

respectively). It is this difference that probably accounts for the near equality of the Ca and Sr displacements. The larger tilt angle in SrZrO₃ means more distortion of the environment of the Sr atom and consequently some shorter Sr–O distances. For example, O(1) in Fig. 2(a) approaches the Sr atom as the angle of tilt about c_p increases, thus tending to push it in the $-a_p$ direction. The larger tilting forces the Sr atom to move further off-centre and so gives a displacement comparable to the smaller Ca atom in CaTiO₃. The off-centring, therefore, is the result of an interplay of two factors, the ionic radius of the cation and the angle of tilt of the octahedra.

While the isotropic temperature factors seem quite reasonable, the absolute magnitudes of the anisotropic temperature factors are certainly not (a common feature of the powder-profile refinement technique), although it is possible that their relative sizes and the orientations of the thermal ellipsoids may be realistic. Assuming this to be the case, diagonalization of the B_{ij} matrices indicates that all the ellipsoids are highly anisotropic, and that the Sr atom executes motion mainly in the plane perpendicular to a_o , the Zr atom along c_o and the O(1) atom along a_o .

References

- AHTEE, M. & GLAZER, A. M. (1976). *Acta Cryst.* A32, 434–446.
 BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357–358.
 CARLSSON, L. (1967). *Acta Cryst.* 23, 901–905.
 CARLSSON, L. (1970). *J. Mater. Sci.* 5, 325–329.
 GALASSO, F. S. (1969). *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*. London: Pergamon. Press
 GLAZER, A. M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3384–3392.
 GLAZER, A. M. (1975). *Acta Cryst.* A31, 756–762.
 HEWAT, A. W. (1973). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 6, 2559–2572.
 KAY, H. F. & BAILEY, P. C. (1957). *Acta Cryst.* 10, 219–226.
 RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* 2, 65–71.

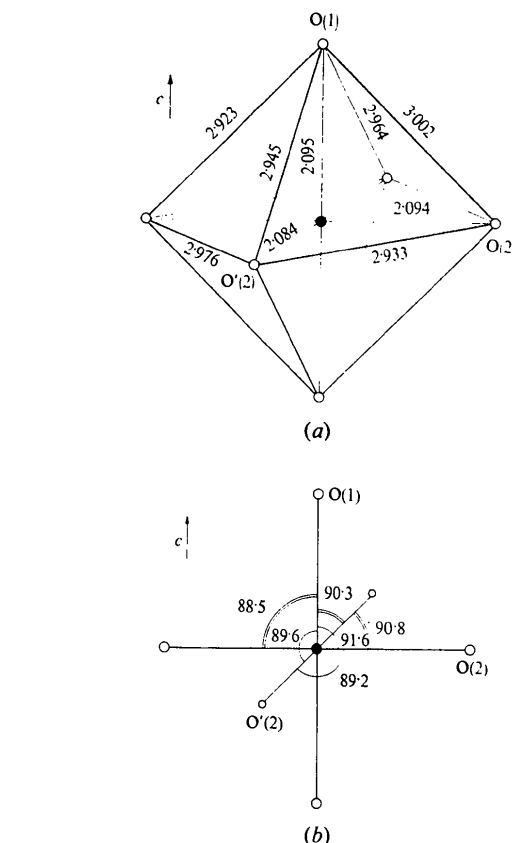


Fig. 4. (a) Bond lengths (Å) in O octahedron. (b) Bond angles (°) in O octahedron.

- ROTH, R. S. (1957). *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 58, 75–88.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–946.
 SWANSON, H. E., COOK, M. I., ISAACS, T. & EVANS, E. H. (1960). *Natl. Bur. Stand. Circ.* No. 539, pp. 51–54.

Acta Cryst. (1976). B32, 3246

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Plomb Trihydraté, Pb₃(P₃O₉)₂·3H₂O

PAR MARGUERITE BRUNEL-LAÜGT, ISAAC TORDJMAN ET ANDRÉ DURIF

Laboratoire des Rayons X, CNRS, avenue des Martyrs, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 17 mai 1976, accepté le 31 mai 1976)

The crystal structure of lead trimetaphosphate trihydrate, Pb₃(P₃O₉)₂·3H₂O, has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is tetragonal with $a=b=11.957$, $c=12.270$ Å. The space group is $P4_212$. The structure was solved from single-crystal diffractometer data, with Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method. The final R value is 0.070 for 1157 reflexions.

Le trimétaphosphate de plomb trihydraté, Pb₃(P₃O₉)₂·3H₂O, a été signalé pour la première fois par Fleitman & Henneberg (1848). Son comportement

thermique a ensuite été étudié par Schülke (1968). Son étude cristallographique a été effectuée par Durif & Brunel-Laügt (1976).

Préparation

On peut préparer des monocristaux de petites dimensions de $Pb_3(P_3O_9)_2 \cdot 3H_2O$ en faisant agir une solution très diluée de chlorure de plomb sur une solution de

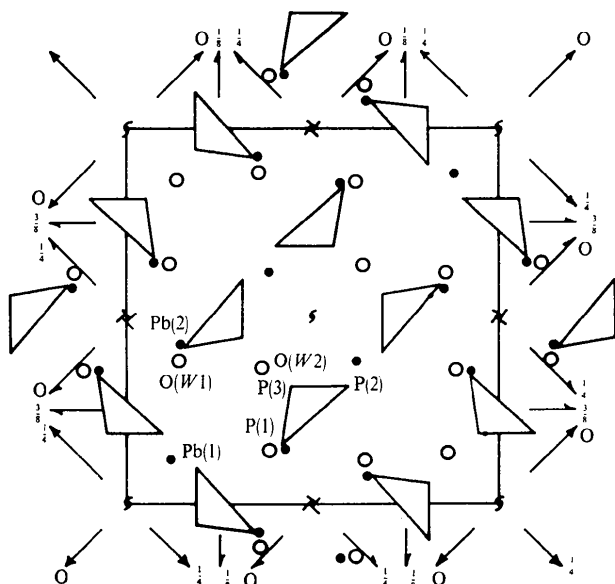


Fig. 1. Représentation schématique de la structure de $Pb_3(P_3O_9)_2 \cdot 3H_2O$ en projection sur le plan (001). Les cycles P_3O_9 sont symbolisés par les triangles, dont les sommets représentent les atomes de phosphore, les atomes d'oxygène ayant été omis, pour la clarté du dessin.

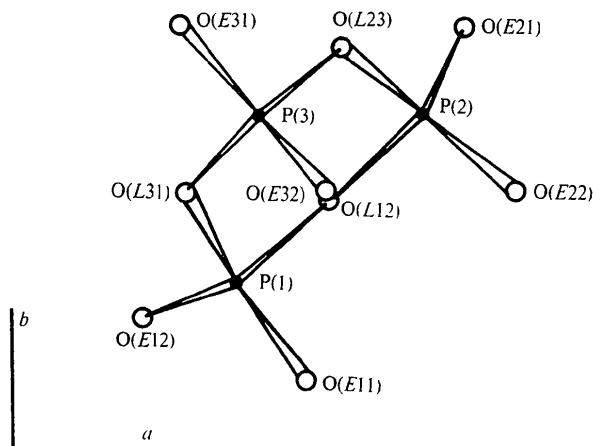


Fig. 2. Projection (001) d'un cycle P_3O_9 .

trimétaphosphate d'argent. Le chlorure d'argent précipite seul, les cristaux de trimétaphosphate de plomb trihydraté se forment ensuite par évaporation de la liqueur restante.

Paramètres de maille

$Pb_3(P_3O_9)_2 \cdot 3H_2O$ a une maille quadratique de paramètres: $a=b=11,957$ (5), $c=12,270$ (5) Å. Le groupe spatial est $P4_12_12$.

Détermination de la structure

(1) Données expérimentales

Les conditions de mesure des intensités des rayons X diffractés par le cristal sont résumées par le Tableau 1. Le cristal utilisé était de forme complexe, pouvant s'inscrire dans le parallépipède dont les dimensions sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Conditions de mesure des intensités diffractées

Diffractomètre automatique Philips	
Balayage $2\theta-\omega$ couplé	
Longueur d'onde du molybdène, avec monochromateur	
Dimension du cristal	0,11 × 0,09 × 0,05 mm
Angle θ maximum	25°
Vitesse de balayage	0,05° s ⁻¹
Largeur de balayage	1,20° en ω
Nombre de réflexions mesurées	
non nulles	2231
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement ($ F_c > 100$)	1157

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ pour Pb et P; $\times 10^3$ pour O) et facteurs de température isotropes

	x	y	z	B
Pb(1)	1196 (1)	1196 (1)	0	2,346
Pb(2)	1478 (2)	4259 (1)	5370 (1)	2,604
P(1)	4201 (9)	1561 (9)	413 (8)	2,029
P(2)	5965 (9)	3142 (9)	374 (10)	2,392
P(3)	4431 (8)	3145 (8)	2133 (8)	1,437
O(E11)	486 (2)	64 (2)	92 (2)	2,698
O(E12)	333 (2)	125 (2)	-35 (2)	2,529
O(E21)	639 (2)	397 (2)	-43 (2)	3,487
O(E22)	684 (2)	240 (2)	93 (2)	2,837
O(E31)	368 (2)	400 (2)	263 (2)	3,288
O(E32)	506 (2)	243 (2)	290 (2)	2,477
O(L12)	506 (2)	237 (2)	-23 (2)	2,807
O(L23)	519 (2)	379 (2)	131 (2)	2,422
O(L31)	373 (2)	242 (2)	130 (2)	1,526
O(W1)	139 (2)	390 (2)	311 (2)	4,160
O(W2)	635 (2)	635 (2)	0	3,693

Tableau 3. Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^5$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb(1)	298 (17)	298 (17)	562 (31)	0 (15)	84 (11)	-84 (11)
Pb(2)	499 (17)	534 (18)	358 (16)	36 (12)	112 (12)	-83 (12)
P(1)	507 (104)	326 (92)	203 (93)	27 (75)	20 (80)	-34 (71)
P(2)	429 (96)	332 (84)	405 (115)	-113 (68)	158 (78)	49 (78)
P(3)	351 (77)	271 (77)	145 (90)	-7 (90)	139 (74)	39 (64)

(2) Détermination de la structure

Les positions des atomes de plomb ont été déduites de l'examen de sections de Patterson. Une synthèse de Fourier a ensuite révélé les coordonnées de tous les atomes du cycle P_3O_9 , ainsi que celles de la molécule d'eau $O(W1)$. Après affinement, une synthèse de Fourier-différence a permis de déterminer la position de la molécule $O(W2)$. Toutes les positions ont ensuite été affinées par moindres carrés avec des facteurs de température isotropes, ce qui a conduit à une valeur de R de 0,09, ceci au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). Une autre série d'affinements, avec des facteurs de température anisotropes pour les atomes de plomb et de phosphore, a donné une valeur de R de 0,070 pour les 1157 réflexions utilisées. Si l'on élimine de l'affinement les réflexions mal mesurées telles que $|F_o - F_c|/\sigma > 3$, la valeur de R obtenue sur les 1030 réflexions conservées vaut 0,048.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31919: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques, ainsi que les facteurs de température isotropes, pour tous les atomes. Les facteurs de température anisotropes pour les atomes de plomb et de phosphore, sont donnés dans le Tableau 3. Le Tableau 4 indique les longueurs des axes et l'orientation des ellipsoïdes de vibration pour ces mêmes atomes.

Tableau 4. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique, et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	u	θ_a	θ_b	θ_c
Pb(1)	0,215 Å	76°	103°	19°
	0,151	45	45	90
	0,142	48	132	109
Pb(2)	0,201	57	132	59
	0,196	47	45	79
	0,142	119	76	33
P(1)	0,193	21	73	78
	0,159	97	38	127
	0,120	110	58	39
P(2)	0,208	53	83	38
	0,174	121	35	74
	0,132	52	55	124
P(3)	0,178	42	102	50
	0,139	77	13	86
	0,059	129	85	40

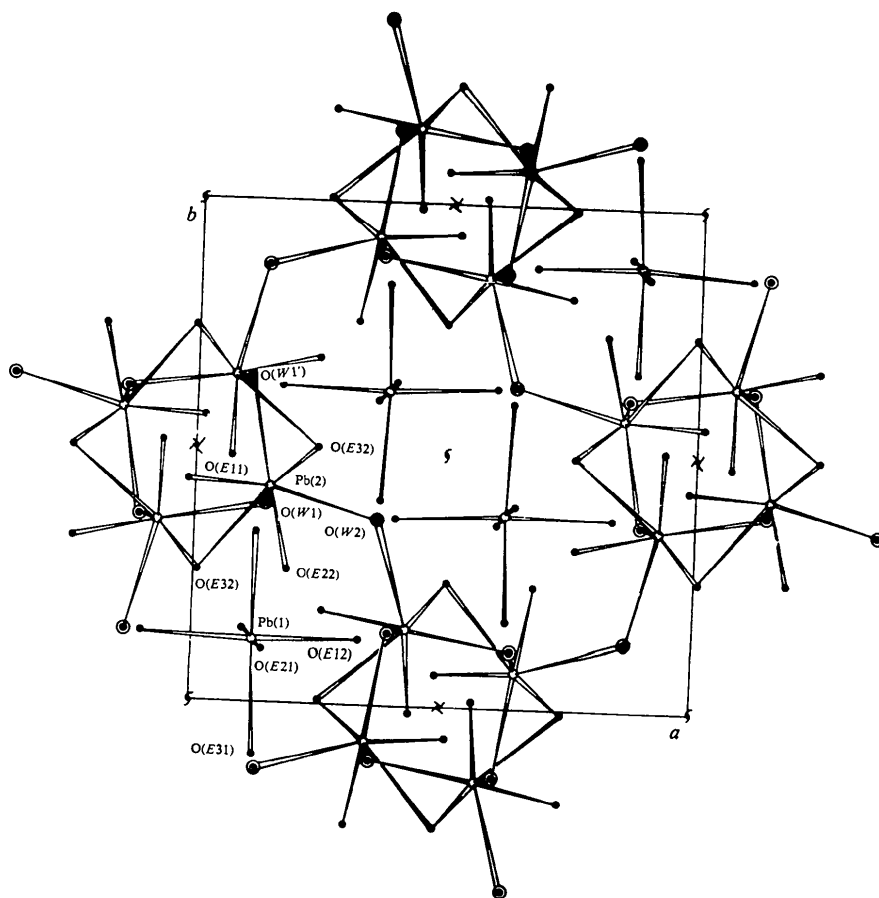


Fig. 3. Enchaînement des sites de plomb. Les sites Pb(2) forment une chaîne hélicoïdale autour des axes c_1 , alors que les sites Pb(1) sont des octaédres isolés.

Description de la structure

La structure est schématisée par la Fig. 1. Pour plus de clarté, les atomes du cycle P_3O_9 n'ont pas été représentés. Les sommets des triangles indiquent les atomes de phosphore.

La Fig. 2 représente un cycle P_3O_9 isolé projeté suivant la direction (001). Les Tableaux 5 et 6 donnent respectivement les valeurs des distances interatomiques à l'intérieur du cycle, et les valeurs des angles entre vecteurs. Celles-ci correspondent aux valeurs habituellement observées dans les trimétaphosphates: les distances P-P sont de l'ordre de 2,84 Å. Les distances P-oxygène de liaison, de l'ordre de 1,60 Å, sont sensiblement plus longues que les distances P-oxygène extérieurs aux cycles, qui valent en moyenne 1,485 Å. Ces oxygènes extérieurs participent aux figures de coordination des atomes de plomb et des molécules d'eau, à l'exclusion des oxygènes de liaison.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) dans le cycle P_3O_9

P(1)-O(E11)	1,48 (3)	P(2)-O(E21)	1,49 (3)
P(1)-O(E12)	1,45 (3)	P(2)-O(E22)	1,53 (3)
P(1)-O(L12)	1,62 (3)	P(2)-O(L12)	1,60 (3)
P(1)-O(L31)	1,60 (2)	P(2)-O(L23)	1,66 (3)
P(3)-O(E31)	1,49 (3)	P(1)-P(2)	2,83 (1)
P(3)-O(E32)	1,47 (3)	P(2)-P(3)	2,83 (1)
P(3)-O(L23)	1,57 (3)	P(3)-P(1)	2,85 (1)
P(3)-O(L31)	1,57 (3)		

Tableau 6. Angles ($^\circ$) entre vecteurs interatomiques dans le cycle P_3O_9

O(E11)-P(1)-O(E12)	117 (1)	O(E31)-P(3)-O(E32)	116 (1)
O(E11)-P(1)-O(L12)	108 (1)	O(E31)-P(3)-O(L23)	106 (1)
O(E11)-P(1)-O(L31)	112 (1)	O(E31)-P(3)-O(L31)	109 (1)
O(E12)-P(1)-O(L12)	107 (1)	O(E32)-P(3)-O(L23)	113 (1)
O(E12)-P(1)-O(L31)	111 (1)	O(E32)-P(3)-O(L31)	111 (1)
O(L12)-P(1)-O(L31)	100 (1)	O(L23)-P(3)-O(L31)	99 (1)
O(E21)-P(2)-O(E22)	116 (1)	P(1)-O(L12)-P(2)	122 (2)
O(E21)-P(2)-O(L12)	107 (1)	P(2)-O(L23)-P(3)	122 (2)
O(E21)-P(2)-O(L23)	110 (1)	P(3)-O(L31)-P(1)	128 (2)
O(E22)-P(2)-O(L12)	110 (1)		
O(E22)-P(2)-O(L23)	110 (1)		
O(L12)-P(2)-O(L23)	102 (1)		

Les atomes de plomb sont répartis sur deux sites: l'un, Pb(1) en position spéciale sur l'axe binaire diagonal, a une coordination octaédrique d'oxygène presque régulière. Les distances Pb-O sont voisines de 2,59 Å. Ces octaèdres sont isolés.

L'autre site de plomb, Pb(2) en position générale, a une coordination sept du même type que celle qui a été trouvée par Jost (1964) dans le polyphosphate de plomb $Pb(PO_3)_2$.

Parmi les oxygènes qui entourent cet atome se trouvent trois molécules d'eau. La distance moyenne Pb-O dans cet environnement vaut 2,64 Å, les valeurs des distances étant réparties entre 2,44 et 2,81 Å. Le Tableau 7 donne toutes les valeurs des distances Pb-O dans les deux environnements.

Tableau 7. Distances interatomiques (Å) dans les environnements des atomes de plomb

Pb(1)-O(E12)	2,58 (2) × 2	Pb(2)-O(E32)	2,80 (2)
Pb(1)-O(E21)	2,55 (2) × 2	Pb(2)-O(E32')	2,60 (2)
Pb(1)-O(E31)	2,63 (2) × 2	Pb(2)-O(W1)	2,81 (3)
Pb(2)-O(E11)	2,44 (3)	Pb(2)-O(W1')	2,60 (3)
Pb(2)-O(E22)	2,52 (3)	Pb(2)-O(W2)	2,74 (2)

Les polyèdres de coordination de Pb(2) forment des chaînes hélicoïdales autour des axes 4_1 , l'enchaînement se faisant par l'intermédiaire des arêtes O(W1)-O(E32). Les molécules d'eau O(W2) constituent un pont entre les différentes chaînes. La Fig. 3 représente ces sites de plomb et leur enchaînement. Les octaèdres isolés Pb(1)O₆ ont également été représentés sur cette figure.

Chaque molécule d'eau est environnée de six atomes d'oxygène et deux atomes de plomb. L'une, O(W1), se trouve en position générale, l'autre, O(W2), est en position spéciale sur l'axe binaire diagonal. Les distances Pb-O(W) sont comprises entre 2,60 et 2,81 Å. Les distances O(W)-O(E) sont plus longues et sont réparties entre 2,81 et 3,28 Å. Le Tableau 8 en donne les valeurs.

Tableau 8. Distances interatomiques (Å) dans les environnements des molécules d'eau

O(W1)-O(E11)	3,17 (4)	O(W1)-Pb(2)	2,81 (3)
O(W1)-O(E11')	3,08 (4)	O(W1)-Pb(2')	2,60 (3)
O(W1)-O(E21)	3,28 (4)	O(W2)-O(E21)	2,89 (3) × 2
O(W1)-O(E22)	2,87 (4)	O(W2)-O(E22)	3,16 (3) × 2
O(W1)-O(E31)	2,81 (4)	O(W2)-O(E31)	2,94 (3) × 2
O(W1)-O(E32)	2,90 (4)	O(W2)-Pb(2)	2,74 (2) × 2

Discussion

L'originalité de cette structure tient au fait que ce trimétaphosphate cristallise dans le système quadratique. En effet, nous ne connaissons pas d'autre exemple de trimétaphosphate appartenant à ce système cristallographique.

Les seuls autres exemples de métaphosphates quadratiques actuellement connus sont les tétramétaphosphates du type $SrM_2^I P_4O_{12}$ pour $M^I = K, Rb, Tl, NH_4$, série à laquelle s'ajoute $PbK_2P_4O_{12}$. La structure de $SrK_2P_4O_{12}$ (groupe spatial $I\bar{4}$) a été déterminée par Tordjman, Martin & Durif (1967).

Références

- DURIF, A. & BRUNEL-LAÜGT, M. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 184.
 FLEITMAN, T. & HENNEBERG, W. (1848). *Liebigs Ann.* **65**, 304-334.
 JOST, K. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1539-1544.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 SCHÜLKE, U. (1968). *Z. anorg. allgem. Chem.* **360**, 231-246.
 TORDJMAN, I., MARTIN, C. & DURIF, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 293-298.