

Tableau 4 (suite)

O(31)-O(32)	2,513 (12)	O(31)-P(3)-O(32)	108,2 (4)
O(31)-O(33)	2,464 (11)	O(31)-P(3)-O(33)	107,2 (5)
O(31)-O(34)	2,548 (11)	O(31)-P(3)-O(34)	112,5 (5)
O(32)-O(33)	2,519 (12)	O(32)-P(3)-O(33)	109,6 (5)
O(32)-O(34)	2,497 (13)	O(32)-P(3)-O(34)	108,0 (5)
O(33)-O(34)	2,514 (8)	O(33)-P(3)-O(34)	111,3 (5)
Tétraèdre P(4)O₄			
P(4)-O(41)	1,523 (8)	P(4)-O(43)	1,583 (9)
P(4)-O(42)	1,491 (8)	P(4)-O(44)	1,528 (11)
O(41)-O(42)	2,497 (9)	O(41)-P(4)-O(42)	111,9 (5)
O(41)-O(43)	2,524 (11)	O(41)-P(4)-O(43)	108,7 (7)
O(41)-O(44)	2,506 (14)	O(41)-P(4)-O(44)	110,4 (7)
O(42)-O(43)	2,416 (13)	O(42)-P(4)-O(43)	103,6 (5)
O(42)-O(44)	2,523 (13)	O(42)-P(4)-O(44)	113,4 (5)
O(43)-O(44)	2,524 (13)	O(43)-P(4)-O(44)	108,4 (5)
Octaèdre Zn(1)O₆			
Zn(1)-O(11)	2,097 (8)	Zn(1)-W(1)	2,101 (9)
Zn(1)-O(11)	2,136 (7)	Zn(1)-W(2)	2,191 (9)
Zn(1)-O(42)	2,018 (9)	Zn(1)-W(3)	2,121 (7)
O(11)-Zn(1)-O(11)	82,1 (3)	O(11)-Zn(1)-W(3)	169,0 (3)
O(11)-Zn(1)-O(42)	92,6 (3)	O(42)-Zn(1)-W(1)	96,5 (3)
O(11)-Zn(1)-O(42)	93,3 (3)	O(42)-Zn(1)-W(2)	174,8 (3)
O(11)-Zn(1)-W(1)	98,4 (3)	O(42)-Zn(1)-W(3)	96,0 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	170,8 (3)	W(1)-Zn(1)-W(2)	87,6 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	83,4 (3)	W(1)-Zn(1)-W(3)	86,4 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	82,9 (3)	W(2)-Zn(1)-W(3)	87,4 (3)
O(11)-Zn(1)-W(3)	91,6 (3)		
Tétraèdre Zn(2)O₄			
Zn(2)-O(14)	1,948 (8)	Zn(2)-O(34)	1,949 (10)
Zn(2)-O(22)	1,944 (9)	Zn(2)-O(41)	1,927 (8)
O(14)-Zn(2)-O(22)	97,0 (4)	O(22)-Zn(2)-O(34)	108,4 (4)
O(14)-Zn(2)-O(34)	114,9 (3)	O(22)-Zn(2)-O(41)	115,4 (4)
O(14)-Zn(2)-O(41)	119,3 (4)	O(34)-Zn(2)-O(41)	102,0 (4)

Tableau 4 (suite)

Tétraèdre Zn(3)O₄			
Zn(3)-O(23)	1,927 (10)	Zn(3)-O(32)	1,961 (8)
Zn(3)-O(24)	1,961 (6)	Zn(3)-O(33)	1,914 (9)
O(23)-Zn(3)-O(24)	107,0 (4)	O(24)-Zn(3)-O(32)	102,9 (3)
O(23)-Zn(3)-O(32)	110,7 (3)	O(24)-Zn(3)-O(33)	105,1 (3)
O(23)-Zn(3)-O(33)	120,7 (4)	O(32)-Zn(3)-O(33)	108,8 (3)
Tétraèdre Zn(4)O₄			
Zn(4)-O(12)	1,930 (8)	Zn(4)-O(31)	1,912 (7)
Zn(4)-O(13)	1,944 (6)	Zn(4)-O(44)	1,938 (10)
O(12)-Zn(4)-O(13)	117,4 (3)	O(13)-Zn(4)-O(31)	111,5 (3)
O(12)-Zn(4)-O(31)	99,7 (3)	O(13)-Zn(4)-O(44)	112,9 (4)
O(12)-Zn(4)-O(44)	100,5 (3)	O(31)-Zn(4)-O(44)	114,0 (4)
Environnement des atomes de potassium			
K(1)-O(12)	2,760 (9)	K(2)-W(4)	2,736 (12)
K(1)-O(22)	2,797 (10)	K(2)-W(2)	2,770 (7)
K(1)-W(3)	2,803 (11)	K(2)-W(5)	2,789 (10)
K(1)-O(43)	2,841 (8)	K(2)-O(34)	2,792 (8)
K(1)-W(5)	3,050 (11)	K(2)-O(33)	2,866 (7)
K(1)-O(14)	3,055 (7)	K(2)-O(41)	2,946 (11)
K(1)-O(42)	3,108 (9)	K(2)-O(24)	2,953 (11)
K(1)-O(13)	3,141 (8)	K(2)-O(21)	3,108 (12)
K(1)-O(31)	3,262 (10)		

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* In the press.
- FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & LEHR, J. R. (1966). *J. Agric. Food Chem.* **14**, 522-529.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133-137.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1148

Structure Cristalline du Polyphosphate de Baryum-Cuivre Ba₂Cu(PO₃)₆

PAR MARGUERITE LAÛGT ET JEAN-CLAUDE GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France

(Reçu le 3 décembre 1974, accepté le 12 décembre 1974)

The crystal structure of Ba₂Cu(PO₃)₆ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit-cell is monoclinic with $a=21.382$, $b=7.286$, $c=9.520$ Å, $\beta=97.96^\circ$. The space group is $P2_1/a$. The structure was solved from single-crystal diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method. The final R value is 0.050 for 2507 reflexions. Two (PO₃)_∞ chains cross the cell along the b direction. Their period is of 12 PO₄ tetrahedra.

Le polyphosphate de baryum-cuivre Ba₂Cu(PO₃)₆ a été mis en évidence lors de l'étude du système Ba(PO₃)₂-Cu(PO₃)₂ (Laügt, 1972).

Préparation

Le polyphosphate Ba₂Cu(PO₃)₆ cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonates de baryum et de

cuivre sur de l'acide phosphorique à 85 % en excès. Le mélange est porté à 400°C pendant quelques heures. Les cristaux qui apparaissent sont de minces plaquettes rectangulaires.

Paramètres de maille

Les paramètres de maille, mesurés par la méthode de Weissenberg et affinés par moindres carrés à partir des

données angulaires relevées sur un diagramme de poudre, ont les valeurs suivantes: $a=21,382$ (3), $b=7,286$ (1), $c=9,520$ (1) Å; $\beta=97,96$ (2)°. Le groupe spatial est $P2_1/a$.

Détermination de la structure

Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde du molybdène, avec monochromateur. Le comptage était effectué de façon continue au cours du balayage en Ω . Les données expérimentales se résument de la façon suivante: nombre de réflexions mesurées 4602; nombre de réflexions conservées ($I > 5\sigma$) 3533; nombre de réflexions utilisées pour l'affinement ($|F_{\text{calc}}| > 40$) 2507; dimensions du cristal $0,10 \times 0,10 \times 0,05$ mm; réflexions de référence mesurées toutes les deux heures $926, \bar{9}26$; vitesse de balayage ($^{\circ}\text{s}^{-1}$) 0,03; largeur de balayage $1,10^{\circ}$.

L'étude des sections de Patterson a permis de localiser les atomes les plus lourds. Des synthèses de Fourier ont ensuite révélé les positions des atomes de phosphore, puis d'oxygène.

Une première série d'affinements par moindres carrés, effectuée au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) sur un nombre d'intensités limité à 1150, a conduit à une valeur de R de 0,057. Une deu-

xième série d'affinements, avec des facteurs de température anisotropes, a conduit à une valeur de R de

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques des atomes

	x	y	z
Ba(1)	0,11444 (2)	0,61365 (7)	0,12469 (5)
Ba(2)	0,01126 (2)	0,14974 (7)	0,27785 (5)
Cu	0,24679 (5)	0,82243 (14)	0,37455 (10)
P(1)	0,38599 (9)	0,6096 (3)	0,0278 (2)
P(2)	0,46136 (9)	0,8403 (3)	0,2283 (2)
P(3)	0,39465 (9)	0,9611 (3)	0,4625 (2)
P(4)	0,37936 (9)	0,3586 (3)	0,4767 (2)
P(5)	0,25355 (9)	0,3577 (3)	0,3183 (2)
P(6)	0,24334 (9)	0,0572 (3)	0,0983 (2)
O(L12)	0,3996 (3)	0,7279 (9)	0,1718 (6)
O(L23)	0,4504 (3)	0,8710 (8)	0,3893 (6)
O(L34)	0,4116 (3)	0,1725 (7)	0,4352 (6)
O(L45)	0,3276 (3)	0,3920 (10)	0,3417 (6)
O(L56)	0,2419 (3)	0,2505 (8)	0,1744 (6)
O(L61)	0,3119 (3)	0,5877 (9)	0,0308 (6)
O(E11)	0,4011 (3)	0,7219 (9)	-0,0941 (6)
O(E12)	0,4172 (3)	0,4256 (9)	0,0496 (7)
O(E21)	0,5172 (3)	0,7181 (8)	0,2303 (6)
O(E22)	0,4639 (3)	0,0197 (8)	0,1541 (6)
O(E31)	0,3325 (3)	0,9197 (9)	0,3806 (6)
O(E32)	0,4094 (4)	0,9132 (7)	0,6155 (6)
O(E41)	0,4292 (3)	0,4980 (8)	0,4745 (7)
O(E42)	0,3484 (3)	0,3324 (9)	0,6069 (6)
O(E51)	0,2367 (3)	0,2343 (8)	0,4333 (6)
O(E52)	0,2225 (3)	0,5398 (9)	0,2962 (7)
O(E61)	0,2201 (3)	-0,0902 (8)	0,1861 (6)
O(E62)	0,3035 (3)	0,0355 (9)	0,0438 (7)

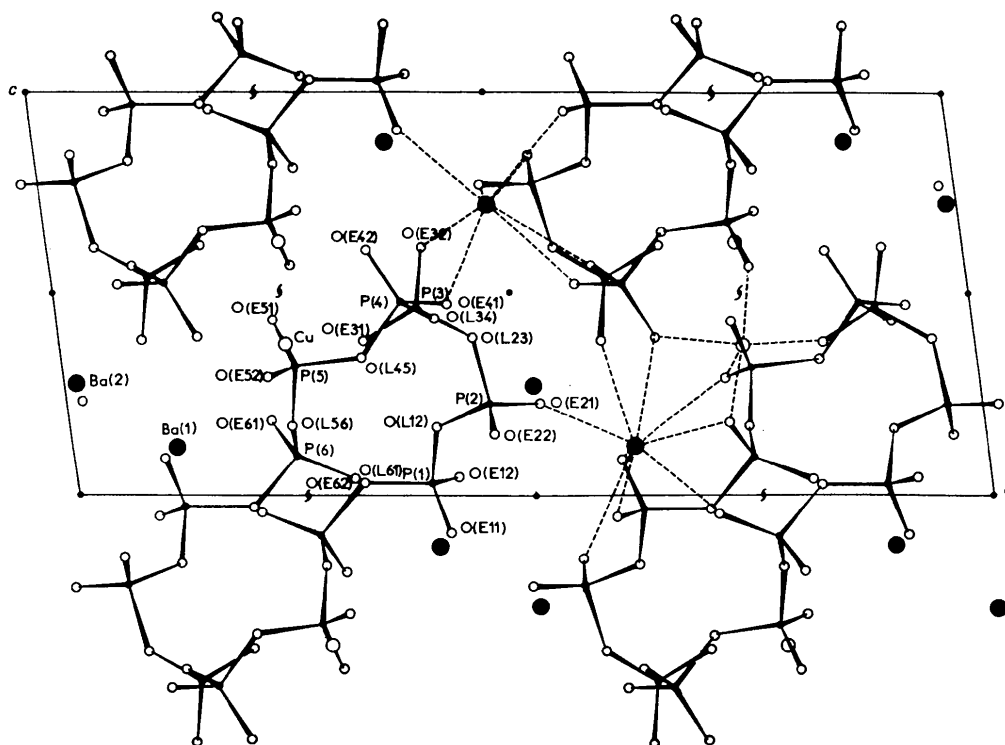


Fig. 1. Projection (010) de la structure de $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_6$.

Tableau 2. Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^5$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	51 (1)	501 (8)	277 (5)	24 (2)	12 (1)	13 (5)
Ba(2)	58 (1)	408 (8)	308 (5)	-15 (2)	-4 (2)	20 (5)
Cu	45 (2)	616 (18)	213 (9)	-41 (5)	-22 (3)	74 (10)
P(1)	37 (3)	299 (30)	210 (18)	2 (9)	-3 (6)	-10 (19)
P(2)	37 (4)	328 (32)	184 (18)	-30 (9)	-4 (6)	-42 (19)
P(3)	33 (4)	400 (32)	171 (19)	9 (9)	-4 (6)	15 (19)
P(4)	32 (4)	334 (32)	232 (19)	-4 (9)	1 (6)	-2 (20)
P(5)	38 (3)	325 (32)	192 (18)	31 (9)	-27 (6)	-17 (19)
P(6)	33 (4)	312 (18)	139 (18)	8 (8)	-10 (6)	16 (18)
O(L12)	58 (12)	848 (113)	297 (59)	-51 (30)	15 (21)	-87 (67)
O(L23)	49 (11)	539 (98)	221 (53)	27 (28)	-20 (19)	-73 (61)
O(L34)	77 (12)	115 (84)	419 (62)	35 (26)	51 (22)	-13 (57)
O(L45)	34 (10)	1402 (137)	270 (58)	-6 (34)	-10 (20)	235 (76)
O(L56)	115 (15)	509 (100)	218 (57)	-33 (31)	-29 (23)	-76 (59)
O(L61)	42 (11)	841 (112)	207 (52)	-84 (29)	19 (18)	-91 (64)
O(E11)	63 (12)	572 (104)	319 (60)	-54 (28)	5 (21)	-57 (64)
O(E12)	59 (12)	481 (106)	515 (67)	51 (30)	-26 (22)	-49 (69)
O(E21)	52 (11)	408 (97)	419 (62)	6 (28)	30 (31)	-49 (62)
O(E22)	86 (13)	356 (96)	413 (63)	-71 (29)	-35 (23)	-83 (62)
O(E31)	35 (10)	1120 (126)	277 (57)	-46 (31)	5 (20)	8 (70)
O(E32)	63 (11)	761 (110)	290 (57)	76 (31)	-5 (21)	31 (66)
O(E41)	51 (11)	302 (88)	531 (68)	-44 (27)	-41 (22)	89 (62)
O(E42)	49 (11)	904 (114)	185 (53)	15 (29)	1 (19)	-3 (62)
O(E51)	55 (11)	513 (96)	244 (64)	5 (27)	-9 (20)	-85 (58)
O(E52)	62 (12)	562 (104)	488 (66)	-7 (29)	-38 (22)	-98 (69)
O(E61)	80 (12)	588 (103)	192 (54)	-63 (29)	-18 (20)	163 (60)
O(E62)	55 (12)	905 (119)	428 (66)	95 (31)	47 (22)	211 (71)

Tableau 3. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	U	θ_a	θ_b	θ_c
Ba(1)	0,121 Å	58°	32°	91°
	0,112	107	83	11
	0,102	36	121	79
Ba(2)	0,129	134	75	40
	0,108	54	111	50
	0,102	65	25	88
Cu	0,141	119	37	64
	0,104	53	53	127
	0,082	50	88	48
P(1)	0,104	129	98	32
	0,089	100	11	87
	0,087	41	83	58
P(2)	0,105	136	46	82
	0,099	112	115	30
	0,072	54	55	61
P(3)	0,105	80	11	87
	0,096	135	86	38
	0,079	47	100	52
P(4)	0,105	112	89	14
	0,095	98	9	93
	0,083	23	81	76
P(5)	0,119	43	67	131
	0,091	94	31	59
	0,069	47	110	57
P(6)	0,096	33	78	127
	0,092	93	17	73
	0,070	58	102	43
O(L12)	0,157	106	22	101
	0,117	130	90	32
	0,105	45	68	60
O(L23)	0,134	56	45	121
	0,105	129	45	66
	0,086	57	84	42
O(L34)	0,144	54	86	44
	0,125	38	78	133
	0,050	102	12	85

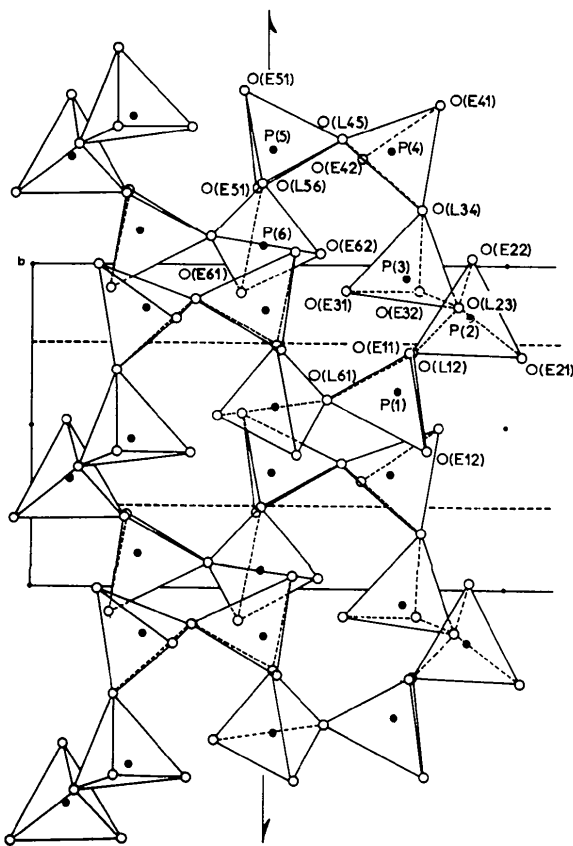
Fig. 2. Projection (001) d'une période de la chaîne $(PO_3)_\infty$.

Tableau 3 (suite)

	U	θ_a	θ_b	θ_c
O(L45)	0,201	94	17	73
	0,106	124	106	32
	0,082	35	96	64
O(L56)	0,170	13	96	110
	0,123	90	27	117
	0,086	77	64	35
O(L61)	0,160	111	24	98
	0,094	107	85	11
	0,082	28	67	83
O(E11)	0,138	130	41	92
	0,125	115	103	22
	0,099	51	52	68
O(E12)	0,165	119	104	26
	0,121	59	46	65
	0,095	135	48	96
O(E21)	0,139	88	101	15
	0,110	31	59	93
	0,101	121	33	75
O(E22)	0,163	36	99	133
	0,131	66	123	48
	0,075	65	35	71
O(E31)	0,175	99	9	87
	0,113	102	93	5
	0,086	16	81	85
O(E32)	0,155	57	33	96
	0,122	118	70	30
	0,097	46	115	61
O(E41)	0,170	118	77	24
	0,103	45	118	66
	0,078	59	32	90
O(E42)	0,156	85	5	91
	0,109	17	95	114
	0,090	74	91	24
O(E51)	0,130	59	48	128
	0,112	141	51	82
	0,092	69	66	39
O(E52)	0,165	121	103	27
	0,124	118	28	89
	0,102	44	66	63
O(E61)	0,160	44	128	115
	0,112	46	52	75
	0,074	91	119	30
O(E62)	0,178	72	37	62
	0,121	109	115	28
	0,094	27	116	90

0,050 pour 2507 réflexions. $R=0,037$ si on élimine les réflexions telles que $||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||/\sigma > 4$.*

Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de température anisotropes β_{ij} . Le Tableau 3 donne les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes, et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques.

Description de la structure

L'ensemble de la structure est représenté sur la Fig. 1. Chaque maille est traversée par deux chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ de période 12 tétraèdres PO_4 , dont six sont indépendants. Ces chaînes se développent autour des axes z_1 dans la direction qui correspond à la plus petite dimension de la maille. Elles forment de larges boucles, et sont reliées entre elles par les sites de cations.

* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30821 : 27 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à : The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) à l'intérieur de la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$

P(1)-O(L12)	1,612 (6)	P(1)-O(E11)	1,492 (6)
P(1)-O(L61)	1,596 (6)	P(1)-O(E12)	1,499 (6)
P(2)-O(L12)	1,582 (6)	P(2)-O(E21)	1,487 (6)
P(2)-O(L23)	1,599 (6)	P(2)-O(E22)	1,490 (6)
P(3)-O(L23)	1,602 (6)	P(3)-O(E31)	1,476 (6)
P(3)-O(L34)	1,611 (6)	P(3)-O(E32)	1,477 (6)
P(4)-O(L34)	1,595 (6)	P(4)-O(E41)	1,474 (6)
P(4)-O(L45)	1,595 (6)	P(4)-O(E42)	1,496 (6)
P(5)-O(L45)	1,588 (6)	P(5)-O(E51)	1,499 (6)
P(5)-O(L56)	1,566 (6)	P(5)-O(E52)	1,486 (6)
P(6)-O(L56)	1,586 (7)	P(6)-O(E61)	1,488 (6)
P(6)-O(L61)	1,598 (6)	P(6)-O(E62)	1,461 (7)
P(1)-P(2)	2,866 (3)	P(4)-P(5)	2,896 (3)
P(2)-P(3)	2,943 (3)	P(5)-P(6)	3,017 (3)
P(3)-P(4)	2,920 (3)	P(6)-P(1)	2,884 (3)

Tableau 5. Angles ($^\circ$) entre vecteurs interatomiques, à l'intérieur de la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$

O(L12)-P(1)-O(L61)	95,8 (3)	O(L12)-P(2)-O(L23)	99,9 (3)
O(L12)-P(1)-O(E11)	109,6 (3)	O(L12)-P(2)-O(E21)	109,0 (3)
O(L12)-P(1)-O(E12)	109,7 (3)	O(L12)-P(2)-O(E22)	112,1 (3)
O(L61)-P(1)-O(E11)	113,0 (3)	O(L23)-P(2)-O(E21)	107,2 (3)
O(L61)-P(1)-O(E12)	109,4 (3)	O(L23)-P(2)-O(E22)	110,6 (3)
O(E11)-P(1)-O(E12)	117,2 (4)	O(E21)-P(2)-O(E22)	116,7 (4)
O(L23)-P(3)-O(L34)	97,2 (3)	O(L34)-P(4)-O(L45)	101,8 (3)
O(L23)-P(3)-O(E31)	110,9 (3)	O(L34)-P(4)-O(E41)	104,2 (3)
O(L23)-P(3)-O(E32)	106,1 (3)	O(L34)-P(4)-O(E42)	110,6 (3)
O(L34)-P(3)-O(E31)	108,4 (3)	O(L45)-P(4)-O(E41)	107,8 (3)
O(L34)-P(3)-O(E32)	108,9 (3)	O(L45)-P(4)-O(E42)	110,5 (3)
O(E31)-P(3)-O(E32)	122,3 (4)	O(E41)-P(4)-O(E42)	120,2 (3)
O(L45)-P(5)-O(L56)	103,6 (3)	O(L56)-P(6)-O(L61)	99,7 (3)
O(L45)-P(5)-O(E51)	109,2 (3)	O(L56)-P(6)-O(E61)	110,8 (3)
O(L45)-P(5)-O(E52)	107,3 (3)	O(L56)-P(6)-O(E62)	109,3 (4)
O(L56)-P(5)-O(E51)	108,4 (3)	O(L61)-P(6)-O(E61)	105,3 (3)
O(L56)-P(5)-O(E52)	107,9 (4)	O(L61)-P(6)-O(E62)	109,6 (3)
O(E51)-P(5)-O(E52)	119,4 (3)	O(E61)-P(6)-O(E62)	120,0 (4)
P(1)-O(L12)-P(2)	127,6 (4)	P(4)-O(L45)-P(5)	131,0 (4)
P(2)-O(L23)-P(3)	133,7 (4)	P(5)-O(L56)-P(6)	146,2 (4)
P(3)-O(L34)-P(4)	131,2 (4)	P(6)-O(L61)-P(1)	129,0 (4)

La Fig. 2 schématise une période de ces chaînes $(PO_3)_\infty$. Les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs interatomiques à l'intérieur de la chaîne sont données dans les Tableaux 4 et 5.

Les sites de cations forment un enchaînement tridimensionnel. Les atomes de baryum sont répartis sur deux positions: Ba(1) est entouré de neuf atomes d'oxygène, à des distances comprises entre 2,60 et 3,12 Å, alors que Ba(2) a huit voisins se trouvant à des distances variant de 2,71 à 3,06 Å. Les valeurs de ces distances sont données dans le Tableau 6. Les Figs. 3 et 4 représentent ces deux environnements. Le voisinage de Ba(1) est constitué exclusivement d'oxygènes extérieurs de la chaîne phosphorée. Un seul oxygène de liaison, O(L34) participe à la figure de coordination de Ba(2).

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) dans les environnements des atomes de baryum

Ba(1)–O(E11)	2,884 (6)	Ba(2)–O(L34)	3,058 (6)
Ba(1)–O(E12)	2,840 (6)	Ba(2)–O(E11)	2,784 (6)
Ba(1)–O(E21)	2,724 (6)	Ba(2)–O(E12)	2,803 (6)
Ba(1)–O(E22)	3,015 (6)	Ba(2)–O(E21)	2,724 (6)
Ba(1)–O(E32)	2,948 (6)	Ba(2)–O(E22)	2,808 (6)
Ba(1)–O(E42)	3,023 (6)	Ba(2)–O(E32)	2,710 (6)
Ba(1)–O(E52)	2,693 (6)	Ba(2)–O(E41)	2,752 (6)
Ba(1)–O(E61)	3,121 (6)	Ba(2)–O(E41')	2,942 (6)
Ba(1)–O(E62)	2,598 (7)		

Le cuivre a un environnement octaédrique très déformé d'oxygène. Ses quatre plus proches voisins, à des distances comprises entre 1,91 et 2,07 Å forment une figure gauche. Un cinquième atome d'oxygène se trouve à 2,23 Å. L'octaèdre est complété par un dernier atome se trouvant à 3,07 Å du cuivre. Les Tableaux 7 et 8 donnent les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs interatomiques dans cet environnement, qui est représenté par la Fig. 5.

Tableau 7. Distances interatomiques (Å) dans l'octaèdre CuO_6

Cu–O(E31)	1,958 (6)	Cu–O(E51')	1,925 (6)
Cu–O(E42)	2,069 (6)	Cu–O(E52)	2,227 (6)
Cu–O(E51)	3,066 (6)	Cu–O(E61)	1,914 (5)

Discussion

La période de 12 tétraèdres PO_4 de la chaîne phosphorée dans $Ba_2Cu(PO_3)_6$ est la plus longue répertoriée à ce jour. L'existence d'une chaîne de période dix tétraèdres avait été mise en évidence dans le poly-

phosphate $Ba_2K(PO_3)_5$ par Martin, Tordjman & Mitschler (1972). Plusieurs exemples de chaînes de période 8 tétraèdres sont connus, par exemple dans $M^{II}K_2(PO_3)_4$ pour $M^{II} = Cu, Co, Ni, Mg, Zn$ (Laügt, Tordjman, Bassi & Guitel, 1974; Tordjman, Tranqui & Laügt, 1970), ainsi que dans $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$

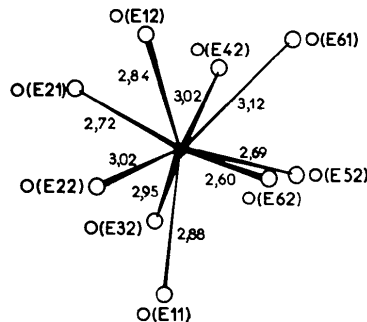


Fig. 3. Environnement de Ba(1).

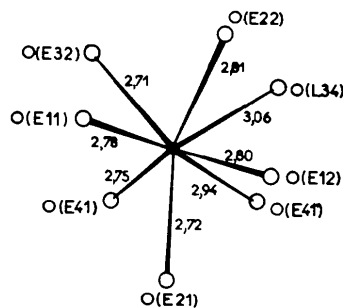


Fig. 4. Environnement de Ba(2).

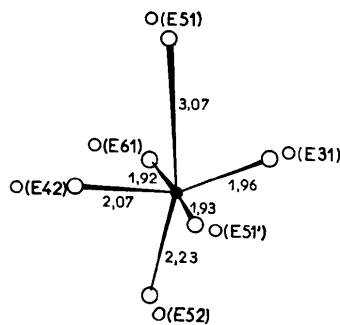


Fig. 5. Environnement du cuivre.

Tableau 8. Angles ($^\circ$) entre vecteurs interatomiques, dans l'octaèdre CuO_6

O(E31)–Cu–O(E42)	155,8 (2)	O(E42)–Cu–O(E61)	84,2 (2)
O(E31)–Cu–O(E51)	74,3 (2)	O(E51)–Cu–O(E51')	99,3 (2)
O(E31)–Cu–O(E51')	92,5 (2)	O(E51)–Cu–O(E52)	161,3 (2)
O(E31)–Cu–O(E52)	121,2 (2)	O(E51)–Cu–O(E61)	80,0 (2)
O(E31)–Cu–O(E61)	93,6 (3)	O(E51')–Cu–O(E52)	90,8 (2)
O(E42)–Cu–O(E51)	81,6 (2)	O(E51')–Cu–O(E61)	173,3 (2)
O(E42)–Cu–O(E51')	89,1 (2)	O(E52)–Cu–O(E61)	88,2 (2)
O(E42)–Cu–O(E52)	82,8 (2)		

(Tranqui, Tordjman, Averbuch-Pouchot & Bassi, 1970) et les composés isotypes.

Références

- LAÜGT, M. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 1197–1200.
- LAÜGT, M., TORDJMAN, I., BASSI, G. & GUITEL, J.-C. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1100–1104.
- MARTIN, C., TORDJMAN, I. & MITSCHLER, A. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 349–352.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- TORDJMAN, I., TRANQUI, D. & LAÜGT, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 160–165.
- TRANQUI, D., TORDJMAN, I., AVERBUCH-POUCHOT, M.-T. & BASSI, G. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 413–420.

Acta Cryst. (1975). B31, 1153

High-Temperature Crystal Chemistry of V_2O_3 and 1% Chromium-Doped V_2O_3

BY WILLIAM R. ROBINSON

Department of Chemistry, Purdue University, W. Lafayette, Indiana 47907, U.S.A.

(Received 2 July 1974; accepted 4 December 1974)

The crystal structures of V_2O_3 at 23, 115, 212, 300, 400, and 600°C, of the low-temperature, α , form of $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ at 23°C, and of the high-temperature, β , form of $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ at 23, 113, and 310°C have been determined from X-ray diffraction data collected on a single-crystal diffractometer with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation and have been refined by least-squares techniques to weighted residuals of 0.025 to 0.048 using about 100 reflections at each temperature. All systems were found to be rhombohedral, space group $R\bar{3}c$, and are isomorphous with α -alumina. At room temperature the structures of V_2O_3 and α $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ are essentially identical. Changes in the structure of V_2O_3 with increasing temperature are sigmoidal with the uncorrected metal-metal distance across the shared octahedral edge increasing smoothly from 2.880 (1) Å at 23° to 2.924 (1) Å at 600°C as the a axis of the hexagonally indexed unit cell increases. The c axis decreases over this temperature range but the metal-metal vector, which is parallel to c , across the shared octahedral face increases from 2.697 (1) Å to 2.738 (1) Å. The metal-oxygen distances increase by 0.013 Å or less. These changes in dimensions occur over the same temperature interval as the change in resistivity of metallic V_2O_3 . The differences in interatomic distances in the α and β forms of $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ are quite close to the corresponding differences in V_2O_3 at 23° and 600°C. The effect of heating β $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ is to increase most of the interatomic distances and unit-cell dimensions in a linear fashion by only small amounts. The exception is the uncorrected metal-metal distance across the shared octahedral face which decreases from 2.747 (1) Å at 23° to 2.739 (1) Å at 310°C. The net effect of these changes in V_2O_3 and β $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ is an asymptotical convergence of the structures of these materials at elevated temperatures.

Introduction

A variety of interesting structural and electrical phenomena are observed upon heating rhombohedral V_2O_3 and the rhombohedral chromium-doped systems $(Cr_xV_{1-x})_2O_3$. Pure V_2O_3 exhibits a continuous electrical transition in the range 225° to about 400°C which results in an increase in electrical resistance of about one order of magnitude in this metallic material (Föex, 1946; Morin, 1959). This resistivity change is accompanied by a change in lattice parameters with a smooth nonlinear increase in the a dimension of the hexagonally indexed unit cell and a smooth nonlinear decrease of the c dimension (McWhan & Remeika, 1970). Recent studies of very pure V_2O_3 (Chandrashekar, Sinha & Honig, 1974) have suggested that V_2O_3 exists at least in two rhombohedral forms over this temperature range.

Between about 30 and 230°C the resistivity of $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ increases abruptly with temperature by one to two orders of magnitude then falls off gradually to its original value. The powder diffraction work of Honig, Chandrashekar & Sinha (1974) suggests that this behavior may be an extrinsic effect resulting from the presence of two phases rather than a Mott transition as originally proposed (McWhan & Remeika, 1970). The room-temperature structure of α $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ was found to undergo a gradual transition to an isomorphous high-temperature form with both forms present over the temperature interval where the anomalous electrical behavior was observed. The transformation from the α form of $(Cr_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ to the β form occurred with an increase in the a dimension of the unit cell and a decrease of the c dimension of about the same magnitudes as those reported by McWhan & Remeika (1970) for V_2O_3 upon heating.