

Références

- GRENIER, J. C. & MAHAMA, I. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1063–1065.
- GRENIER, J. C., MARTIN, C. & DURIF, A. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 52–55.
- HENRY, Y. & DURIF, A. (1970a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 423–425.
- HENRY, Y. & DURIF, A. (1970b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 1984–1986.
- MARTIN, C. & DURIF, A. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 489–490.
- MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 149–153.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2716–2719

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Argent Tétrahydraté: $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR D. SEETHANEN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 15 février 1977, accepté le 21 février 1977)

Barium silver trimetaphosphate tetrahydrate, $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 21.35$ (3), $b = 7.163$ (3), $c = 18.35$ (2) Å, $\beta = 121.72$ (5)°, $Z = 8$. The crystal structure has been solved with 2400 independent reflexions to give a final R value of 0.035. The atomic arrangement is a three-dimensional network of P_3O_9 ring anions linked by the associated cations and water molecules.

Introduction

Les données cristallographiques concernant le trimétaphosphate de baryum–argent tétrahydraté, $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et la préparation chimique de ce composé ont déjà été publiées (Durif & Averbuch-Pouchot, 1976); nous rappellerons simplement que sa maille monoclinique [$a = 21,35$ (3), $b = 7,163$ (3), $c = 18,35$ (2) Å, $\beta = 121,72$ (5)°] renferme huit unités formulaires et que le groupe spatial est $C2/c$.

Un sel de baryum–sodium, $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isotype, a été caractérisé par Martin & Durif (1972).

Détermination de la structure

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était approximativement un cube de 0,1 mm d'arête. Les intensités de 2552 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Les mesures ont été effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire de 4 à 24° (θ). Chaque réflexion était mesurée sur un domaine de 1,0° à la vitesse de 0,02° s⁻¹. A chaque extrémité de ce domaine le fond continu était mesuré durant 5 s. Aucune variation significative des trois réflexions de référence (352, 352 et 808) n'a été observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination de la structure

L'arrangement atomique a été déterminé par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle immédiatement les atomes de baryum et d'argent. Quelques synthèses de Fourier effectuées à partir de ces données révèlent alors la totalité de la structure. Quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques isotropes conduisent à un facteur R de 0,055. A ce stade 148 réflexions très faibles et mal mesurées ont été éliminées. Une série d'affinements avec des facteurs thermiques anisotropes conduit alors à un facteur R de 0,035. Les affinements ont été effectués à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966).

Tous les atomes sont situés sur la position générale $8(f)$ du groupe spatial $C2/c$.

Le Tableau 1 donne les paramètres de positions atomiques et les facteurs thermiques B équivalents.* Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32557: 27 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.

Description de la structure

La Fig. 1 donne la projection de l'ensemble de l'arrangement atomique sur le plan *ac*. Le Tableau 3 rassemble les caractéristiques des anions cycliques P_3O_9 . Comme cela est souvent le cas dans les trimétophosphates, seuls les atomes d'oxygène $O(Eij)$ extérieurs aux cycles participent à l'environnement des cations associés, environnement complété ici par les molécules d'eau. Le Tableau 4 précise les distances

Tableau 1. Paramètres de position atomique et facteurs de température équivalents pour $BaAgP_3O_9 \cdot 4H_2O$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Ba	0,44034 (2)	0,32198 (6)	0,06074 (2)	1,25
Ag	0,27764 (3)	0,42764 (9)	0,07760 (4)	2,13
P(1)	0,13641 (9)	0,33347 (25)	0,40286 (10)	1,26
P(2)	0,40221 (8)	0,09610 (24)	0,23051 (10)	1,15
P(3)	0,25112 (8)	0,48298 (24)	0,37716 (10)	1,18
O(L12)	0,08448 (23)	0,40733 (65)	0,30636 (28)	1,35
O(L13)	0,21532 (24)	0,33641 (72)	0,41028 (31)	1,75
O(L23)	0,31905 (23)	0,06412 (70)	0,20774 (28)	1,48
O(E11)	0,11968 (28)	0,13528 (73)	0,40662 (35)	2,25
O(E12)	0,13696 (31)	0,46828 (84)	0,46386 (33)	2,60
O(E21)	0,45094 (26)	0,09215 (76)	0,32484 (31)	1,91
O(E22)	0,40318 (27)	0,25914 (74)	0,18150 (31)	1,93
O(E31)	0,29538 (26)	0,37996 (72)	0,34926 (33)	1,96
O(E32)	0,21217 (26)	0,13314 (67)	0,05735 (31)	1,80
O(W1)	0,24521 (35)	0,49992 (90)	0,17995 (38)	3,06
O(W2)	0,44185 (26)	0,32817 (84)	0,47263 (32)	2,24
O(W3)	0,10019 (35)	0,34198 (99)	0,09741 (43)	3,59
O(W4)	0,05529 (41)	0,04155 (106)	0,18196 (46)	5,07

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) des anions cycliques P_3O_9 dans $BaAgP_3O_9 \cdot 4H_2O$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L13)	O(L12)
O(E11)	<u>1,472 (6)</u>	120,1 (3)	106,0 (3)	108,9 (3)
O(E12)	2,551 (8)	<u>1,471 (7)</u>	109,5 (3)	110,3 (3)
O(L13)	2,465 (8)	2,521 (10)	<u>1,613 (6)</u>	100,0 (3)
O(L12)	2,506 (7)	2,526 (7)	2,465 (6)	<u>1,605 (4)</u>
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L23)	O(L12)
O(E21)	<u>1,477 (5)</u>	120,0 (3)	107,6 (3)	107,8 (3)
O(E22)	2,560 (7)	<u>1,479 (6)</u>	108,6 (3)	110,3 (3)
O(L23)	2,492 (5)	2,508 (8)	<u>1,608 (5)</u>	100,7 (3)
O(L12)	2,488 (7)	2,528 (7)	2,470 (8)	<u>1,600 (5)</u>
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L23)	O(L13)
O(E31)	<u>1,482 (7)</u>	118,4 (3)	106,5 (3)	108,8 (3)
O(E32)	2,554 (8)	<u>1,490 (5)</u>	110,5 (3)	108,8 (3)
O(L23)	2,468 (7)	2,537 (5)	<u>1,597 (4)</u>	102,7 (3)
O(L13)	2,500 (10)	2,506 (7)	2,491 (7)	<u>1,592 (6)</u>
P(1)–O(L12)–P(2)	124,8 (3)	P(1)–P(2)	2,840 (2)	
P(1)–O(L13)–P(3)	131,5 (4)	P(1)–P(3)	2,922 (3)	
P(2)–O(L23)–P(3)	130,1 (3)	P(2)–P(3)	2,907 (2)	

Tableau 2. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques dans $BaAgP_3O_9 \cdot 4H_2O$

	U (Å)	θ°/a	θ°/b	θ°/c		U (Å)	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Ba	0,141	100,3	44,6	47,8	O(E12)	0,233	41,8	50,0	103,8
	0,122	127,3	128,6	42,4		0,154	131,8	44,5	57,7
	0,112	39,2	108,8	86,8		0,142	89,3	106,3	35,8
Ag	0,179	77,9	80,2	44,8	O(E21)	0,176	135,3	48,5	54,9
	0,166	135,6	45,7	66,2		0,166	117,8	134,1	44,8
	0,146	131,8	134,1	54,7		0,117	58,2	73,9	65,9
P(1)	0,135	104,1	71,8	24,6	O(E22)	0,173	61,1	103,9	62,4
	0,126	17,3	95,2	105,0		0,163	127,3	53,0	40,5
	0,118	80,1	19,0	109,0		0,129	50,9	40,4	117,0
P(2)	0,138	127,7	37,8	73,6	O(E31)	0,179	113,2	112,2	23,1
	0,121	119,3	109,5	19,5		0,167	67,6	40,3	75,7
	0,099	51,6	59,0	79,8		0,120	33,2	121,7	107,8
P(3)	0,139	115,6	63,2	26,9	O(E32)	0,187	145,3	99,9	26,7
	0,124	68,3	28,5	116,8		0,135	70,1	52,1	64,7
	0,100	34,6	99,1	88,1		0,124	117,1	39,7	98,1
O(L12)	0,150	130,9	86,9	9,8	O(W1)	0,240	48,5	67,4	78,5
	0,132	99,9	16,1	95,5		0,191	94,9	26,9	109,5
	0,107	42,6	74,2	81,9		0,149	138,1	76,2	22,9
O(L13)	0,193	107,1	58,7	33,2	O(W2)	0,201	86,1	15,2	104,6
	0,133	17,9	76,1	109,6		0,167	101,6	74,8	24,6
	0,106	95,3	34,9	115,6		0,128	12,2	90,7	109,4
O(L23)	0,178	88,5	30,7	116,6	O(W3)	0,273	97,9	45,3	121,4
	0,125	149,5	73,8	35,6		0,194	12,3	77,7	119,7
	0,091	59,5	64,7	68,2		0,156	99,3	47,3	46,0
O(E11)	0,199	128,8	64,7	27,9	O(W4)	0,345	152,4	81,6	32,9
	0,167	47,5	96,9	74,6		0,201	91,9	22,2	107,6
	0,133	67,0	26,4	112,7		0,181	62,5	69,6	63,1

cations—oxygène dans les environnements des atomes de baryum et d'argent. Chaque atome d'argent est entouré par cinq atomes d'oxygène et une molécule d'eau, chaque atome de baryum par cinq atomes d'oxygène et quatre molécules d'eau. Ces cations

assurent la cohésion entre les cycles P_3O_9 , chaque atome d'argent étant lié à trois cycles différents par l'intermédiaire des atomes d'oxygène extérieurs des cycles, chaque atome de baryum à quatre cycles. La Fig. 2 met en évidence l'enchaînement des polyèdres

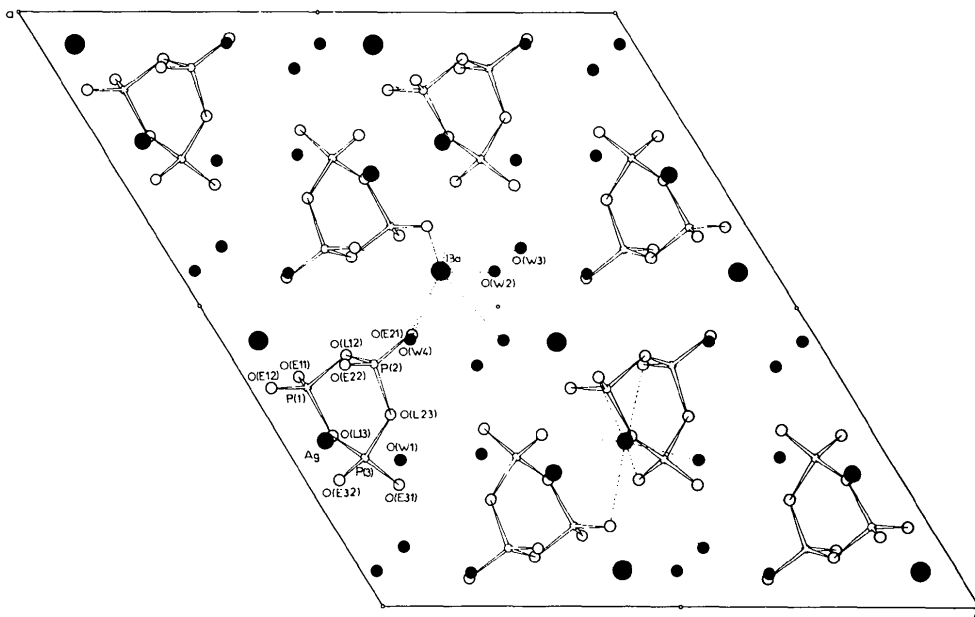


Fig. 1. Projection sur le plan ac de l'arrangement atomique de $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

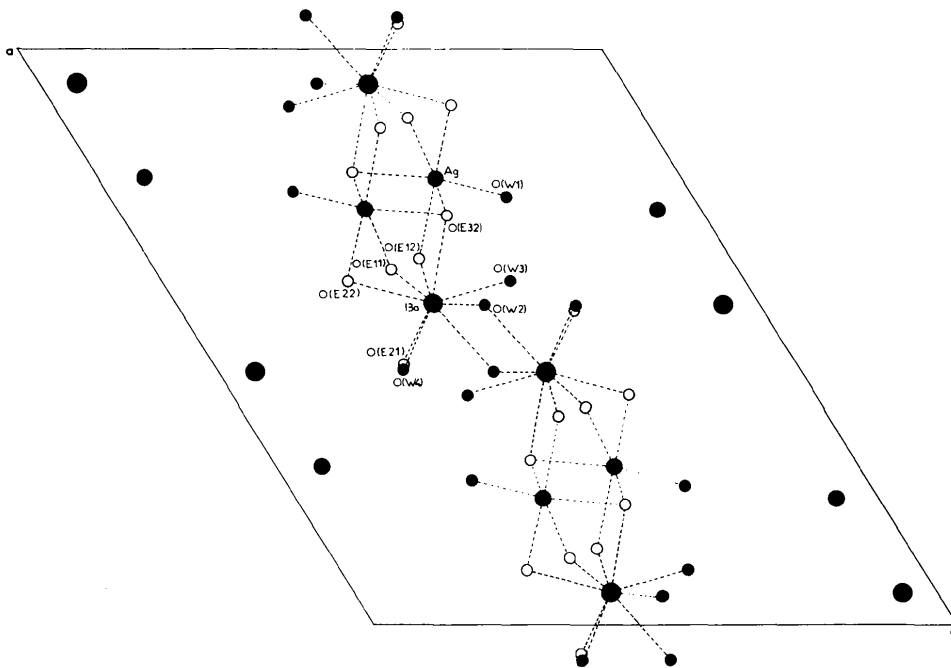


Fig. 2. Projection sur le plan ac de l'enchaînement des polyèdres des cations associés.

Tableau 4. *Distances cation—oxygène (Å) dans les polyèdres de coordination des cations associés*

Ba—O(E21)	2,714 (5)	Ba—O(W4)	2,772 (7)
Ba—O(E22)	2,749 (7)	Ba—O(W3)	2,809 (8)
Ba—O(E11)	2,796 (6)	Ba—O(W2)	2,877 (7)
Ba—O(E32)	2,821 (4)	Ba—O(W2)	2,987 (6)
Ba—O(E12)	2,922 (6)		
Ag—O(E32)	2,445 (5)	Ag—O(E32)	2,629 (7)
Ag—O(E11)	2,531 (6)	Ag—O(E12)	2,706 (5)
Ag—O(E22)	2,624 (5)	Ag—O(W1)	2,370 (9)

des cations associés qui se développe en une chaîne de direction moyenne $\mathbf{a} - \mathbf{b}$.

Références

- DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 247.
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 149–153.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2719–2733

The Molecular Packing Modes and the Hydrogen-Bonding Properties of Amide :Dicarboxylic Acid Complexes

BY L. LEISEROWITZ

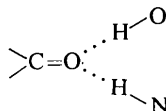
Department of Structural Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

AND F. NADER

Organisches Chemisches Institut der Universität Heidelberg, 69 Heidelberg, Im Neunheimer Feld 270, Federal Republic of Germany

(Received 18 January 1977; accepted 26 February 1977)

The various possible modes of forming H-bonded complexes of primary and secondary amides with dicarboxylic acids in the crystalline phase have been constructed in terms of: (a) O—H...O and N—H...O hydrogen-bond geometry, (b) the nature of the residues attached to the amide and carboxyl groups, and (c) the commonly occurring crystallographic symmetry elements required to generate hydrogen-bonding arrangements. The existence of these packing modes was corroborated by crystal structure analyses of model compounds. The various observed hydrogen-bonding motifs are compared to determine preferred hydrogen-bond geometries. There is a tendency for a carbonyl O atom which participates in both an N—H...O and O—H...O bond to adopt, the residues permitting, an arrangement where the system



is coplanar with linear hydrogen bonds and C=O...H angles $\approx 120^\circ$. The angular geometry of the complexing O—H...O (amide) bond invariably displays an O(H)...O=C angle $\approx 120^\circ$. The N—H...O (carboxyl) bond shows much greater variation in the N(H)...O=C angle. The O—H...O (amide) distance between amide and carboxyl groups linked by a single hydrogen bond is $2.50 \pm 0.02 \text{ \AA}$, which is shorter than the average length of the corresponding O—H...O (carboxyl) bond of 2.64 \AA . A similar comparison of N—H...O (amide) and N—H...O (carboxyl) bonds shows no systematic differences. The C=O length is, on average, 0.04 \AA longer in amides than in carboxylic acids.

1. Introduction

A systematic study of crystalline molecular complexes formed by a large variety of amides and dicarboxylic acids was undertaken as part of an analysis of the packing modes of H-bonded functional groups. The rationale behind these studies is that much information

of chemical interest is imbedded in crystal structures because they represent minimum-energy arrangements and, whereas little can be extracted from a single structure, certain trends become apparent if enough structures are available. Our principal purpose lay in the detection of the primary hydrogen-bonding motifs of the amide:acid complexes as governed by the