

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Sodium: BaNaP₃O₉

PAR CLAUDE MARTIN

Laboratoire de Rayons X, C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble-Gare, France

ET ANDRÉ MITSCHLER

Institut de Chimie, Université de Strasbourg, B.P. 296/R 8, Strasbourg-67, France

(Reçu le 8 mars 1972)

BaNaP₃O₉ is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with cell constants $a=11.055$ (5), $b=12.278$ (5), $c=5.785$ (2) Å and $Z=4$. The crystal structure has been determined from Picker automatic diffractometer data using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.072. The P₃O₉ rings are in the 'chair' configuration.

Introduction

Le trimétaphosphate de baryum a été mis en évidence lors de l'étude du système Ba(PO₃)₂-NaPO₃ (Martin & Durif, 1972).

Ce sel cristallise avec une maille orthorhombique

$$\begin{aligned} a &= 11,055 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 12,278 \pm 0,005 \\ c &= 5,785 \pm 0,002 \end{aligned}$$

renfermant quatre unités BaNaP₃O₉. Le groupe spatial est $P2_12_12_1$.

Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Picker utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène et un balayage $\theta/2\theta$. La matrice d'orientation et les valeurs des paramètres de la maille et de leurs écarts type, ont été calculées à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles 2θ , ω et χ de 12 réflexions indépendantes.

Le diffractomètre était équipé d'un monochromateur à lame de graphite assurant un rendement de 73% et d'une gamme d'atténuateurs limitant à 10^4 par sec le nombre d'impulsions reçues par le compteur à scintillation placé à 25 cm du cristal. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. La vitesse de balayage en 2θ était de deux degrés par min. L'angle de balayage était fixé à $2,8^\circ$.

La mesure de l'intensité de trois taches de référence (400, 040, 004), effectuées toutes les 100 réflexions, a permis de contrôler la stabilité de l'enregistrement. Aucune variation statistique significative n'a été observée durant la mesure.

Le cristal choisi, pratiquement cubique, d'arête 0,08 mm, était délimité par les faces {101}, {10 $\bar{1}$ }, {1 $\bar{0}$ 1}, {1 $\bar{0}$ $\bar{1}$ }, {010}, {01 $\bar{0}$ }. Ce cristal, sous capillaire de verre de Lindemann, était fixé sur une tête goniométrique sans mouvement de rotation.

1679 réflexions indépendantes, répondant au critère: $\sigma(I)/I \leq 0,4$ ont été retenues sur un total de 2400 mesures. Les intensités ont été corrigées des facteurs de

Lorentz et de polarisation. En dépit du coefficient d'absorption linéaire élevé ($\mu = 57 \text{ cm}^{-1}$), nous n'avons pas, compte tenu de la très petite taille de cristal, effectué de correction d'absorption.

Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965) en ce qui concerne le baryum et le sodium.

Pour le phosphore et l'oxygène, nous avons adopté des facteurs de diffusion correspondant à f_{O^-} et $f_{P^{2+}}$, compte tenu de la nature des liaisons interanioniques. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de baryum, phosphore et sodium avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de situer les atomes de Ba, Na et deux phosphores: P(1) et P(3). La fonction de densité électronique, calculée en introduisant les phases déterminées par la contribution aux facteurs de structure, des seuls atomes de baryum, permet de vérifier la position des atomes P(1), P(3) et Na, puis de déterminer celle de P(2) et de la presque totalité des atomes d'oxygène [sauf O(13) et O(31)_e].

La fonction de densité électronique, cette fois calculée en introduisant les phases déterminées par la contribution de tous ces atomes, permet de situer O(13) et O(31)_e sans ambiguïté.

Les affinements par moindres carrés, ont été réalisés à l'aide du programme *SFL5* (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ a été déterminée par Corfield, Doedens & Ibers (1967). Dans un premier stade, nous avons affiné les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope. Après six cycles d'affinement (trois cycles ne portant que sur les coordonnées et trois cycles permettant d'affiner coordonnées et facteurs thermiques) les indices de véracité, portant

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^5$) et leurs écarts type (entre parenthèses, $\times 10^5$)

Tous les atomes occupent la position 4(a) du groupe spatial $P2_12_12_1$.

	x	y	z	B
Ba	10795 (7)	08274 (6)	09851 (15)	1,17
P(1)	41337 (26)	27096 (24)	38484 (67)	0,95
P(2)	29921 (28)	18628 (24)	59047 (72)	1,02
P(3)	15261 (29)	35757 (24)	39566 (76)	1,06
Na	47643 (56)	13571 (44)	10160 (130)	1,99
O(1) _i	27942 (76)	42092 (78)	38862 (197)	1,47
O(2) _i	18040 (85)	26217 (75)	57988 (197)	1,49
O(3) _i	40432 (84)	27687 (61)	58503 (189)	1,13
O(11) _e	49922 (90)	45220 (76)	47843 (215)	1,60
O(12) _e	44052 (91)	31929 (80)	15479 (176)	1,43
O(21) _e	30272 (95)	11538 (77)	38318 (212)	1,54
O(22) _e	30708 (94)	13062 (87)	82003 (185)	1,37
O(31) _e	12975 (90)	30633 (84)	16216 (198)	1,64
O(32) _e	06234 (90)	43027 (82)	50692 (204)	1,70

sur l'ensemble des mesures, sont respectivement: $R=0,09$ et $R\omega=0,094$. Après trois autres cycles d'affinement introduisant les facteurs thermiques anisotropes, les indices de véracité sont $R=0,072$ et $R\omega=0,083$. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{e2} sont les facteurs thermiques isotropes équivalents, calculés à partir des β_{ij} . Le Tableau 3 rassemble les facteurs de structure observés et calculés.

Description de la structure

La structure de $BaNaP_3O_9$ est bien celle d'un trimétaphosphate, caractérisée par l'existence d'un anion cyc-

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) et leurs écarts type (entre parenthèses)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	263 (4)	143 (3)	1017 (16)	-13 (4)	-31 (10)	14 (9)
P(1)	193 (20)	118 (14)	891 (80)	-16 (13)	12 (38)	-29 (34)
P(2)	263 (21)	117 (14)	795 (77)	-18 (14)	-41 (46)	62 (39)
P(3)	239 (20)	123 (15)	951 (80)	30 (14)	-23 (46)	-29 (40)
Na	530 (47)	195 (28)	1647 (173)	7 (31)	202 (101)	107 (86)
O(1) _i	245 (54)	159 (42)	1673 (272)	-24 (48)	81 (48)	6 (146)
O(2) _i	298 (64)	182 (47)	1436 (294)	32 (45)	184 (135)	27 (118)
O(3) _i	297 (65)	102 (37)	992 (229)	-70 (42)	-42 (135)	51 (95)
O(11) _e	228 (66)	209 (51)	1814 (333)	-62 (51)	-110 (128)	-73 (116)
O(12) _e	370 (73)	182 (51)	1036 (283)	61 (52)	186 (116)	136 (99)
O(21) _e	363 (74)	166 (47)	1379 (310)	-30 (48)	-197 (150)	38 (119)
O(22) _e	324 (74)	253 (59)	744 (232)	-20 (57)	-39 (114)	163 (106)
O(31) _e	366 (82)	229 (54)	1318 (298)	-27 (53)	-197 (121)	12 (108)
O(32) _e	335 (70)	225 (59)	1576 (292)	106 (54)	318 (126)	-34 (115)

Tableau 3. Distances interatomiques dans un cycle P_3O_9

P(1)-P(2)	2,856 (4) Å	O(1) _i -O(2) _i	2,496 (13) Å
P(2)-P(3)	2,886 (4)	O(1) _i -O(3) _i	2,516 (13)
P(1)-P(3)	2,890 (4)	O(2) _i -O(3) _i	2,484 (13)
P(1)-O(1) _i	1,604 (10)	P(1)-O(11) _e	1,480 (10)
P(1)-O(3) _i	1,640 (10)	P(1)-O(12) _e	1,505 (10)
P(2)-O(2) _i	1,613 (10)	P(2)-O(21) _e	1,483 (10)
P(2)-O(3) _i	1,610 (10)	P(2)-O(22) _e	1,497 (10)
P(3)-O(2) _i	1,605 (10)	P(3)-O(31) _e	1,512 (10)
P(3)-O(1) _i	1,614 (10)	P(3)-O(32) _e	1,486 (10)
O(1) _i -O(21) _e	2,516 (13)	O(2) _i -O(31) _e	2,540 (13)
O(1) _i -O(12) _e	2,562 (13)	O(2) _i -O(32) _e	2,480 (13)
O(1) _i -O(31) _e	2,538 (13)	O(2) _i -O(21) _e	2,526 (13)
O(1) _i -O(32) _e	2,500 (13)	O(2) _i -O(22) _e	2,551 (13)
O(3) _i -O(11) _e	2,474 (13)	O(11) _e -O(12) _e	2,568 (15)
O(3) _i -O(12) _e	2,575 (13)	O(31) _e -O(32) _e	2,618 (15)
O(3) _i -O(21) _e	2,562 (13)	O(21) _e -O(22) _e	2,535 (15)
O(3) _i -O(22) _e	2,497 (13)		

lique d'ordre trois comme cela était prévisible d'après les résultats de l'analyse chromatographique. La Fig. 1 représente la maille élémentaire projetée sur le plan *ab*. L'anion cyclique P_3O_9 , dont les détails géométriques sont donnés dans la Fig. 2, possède la configuration *trans* ou chaise. Les caractéristiques détaillées de cet anion (distances interatomiques et angles de liaisons) sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. On peut remarquer que les liaisons phosphore - oxygène extérieur dont la valeur moyenne est de 1,49 Å sont toujours inférieures aux liaisons phosphore - oxygène intérieur dont la valeur moyenne est de 1,61 Å. De même, les angles des liaisons O-P-O sont différents selon que le phosphore est lié à des oxygènes intérieurs (*i*) ou extérieurs (*e*).

Tableau 4. Angles des liaisons dans un cycle P_3O_9

P(1)-O(1) _i -P(3)	128,48 (10)°	P(1)-P(2)-P(3)	60,43 (10)°
P(1)-O(3) _i -P(2)	123,04 (10)	P(2)-P(3)-P(1)	59,27 (10)
P(3)-O(2) _i -P(2)	126,89 (10)	P(3)-P(1)-P(2)	60,30 (10)
O(1) _i -P(1)-O(3) _i	101,76 (20)	O(1) _i -P(1)-O(11) _e	109,25 (20)
O(2) _i -P(2)-O(2) _i	100,85 (20)	O(1) _i -P(1)-O(12) _e	110,96 (20)
O(1) _i -P(3)-O(2) _i	101,63 (20)	O(3) _i -P(1)-O(11) _e	104,83 (20)
O(3) _i -P(1)-O(12) _e	109,87 (20)	O(3) _i -P(2)-O(21) _e	111,80 (20)
O(2) _i -P(2)-O(21) _e	109,28 (20)	O(3) _i -P(2)-O(22) _e	106,93 (20)
O(2) _i -P(2)-O(22) _e	110,20 (20)	O(1) _i -P(3)-O(31) _e	108,99 (20)
O(1) _i -P(3)-O(32) _e	107,87 (20)	O(11) _e -P(1)-O(12) _e	118,68 (40)
O(2) _i -P(3)-O(31) _e	108,66 (20)	O(21) _e -P(2)-O(22) _e	116,63 (40)
O(2) _i -P(3)-O(32) _e	106,15 (20)	O(31) _e -P(3)-O(32) _e	121,67 (40)

Les moyennes angulaires pour de telles liaisons sont:

$$\begin{aligned} O_i-P-O_i &= 101^\circ \\ O_i-P-O_e &= 109^\circ \\ O_e-P-O_e &= 118^\circ. \end{aligned}$$

Les cycles P₃O₉ sont groupés dans des plans parallèles aux plans diagonaux [011] et [01 $\bar{1}$]. La normale au plan des trois atomes de phosphore fait un angle de 31° avec la direction c.

Les atomes de sodium ont un environnement octaédrique déformé d'atomes d'oxygène. Les distances

Tableau 5. Distances interatomiques Na-O et Ba-O

Ba-O(12) _e	2,650 (10) Å	Ba-O(31) _e	2,781 (10) Å
Ba-O(32) _e	2,724 (10)	Ba-O(22) _e	2,791 (10)
Ba-O(21) _e	2,740 (10)	Ba-O(21) _e	2,906 (10)
Ba-O(11) _e	2,760 (10)	Ba-O(22) _e	3,064 (10)
Na-O(12) _e	2,309 (13)	Na-O(22) _e	2,482 (13)
Na-O(11) _e	2,316 (13)	Na-O(21) _e	2,531 (13)
Na-O(31) _e	2,389 (13)	Na-O(32) _e	2,586 (13)

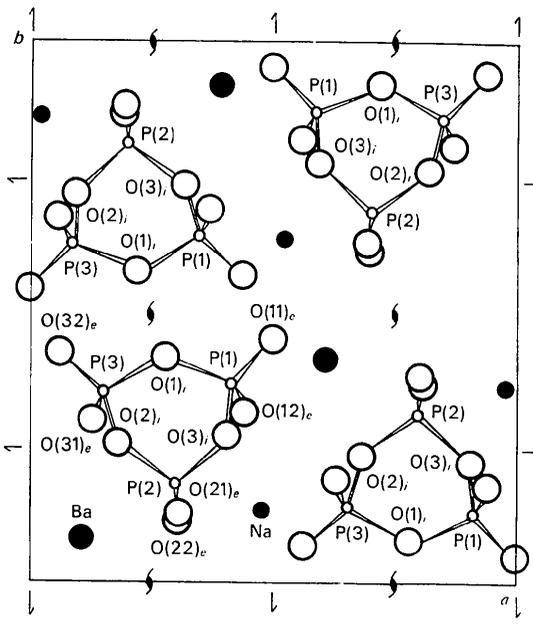


Fig. 1. La maille élémentaire projetée sur le plan ab.

Tableau 6. Facteurs de structure calculés et observés

h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO	h	k	l	FC	FO					
1	0	0	7.99	396	7	12	0	273	91.62	853	17	7	0	307	96.95	295	8	13	0	355	264.80	360	10	0	1.530	-66.33	470		
2	0	0	7.97	7.96	956	7	11	0	765	-69.00	780	17	6	0	267	96.95	295	8	12	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
3	0	0	2.150	181.7	2317	7	10	0	316	-87.80	303	17	5	0	267	96.95	295	8	11	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
4	0	0	1.331	-10.90	176	7	9	0	1087	91.07	107	17	4	0	239	101.16	187	8	10	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
5	0	0	1.096	185.1	1747	7	8	0	607	96.21	1076	17	3	0	239	101.16	187	8	9	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
6	0	0	420	184.7	433	7	7	0	366	96.36	307	17	2	0	292	96.95	295	8	8	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
7	0	0	275	69.7	216	7	6	0	432	-89.89	315	17	1	0	228	96.95	295	8	7	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
8	0	0	400	32.4	476	7	5	0	316	10.01	308	17	0	0	193	96.95	295	8	6	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
9	0	0	775	30.6	376	7	4	0	218	176.18	219	17	0	0	135	96.95	295	8	5	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
10	0	0	293	184.7	148	7	3	0	182	181.02	148	17	0	0	87	96.95	295	8	4	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
11	0	0	293	184.7	148	7	2	0	87	96.95	295	17	0	0	29	96.95	295	8	3	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
12	0	0	293	184.7	148	7	1	0	29	96.95	295	17	0	0	1	96.95	295	8	2	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
13	0	0	293	184.7	148	7	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	1	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470	
14	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
15	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
16	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
17	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
18	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
19	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
20	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
21	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
22	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
23	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
24	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
25	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
26	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
27	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
28	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
29	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
30	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
31	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
32	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
33	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
34	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
35	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
36	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
37	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
38	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
39	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
40	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
41	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
42	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
43	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
44	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
45	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
46	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
47	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
48	0	0	293	184.7	148	7	0	0	0	1	96.95	295	17	0	0	0	96.95	295	8	0	0	375	-66.61	380	10	0	1.530	-66.68	470
49	0	0	293	184.7	148																								

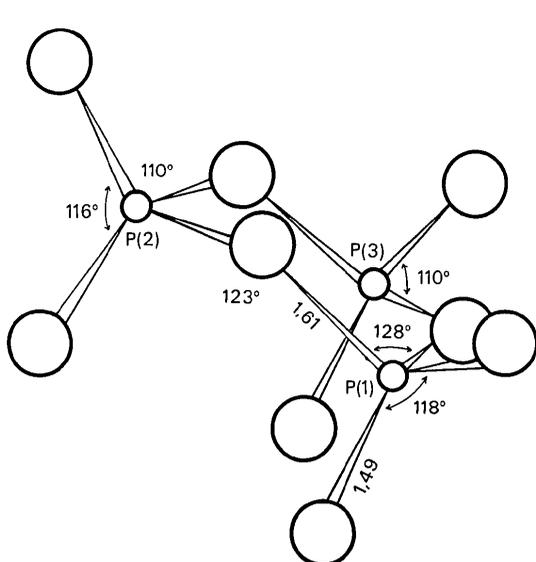


Fig. 2. Les détails géométrique de l'anion cyclique P₃O₆.

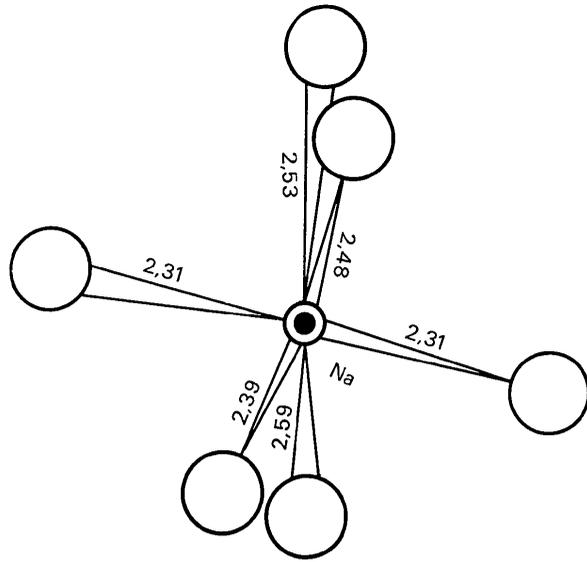


Fig. 3. La coordination d'un atome de sodium.

Tableau 6 (suite)

117	1	250	21.59	717	11	11	3	308	124.63	899	2	2	443	174.97	874	9	2	157	62.87	181	2	2	229	79.78	173	11	11	3	530	140.70	534	1	1	7	301	188.47	327
118	1	249	199.76	149	12	12	3	185	62.63	286	3	3	434	174.97	874	9	3	156	62.87	181	2	3	230	79.78	173	11	12	3	531	140.70	534	1	2	7	302	188.47	327
119	1	248	7.97	976	13	13	3	561	174.28	510	4	4	429	174.97	874	9	4	157	62.87	181	2	4	231	79.78	173	11	13	3	532	140.70	534	1	3	7	303	188.47	327
120	1	247	296.44	917	14	14	3	284	45.26	839	5	5	424	174.97	874	9	5	158	62.87	181	2	5	232	79.78	173	11	14	3	533	140.70	534	1	4	7	304	188.47	327
121	1	246	296.44	917	15	15	3	409	71.26	381	6	6	419	174.97	874	9	6	159	62.87	181	2	6	233	79.78	173	11	15	3	534	140.70	534	1	5	7	305	188.47	327
122	1	245	296.44	917	16	16	3	308	124.63	338	7	7	414	174.97	874	9	7	160	62.87	181	2	7	234	79.78	173	11	16	3	535	140.70	534	1	6	7	306	188.47	327
123	1	244	296.44	917	17	17	3	384	103.71	363	8	8	409	174.97	874	9	8	161	62.87	181	2	8	235	79.78	173	11	17	3	536	140.70	534	1	7	7	307	188.47	327
124	1	243	296.44	917	18	18	3	411	96.19	391	9	9	404	174.97	874	9	9	162	62.87	181	2	9	236	79.78	173	11	18	3	537	140.70	534	1	8	7	308	188.47	327
125	1	242	296.44	917	19	19	3	487	81.80	265	10	10	399	174.97	874	9	10	163	62.87	181	2	10	237	79.78	173	11	19	3	538	140.70	534	1	9	7	309	188.47	327
126	1	241	296.44	917	20	20	3	387	103.71	355	11	11	394	174.97	874	9	11	164	62.87	181	2	11	238	79.78	173	11	20	3	539	140.70	534	1	10	7	310	188.47	327
127	1	240	296.44	917	21	21	3	353	109.48	288	12	12	389	174.97	874	9	12	165	62.87	181	2	12	239	79.78	173	11	21	3	540	140.70	534	1	11	7	311	188.47	327
128	1	239	296.44	917	22	22	3	419	81.80	284	13	13	384	174.97	874	9	13	166	62.87	181	2	13	240	79.78	173	11	22	3	541	140.70	534	1	12	7	312	188.47	327
129	1	238	296.44	917	23	23	3	495	67.41	257	14	14	379	174.97	874	9	14	167	62.87	181	2	14	241	79.78	173	11	23	3	542	140.70	534	1	13	7	313	188.47	327
130	1	237	296.44	917	24	24	3	384	103.71	363	15	15	374	174.97	874	9	15	168	62.87	181	2	15	242	79.78	173	11	24	3	543	140.70	534	1	14	7	314	188.47	327
131	1	236	296.44	917	25	25	3	460	89.01	236	16	16	369	174.97	874	9	16	169	62.87	181	2	16	243	79.78	173	11	25	3	544	140.70	534	1	15	7	315	188.47	327
132	1	235	296.44	917	26	26	3	348	125.92	311	17	17	364	174.97	874	9	17	170	62.87	181	2	17	244	79.78	173	11	26	3	545	140.70	534	1	16	7	316	188.47	327
133	1	234	296.44	917	27	27	3	424	97.92	285	18	18	359	174.97	874	9	18	171	62.87	181	2	18	245	79.78	173	11	27	3	546	140.70	534	1	17	7	317	188.47	327
134	1	233	296.44	917	28	28	3	500	83.53	258	19	19	354	174.97	874	9	19	172	62.87	181	2	19	246	79.78	173	11	28	3	547	140.70	534	1	18	7	318	188.47	327
135	1	232	296.44	917	29	29	3	388	109.48	288	20	20	349	174.97	874	9	20	173	62.87	181	2	20	247	79.78	173	11	29	3	548	140.70	534	1	19	7	319	188.47	327
136	1	231	296.44	917	30	30	3	464	95.09	261	21	21	344	174.97	874	9	21	174	62.87	181	2	21	248	79.78	173	11	30	3	549	140.70	534	1	20	7	320	188.47	327
137	1	230	296.44	917	31	31	3	352	121.60	336	22	22	339	174.97	874	9	22	175	62.87	181	2	22	249	79.78	173	11	31	3	550	140.70	534	1	21	7	321	188.47	327
138	1	229	296.44	917	32	32	3	428	93.60	310	23	23	334	174.97	874	9	23	176	62.87	181	2	23	250	79.78	173	11	32	3	551	140.70	534	1	22	7	322	188.47	327
139	1	228	296.44	917	33	33	3	504	79.21	283	24	24	329	174.97	874	9	24	177	62.87	181	2	24	251	79.78	173	11	33	3	552	140.70	534	1	23	7	323	188.47	327
140	1	227	296.44	917	34	34	3	392	105.20	358	25	25	324	174.97	874	9	25	178	62.87	181	2	25	252	79.78	173	11	34	3	553	140.70	534	1	24	7	324	188.47	327
141	1	226	296.44	917	35	35	3	468	80.81	331	26	26	319	174.97	874	9	26	179	62.87	181	2	26	253	79.78	173	11	35	3	554	140.70	534	1	25	7	325	188.47	327
142	1	225	296.44	917	36	36	3	356	106.80	406	27	27	314	174.97	874	9	27	180	62.87	181	2	27	254	79.78	173	11	36	3	555	140.70	534	1	26	7	326	188.47	327
143	1	224	296.44	917	37	37	3	432	78.80	380	28	28	309	174.97	874	9	28	181	62.87	181	2	28	255	79.78	173	11	37	3	556	140.70	534	1	27	7	327	188.47	327
144	1	223	296.44	917	38	38	3	508	64.41	353	29	29	304	174.97	874	9	29	182	62.87	181	2	29	256	79.78	173	11	38	3	557	140.70	534	1	28	7	328	188.47	327
145	1	222	296.44	917	39	39	3	396	90.40	428	30	30	299	174.97	874	9	30	183	62.87	181	2	30	257	79.78	173	11	39	3	558	140.70	534	1	29	7	329	188.47	327
146	1	221	296.44	917	40	40	3	472	62.40	402	31	31	294	174.97	874	9	31	184	62.87	181	2	31	258	79.78	173	11	40	3	559	140.70	534	1	30	7	330	188.47	327
147	1	220	296.44	917	41	41	3	360	88.40	477	32	32	289	174.97	874	9	32	185	62.87	181	2	32	259	79.78	173	11	41	3	560	140.70	534	1	31	7	331	188.47	327
148	1	219	296.44	917	42	42	3	436	60.40	451	33	33	284	174.97	874	9	33	186	62.87	181	2	33	260	79.78	173	11	42	3	561	140.70	534	1	32	7	332	188.47	327
149	1	218	296.44	917	43	43	3	512	46.01	424	34	34	279	174.97	874	9	34	187	62.87	181	2	34	261	79.78	173	11	43	3	562	140.70	534	1	33	7	333	188.47	327
150	1	217	296.44	917	44	44	3	400	72.00	499	35	35	274	174.97	874	9	35	188	62.87	181	2	35	262	79.78	173	11	44	3	563	140.70	534	1	34	7	334	188.47	327
151	1	216	296.44	917	45	45	3	476	44.00	473	36	36	269	174.97	874	9	36	189	62.87	181	2	36	263	79.78	173	11	45	3	564	140.70	534	1	35	7	335	188.47	327
152	1	215	296.44	917	46	46	3	364	70.00	548	37	37	264	174.97	874	9	37	190	62.87	181	2	37	264	79.78	173	11	46	3	565	140.70	534	1	36	7	336	188.47	327
153	1	214	296.44	917	47	47	3	440	42.00	522	38	38	259	174.97	874	9	38	191	62.87	181	2	38	265	79.78	173	11	47	3	566	140.70	534	1	37	7	337	188.47	327
154	1	213	296.44	917	48	48	3	516	28.00	495	39	39	254	174.97	874	9	39	192	62.87	181	2	39	266	79.78	173	11	48	3	567	140.70	534	1	38	7	338	188.47	327
155	1	212	296.44	917	49	49	3	404	54.00	570	40	40	249	174.97	874	9	40	193	62.87	181	2	40	267	79.78	173	11											

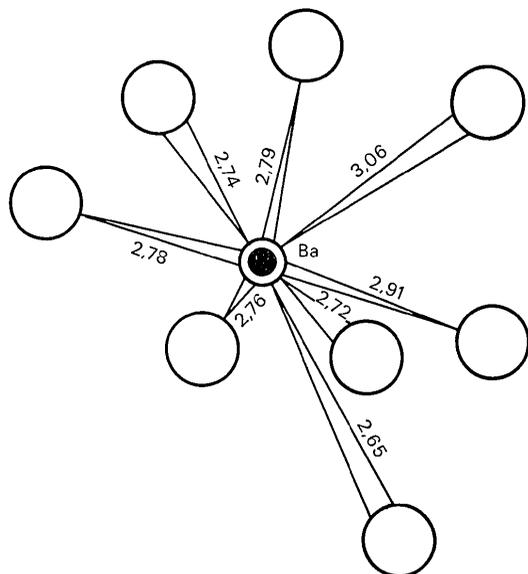


Fig.4. La coordination d'un atome de baryum.

sodium-oxygène sont comprises entre 2,309 et 2,586 Å. La Fig. 3 et le Tableau 5 précisent cette coordination.

Les atomes de baryum sont entourés de huit atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,65 et 3,064 Å. La Fig. 4 et le Tableau 5 donnent les détails de ce voisinage.

On peut remarquer que les oxygènes de liaison (O_i) ne participent pas aux figures de coordination des cations associés (Ba et Na).

Références

- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
International Tables for X-ray Crystallography, (1968). Vol III. Birmingham: Kynoch Press.
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* A paraître.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2352

Structure Cristalline du Polyphosphate de Cuivre-Lithium $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$

PAR M. LAÜGT, I. TORDJMAN, J. C. GUITEL ET M. ROUDAUT

Laboratoire de Rayons X - C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble Gare, France

(Reçu le 21 décembre 1971, revu le 17 mars 1972)

The crystal structure of $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is orthorhombic with $a=8.703 \pm 0.003$, $b=8.197 \pm 0.003$, $c=8.613 \pm 0.003$ Å and contains four formula units. The space group is $P2_12_12_1$. The crystal structure has been determined from single-crystal diffractometer measurements, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.080. $(\text{PO}_3)_\infty$ chains twist around 2_1 axes along the a direction. Their period is of six PO_4 tetrahedra. LiO_6 and CuO_6 octahedra are connected so as to build a three-dimensional framework.

Le polyphosphate mixte de cuivre lithium $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$ a été mis en évidence lors de l'établissement du diagramme de phases $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ - LiPO_3 (Laügt, 1969). Il fait partie d'une série de composés isotypes de formule $\text{M}^{\text{II}}\text{Li}(\text{PO}_3)_3$ où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ (Averbuch-Pouchot & Rakotomahanina Ralaisoa, 1970).

C'est le sel de cuivre-lithium qui a été choisi pour la détermination de la structure des composés de cette série.

I. Préparation

Le polyphosphate de cuivre-lithium $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$ cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonate de cuivre et de carbonate de lithium en excès sur le l'acide phosphorique à 85%. Le mélange est porté à 460°C pendant trois heures. Les cristaux qui apparaissent sont tétraédriques.

II. Détermination de la maille

L'étude des cristaux, par la méthode de Weissenberg, conduit à leur attribuer une maille orthorhombique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 8,703 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 8,197 \pm 0,003 \\ c &= 8,613 \pm 0,003 . \end{aligned}$$

Les règles d'extinction des réflexions observées:

$$\begin{aligned} h \ 0 \ 0 &\text{ existe pour } h = 2n \\ 0 \ k \ 0 &\text{ existe pour } k = 2n \\ 0 \ 0 \ l &\text{ existe pour } l = 2n \end{aligned}$$

conduisent au groupe d'espace $P2_12_12_1$.