

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- Extra Pharmacopoeia* (1972). pp. 1853–1855. London: Martindale.
- FALKENBERG, G. & CARLSTRÖM, D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 411–418.
- HOSOYA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 429–432.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- LYNTON, H. & COX, E. G. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 4886–4895.
- MCDOWELL, J. J. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2175–2181.
- MCDOWELL, J. J. H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 954–964.
- MARSAU, P. & BUSETTA, B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 986–991.
- MARSAU, P. & CALAS, M. R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2058–2062.
- MARSAU, P. & CAM, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 980–986.
- MASLEN, E. N. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 945–946.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 18, S16s. London: The Chemical Society.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.
- X-RAY (1972). X-RAY System, version of June 1972, Technical Report TR-192 of the Computer Science Centre, Univ. of Maryland, U.S.A.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2264

Structure Cristalline du Trimétaphosphate d'Argent Monohydraté, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR M. BAGIEU-BEUCHER, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 13 février 1975, accepté le 8 avril 1975)

Silver trimetaphosphate monohydrate, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, is triclinic ($P\bar{1}$) with $a = 7.800(5)$, $b = 7.796(5)$, $c = 9.276(5)$ Å, $\alpha = 115.15(5)$, $\beta = 115.15(5)$, $\gamma = 88.93(5)^\circ$, and $Z = 2$. The crystal structure has been determined from 1874 independent reflexions collected with an automatic diffractometer ($\text{Mo K}\alpha_1, \alpha_2$). The final R value is 0.048. The P_3O_9 cyclic anion has the chair configuration and possesses a pseudo-mirror plane.

Introduction

Les caractéristiques cristallographiques et la préparation chimique du trimétaphosphate d'argent monohydraté: $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été précisées par Fleitmann & Henneberg (1848), Eanes (1960) et Grenier (1973). L'intérêt de ce sel réside dans le fait qu'il est la matière première de base de la préparation de nombreux trimétaphosphates (Boullé, 1938).

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un prisme triclinique choisi suffisamment petit pour qu'aucune correction d'absorption ne soit nécessaire ($\mu R = 0,2$ pour la dimension maximale). A l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, 2154 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide de la longueur d'onde $K\alpha_1, \alpha_2$.

Les conditions expérimentales de mesure étaient les suivantes: vitesse de balayage $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$; largeur de balayage $1,20^\circ$; type de balayage ω .

Un affinement par moindres carrés de quelques valeurs angulaires relevées à l'aide du diffractomètre

automatique conduit à une maille: $a = 7,800(5)$, $b = 7,796(5)$, $c = 9,276(5)$ Å; $\alpha = 115,15(5)$, $\beta = 115,15(5)$, $\gamma = 88,93(5)^\circ$, renfermant deux unités formulaires.

Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'examen de la synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle les trois sites d'argent. Leurs positions font apparaître une pseudo-symétrie par rapport au plan diagonal $\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c}$, que laissent prévoir l'examen des dimensions de la maille et la comparaison des intensités $I(h, k, l)$ et $I(k, h, l)$. Une synthèse de Fourier effectuée à l'aide de la contribution des seuls atomes d'argent révèle alors la totalité des atomes de phosphore et d'oxygène de l'anion P_3O_9 . Un affinement de ces sites suivi d'une synthèse de Fourier-différence permet alors de mettre en évidence la molécule d'eau, de confirmer la centrosymétrie de cet arrangement et l'existence d'un pseudo-miroir $\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c}$ dans la maille.

A ce stade, quelques cycles d'affinement conduisent rapidement à une valeur finale de $R = 0,048$ pour les

1874 réflexions utilisées pour l'affinement ($|F_o| > 10$).^{*} La valeur calculée de R pour la totalité des réflexions mesurées (2154) est de $R=0,057$.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques et les coefficients isotropes de température, le Tableau 2 les coefficients thermiques anisotropes β_{ij} , le Tableau 3 les amplitudes des vibrations définissant les ellipsoïdes thermiques et leurs directions par rapport aux axes cristallographiques.

Description de la structure

La maille renferme deux cycles P_3O_9 , se déduisant l'un de l'autre par le centre de symétrie. Le motif est caracté-

térisé par un pseudo-plan de symétrie diagonal $a + b, c$. Dans ce pseudo-miroir sont situés les atomes de phos-

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et coefficients de température isotropes

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B
Ag(1)	0,3461 (1)	0,0051 (1)	0,0649 (1)	2,63
Ag(2)	0,0051 (1)	0,3463 (1)	0,0650 (1)	2,61
Ag(3)	0,8183 (1)	0,1817 (1)	0,5001 (1)	3,17
P(1)	0,7122 (3)	0,4463 (3)	0,2754 (3)	1,14
P(2)	0,4464 (3)	0,7119 (3)	0,2755 (3)	1,18
P(3)	0,7947 (3)	0,7950 (3)	0,5983 (3)	1,11
O(L12)	0,5024 (8)	0,5023 (8)	0,2086 (8)	1,51
O(L13)	0,7985 (8)	0,5719 (8)	0,4916 (7)	1,45
O(L23)	0,5719 (8)	0,7978 (8)	0,4916 (7)	1,44
O(E11)	0,8297 (10)	0,5153 (10)	0,2129 (9)	2,20
O(E12)	0,6851 (9)	0,2397 (8)	0,2368 (8)	1,97
O(E21)	0,5149 (9)	0,8301 (9)	0,2118 (8)	2,02
O(E22)	0,2394 (9)	0,6839 (9)	0,2362 (8)	1,84
O(E31)	0,8350 (9)	0,8347 (9)	0,7819 (8)	2,08
O(E32)	0,9159 (9)	0,9161 (9)	0,5754 (8)	1,88
H ₂ O	0,8145 (9)	0,8148 (9)	0,0925 (8)	1,92

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31040: 23 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 2. Coefficients de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^5$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag(1)	1725 (19)	1386 (17)	1228 (14)	923 (15)	873 (14)	749 (13)
Ag(2)	1410 (17)	1703 (18)	1194 (14)	918 (15)	754 (13)	841 (13)
Ag(3)	2160 (22)	2146 (21)	2047 (18)	1487 (17)	1659 (17)	1656 (17)
P(1)	743 (39)	407 (35)	591 (33)	213 (30)	352 (30)	235 (28)
P(2)	500 (37)	668 (38)	607 (33)	223 (31)	260 (29)	314 (30)
P(3)	534 (36)	586 (37)	416 (30)	137 (29)	152 (27)	191 (27)
O(L12)	864 (116)	552 (105)	773 (98)	295 (92)	455 (91)	199 (85)
O(L13)	840 (117)	469 (104)	668 (94)	235 (88)	234 (87)	232 (82)
O(L23)	802 (115)	786 (114)	606 (93)	390 (92)	381 (86)	302 (86)
O(E11)	1346 (146)	1259 (145)	1190 (124)	526 (118)	948 (117)	626 (113)
O(E12)	1244 (138)	585 (113)	904 (108)	342 (101)	446 (101)	238 (92)
O(E21)	1176 (141)	1260 (140)	1113 (118)	513 (114)	655 (110)	871 (112)
O(E22)	753 (119)	1052 (128)	943 (107)	392 (99)	432 (95)	448 (98)
O(E31)	1282 (147)	1277 (144)	624 (101)	445 (118)	453 (103)	429 (102)
O(E32)	955 (131)	963 (131)	946 (112)	194 (105)	518 (102)	414 (101)
H ₂ O	918 (128)	1075 (133)	771 (106)	-110 (104)	333 (98)	378 (100)

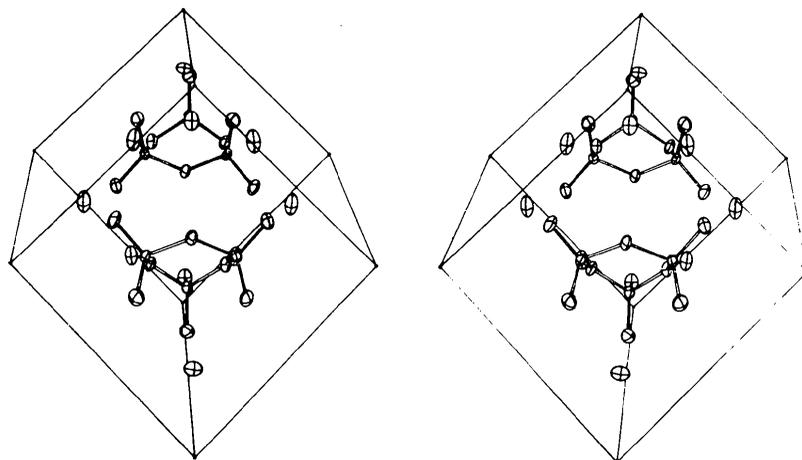


Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une maille de $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$.

phore P(3), les atomes d'oxygène O(L12), O(E31) et O(E22) et les molécules d'eau. Les triangles formés par les trois atomes de phosphore et les trois oxygènes de liaison O(L) sont presque équilatéraux. L'angle entre les normales aux plans de ces deux triangles étant seulement $1,8^\circ$ ils peuvent être considérés comme parallèles. Les principales caractéristiques géométriques des anions P_3O_9 sont consignées dans le Tableau 4. Elles sont comparables à celles trouvées dans d'autres structures de trimetaphosphates. Seuls les oxygènes extérieurs O(E) des cycles P_3O_9 participent aux environnements tétraédriques déformés des cations as-

sociés Ag. Les deux molécules d'eau viennent s'ajouter à ces oxygènes autour des deux sites Ag(1) et (Ag2). Le Tableau 5 précise les distances et les angles des liaisons dans les coordinations des atomes d'argent.

Tableau 3. *Grandeurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques*

U_i correspond à la grandeur du i^e demi-axe principal de l'ellipsoïde. $\theta_{ia}, \theta_{ib}, \theta_{ic}$ sont les angles entre le i^e axe et les axes cristallographiques a, b, c .

	i	U_i	θ_{ia}	θ_{ib}	θ_{ic}
Ag(1)	1	0,2263 Å	44,3°	57,6°	98,5°
	2	0,1736	107,2	112,4	8,9
	3	0,1362	129,3	41,1	87,6
Ag(2)	1	0,2262	56,3	44,5	99,8
	2	0,1711	109,5	108,1	9,8
	3	0,1374	40,3	129,0	90,2
Ag(3)	1	0,2794	64,3	64,5	73,8
	2	0,1487	127,1	122,1	16,5
	3	0,1419	132,0	43,1	92,8
P(1)	1	0,1356	41,5	85,5	79,4
	2	0,1272	125,9	114,2	10,8
	3	0,0926	108,0	24,6	92,4
P(2)	1	0,1327	117,9	124,8	11,2
	2	0,1305	76,5	48,0	78,9
	3	0,1011	31,5	118,3	90,7
P(3)	1	0,1340	133,9	134,1	40,3
	2	0,1147	124,8	45,3	74,3
	3	0,1048	63,9	98,2	54,0
O(L12)	1	0,1598	105,0	128,4	15,3
	2	0,1480	36,1	72,6	92,7
	3	0,0992	121,9	43,5	75,0
O(L13)	1	0,1666	147,2	112,8	34,0
	2	0,1323	63,8	92,2	56,5
	3	0,0997	108,3	22,9	95,2
O(L23)	1	0,1601	48,1	42,9	115,7
	2	0,1316	83,5	110,2	32,4
	3	0,1075	137,4	54,1	71,7
O(E11)	1	0,1998	59,8	80,6	66,1
	2	0,1686	90,9	10,0	122,7
	3	0,1239	149,8	86,8	42,5
O(E12)	1	0,1888	148,4	117,1	39,4
	2	0,1647	65,2	104,0	51,1
	3	0,1100	108,3	31,1	84,7
O(E21)	1	0,1941	75,2	61,0	68,6
	2	0,1543	164,9	81,0	60,4
	3	0,1230	93,0	149,3	37,8
O(E22)	1	0,1718	117,1	146,8	36,7
	2	0,1619	83,8	71,6	54,4
	3	0,1184	27,9	116,6	98,0
O(E31)	1	0,1944	47,1	45,9	111,3
	2	0,1589	134,0	45,3	93,0
	3	0,1266	103,3	98,4	21,5
O(E32)	1	0,1666	77,6	115,5	37,5
	2	0,1528	89,1	26,2	91,5
	3	0,1428	12,4	84,3	127,5
H ₂ O	1	0,1836	128,6	39,9	90,3
	2	0,1482	99,4	102,5	21,2
	3	0,1307	40,2	52,8	111,2

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans un cycle P_3O_9*

Pour chaque tétraèdre PO_4 , les distances P-O(Å) sont soulignées, les angles O-P-O sont indiqués dans les triangles supérieurs à droite, les distances O-O dans les triangles inférieurs à gauche. Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

P(1)	O(E11)	O(L12)	O(L13)	O(E12)
O(E11)	1,484 (10)	110,2 (4)	110,1 (4)	120,1 (4)
O(L12)	<u>2,539</u> (11)	1,610 (6)	100,6 (3)	108,2 (4)
O(L13)	2,550 (12)	<u>2,490</u> (7)	<u>1,625</u> (6)	105,7 (4)
O(E12)	2,578 (12)	2,514 (9)	<u>2,486</u> (7)	<u>1,491</u> (7)
P(2)	O(E21)	O(L12)	O(L23)	O(E22)
O(E21)	<u>1,494</u> (10)	110,3 (4)	110,4 (4)	119,9 (4)
O(L12)	<u>2,546</u> (11)	1,609 (6)	100,6 (3)	108,0 (4)
O(L23)	2,562 (11)	<u>2,488</u> (7)	1,625 (6)	105,9 (4)
O(E22)	2,586 (12)	2,511 (9)	<u>2,490</u> (7)	<u>1,494</u> (7)
P(3)	O(E31)	O(L13)	O(L23)	O(E32)
O(E31)	1,482 (8)	107,8 (4)	108,0 (4)	119,2 (4)
O(L13)	<u>2,493</u> (8)	1,602 (6)	101,1 (3)	109,5 (4)
O(L23)	2,493 (8)	<u>2,472</u> (9)	1,598 (6)	109,8 (4)
O(E32)	2,559 (13)	2,522 (9)	<u>2,523</u> (10)	<u>1,485</u> (9)
P(1)-P(2)	2,903 (3)	P(1)-O(L12)-P(2)	128,8 (4)	
P(1)-P(3)	2,878 (3)	P(1)-O(L13)-P(3)	126,2 (4)	
P(2)-P(3)	2,875 (3)	P(2)-O(L23)-P(3)	126,3 (4)	

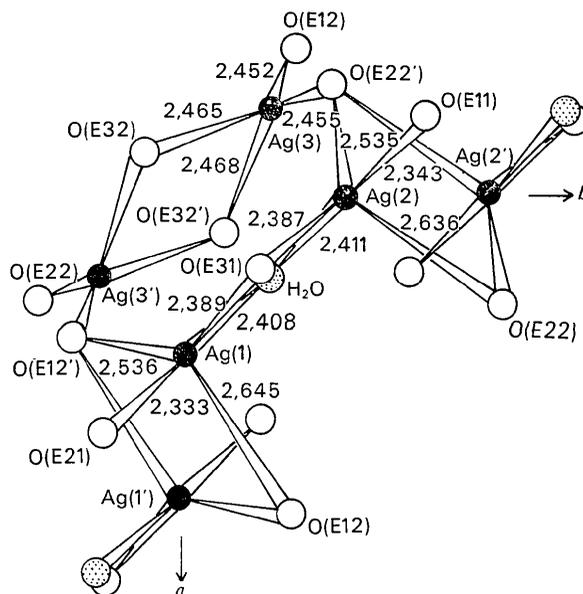


Fig. 2. Projection détaillée de l'enchaînement des polyèdres de coordination sur le plan a, b .

Tableau 5. *Caractéristiques géométriques des environnements des trois sites Ag*

Pour chaque polyèdre de coordination, les distances Ag-O (Å) sont soulignées, les angles O-Ag-O (°) sont indiqués dans les triangles supérieurs droits, les distances O-O (Å) dans les triangles inférieurs gauches.

Ag(1)	O(E21)	O(E31)	O(E12')	O(E12)	H ₂ O
O(E21)	<u>2,333</u> (8)	104,9 (3)	93,7 (2)	84,6 (2)	176,7 (3)
O(E31)	<u>3,744</u> (10)	<u>2,389</u> (8)	143,5 (2)	106,2 (2)	78,1 (2)
O(E12')	3,555 (11)	<u>3,843</u> (11)	<u>2,536</u> (7)	106,6 (2)	84,4 (2)
O(E12)	3,359 (11)	4,677 (10)	4,156 (14)	<u>2,645</u> (6)	93,4 (2)
H ₂ O	2,962 (12)	3,021 (12)	3,680 (8)	<u>3,323</u> (9)	<u>2,408</u> (8)
Ag(2)	O(E11)	O(E31)	O(E22')	O(E22)	H ₂ O
O(E11)	2,341 (8)	104,8 (3)	93,7 (2)	84,8 (2)	176,9 (3)
O(E31)	<u>3,746</u> (10)	<u>2,387</u> (8)	143,6 (2)	106,1 (2)	78,0 (2)
O(E22')	3,560 (11)	<u>3,850</u> (11)	<u>2,535</u> (7)	106,5 (2)	84,5 (2)
O(E22)	3,364 (12)	4,676 (10)	4,142 (14)	<u>2,636</u> (6)	93,2 (2)
H ₂ O	2,967 (12)	3,021 (12)	3,672 (8)	<u>3,328</u> (9)	<u>2,411</u> (8)
Ag(3)	O(E12)	O(E22)	O(E32)	O(E32')	
O(E12)	<u>2,452</u> (8)	129,5 (2)	139,2 (2)	85,9 (2)	
O(E22)	<u>4,937</u> (13)	<u>2,455</u> (8)	86,1 (2)	139,2 (2)	
O(E32)	4,607 (11)	<u>3,358</u> (9)	<u>2,465</u> (8)	72,8 (2)	
O(E32')	3,353 (9)	4,613 (11)	<u>2,926</u> (14)	<u>2,468</u> (8)	

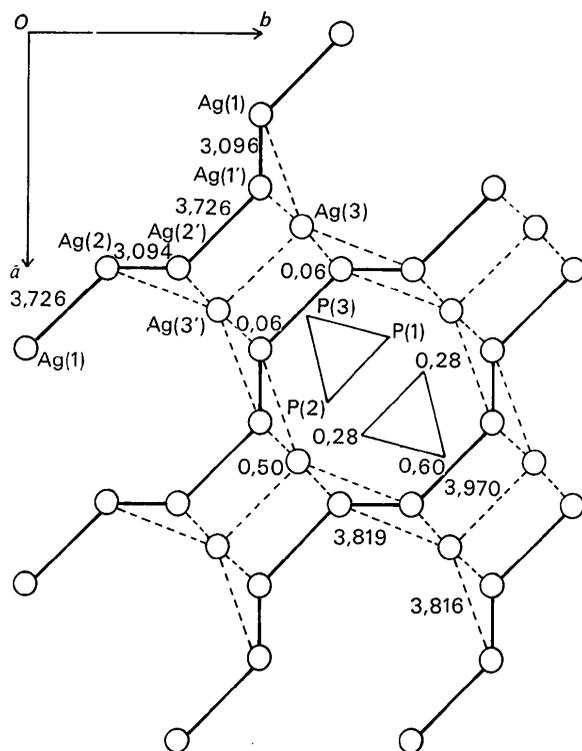


Fig. 3. Projection schématique de l'ensemble de la structure sur le plan a, b.

La Fig. 1 représente une vue stéréoscopique de la maille de ce sel. La Fig. 2 donne une représentation détaillée de l'enchaînement des cations dans une maille. Les polyèdres de coordination centrosymétriques correspondant à Ag(1) et Ag(2) ont une arête commune O(E31)-H₂O située dans le pseudo-miroir. Chacun de ces polyèdres partage en outre un sommet commun avec le polyèdre de coordination des cations Ag(3).

La projection schématique de l'ensemble de la structure (Fig. 3) met en évidence l'enchaînement des sites de cations étalé sur plusieurs mailles. Les chaînes qui ont une périodicité de quatre polyèdres, se développent autour de la direction moyenne a-b à une cote voisine de zéro. Les polyèdres de coordination de Ag(3) situés à la cote 0,5 constituent des ponts entre ces chaînes.

Références

- BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517-518.
 EANES, E. D. (1960). Private communication in *Crystal Data*, by J. D. H. DONNAY. Springfield, Mass.: U.S. Department of Commerce.
 FLEITMANN, T. F. & HENNEBERG, W. (1848). *Liebigs Ann.* **65**, 304-334.
 GRENIER, J. C. (1973). *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **96**, 171-178.