

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 isotypes 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 $0,01^\circ$. 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

tridimensionnelle donne la position des deux sites de cadmium. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle effectuée à l'aide de la contribution des atomes de cadmium révèle la position des atomes de phosphore et d'oxygène de l'anion P_3O_9 .

Une Fourier différence réalisée après quelques cycles d'affinement des sites précédemment trouvés permet de mettre en évidence la position des cinq sites des molécules d'eau.

En dernier lieu, nous avons réalisé quelques cycles

d'affinement qui amènent le facteur R à 2,8% pour les 2058 raies utilisées dans ces calculs.*

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques et les coefficients isotropes de température, le Tableau 2 les coefficients anisotropes de température, le Tableau 3 les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan ab . La maille renferme quatre

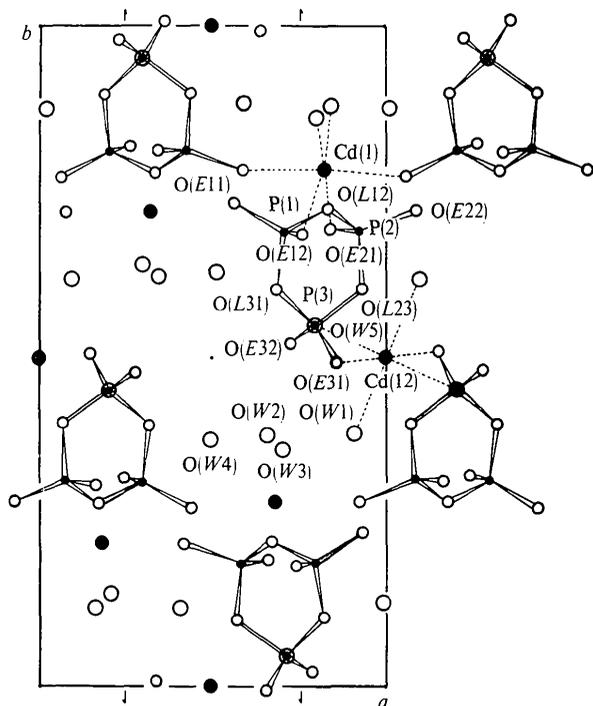


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ab .

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31710: 43 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 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$, pour Cd $\times 10^5$) et facteurs de température isotropes

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{iso}
Cd(1)	31953 (4)	71958 (2)	8657 (5)	1,47 (1)
Cd(2)	5000	0	0	1,93 (2)
P(1)	2986 (1)	3117 (1)	8186 (2)	1,23 (3)
P(2)	749 (1)	3123 (1)	70 (2)	1,29 (3)
P(3)	2025 (1)	4521 (1)	9480 (2)	1,41 (3)
O(L12)	1714 (4)	2768 (2)	8891 (7)	2,09 (9)
O(L23)	662 (4)	3984 (2)	9507 (5)	1,61 (8)
O(L13)	3161 (4)	3947 (2)	9000 (5)	1,77 (8)
O(E11)	4384 (4)	2698 (2)	9055 (6)	2,19 (9)
O(E12)	2412 (5)	3165 (2)	6183 (5)	2,01 (9)
O(E21)	1609 (6)	3070 (3)	2016 (6)	2,82 (10)
O(E22)	-761 (5)	2796 (2)	-646 (7)	2,45 (10)
O(E31)	1445 (5)	5073 (2)	7995 (6)	2,28 (9)
O(E32)	2785 (5)	4806 (2)	1328 (5)	2,14 (9)
O(W1)	4114 (5)	1182 (2)	414 (6)	2,43 (10)
O(W2)	1590 (6)	1204 (2)	2123 (6)	2,73 (10)
O(W3)	2004 (5)	1400 (3)	6446 (6)	2,44 (10)
O(W4)	4929 (5)	3735 (3)	3455 (6)	2,64 (10)
O(W5)	2007 (5)	4521 (3)	4433 (6)	2,45 (10)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotropes: $\beta_{ij} \times 10^5$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cd(1)	410 (4)	128 (1)	671 (8)	-2 (1)	159 (4)	-14 (2)
Cd(2)	638 (6)	157 (2)	729 (11)	-12 (2)	152 (6)	-7 (3)
P(1)	322 (12)	97 (3)	614 (22)	-5 (5)	161 (12)	-29 (6)
P(2)	363 (13)	106 (4)	620 (22)	-9 (5)	181 (13)	21 (6)
P(3)	572 (14)	93 (3)	538 (21)	-19 (6)	137 (12)	-18 (6)
O(L12)	653 (48)	107 (11)	1864 (100)	-62 (18)	738 (59)	-110 (24)
O(L23)	540 (40)	143 (11)	790 (69)	36 (17)	272 (39)	-7 (21)
O(L13)	575 (43)	143 (11)	997 (73)	-83 (18)	353 (43)	-137 (22)
O(E11)	379 (39)	155 (12)	1389 (84)	3 (17)	195 (43)	-17 (24)
O(E12)	966 (54)	95 (11)	707 (70)	9 (19)	125 (45)	-9 (19)
O(E21)	1193 (65)	188 (14)	770 (78)	-58 (26)	88 (52)	116 (24)
O(E22)	450 (42)	180 (14)	1683 (96)	-67 (19)	271 (49)	-64 (26)
O(E31)	911 (55)	140 (11)	695 (68)	-55 (20)	77 (45)	76 (21)
O(E32)	917 (52)	133 (12)	655 (65)	-13 (20)	127 (44)	-75 (21)
O(W1)	961 (58)	139 (12)	1288 (88)	48 (21)	461 (55)	29 (24)
O(W2)	1438 (69)	130 (11)	679 (72)	22 (25)	75 (54)	5 (22)
O(W3)	963 (56)	189 (14)	1103 (74)	143 (23)	517 (51)	136 (26)
O(W4)	729 (50)	181 (13)	1460 (90)	73 (22)	208 (53)	55 (27)
O(W5)	1009 (60)	235 (16)	915 (76)	95 (25)	482 (52)	30 (26)

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

	<i>U</i>	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Cd(1)	0,14	87	21	111
	0,13	100	69	22
	0,13	10	89	98
Cd(2)	0,17	21	110	113
	0,16	71	21	104
	0,14	81	84	27
P(1)	0,14	89	125	40
	0,12	80	37	61
	0,11	10	98	114
P(2)	0,14	93	44	48
	0,13	60	125	62
	0,11	30	68	125
P(3)	0,16	8	98	106
	0,13	96	134	45
	0,12	85	45	50
O(L12)	0,24	75	102	35
	0,13	128	44	61
	0,12	41	49	107
O(L23)	0,16	53	44	83
	0,15	80	122	43
	0,13	39	116	132
O(L13)	0,19	71	127	53
	0,14	155	88	47
	0,13	74	37	65
O(E11)	0,20	103	95	7
	0,16	89	6	85
	0,13	13	93	95
O(E12)	0,21	5	88	112
	0,14	85	97	24
	0,12	91	8	82
O(E21)	0,24	21	108	116
	0,18	69	36	70
	0,13	91	120	34
O(E22)	0,22	99	101	14
	0,17	113	24	77
	0,13	25	68	94
O(E31)	0,21	22	109	118
	0,15	68	43	64
	0,12	92	127	40
O(E32)	0,20	5	87	112
	0,16	94	36	122
	0,12	88	55	40
O(W1)	0,20	43	79	67
	0,18	130	95	23
	0,15	102	12	90
O(W2)	0,26	5	88	112
	0,15	91	11	79
	0,14	86	101	24
O(W3)	0,22	50	56	72
	0,16	140	70	41
	0,15	97	41	125
O(W4)	0,21	114	85	9
	0,19	47	46	89
	0,15	128	45	98
O(W5)	0,22	44	52	84
	0,18	119	39	103
	0,14	120	83	14

groupements P_3O_9 , se déduisant les uns des autres par les éléments de symétrie du groupe.

Les distances et les angles des liaisons trouvés ici dans les cycles sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres structures de trimétaphosphates (Tableau 4).

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison ($^\circ$) dans l'anion P_3O_9

P(1)—O(L12) 1,588 (5)	P(1)—O(E11) 1,486 (4)
P(1)—O(L13) 1,601 (4)	P(1)—O(E12) 1,485 (4)
O(L12)—O(L13) 2,496 (6)	O(L12)—P(1)—O(L13) 103,0 (2)
O(L12)—O(E11) 2,483 (6)	O(L12)—P(1)—O(E11) 107,7 (2)
O(L12)—O(E12) 2,489 (7)	O(L12)—P(1)—O(E12) 108,1 (2)
O(L13)—O(E11) 2,507 (6)	O(L13)—P(1)—O(E11) 108,5 (2)
O(L13)—O(E12) 2,509 (6)	O(L13)—P(1)—O(E12) 108,7 (2)
O(E11)—O(E12) 2,568 (5)	O(E11)—P(1)—O(E12) 119,6 (2)
P(2)—O(L12) 1,604 (5)	P(2)—O(E21) 1,484 (4)
P(2)—O(L23) 1,595 (4)	P(2)—O(E22) 1,481 (4)
O(L12)—O(L23) 2,494 (6)	O(L12)—P(2)—O(L23) 102,4 (2)
O(L12)—O(E21) 2,516 (7)	O(L12)—P(2)—O(E21) 109,0 (3)
O(L12)—O(E22) 2,467 (7)	O(L12)—P(2)—O(E22) 106,1 (3)
O(L23)—O(E21) 2,490 (6)	O(L23)—P(2)—O(E21) 107,9 (2)
O(L23)—O(E22) 2,494 (6)	O(L23)—P(2)—O(E22) 108,3 (2)
O(E21)—O(E22) 2,586 (6)	O(E21)—P(2)—O(E22) 121,4 (3)
P(3)—O(L13) 1,606 (5)	P(3)—O(E31) 1,488 (4)
P(3)—O(L23) 1,609 (4)	P(3)—O(E32) 1,485 (4)
O(L13)—O(L23) 2,504 (6)	O(L23)—P(3)—O(L13) 102,3 (2)
O(L13)—O(E31) 2,550 (6)	O(L23)—P(3)—O(E31) 107,3 (2)
O(L13)—O(E32) 2,477 (6)	O(L23)—P(3)—O(E32) 110,1 (2)
O(L23)—O(E31) 2,496 (6)	O(L13)—P(3)—O(E31) 110,9 (2)
O(L23)—O(E32) 2,537 (5)	O(L13)—P(3)—O(E32) 106,5 (2)
O(E31)—O(E32) 2,554 (5)	O(E31)—P(3)—O(E32) 118,4 (3)
P(1)—P(2) 2,909 (2)	P(1)—O(L12)—P(2) 131,3 (3)
P(2)—P(3) 2,869 (2)	P(2)—O(L23)—P(3) 127,2 (3)
P(3)—P(1) 2,946 (2)	P(1)—O(L13)—P(3) 133,4 (3)

Les atomes de cadmium possèdent un voisinage octaédrique (Fig. 1 et Tableau 5) composé par des molécules d'eau et par les atomes d'oxygène du type $OE(ij)$ qui ne sont liés qu'à un seul atome de phosphore.

Tableau 5. Distances interatomiques dans les environnements du cadmium

Cd(1)—O(E11) 2,271 (4) Å	$2 \times$ Cd(2)—O(E31) 2,313 (4) Å
Cd(1)—O(E12) 2,302 (4)	$2 \times$ Cd(2)—O(W1) 2,329 (5)
Cd(1)—O(E21) 2,234 (5)	$2 \times$ Cd(2)—O(W5) 2,238 (5)
Cd(1)—O(E22) 2,248 (5)	
Cd(1)—O(W2) 2,330 (4)	
Cd(1)—O(W3) 2,252 (5)	

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & TORDJMAN, I. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 89–90.
BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517–518.