

Trimétaphosphate de Baryum Hexahydraté

PAR RENÉ MASSE, JEAN-CLAUDE GUITEL ET ANDRÉ DURIF

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

(Reçu le 5 janvier 1976, accepté le 26 janvier 1976)

Abstract. $Ba_3(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ is triclinic with unit cell: $a=7.547$ (4), $b=11.975$ (6), $c=13.068$ (8) Å, $\alpha=108.58$ (8), $\beta=100.35$ (8), $\gamma=95.54$ (8)°. The space group is $P\bar{1}$, two formula units per cell. The crystal structure was solved from single-crystal diffractometer data by Patterson synthesis and refined by a least-squares method. The final R value is 0.042 for 4700 independent reflexions. The trimetaphosphate rings, P_3O_9 , determine a three-dimensional network of channels which contains half the water molecules.

Introduction. Le trimétaphosphate: $Ba_3(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ a été préparé (Martin, 1972) par une méthode que Boullé (1938) avait appliqué au sel de calcium:

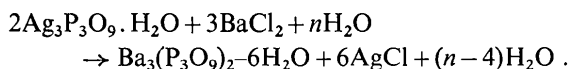


Tableau 1. *Coordonnées cristallographiques des atomes*

	$x (\times 10^4)$	$y (\times 10^4)$	$z (\times 10^4)$	B
Ba(1)	-34,2 (6)	1713,2 (4)	2567,8 (3)	1,28 (1)
Ba(2)	4242,8 (6)	9786,5 (4)	3072,2 (4)	1,39 (1)
Ba(3)	7584,4 (6)	3892,2 (4)	192,2 (3)	1,15 (1)
P(1)	1803 (2)	2951 (1)	359 (1)	0,94 (3)
P(2)	3771 (2)	1142 (1)	-739 (1)	0,97 (3)
P(3)	4825 (2)	2287 (2)	1621 (1)	1,20 (3)
P(4)	7935 (2)	1811 (2)	5170 (1)	0,97 (3)
P(5)	778 (2)	1235 (2)	6603 (1)	1,03 (3)
P(6)	9209 (2)	3352 (2)	7452 (1)	1,09 (3)
O(L1)	4150 (7)	1124 (4)	504 (4)	1,3 (1)
O(L2)	3721 (7)	3247 (4)	1230 (4)	1,5 (1)
O(L3)	2215 (7)	1964 (5)	-695 (4)	1,8 (1)
O(L4)	854 (7)	2597 (4)	7373 (4)	1,3 (1)
O(L5)	8357 (7)	3087 (4)	6158 (4)	1,3 (1)
O(L6)	-197 (7)	1302 (4)	5426 (4)	1,3 (1)
O(E11)	1464 (7)	4016 (4)	66 (4)	1,7 (1)
O(E12)	312 (7)	2385 (5)	731 (4)	1,7 (1)
O(E21)	2987 (7)	-78 (4)	-1510 (4)	1,9 (1)
O(E22)	5409 (7)	1764 (5)	-933 (4)	2,0 (1)
O(E31)	6790 (7)	2746 (5)	1777 (4)	1,6 (1)
O(E32)	4057 (7)	1979 (5)	2476 (4)	1,8 (1)
O(E41)	6379 (7)	1061 (5)	5294 (4)	1,7 (1)
O(E42)	7817 (7)	2012 (5)	4103 (4)	1,9 (1)
O(E51)	9554 (7)	404 (4)	6904 (4)	1,7 (1)
O(E52)	2681 (7)	1071 (5)	6549 (4)	2,1 (1)
O(E61)	-3 (7)	4634 (4)	7919 (4)	1,9 (1)
O(E62)	7858 (7)	2845 (5)	7951 (4)	2,0 (1)
H ₂ O(1)	1405 (7)	9823 (5)	1149 (4)	2,2 (1)
H ₂ O(2)	2798 (8)	1885 (6)	4424 (5)	2,9 (1)
H ₂ O(3)	4415 (7)	4256 (5)	8679 (4)	2,3 (1)
H ₂ O(4)	935 (13)	4161 (6)	3512 (6)	6,1 (2)
H ₂ O(5)	2760 (18)	5593 (8)	5649 (7)	8,6 (3)
H ₂ O(6)	4751 (14)	4114 (11)	6425 (9)	8,7 (3)

Les cristaux obtenus ont la forme de prismes tricliniques. Martin (1972) avait attribué à ce sel la formule $Ba_3(P_3O_9)_2 \cdot 7H_2O$ après une perte au feu à 600°C. La détermination de la structure conduit à la formule $Ba_3(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$, ce trimétaphosphate fixant une molécule d'eau à température ambiante.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde du molybdène, avec monochromateur en graphite. Dimensions du cristal: 0,12 × 0,12 × 0,12 mm, nombre de réflexions indépendantes mesurées: 4700,

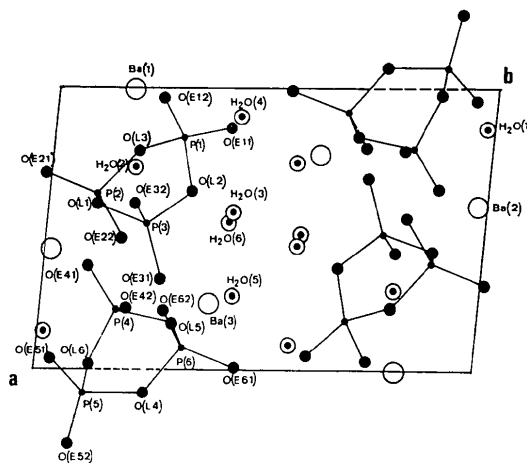


Fig. 1. Projection ab de la structure.

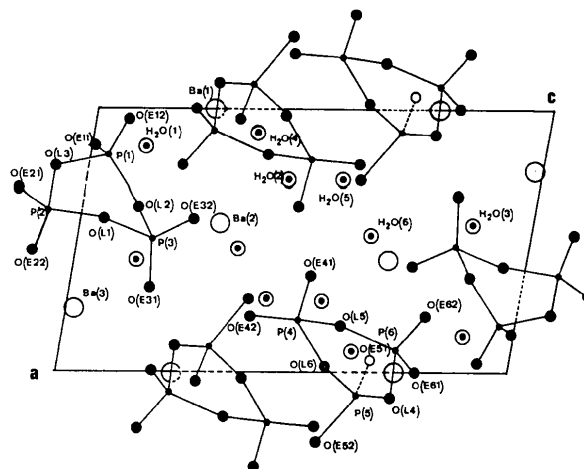


Fig. 2. Projection ac de la structure.

nombre de réflexions conservées pour l'affinement: 4700, domaine angulaire de mesure: $4^\circ < \theta < 30^\circ$, vitesse de balayage: 0,04°/s, balayage en ω , largeur: $1,20^\circ \theta$.

Tableau 2. Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^4$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	64,9 (7)	21,5 (3)	22,2 (3)	1,3 (4)	8,9 (3)	6,6 (2)
Ba(2)	58,7 (7)	36,6 (3)	19,9 (2)	15,8 (3)	10,0 (3)	9,5 (2)
Ba(3)	53,8 (7)	17,0 (3)	22,0 (2)	0,3 (3)	5,8 (3)	4,4 (2)
P(1)	43 (3)	16 (1)	18 (1)	5 (1)	7 (1)	6,1 (9)
P(2)	46 (3)	13 (1)	19 (1)	2 (1)	6 (1)	2 (1)
P(3)	52 (3)	25 (1)	19 (1)	-0,9 (16)	1 (1)	8 (1)
P(4)	47 (3)	18 (1)	12 (1)	-0,2 (15)	2 (1)	0,8 (9)
P(5)	48 (3)	19 (1)	18 (1)	8 (1)	5 (1)	3,7 (9)
P(6)	62 (3)	17 (1)	15 (1)	3 (2)	7 (1)	0,7 (9)
O(L1)	77 (9)	23 (4)	21 (3)	6 (5)	6 (4)	9 (3)
O(L2)	73 (9)	16 (4)	27 (4)	9 (5)	-7 (5)	0 (3)
O(L3)	95 (10)	44 (4)	20 (3)	37 (5)	4,5 (4)	4 (3)
O(L4)	71 (9)	24 (3)	16 (3)	5 (5)	-4 (4)	2 (3)
O(L5)	75 (9)	18 (3)	17 (3)	7 (4)	1 (4)	0 (3)
O(L6)	70 (9)	24 (4)	19 (3)	19 (5)	9 (4)	3 (3)
O(E11)	80 (9)	25 (4)	37 (4)	15 (5)	9 (5)	13 (3)
O(E12)	61 (9)	36 (4)	37 (4)	-3 (4)	15 (4)	17 (3)
O(E21)	97 (11)	20 (4)	33 (4)	3 (5)	-9 (5)	-1 (3)
O(E22)	95 (10)	41 (4)	23 (3)	-16 (5)	19 (5)	0 (3)
O(E31)	55 (9)	38 (4)	29 (4)	0 (5)	5 (4)	17 (3)
O(E32)	96 (10)	41 (4)	26 (4)	-1 (5)	17 (5)	15 (3)
O(E41)	55 (9)	41 (4)	24 (3)	-11 (5)	8 (4)	1 (3)
O(E42)	113 (10)	46 (4)	16 (3)	24 (5)	11 (4)	7 (3)
O(E51)	93 (9)	25 (4)	31 (3)	6 (5)	13 (4)	12 (3)
O(E52)	65 (9)	44 (4)	43 (4)	21 (5)	6 (5)	11 (3)
O(E61)	125 (10)	17 (3)	23 (3)	5 (5)	-6 (4)	-5 (3)
O(E62)	83 (9)	52 (4)	24 (3)	-1 (5)	21 (4)	9 (3)
H ₂ O(1)	96 (10)	38 (4)	42 (4)	-2 (5)	19 (5)	11 (3)
H ₂ O(2)	116 (11)	67 (6)	49 (5)	9 (6)	12 (6)	20 (4)
H ₂ O(3)	111 (11)	45 (4)	35 (4)	1 (5)	6 (5)	9 (3)
H ₂ O(4)	484 (29)	34 (5)	71 (6)	-28 (9)	-60 (11)	14 (5)
H ₂ O(5)	743 (45)	88 (9)	76 (8)	119 (16)	-11 (15)	16 (7)
H ₂ O(6)	288 (27)	227 (17)	171 (13)	125 (17)	71 (14)	83 (12)

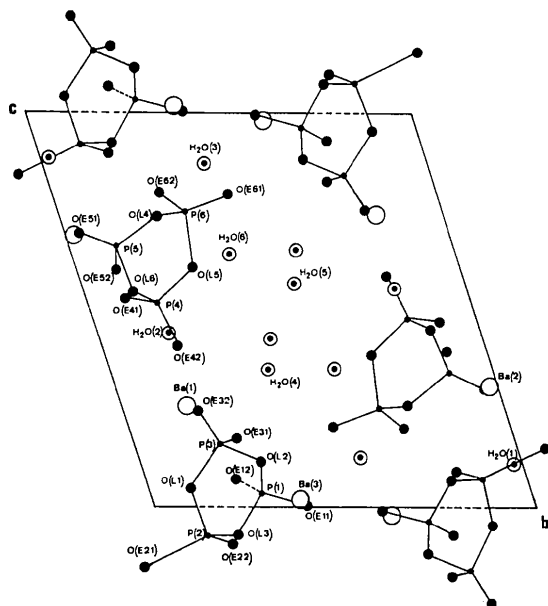


Fig. 3. Projection bc de la structure.

Tableau 3. Distances interatomiques et angles des liaisons

1er cycle trimetaphosphate	
P(1)—O(L2)	1,603 (5) Å
P(1)—O(L3)	1,606 (5)
P(1)—O(E11)	1,476 (6)
P(1)—O(E12)	1,490 (6)
O(L2)—O(L3)	2,481 (6)
O(L2)—O(E11)	2,516 (8)
O(L2)—O(E12)	2,563 (7)
O(L3)—O(E11)	2,502 (8)
O(L3)—O(E12)	2,509 (8)
O(E11)—O(E12)	2,520 (9)
P(2)—O(L1)	1,606 (6)
P(2)—O(L3)	1,601 (6)
P(2)—O(E21)	1,476 (5)
P(2)—O(E22)	1,484 (6)
O(L1)—O(L3)	2,463 (8)
O(L1)—O(E21)	2,507 (7)
O(L1)—O(E22)	2,536 (9)
O(E21)—O(E22)	2,538 (7)
O(E21)—O(L3)	2,509 (8)
O(E22)—O(L3)	2,509 (8)
P(3)—O(L1)	1,621 (5)
P(3)—O(L2)	1,637 (6)
P(3)—O(E31)	1,485 (5)
P(3)—O(E32)	1,475 (7)
O(L1)—O(L2)	2,489 (7)
O(L1)—O(E31)	2,552 (6)

2e cycle trimetaphosphate	
P(4)—O(L5)	1,614 (4) Å
P(4)—O(L6)	1,611 (6)
P(4)—O(E41)	1,473 (6)
P(4)—O(E42)	1,477 (6)
O(L5)—O(L6)	2,489 (7)
O(L5)—O(E41)	2,518 (6)
O(L5)—O(E42)	2,518 (6)
O(L6)—O(E41)	2,540 (7)
O(L6)—O(E42)	2,492 (8)
O(E41)—O(E42)	2,528 (9)
P(5)—O(L4)	1,610 (5)
P(5)—O(L6)	1,612 (5)
P(5)—O(E51)	1,483 (6)
P(5)—O(E52)	1,480 (6)
O(L4)—O(L6)	2,455 (6)
O(L4)—O(E51)	2,549 (7)
O(L4)—O(E52)	2,484 (7)
O(L6)—O(E51)	2,517 (8)
O(L6)—O(E52)	2,486 (7)
O(E51)—O(E52)	2,586 (8)
P(6)—O(L4)	1,603 (6)
P(6)—O(L5)	1,613 (5)
P(6)—O(E61)	1,476 (5)
P(6)—O(E62)	1,485 (6)
O(L4)—O(L5)	2,478 (7)
O(L4)—O(E61)	2,497 (7)
O(L4)—O(E52)	2,525 (7)

Environnement des sites de baryum			
Ba(1)—O(E12)	2,810 (7) Å	Ba(2)—O(E51)	2,859 (5) Å
Ba(1)—O(E21)	2,653 (5)	Ba(2)—O(E62)	3,134 (5)
Ba(1)—O(E31)	2,973 (6)	Ba(2)—H ₂ O(1)	3,009 (6)
Ba(1)—O(E32)	3,100 (6)	Ba(2)—H ₂ O(2)	3,003 (6)
Ba(1)—O(E42)	2,758 (6)	Ba(3)—O(E11)	2,955 (6)
Ba(1)—O(E51)	2,870 (6)	Ba(3)—O(E12)	2,679 (6)
Ba(1)—H ₂ O(1)	2,875 (5)	Ba(3)—O(E22)	2,999 (6)
Ba(1)—H ₂ O(2)	2,869 (6)	Ba(3)—O(E31)	2,937 (6)
Ba(1)—H ₂ O(4)	2,758 (6)	Ba(3)—O(E61)	2,742 (4)
Ba(2)—O(E22)	2,895 (5)	Ba(3)—O(E62)	2,849 (5)
Ba(2)—O(E32)	2,975 (6)	Ba(3)—H ₂ O(3)	2,978 (6)
Ba(2)—O(E41)	2,894 (4)	Ba(3)—H ₂ O(3)	2,955 (6)
Ba(2)—O(E42)	2,731 (6)		
Ba(2)—O(E52)	2,657 (5)		

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de baryum dans l'hypothèse du groupe $P\bar{1}$. Des sommations de Fourier révèlent les atomes de phosphore et d'oxygène. Les molécules d'eau apparaissent sur des synthèses de Fourier-différence. L'affinement du modèle obtenu dans le groupe $P\bar{1}$, par une méthode de moindres carrés, effectué au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) sur 4700 réflexions conduit à une valeur de $R=4,2\%$. Les coordonnées cristallographiques sont données dans le Tableau 1 et les facteurs de température anisotropes dans le Tableau 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31644: 32 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.

Discussion. La maille contient deux cycles trimétaphosphates indépendants. Les cycles P_3O_9 déterminent un réseau tridimensionnel de canaux dans lesquels viennent se loger six molécules d'eau par maille (voir Figs. 1, 2, 3). Les atomes de baryum ont pour voisins des atomes d'oxygène et des molécules d'eau au nombre de neuf. Les molécules d'eau des sites $H_2O(5)$ et $H_2O(6)$ ne sont pas liées. Le Tableau 3 donne les distances interatomiques.

Références

- BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517.
 MARTIN, C. (1972). Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, n° 6947.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1894

Trimétaphosphate de Cadmium Décahydraté

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, BP 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 9 février 1976, accepté le 20 février 1976)

Abstract. $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$ is monoclinic with two formula units in a cell. $a=9.424$ (8), $b=17.87$ (1), $c=7.762$ (7) Å, $\beta=107.72$ (1)°, $V=1245.1$ Å³. The space group is $P2_1/n$. The atomic arrangement of this salt has been determined by using 2851 independent reflexions. The final R is 0.028.

Introduction. Dans le cadre d'une étude systématique des trimétaphosphates, nous avons récemment décrit la structure cristalline du trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté: $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Tordjman, 1973). La présente étude décrit le décahydrate du même composé: $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$. Les sels isotopes de calcium et de manganèse $Ca_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$ et $Mn_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$ feront l'objet d'une publication ultérieure.

La préparation de ce sel se fait suivant une méthode utilisée par Boullé (1938) pour la fabrication d'autres trimétaphosphates. L'introduction de chlorure de cadmium dans une suspension d' $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$ dans l'eau, les deux sels étant en proportion stoechiométrique, provoque la précipitation de chlorure d'argent et la libération des ions P_3O_9 dans la solution. Après filtration, l'évaporation lente de la solution, à la température ambiante, provoque la formation de cristaux de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$. Les cristaux obtenus par ce

procédé sont toujours maclés. Nous avons réussi à préparer par hasard, des cristaux de bonne qualité pour une étude aux rayons X, en ajoutant aux composants de départ de la préparation décrite plus haut des chlorures de lithium et d'yttrium.

Le cristal utilisé était un prisme à section carrée, de dimensions: $0,18 \times 0,18 \times 0,24$ mm. Les intensités de 2851 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts fonctionnant à la longueur d'onde du molybdène.

Chaque réflexion a été mesurée par balayage θ, Ω couplé, effectué point par point dans un domaine de 1°, par pas de 0,01°. Seules 2058 raies pour lesquelles $|F_o| > 10$ ont été retenues pour la détermination de la structure.

En raison des dimensions suffisamment petites du cristal et de la longueur d'onde choisie, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire. Un affinement par moindres carrés de quelques valeurs angulaires relevées à l'aide du diffractomètre automatique conduit à la maille monoclinique donnée plus haut.

Le groupe d'espace $P2_1/n$, trouvé à l'aide de clichés faits sur chambre de Weissenberg, est confirmé lors des mesures d'intensités au diffractomètre automatique.

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'examen de la synthèse de Patterson