

Cu—P. Cinq distances allant de 1,94 à 2,01 Å. Moyenne: 1,97 Å. Nous n'avons pas trouvé d'autres exemples de liens $\text{Cu}^{2+}-\text{P}^{3-}$. Par contre la distance $\text{Cu}^+-\text{P}^{3-}$ se retrouve dans plusieurs composés dont Cu_3P (2,345 Å; Olafsson, 1972), LiCu_2P (2,35 Å; Schlenger & Jacobs, 1972) et Li_2CuP (2,32 Å; Schlenger, Jacobs & Juza, 1971), mais les entourages du cuivre et du phosphore ne sont pas comparables à ceux que l'on trouve dans la likasite.

P—H...O. Ces liaisons hydrogène ont comme longueur 2,63 Å pour P(H)...O(H), 2,85 Å pour P(H)...O(H₂) et 2,93 Å pour P(H)...O(NO₂). Nous n'avons pas trouvé d'autres exemples de ce type de liaison dans la littérature. Il est probable que ces liens P—H...O sont rendus possibles par l'accumulation des charges positives apportées par deux ou trois Cu^{2+} à proximité du phosphore et du côté opposé aux atomes d'hydrogène, ce qui expliquerait l'apparition simultanée de deux types rares de liaisons dans un même composé.

Notons encore quelques distances entre atomes non directement liés et qui ne sont donc pas reprises au Tableau 3. Cu(1)Cu(2) 2,88 et 2,95, Cu(1)Cu(3) 2,99 et 3,07, Cu(2)Cu(3) 3,36 et 3,38, Cu(3)Cu(3') 3,39 (deux fois), P(4)P(5) 2,94 et 2,97 Å.

En conclusion, étant donné les caractéristiques remarquables de cette structure, nous souhaitons que d'autres recherches physico-chimiques soient entreprises, notamment pour étudier les particularités des liaisons P—H...O. Elles devraient débiter par l'obten-

tion de likasite synthétique, le composé naturel n'ayant été trouvé jusqu'à présent qu'en quantité minime.

Nous remercions le Professeur M. Van Meerssche pour ses nombreux conseils, ainsi que le Dr M. Deliens qui nous a posé le problème et fourni l'échantillon. J.-P. Declercq remercie le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour la mandat de Chargé de Recherches qui lui a été accordé.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2^e éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- DELIENS, M. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **78**, 84–88.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- OLAFSSON, O. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2777–2787.
- SCHLENGER, H. & JACOBS, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 327.
- SCHLENGER, H., JACOBS, H. & JUZA, R. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 177–201.
- SCHOEP, A., BORCHERT, W. & KOHLER, K. (1955). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **78**, 84–88.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1427–1431

Structure Cristalline du Tripolyphosphate Mixte Zinc—Sodium Nonahydraté: $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 27 septembre 1976, accepté le 8 octobre 1976)

The crystalline characteristics of $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ are: $a = 10.454$ (5), $b = 10.675$ (5), $c = 8.629$ (4) Å; $\alpha = 101.14$ (2), $\beta = 109.85$ (2), $\gamma = 99.03$ (2)°; $Z = 2$, $V = 862.4$ Å³, space group $\text{P}\bar{1}$. The crystal structure has been solved with 2862 independent reflexions. The final R value is 0.041 for all the data. The atomic arrangement of this salt is similar to the already described tripolyphosphate: $\text{Zn}_2\text{Ag}_{0.62}\text{H}_{0.38}\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Both of these structures are characterized by a three-dimensional network of channels containing the water molecules.

Introduction

Plusieurs auteurs (Schwarz, 1895; Stange, 1896; Huber, 1937; Bonneman-Bémia, 1941) ont signalé l'existence d'un tripolyphosphate mixte hydraté de zinc et

de sodium et lui ont attribué la formule $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$. Dans les travaux plus récents, effectués par Quimby & McCune (1957), Corbridge & Tromans (1958) et de Wolff (ASTM: 7-83), le nombre de molécules d'eau est ramené à 9.

L'étude cristallographique de ce composé s'est limitée à l'établissement de son diagramme de poudre effectué par les trois auteurs cités ci-dessus et à la détermination de ses paramètres de réseau par de Wolff (ASTM: 7-83).

La détermination de l'arrangement atomique de ce sel nous a paru intéressante pour deux raisons: d'une part cette étude s'inscrivait dans le cadre de l'étude systématique des tripolyphosphates que nous avons entreprise et d'autre part elle nous permettait de vérifier si l'identité de maille de ce sel avec le sel d'argent $Zn_2Ag_{0,62}H_{0,38}P_3O_{10} \cdot 9H_2O$, que nous venions d'étudier, cachait une identité structurale.

Préparation chimique

Ce sel s'obtient par addition d'une solution de 2 g de sulfate de zinc dans 500 cm³ d'eau à une solution de 2 g de tripolyphosphate de sodium dans 500 cm³ d'eau. En laissant la liqueur précédente durant 24 h à la température ambiante il y a apparition des cristaux du composé désiré: $Zn_2NaP_3O_{10} \cdot 9H_2O$.

Technique expérimentale et caractéristiques cristallines

Le cristal choisi était un prisme de forme quelconque qui

mesurait 0,14 mm dans sa plus grande dimensions. Les intensités de 2862 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100.

La longueur d'onde utilisée était celle de l'argent monochromatisée par un cristal de graphite.

L'intervalle angulaire θ exploré était compris entre 4 et 24 degrés. Chaque réflexion était balayée à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un domaine angulaire de 1°. Le fond continu a été mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω . Aucune variation significative des trois réflexions de référence (4 $\bar{3}3$, $\bar{4}33$, $\bar{2}71$) n'a été remarquée durant les mesures.

En raison des dimensions suffisamment petites du cristal et de la longueur d'onde utilisée, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Les paramètres de maille obtenus à partir de données angulaires recueillies lors de la collecte d'intensité sont les suivantes: $a = 10,454(5)$, $b = 10,675(5)$, $c = 8,629(4)$ Å; $\alpha = 101,14(2)$, $\beta = 109,85(2)$, $\gamma = 99,03(2)^\circ$.

Ils sont à rapprocher de ceux donnés par de Wolff (ASTM 7-83): $a = 10,60$, $b = 10,67$, $c = 8,65$ Å; $\alpha = 100,10$, $\beta = 110,00$, $\gamma = 99,05^\circ$.

La maille, ayant un volume de 862,4 Å³, contient deux unités formulaires.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$), facteur de température B isotrope et paramètres d'agitation thermique anisotrope β_{ij} ($\times 10^5$)

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

| | x | y | z | B | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|--------|-----------|----------|-----------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Zn(1) | 0 | 0 | 0 | 1,30 | 306(9) | 377(9) | 445(14) | -2(7) | 132(9) | 57(9) |
| Zn(2) | 5000 | 5000 | 5000 | 1,34 | 354(9) | 243(8) | 606(15) | 24(7) | 126(9) | 61(9) |
| Zn(3) | 4960,3(7) | 473,6(6) | 7674,4(8) | 1,34 | 371(7) | 379(6) | 539(10) | 116(5) | 213(7) | 158(7) |
| Na | 230(3) | 1316(2) | 4086(3) | 2,68 | 764(30) | 730(27) | 1031(44) | 110(23) | 449(30) | 226(28) |
| P(1) | 2888(1) | 637(1) | 9589(2) | 1,05 | 254(13) | 317(12) | 409(21) | 72(10) | 157(13) | 91(13) |
| P(2) | 2835(1) | 2238(1) | 2698(2) | 1,07 | 235(13) | 261(12) | 413(21) | -5(10) | 106(13) | 9(12) |
| P(3) | 5504(1) | 2062(1) | 5070(2) | 1,11 | 315(14) | 230(12) | 429(21) | 27(10) | 117(14) | 53(12) |
| O(E11) | 1324(4) | 256(4) | 8756(5) | 1,49 | 376(41) | 495(40) | 494(61) | 60(32) | 201(40) | 111(39) |
| O(E12) | 3571(4) | 1081(4) | 8443(5) | 1,54 | 457(42) | 436(38) | 711(65) | 162(32) | 401(43) | 180(40) |
| O(E13) | 6531(4) | 407(4) | 9635(5) | 1,81 | 533(45) | 438(39) | 581(64) | 133(34) | 66(43) | 157(40) |
| O(L12) | 3330(4) | 1954(4) | 1140(4) | 1,35 | 372(40) | 339(35) | 477(59) | 16(30) | 237(39) | -18(36) |
| O(E21) | 1382(4) | 1463(4) | 2190(5) | 1,42 | 286(38) | 415(38) | 491(60) | -42(30) | 170(39) | -27(37) |
| O(E22) | 3129(4) | 3683(4) | 3363(5) | 1,52 | 341(39) | 328(36) | 672(65) | 58(30) | 109(40) | -39(38) |
| O(L23) | 3811(4) | 1625(4) | 4062(5) | 1,51 | 358(40) | 374(37) | 618(63) | 37(31) | 85(40) | 196(39) |
| O(E31) | 6055(4) | 1190(4) | 3977(5) | 2,02 | 508(46) | 427(40) | 930(74) | 50(34) | 352(47) | -106(43) |
| O(E32) | 5751(4) | 1773(4) | 6770(5) | 1,97 | 471(44) | 682(45) | 512(63) | -34(35) | 71(42) | 332(43) |
| O(E33) | 6005(4) | 3491(4) | 5253(5) | 1,65 | 366(41) | 285(36) | 1004(71) | 61(30) | 168(44) | 170(40) |
| O(W1) | 9042(4) | 1468(4) | 8976(5) | 2,17 | 526(46) | 575(44) | 954(75) | 177(36) | 23(48) | 290(46) |
| O(W2) | 4417(4) | 4842(4) | 7136(5) | 2,31 | 676(51) | 662(47) | 830(73) | 101(39) | 376(50) | 233(47) |
| O(W3) | 2127(5) | 2725(4) | 6698(6) | 2,72 | 757(54) | 604(47) | 1168(83) | 134(41) | 305(54) | 311(51) |
| O(W4) | 9263(7) | 3148(6) | 3783(9) | 5,83 | 1858(107) | 1114(76) | 3057(164) | 702(73) | 993(110) | 908(91) |
| O(W5) | 8761(5) | 602(5) | 5070(6) | 2,68 | 621(51) | 893(54) | 924(78) | 206(42) | 299(52) | 302(52) |
| O(W6) | 6880(6) | 4341(6) | 9195(7) | 4,72 | 1368(82) | 1124(72) | 1182(97) | 124(61) | 57(72) | -39(66) |
| O(W7) | 6613(6) | 3112(5) | 1599(8) | 4,77 | 1549(87) | 754(61) | 2325(132) | 150(58) | 914(89) | 170(71) |
| O(W8) | 734(6) | 3634(5) | 8890(7) | 4,07 | 1044(70) | 709(55) | 2209(124) | 77(50) | 575(76) | 377(67) |
| O(W9) | 9047(6) | 4791(7) | 6674(8) | 5,55 | 979(73) | 2180(106) | 2650(146) | 695(73) | 711(85) | 1292(103) |

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de vérifier qu'il y avait une complète similitude entre l'arrangement atomique de ce composé et celui du tripolyphosphate: $Zn_2Ag_{0.62}H_{0.38}P_3O_{10} \cdot 9H_2O$ que nous avons déjà déterminé (Averbuch-Pouchot & Guitel, 1976). Une série d'affinements réalisés à partir de ce modèle et faits au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) conduit pour le facteur *R* à la valeur de 0,041 pour la totalité des réflexions mesurées.*

Les paramètres des positions atomiques, les facteurs thermiques isotropes, β , et les facteurs de température

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32260: 21 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.

anisotropes sont consignés dans le Tableau 1 et les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau 2.

Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent les projections de la structure sur le plan *ab* et le plan *ac*. Nous pouvons faire pour ce composé les mêmes remarques structurales que pour $Zn_2Ag_{0.62}H_{0.38}P_3O_{10} \cdot 9H_2O$. Il s'agit dans les deux cas d'édifices tridimensionnels, dont la cohésion est assurée par les cations.

Les cations possèdent deux types de coordination: coordination octaédrique pour Na, Zn(1) et Zn(2) et coordination tétraédrique pour Zn(3). Les distances interatomiques dans ces environnements sont données par le Tableau 3.

Tableau 2. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes et orientation par rapport aux axes cristallographiques

| | $U(\text{Å})$ ($\times 10^3$) | θ°/a | θ°/b | θ°/c | | $U(\text{Å})$ ($\times 10^3$) | θ°/a | θ°/b | θ°/c |
|--------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Zn(1) | 153 | 119 | 21 | 100 | O(L23) | 164 | 133 | 58 | 48 |
| | 119 | 125 | 96 | 15 | | 127 | 63 | 36 | 119 |
| | 112 | 48 | 70 | 79 | | 122 | 55 | 106 | 55 |
| Zn(2) | 145 | 127 | 95 | 17 | O(E31) | 204 | 80 | 134 | 41 |
| | 134 | 42 | 127 | 74 | | 146 | 30 | 72 | 102 |
| | 109 | 73 | 37 | 86 | | 122 | 118 | 50 | 52 |
| Zn(3) | 143 | 78 | 39 | 78 | O(E32) | 215 | 127 | 36 | 71 |
| | 129 | 49 | 128 | 66 | | 140 | 37 | 66 | 99 |
| | 119 | 136 | 97 | 27 | | 107 | 91 | 115 | 21 |
| Na | 205 | 126 | 31 | 102 | O(E33) | 183 | 112 | 90 | 11 |
| | 188 | 66 | 62 | 67 | | 132 | 26 | 113 | 86 |
| | 161 | 135 | 103 | 27 | | 119 | 78 | 23 | 100 |
| P(1) | 129 | 95 | 5 | 100 | O(W1) | 183 | 106 | 56 | 46 |
| | 115 | 66 | 95 | 46 | | 167 | 48 | 55 | 127 |
| | 100 | 25 | 93 | 134 | | 147 | 47 | 125 | 67 |
| P(2) | 135 | 109 | 30 | 121 | O(W2) | 193 | 125 | 26 | 92 |
| | 113 | 136 | 78 | 33 | | 176 | 54 | 71 | 71 |
| | 096 | 52 | 64 | 80 | | 144 | 125 | 106 | 19 |
| P(3) | 127 | 20 | 119 | 103 | O(W3) | 202 | 136 | 66 | 42 |
| | 120 | 102 | 120 | 19 | | 184 | 46 | 86 | 69 |
| | 106 | 74 | 45 | 76 | | 168 | 85 | 24 | 124 |
| O(E11) | 166 | 108 | 9 | 98 | O(W4) | 314 | 78 | 75 | 45 |
| | 132 | 44 | 83 | 73 | | 290 | 24 | 81 | 130 |
| | 117 | 129 | 95 | 19 | | 201 | 111 | 17 | 107 |
| O(E12) | 164 | 61 | 78 | 59 | O(W5) | 216 | 94 | 16 | 89 |
| | 147 | 100 | 13 | 112 | | 168 | 5 | 95 | 114 |
| | 101 | 148 | 84 | 39 | | 166 | 86 | 105 | 24 |
| O(E13) | 177 | 22 | 87 | 131 | O(W6) | 286 | 23 | 83 | 130 |
| | 151 | 94 | 22 | 83 | | 264 | 109 | 16 | 108 |
| | 123 | 68 | 112 | 42 | | 174 | 78 | 75 | 46 |
| O(L12) | 160 | 116 | 37 | 120 | O(W7) | 289 | 58 | 113 | 52 |
| | 121 | 46 | 59 | 95 | | 245 | 148 | 93 | 39 |
| | 102 | 125 | 73 | 30 | | 198 | 90 | 23 | 85 |
| O(E21) | 173 | 111 | 25 | 114 | O(W8) | 264 | 102 | 91 | 14 |
| | 113 | 115 | 75 | 26 | | 231 | 26 | 122 | 93 |
| | 105 | 33 | 71 | 98 | | 182 | 68 | 32 | 104 |
| O(E22) | 171 | 106 | 128 | 28 | O(W9) | 351 | 93 | 38 | 68 |
| | 130 | 22 | 121 | 102 | | 249 | 113 | 121 | 22 |
| | 115 | 76 | 53 | 66 | | 192 | 23 | 110 | 88 |

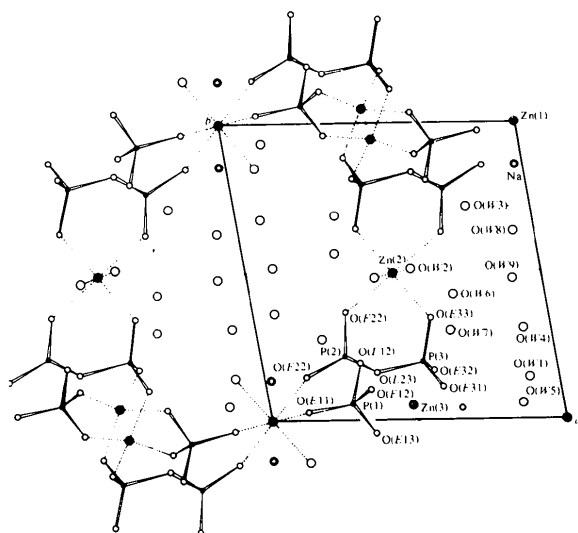
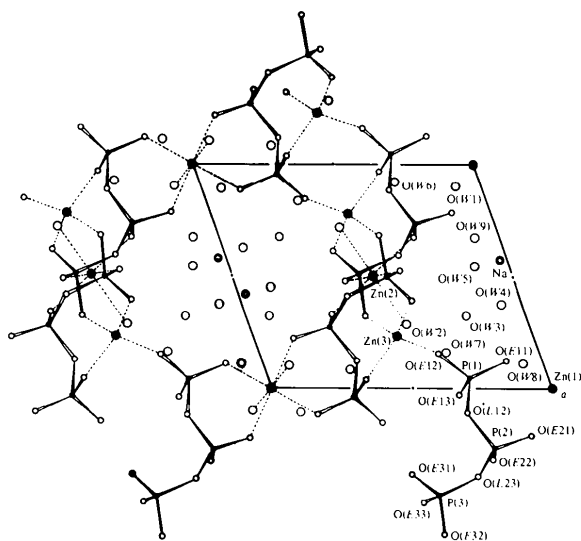
Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *ab*.Fig. 2. Projection de la structure sur le plan *ac*.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) dans les environnements du zinc et du sodium

| | | | |
|------------------|-----------|--------------|-----------|
| 2 × Zn(1)—O(E11) | 2,036 (5) | Zn(3)—O(E12) | 1,937 (5) |
| 2 × Zn(1)—O(E21) | 2,096 (3) | Zn(3)—O(E13) | 1,939 (4) |
| 2 × Zn(1)—O(W1) | 2,160 (5) | Zn(3)—O(E31) | 1,927 (3) |
| | | Zn(3)—O(E32) | 1,927 (5) |
| 2 × Zn(2)—O(E22) | 2,072 (3) | | |
| 2 × Zn(2)—O(E33) | 2,063 (4) | | |
| 2 × Zn(2)—O(W2) | 2,156 (5) | | |
| Na—O(E11) | 2,513 (4) | Na—O(W4) | 2,357 (8) |
| Na—O(E21) | 2,352 (5) | Na—O(W5) | 2,365 (6) |
| Na—O(W3) | 2,448 (4) | Na—O(W6) | 2,482 (6) |

L'anion tripolyphosphate rencontré ici est conforme à ceux décrits dans les travaux précédents. Le Tableau 4 rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaison de cet anion.

On peut remarquer dans cet arrangement atomique la présence de quatre molécules d'eau non liées à des cations [O(W6), O(W7), O(W8), et O(W9)]. Les distances de ces molécules avec leurs plus proches voisins sont indiquées dans le Tableau 5.

Le dernier fait marquant de cette structure est l'existence de canaux reliés entre eux, délimités par les oxygènes des anions P_3O_{10} et qui contiennent les molécules d'eau.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) de liaison dans l'anion P_3O_{10}

Les valeurs soulignées sont les distances P—O.

| | | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| P(1) | O(E11) | O(E12) | O(E13) | O(L12) |
| O(E11) | <u>1,495 (4)</u> | 112,7 (2) | 112,1 (2) | 107,9 (2) |
| O(E12) | <u>2,499 (6)</u> | <u>1,621 (4)</u> | 113,5 (2) | 102,8 (2) |
| O(E13) | <u>2,495 (6)</u> | <u>2,524 (6)</u> | <u>1,512 (5)</u> | 107,1 (2) |
| O(L12) | <u>2,520 (4)</u> | <u>2,446 (6)</u> | <u>2,520 (6)</u> | <u>1,621 (4)</u> |
| P(2) | O(E21) | O(E22) | O(L12) | O(L23) |
| O(E21) | <u>1,482 (4)</u> | 117,7 (2) | 110,0 (2) | 106,1 (2) |
| O(E22) | <u>2,536 (5)</u> | <u>1,480 (4)</u> | 107,7 (2) | 110,7 (2) |
| O(L12) | <u>2,519 (6)</u> | <u>2,482 (6)</u> | <u>1,591 (5)</u> | 103,6 (2) |
| O(L23) | <u>2,461 (5)</u> | <u>2,531 (6)</u> | <u>2,504 (6)</u> | <u>1,596 (4)</u> |
| P(3) | O(E31) | O(E32) | O(E33) | O(L23) |
| O(E31) | <u>1,512 (5)</u> | 112,9 (2) | 113,1 (2) | 104,6 (2) |
| O(E32) | <u>2,510 (7)</u> | <u>1,501 (5)</u> | 111,9 (2) | 104,7 (2) |
| O(E33) | <u>2,507 (6)</u> | <u>2,482 (6)</u> | <u>1,493 (4)</u> | 109,1 (2) |
| O(L23) | <u>2,483 (6)</u> | <u>2,477 (5)</u> | <u>2,542 (5)</u> | <u>1,626 (4)</u> |
| P(1)—P(2) | 2,911 (2) | P(1)—O(L12)—P(2) | 130,0 (3) | |
| P(2)—P(3) | 2,906 (2) | P(2)—O(L23)—P(3) | 128,9 (3) | |

Tableau 5. Distances (Å) des molécules d'eau non liées aux cations à leurs plus proches voisins

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| O(W6)—O(E32) | 2,894 (6) | O(W7)—O(W2) | 2,781 (8) |
| O(W6)—O(W2) | 2,786 (7) | O(W7)—O(W4) | 2,760 (9) |
| O(W6)—O(W7) | 2,726 (10) | O(W7)—O(W6) | 2,726 (10) |
| O(W6)—O(W8) | 2,785 (7) | | |
| O(W8)—O(W1) | 2,711 (7) | O(W9)—O(E22) | 2,994 (8) |
| O(W8)—O(W3) | 2,871 (9) | O(W9)—O(E33) | 2,975 (7) |
| O(W8)—O(W6) | 2,785 (7) | O(W9)—O(W4) | 2,857 (10) |
| O(W8)—O(W9) | 2,756 (9) | O(W9)—O(W8) | 2,756 (9) |
| | | O(W3)—O(W4) | 2,775 (10) |

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2270–2274.
 BONNEMAN-BÉMIA, P. (1941). *Chim. Anal.* **16**, 395–476.
 CORBRIDGE, D. E. C. & TROMANS, F. R. (1958). *Anal. Chem.* **30**, 1101–1110.
 HUBER, H. (1937). *Angew. Chem.* **50**, 323–330.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program.
 QUIMBY, O. T. & MCCUNE, M. W. (1957). *Anal. Chem.* **29**, 248–253.
 SCHWARZ, F. (1895). *Anorg. Chem.* **9**, 249–266.
 STANGE, M. (1896). *Anorg. Chem.* **12**, 444–463.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1431–1435

Existence d'un Nouvel Anion Condensé: $\text{Cr}_2\text{PO}_{10}$. Structures Cristallines de Deux Phosphochromates de Baryum: $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 5 octobre 1976, accepté le 15 octobre 1976)

$\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are both triclinic; space group $P\bar{1}$, $Z = 2$. Unit-cell dimensions are, for the monohydrate: $a = 9.333$ (5), $b = 7.779$ (5), $c = 7.526$ (5) Å; $\alpha = 106.28$ (3), $\beta = 105.37$ (3), $\gamma = 94.14$ (3)°; for the trihydrate: $a = 10.189$ (5), $b = 8.207$ (5), $c = 7.749$ (5) Å; $\alpha = 108.80$ (3), $\beta = 107.14$ (3), $\gamma = 89.04$ (3)°. The crystal structures of these two salts have been solved from 1643 independent reflexions for the first salt ($R = 0.041$) and 2340 independent reflexions for the second ($R = 0.059$). The atomic arrangements of these two salts show the existence of a new type of condensed anion: $\text{Cr}_2\text{PO}_{10}$.

Introduction

Ce travail s'insère dans le cadre d'une recherche sur les anions condensés mixtes contenant du phosphore, commencée par l'étude du phosphobéryllate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Averbuch-Pouchot, Durif, Coing-Boyat & Guitel, 1977). Les deux sels faisant l'objet de la présente étude sont les premiers exemples de composés à tripolyanions mixtes: $\text{Cr}_2\text{PO}_{10}$.

données enregistrées au diffractomètre automatique, sont respectivement pour $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$: $a = 9,333$, $b = 7,779$, $c = 7,526$ Å; $\alpha = 106,28$, $\beta = 105,37$, $\gamma = 94,14$ °; $V = 496,2$ Å³; et pour $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a = 10,189$, $b = 8,207$, $c = 7,749$ Å; $\alpha = 108,80$, $\beta = 107,14$, $\gamma = 89,04$ °; $V = 584,0$ Å³.

Les deux mailles contiennent deux unités formulaires.

Préparation chimique

Les deux composés ont été préparés à partir d'une solution d'anhydride chromique dans l'acide monophosphorique. L'introduction de carbonate de baryum dans cette liqueur provoque au bout de quelques jours une première précipitation de cristaux orangés de $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. La solution filtrée est de nouveau abandonnée pendant plusieurs jours, au bout desquels apparaissent des cristaux, également orangés, du composé trihydraté: $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Caractéristiques cristallines

Les deux composés cristallisent dans le système triclinique. Leurs paramètres de maille, obtenus à partir de

Techniques expérimentales

Les différentes conditions expérimentales utilisées sont rassemblées Tableau 1. En raison des dimensions suffisamment petites des deux cristaux et de la longueur d'onde utilisée, aucune correction d'absorption n'a été faite.

Tableau 1. Conditions expérimentales

| | $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $\text{BaHCr}_2\text{PO}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
|---|---|---|
| Longueur d'onde | Ag ($K\alpha$) | Ag ($K\alpha$) |
| Vitesse de balayage ($^\circ\text{s}^{-1}$) | 0,04 | 0,03 |
| Domaine de balayage ($^\circ$) | 1,60 | 1,20 |
| Mode de balayage | θ/ω | ω |
| Durée totale de balayage du fond continu (s) | 10 | 20 |
| Domaine de mesure ($^\circ$) | 3–20 | 3–25 |
| Dimension du cristal (mm) | 0,16 × 0,16 × 0,16 | 0,11 × 0,08 × 0,13 |
| Nombre de mesures | 1643 | 2390 |