (Fig. 7a), deux autres de section moins importante sont dirigés selon $[1-10]$ (Fig. 7b).

S2. Experimental

La synthèse de la phase $\alpha\text{-NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$ a été réalisée par voie hydrothermale. Elle consiste à préparer une solution aqueuse contenant les réactifs suivants; 0,31 g de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA), 0,90 g de $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ACROS) et l'acide $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO) (quantité suffisante jusqu'à $\text{pH}=1$). Le mélange ainsi obtenu est légèrement chauffé sous agitation magnétique. On obtient alors une solution limpide de couleur verdâtre. Elle est placée ensuite dans un autoclave à 453 K. Des cristaux de forme parallélépipédique de couleur verdâtre apparaissent au bout de trois semaines.

S3. Refinement

Les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés en anisotrope. Il en résulte des ellipsoïdes bien définis. Les positions des atomes H ont été déterminées par séries de Fourier-différence. Les distances $\text{O4}-\text{H4}$, $\text{O8}-\text{H8}$, $\text{O12}-\text{H12}$, $\text{N1}-\text{H2N}$, $\text{N1}-\text{H3N}$ et $\text{N1}-\text{H4N}$, ont été fixées à 0,80 Å par l'option *DFIX* du programme *SHELXL97* (Sheldrick, 2008). N2 occupe un centre d'inversion, et par conséquent ses quatre protons doivent être en désordre sur au moins deux ensembles équivalents de sites. Les deux atomes d'hydrogène relatifs à N2, situé, sur un centre d'inversion, ont été par conséquent supprimés des figures. Les contraintes $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ont été appliquées pour les atomes H8, H2N, H3N et H4N. Les U_{iso} des atomes H restant ont été affinés sans contrainte. De plus, les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à 0,78 Å de O12 et à 0,91 Å de As2.

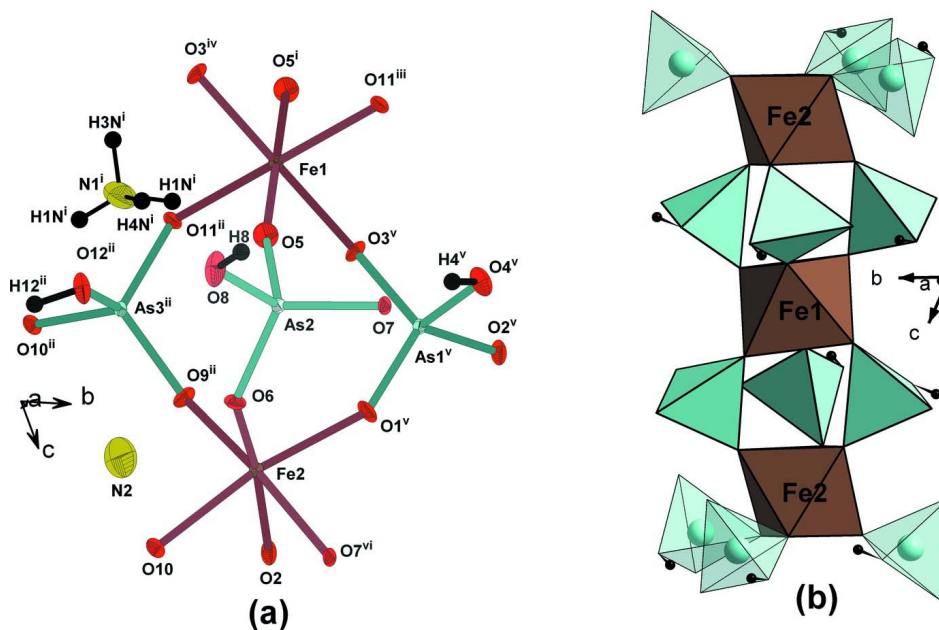
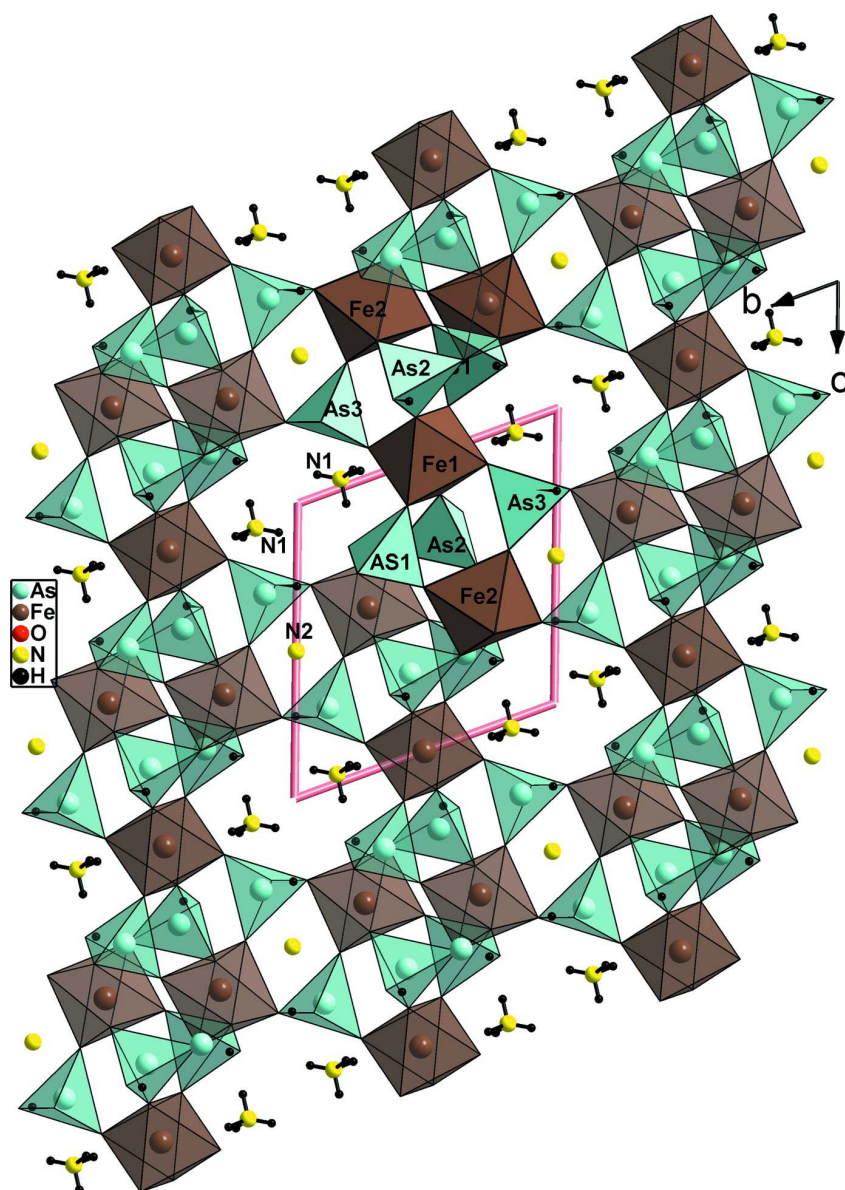
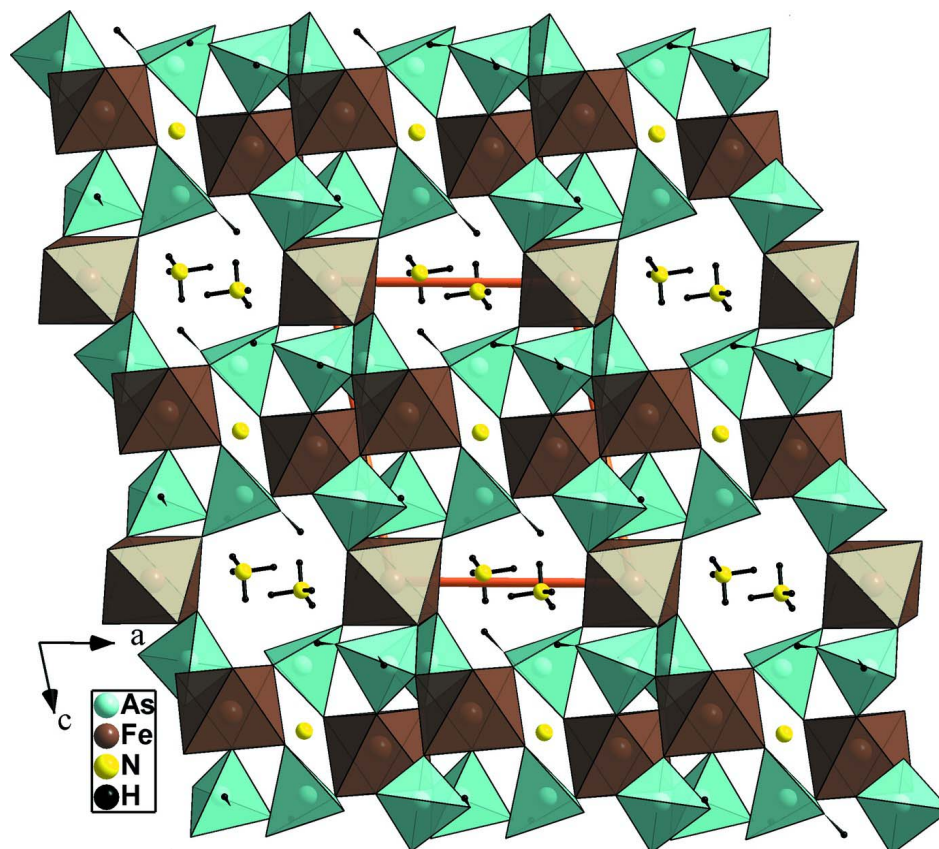


Figure 1

(a) Unité *asymétrique* dans le composé $\alpha\text{-NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$. Les deux atomes d'hydrogène relatifs à N2, situé sur un centre d'inversion, ont été supprimés. Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Symmetry codes: (i) $-x, -y + 1, -z$; (ii) $-x, -y, -z + 1$; (iii) $x, y + 1, z - 1$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $-x, -y + 1, -z + 1$; (vi) $-x - 1, -y + 1, -z + 1$]. (b): Nouvelle unité centrosymétrique dans le composé $\alpha\text{-NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$.

**Figure 2**

Projection de la structure de α - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$ selon a , où l'unité centrosymétrique est indiquée en gras.

**Figure 3**

Projection de la structure de α - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$ selon b .

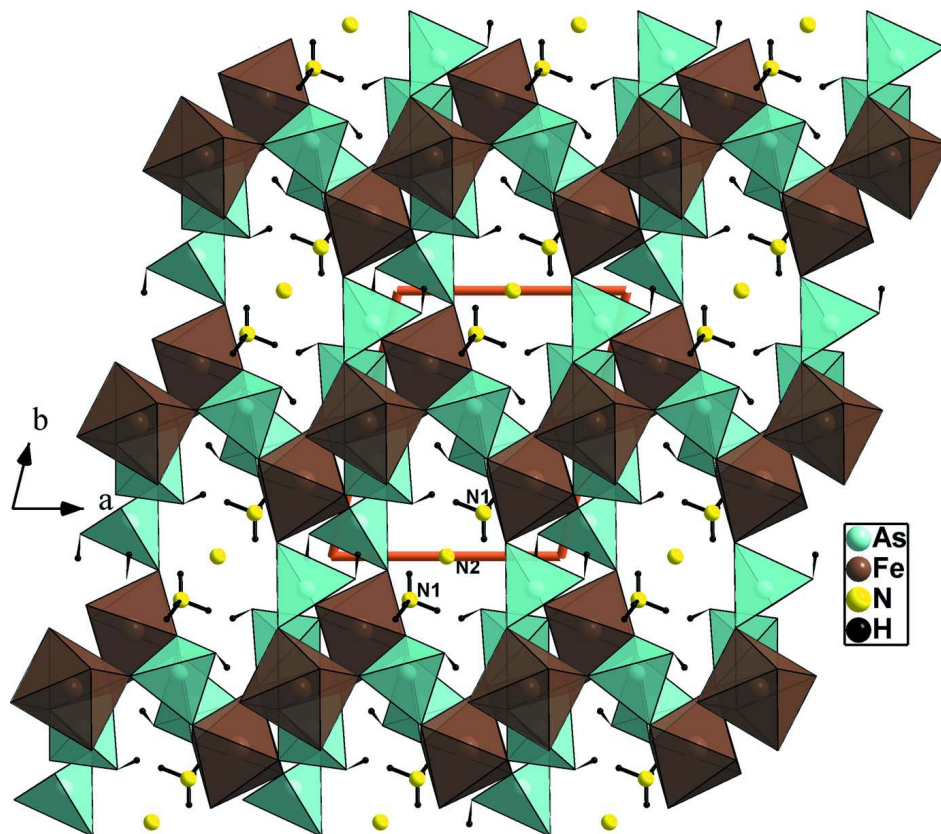


Figure 4

Projection de la structure de α - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$ selon c .

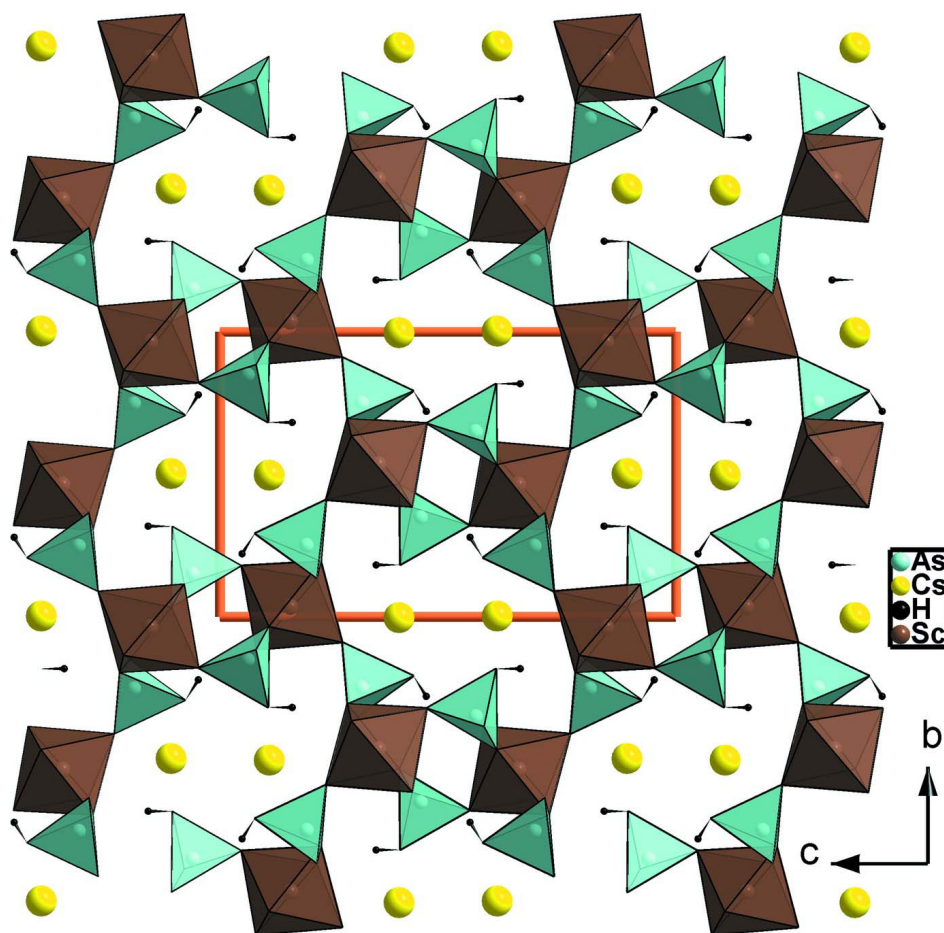
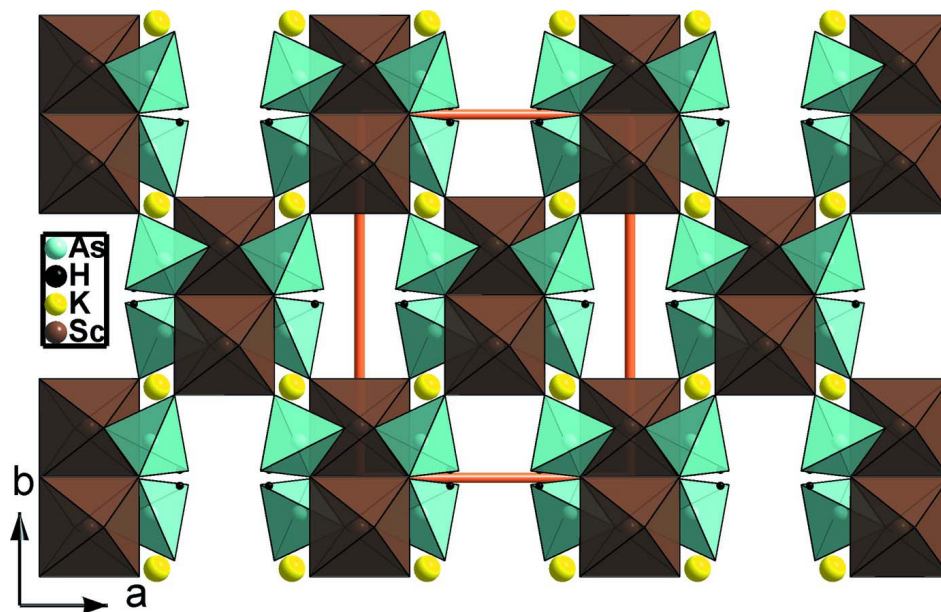
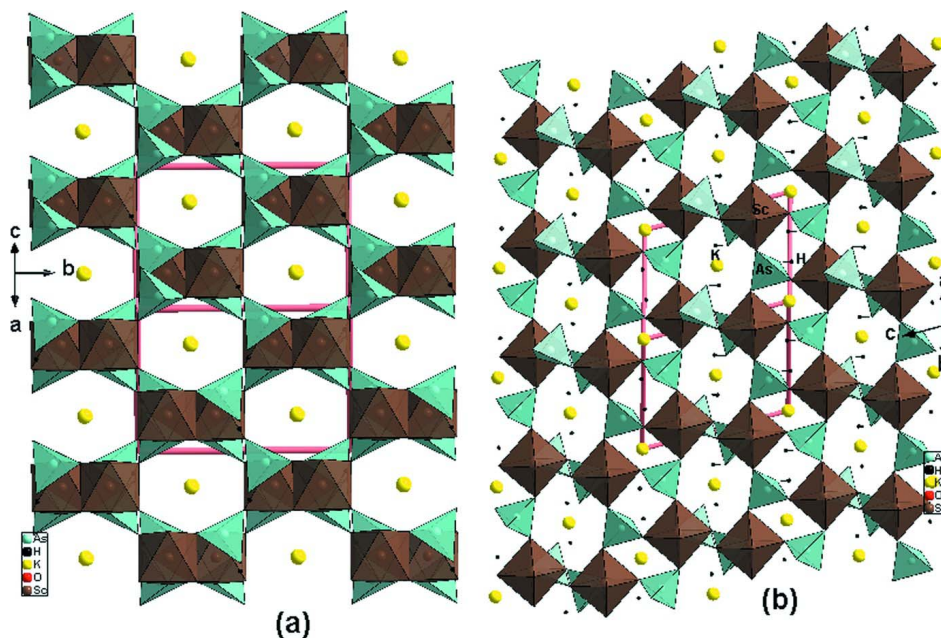


Figure 5
Projection de la structure de β -CsSc(HAsO₄)₂ selon *a*.


Figure 6

Projection de la structure de $\text{KSc}(\text{HAsO}_4)_2$ selon c .


Figure 7

(a): Projection de la structure de $\text{KSc}(\text{HAsO}_4)_2$ selon $[-101]$, (b): Projection de la structure de $\text{KSc}(\text{HAsO}_4)_2$ selon $[1-10]$.

Poly[ammonium bis(μ -hydrogen arsenato)ferrate(III)]

Crystal data

$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2$

$M_r = 353.75$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: $-P\ 1$

$a = 7.3473\ (7)\ \text{\AA}$

$b = 9.1917\ (8)\ \text{\AA}$

$c = 9.7504\ (9)\ \text{\AA}$

$\alpha = 64.545\ (5)^\circ$

$\beta = 70.710 (7)^\circ$
 $\gamma = 69.638 (6)^\circ$
 $V = 544.55 (9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 3$
 $F(000) = 507$
 $D_x = 3.236 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 11\text{--}15^\circ$
 $\mu = 11.14 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 298 \text{ K}$
 Prism, green
 $0.21 \times 0.13 \times 0.09 \text{ mm}$

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4
 diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed tube
 Graphite monochromator
 $\omega/2\theta$ scans
 Absorption correction: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0.187$, $T_{\max} = 0.388$
 2737 measured reflections

2373 independent reflections
 2121 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.021$
 $\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.4^\circ$
 $h = -9 \rightarrow 1$
 $k = -11 \rightarrow 10$
 $l = -12 \rightarrow 11$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.1%

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$
 $wR(F^2) = 0.075$
 $S = 1.05$
 2373 reflections
 197 parameters
 8 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map

Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites
 H atoms treated by a mixture of independent
 and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0471P)^2 + 0.7636P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1.31 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.21 \text{ e \AA}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,
 2008), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Extinction coefficient: 0.0048 (7)

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|--------------|-------------|----------------------------------|
| As1 | 0.09249 (5) | 0.34877 (4) | 0.71870 (4) | 0.00566 (12) |
| As2 | -0.45289 (5) | 0.44127 (5) | 0.28294 (4) | 0.00549 (12) |
| As3 | -0.07805 (5) | -0.12510 (5) | 0.73233 (4) | 0.00590 (12) |
| Fe1 | 0.0000 | 0.5000 | 0.0000 | 0.00598 (17) |
| Fe2 | -0.20467 (8) | 0.27790 (6) | 0.55734 (6) | 0.00606 (14) |
| O1 | 0.1837 (4) | 0.4902 (3) | 0.5577 (3) | 0.0124 (6) |
| O2 | -0.0136 (4) | 0.2332 (3) | 0.6883 (3) | 0.0118 (6) |

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| O3 | -0.0679 (4) | 0.4228 (3) | 0.8563 (3) | 0.0106 (6) |
| O4 | 0.2932 (4) | 0.1977 (4) | 0.7903 (4) | 0.0144 (6) |
| O5 | -0.2458 (4) | 0.4507 (4) | 0.1459 (3) | 0.0168 (6) |
| O6 | -0.4073 (4) | 0.2983 (3) | 0.4539 (3) | 0.0097 (5) |
| O7 | -0.5723 (4) | 0.6355 (3) | 0.2809 (3) | 0.0084 (5) |
| O8 | -0.5950 (5) | 0.3629 (4) | 0.2345 (4) | 0.0183 (7) |
| O9 | -0.0227 (4) | -0.1830 (4) | 0.5791 (3) | 0.0121 (6) |
| O10 | -0.2573 (4) | 0.0526 (3) | 0.7080 (3) | 0.0090 (5) |
| O11 | -0.1595 (4) | -0.2693 (3) | 0.8989 (3) | 0.0103 (6) |
| O12 | 0.1255 (5) | -0.0844 (4) | 0.7510 (4) | 0.0149 (6) |
| N1 | -0.6133 (8) | 0.8363 (6) | -0.0303 (6) | 0.0304 (10) |
| N2 | 0.5000 | 0.0000 | 0.5000 | 0.0386 (18) |
| H4 | 0.371 (10) | 0.243 (9) | 0.782 (8) | 0.05 (2)* |
| H8 | -0.707 (10) | 0.427 (8) | 0.210 (8) | 0.058* |
| H12 | 0.113 (14) | 0.010 (8) | 0.719 (10) | 0.08 (3)* |
| H1N | -0.644 (8) | 0.926 (8) | -0.075 (7) | 0.019 (15)* |
| H2N | -0.644 (11) | 0.751 (8) | -0.034 (8) | 0.052* |
| H4N | -0.474 (9) | 0.793 (9) | -0.048 (8) | 0.055* |
| H3N | -0.626 (11) | 0.814 (9) | 0.067 (7) | 0.055* |
| H1 | 0.455 (12) | 0.095 (7) | 0.475 (9) | 0.051* |
| H2 | 0.437 (12) | -0.035 (11) | 0.466 (9) | 0.055* |

Atomic displacement parameters (Å²)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|--------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| As1 | 0.0062 (2) | 0.0047 (2) | 0.0058 (2) | -0.00148 (14) | -0.00020 (14) | -0.00233 (15) |
| As2 | 0.0052 (2) | 0.0054 (2) | 0.0050 (2) | -0.00081 (14) | 0.00030 (14) | -0.00243 (15) |
| As3 | 0.0065 (2) | 0.00420 (19) | 0.0058 (2) | -0.00022 (14) | -0.00039 (14) | -0.00223 (15) |
| Fe1 | 0.0067 (4) | 0.0055 (4) | 0.0040 (3) | -0.0008 (3) | 0.0005 (3) | -0.0019 (3) |
| Fe2 | 0.0065 (3) | 0.0055 (3) | 0.0052 (3) | -0.0007 (2) | 0.0000 (2) | -0.0025 (2) |
| O1 | 0.0149 (14) | 0.0061 (13) | 0.0104 (14) | -0.0042 (11) | 0.0007 (11) | 0.0011 (11) |
| O2 | 0.0157 (14) | 0.0069 (13) | 0.0166 (14) | -0.0025 (11) | -0.0078 (12) | -0.0045 (11) |
| O3 | 0.0096 (13) | 0.0125 (14) | 0.0108 (14) | 0.0011 (11) | -0.0007 (11) | -0.0092 (12) |
| O4 | 0.0094 (14) | 0.0092 (14) | 0.0209 (16) | 0.0003 (11) | -0.0065 (12) | -0.0018 (12) |
| O5 | 0.0137 (15) | 0.0158 (15) | 0.0149 (15) | -0.0045 (12) | 0.0064 (12) | -0.0062 (13) |
| O6 | 0.0122 (13) | 0.0104 (13) | 0.0060 (12) | -0.0028 (11) | -0.0046 (10) | -0.0005 (10) |
| O7 | 0.0094 (13) | 0.0048 (12) | 0.0079 (13) | -0.0007 (10) | 0.0022 (10) | -0.0033 (11) |
| O8 | 0.0156 (15) | 0.0141 (15) | 0.0337 (19) | 0.0005 (12) | -0.0142 (14) | -0.0126 (14) |
| O9 | 0.0125 (14) | 0.0144 (14) | 0.0104 (13) | -0.0013 (11) | 0.0004 (11) | -0.0089 (12) |
| O10 | 0.0064 (12) | 0.0064 (12) | 0.0093 (13) | 0.0012 (10) | -0.0011 (10) | -0.0011 (11) |
| O11 | 0.0125 (13) | 0.0062 (13) | 0.0066 (13) | -0.0009 (11) | 0.0009 (10) | -0.0003 (11) |
| O12 | 0.0144 (14) | 0.0074 (14) | 0.0250 (17) | -0.0016 (12) | -0.0086 (13) | -0.0052 (13) |
| N1 | 0.038 (3) | 0.021 (2) | 0.018 (2) | 0.003 (2) | -0.008 (2) | -0.0013 (19) |
| N2 | 0.054 (5) | 0.030 (4) | 0.040 (4) | -0.028 (4) | -0.003 (4) | -0.011 (4) |

Geometric parameters (Å, °)

| | | | |
|---|-------------|--|-------------|
| As1—O1 | 1.661 (3) | Fe2—O1 ^v | 1.971 (3) |
| As1—O2 | 1.680 (3) | Fe2—O6 | 1.976 (3) |
| As1—O3 | 1.683 (3) | Fe2—O2 | 2.025 (3) |
| As1—O4 | 1.735 (3) | Fe2—O10 | 2.040 (3) |
| As2—O5 | 1.660 (3) | Fe2—O7 ^{vi} | 2.067 (3) |
| As2—O6 | 1.673 (3) | O1—Fe2 ^v | 1.971 (3) |
| As2—O7 | 1.688 (3) | O3—Fe1 ^{vii} | 2.068 (3) |
| As2—O8 | 1.724 (3) | O4—H4 | 0.78 (6) |
| As3—O9 | 1.677 (3) | O7—Fe2 ^{vi} | 2.067 (3) |
| As3—O11 | 1.677 (3) | O8—H8 | 0.87 (6) |
| As3—O10 | 1.683 (3) | O9—Fe2 ⁱⁱ | 1.959 (3) |
| As3—O12 | 1.743 (3) | O11—Fe1 ^{viii} | 2.020 (3) |
| Fe1—O5 ⁱ | 1.952 (3) | O12—H12 | 0.77 (7) |
| Fe1—O5 | 1.952 (3) | N1—H1N | 0.74 (6) |
| Fe1—O11 ⁱⁱ | 2.020 (3) | N1—H2N | 0.90 (6) |
| Fe1—O11 ⁱⁱⁱ | 2.020 (3) | N1—H4N | 0.95 (6) |
| Fe1—O3 ^{iv} | 2.068 (3) | N1—H3N | 0.86 (6) |
| Fe1—O3 ^v | 2.068 (3) | N2—H1 | 0.77 (6) |
| Fe2—O9 ⁱⁱ | 1.959 (3) | N2—H2 | 0.85 (6) |
| | | | |
| O1—As1—O2 | 114.30 (15) | O9 ⁱⁱ —Fe2—O6 | 95.61 (12) |
| O1—As1—O3 | 115.11 (14) | O1 ^v —Fe2—O6 | 94.53 (12) |
| O2—As1—O3 | 108.14 (14) | O9 ⁱⁱ —Fe2—O2 | 87.36 (12) |
| O1—As1—O4 | 107.20 (14) | O1 ^v —Fe2—O2 | 92.29 (12) |
| O2—As1—O4 | 100.18 (14) | O6—Fe2—O2 | 172.23 (12) |
| O3—As1—O4 | 110.91 (14) | O9 ⁱⁱ —Fe2—O10 | 93.83 (11) |
| O5—As2—O6 | 111.33 (15) | O1 ^v —Fe2—O10 | 169.74 (12) |
| O5—As2—O7 | 108.39 (14) | O6—Fe2—O10 | 87.51 (11) |
| O6—As2—O7 | 116.50 (13) | O2—Fe2—O10 | 85.13 (11) |
| O5—As2—O8 | 106.49 (16) | O9 ⁱⁱ —Fe2—O7 ^{vi} | 174.07 (12) |
| O6—As2—O8 | 103.50 (15) | O1 ^v —Fe2—O7 ^{vi} | 86.46 (11) |
| O7—As2—O8 | 110.12 (14) | O6—Fe2—O7 ^{vi} | 89.57 (11) |
| O9—As3—O11 | 111.89 (14) | O2—Fe2—O7 ^{vi} | 87.14 (12) |
| O9—As3—O10 | 109.73 (14) | O10—Fe2—O7 ^{vi} | 83.49 (11) |
| O11—As3—O10 | 108.13 (13) | As1—O1—Fe2 ^v | 149.07 (18) |
| O9—As3—O12 | 111.73 (15) | As1—O2—Fe2 | 135.82 (16) |
| O11—As3—O12 | 108.73 (14) | As1—O3—Fe1 ^{vii} | 127.03 (15) |
| O10—As3—O12 | 106.41 (14) | As1—O4—H4 | 107 (6) |
| O5 ⁱ —Fe1—O5 | 180.00 (19) | As2—O5—Fe1 | 166.94 (19) |
| O5 ⁱ —Fe1—O11 ⁱⁱ | 88.09 (12) | As2—O6—Fe2 | 126.17 (16) |
| O5—Fe1—O11 ⁱⁱ | 91.91 (12) | As2—O7—Fe2 ^{vi} | 131.78 (15) |
| O5 ⁱ —Fe1—O11 ⁱⁱⁱ | 91.91 (12) | As2—O8—H8 | 118 (5) |
| O5—Fe1—O11 ⁱⁱⁱ | 88.09 (12) | As3—O9—Fe2 ⁱⁱ | 141.22 (17) |
| O11 ⁱⁱ —Fe1—O11 ⁱⁱⁱ | 180.00 (17) | As3—O10—Fe2 | 122.77 (14) |
| O5 ⁱ —Fe1—O3 ^{iv} | 92.76 (12) | As3—O11—Fe1 ^{viii} | 126.26 (15) |
| O5—Fe1—O3 ^{iv} | 87.24 (12) | As3—O12—H12 | 109 (7) |

| | | | |
|--|-------------|------------|---------|
| O11 ⁱⁱ —Fe1—O3 ^{iv} | 91.51 (11) | H1N—N1—H2N | 128 (6) |
| O11 ⁱⁱⁱ —Fe1—O3 ^{iv} | 88.49 (11) | H1N—N1—H4N | 114 (6) |
| O5 ⁱ —Fe1—O3 ^v | 87.24 (12) | H2N—N1—H4N | 97 (6) |
| O5—Fe1—O3 ^v | 92.76 (12) | H1N—N1—H3N | 114 (7) |
| O11 ⁱⁱ —Fe1—O3 ^v | 88.49 (11) | H2N—N1—H3N | 105 (7) |
| O11 ⁱⁱⁱ —Fe1—O3 ^v | 91.51 (11) | H4N—N1—H3N | 94 (6) |
| O3 ^{iv} —Fe1—O3 ^v | 180.00 (11) | H1—N2—H2 | 104 (6) |
| O9 ⁱⁱ —Fe2—O1 ^v | 95.98 (12) | | |

Symmetry codes: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $x, y+1, z-1$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $-x-1, -y+1, -z+1$; (vii) $x, y, z+1$; (viii) $x, y-1, z+1$.

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}, ^\circ$)

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|------------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| O4—H4 \cdots O7 ^v | 0.78 (8) | 1.95 (8) | 2.715 (5) | 169 (7) |
| O8—H8 \cdots O3 ^{vi} | 0.87 (7) | 1.8 (5) | 2.712 (5) | 175 (6) |
| O12—H12 \cdots O2 | 0.77 (8) | 1.87 (8) | 2.597 (5) | 158 (10) |
| N1—H1N \cdots O4 ^{ix} | 0.74 (6) | 2.23 (6) | 2.963 (6) | 174 (7) |
| N1—H2N \cdots O8 ^x | 0.91 (8) | 2.49 (7) | 2.972 (6) | 114 (6) |
| N1—H3N \cdots O7 | 0.86 (6) | 2.09 (7) | 2.847 (5) | 147 (8) |
| N1—H4N \cdots O11 ⁱⁱⁱ | 0.95 (8) | 2.11 (8) | 3.056 (7) | 172 (7) |
| N2—H1 \cdots O6 ^{xi} | 0.77 (7) | 2.33 (8) | 2.867 (3) | 128 (9) |
| N2—H1 \cdots O8 ^{xi} | 0.77 (7) | 2.59 (7) | 3.236 (4) | 143 (7) |
| N2—H2 \cdots O6 ⁱⁱ | 0.85 (9) | 2.27 (10) | 2.867 (3) | 127 (8) |
| N2—H2 \cdots O10 ⁱⁱ | 0.85 (9) | 2.55 (9) | 3.371 (3) | 163 (7) |

Symmetry codes: (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $x, y+1, z-1$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $-x-1, -y+1, -z+1$; (ix) $x-1, y+1, z-1$; (x) $-x-1, -y+1, -z$; (xi) $x+1, y, z$.

Distortion parameters ECoN and ID for the coordination polyhedra around Fe and As.

| Polyhedra | ECoN | ID _d | ID _a | ID _o |
|-------------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fe1O ₆ | 5.869 | 0.019 | 0.042 | 0.023 |
| Fe2O ₆ | 5.910 | 0.020 | 0.023 | 0.018 |
| As1O ₄ | 3.963 | 0.013 | 0.038 | 0.021 |
| As2O ₄ | 3.969 | 0.012 | 0.023 | 0.019 |
| As3O ₄ | 3.964 | 0.014 | 0.016 | 0.010 |

ID_d=[$\sum_{i=1}^{n1}(|d_i-d_m|)/n1d_m$]; ID_a=[$\sum_{i=1}^{n2}(|a_i-a_m|)/n2a_m$] and ID_o=[$\sum_{i=1}^{n2}(|o_i-o_m|)/n2o_m$]. d_a, o signify Fe/As-O bond distance, O-Fe/As-O angle and O-O edge within the relevant polyhedron; index i indicates individual values, index m the mean value for the polyhedron. n1 and n2 are 4 and 6 for the arsenate tetrahedra and 6 and 12 for the iron octahedral.