

avec la présence de six liaisons hydrogène axiales puisque celles-ci ont une valeur angulaire moyenne  $\text{N-H}\cdots\text{B} < 140^\circ$ .

Il apparaît ainsi que le nombre total  $n$  de liaisons hydrogène portées par l'ion complexe [ $n = 15$  dans  $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $n = 9$  dans  $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ ] ne peut être un facteur suffisant pour expliquer ces problèmes de conformation. Les critères déterminants sont donc bien (1) le nombre de liaisons hydrogène axiales portées par l'ion complexe, (2) l'écart à la linéarité présenté par ces liaisons.

Nous remercions M. B. Bachet pour sa contribution efficace apportée lors des mesures diffractométriques.

#### Références

BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.  
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218–222.  
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153–2159.  
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.

BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1920–1926.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KUSHI, Y., KURAMOTO, M. & YONEDA, H. (1976). *Chem. Lett. Japan*, pp. 339–342.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968a). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.  
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968b). *Inorg. Chem.* **7**, 2333–2338.  
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968c). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.  
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069–2076.  
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.  
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2877–2885.  
 WITIAK, D., CLARDY, J. C. & MARTIN, D. S. JR (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2694–2699.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3460–3462

## Données Cristallochimiques sur Deux Nouveaux Diphosphates Mixtes, $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et Structure Cristalline de $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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

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

(Reçu le 21 février 1977, accepté le 5 mai 1977)

The two salts are monoclinic (space group  $Cc$ ), with the following cell dimensions:  $a = 10.211$  (9),  $b = 16.56$  (1),  $c = 5.632$  (3) Å,  $\beta = 103.73$  (1)°,  $V = 925$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  for  $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $a = 10.39$  (1),  $b = 16.55$  (1),  $c = 5.677$  (3) Å,  $\beta = 103.31$  (1)°,  $V = 950$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  for  $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The crystal structure of  $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  has been solved with 1032 independent reflexions. The final  $R$  value is 0.05 for all the data. The atomic arrangement is a three-dimensional framework built from  $\text{P}_2\text{O}_7$  diphosphate anions linked by  $\text{CdO}_6$ ,  $\text{NaO}_6$  and  $\text{NH}_4\text{O}_6$  octahedra.

#### Préparation chimique et données cristallographiques

L'addition d'une solution diluée de chlorure de cadmium (ou chlorure de calcium) à une solution concentrée de chlorure d'ammonium et de diphosphate de sodium provoque la formation d'un gel qui se transforme progressivement à la température ambiante, pour

donner naissance à des cristaux de  $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

L'identité de leurs diagrammes de poudre indiquent que les deux composés sont isotypes.

L'étude d'un cristal de  $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par la méthode de Weissenberg montre que deux groupes spatiaux monocliniques sont possibles:  $Cc$  ou  $C2/c$ .

Tableau 1. *Dépouillements des diagrammes de poudre de CdNH<sub>4</sub>NaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O et de CaNH<sub>4</sub>NaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O, effectués à la longueur d'onde du cuivre sur diffractomètre Philips Norelco à la vitesse de 1/8° (θ) min<sup>-1</sup>*

Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

CdNH <sub>4</sub> NaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O				CaNH <sub>4</sub> NaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O			
<i>hkl</i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>hkl</i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>obs</sub></i>
110	8,51	8,47	100	110	8,63	8,60	27
020	8,28	8,25		020	8,28	8,24	100
111	5,10	5,10	23	111	5,13	5,12	47
200	4,96	4,96	27	200	5,06	5,05	24
130	4,82	4,82	2	130	4,84	4,84	5
021	4,56	4,56	2	021	4,59	4,59	13
220	4,25	4,25	14	220	4,31	4,29	48
111	4,23	4,23	14	111	4,29		
040	4,14	4,14	28	040	4,14	4,13	2
131	3,845	3,844	5	131	3,859	3,858	2
221	3,749	3,748	1	221	3,779	3,779	16
131	3,427	3,424	10	131	3,458	3,456	16
041	3,301	3,300	3	041	3,312	3,314	12
310	3,242			310	3,302		
240	3,178	3,178	14	240	3,202	3,203	22
150	3,141	3,140	20	311	3,167	3,168	35
311	3,127			150	3,146	3,147	
221	3,069	3,069	1	221	3,116	3,118	10
241	2,950	2,950	2	241	2,964	2,966	19
330	2,836	2,836	2	330	2,876	2,878	3
151	2,817	2,818	3	151	2,822	2,823	4
112	2,774	2,774	2	112	2,795	2,795	30
060	2,760	2,760	8	331	2,785	2,788	
331	2,758						
002	2,735	2,736	6	002	2,762	2,762	11
202	2,679	2,679	1	060	2,758		
151	2,640	2,640	6	202	2,700	2,700	1
022	2,597	2,597	2	151	2,653	2,655	33
241	2,583	2,583	4	022	2,620		
222	2,549	2,548	6	241	2,610	2,612	28
311	2,542	2,543					
132	2,507			311	2,589	2,592	11
400	2,480	2,480	3	222	2,566	2,568	9
061	2,464	2,463	2	400	2,528	2,531	9
112	2,462						
260	2,412	2,413	7	132	2,522		
421	2,386			112	2,492	2,495	3
312	2,382			061	2,468	2,468	7
420	2,376	2,377	4	260	2,421	2,423	14
350	2,340			421	2,419		
331	2,332	2,332	1	420	2,417		
				312	2,402	2,404	3
				331	2,368	2,368	2
				350	2,361		
				261	2,313	2,315	16

Les caractéristiques cristallines, calculées à partir de données angulaires recueillies sur diagramme de poudre, sont données dans le résumé.

Le Tableau 1 donne les dépouillements des diagrammes de poudre des deux composés.

### Structure cristalline de CdNH<sub>4</sub>NaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O

Le cristal utilisé était de forme prismatique et mesurait 0,13 × 0,13 × 0,16 mm dans ses trois directions.

Les intensités de 1032 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde  $K\beta$  du molybdène.

Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\Omega$  dans un domaine de 1,9° à la vitesse de 0,04° s<sup>-1</sup>. Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Les mesures ont été effectuées de 3 à 25° ( $\theta$ ). Les dimensions des paramètres de maille obtenues à partir des données angulaires provenant du diffractomètre automatique:  $a = 10,226$ ,  $b = 16,58$ ,  $c = 5,643$  Å et  $\beta = 103,75^\circ$ , diffèrent quelque peu de celles calculées à partir du diagramme de poudre.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd dans le groupe non centrosymétrique *Cc*. L'exploitation de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de cadmium et de phosphore. Ensuite des synthèses de Fourier successives ont mis en évidence la totalité de l'arrangement atomique, à l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau et d'ammonium. En dernier lieu, une synthèse de Fourier-différence a permis de confirmer la formule du composé.

Quelques cycles d'affinement, effectués en utilisant les 1032 données mesurées, amènent le facteur  $R$  à la valeur de 0,049. Le Tableau 2 rassemble les paramètres des positions atomiques et les facteurs thermiques isotropes.\*

La Fig. 1 représente la projection de l'arrangement atomique sur le plan  $ab$ . Les distances et angles de liaison trouvés ici pour les groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Tableau 3) sont comparables à ceux rencontrés précédemment dans d'autres structures de diphosphates.

\* 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 32739: 13 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.

Tableau 2. *Paramètres des positions atomiques avec déviations standard (× 10<sup>4</sup>) et B<sub>eq</sub>*

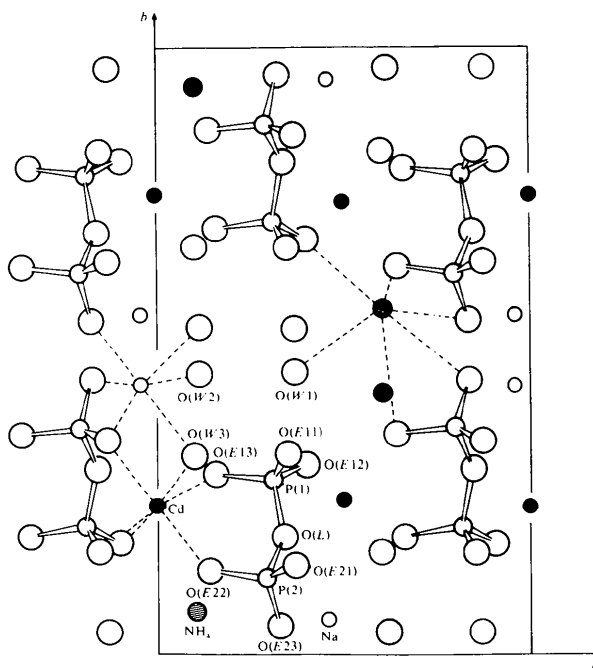
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>eq</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
Cd	0 (0)	2438,3 (5)	0 (0)	1,4
P(1)	8125 (4)	2108 (2)	4243 (7)	1,2
P(2)	7944 (4)	6276 (2)	1205 (1)	1,3
Na	-394 (5)	4428 (3)	2097 (9)	0,8
NH <sub>4</sub>	1054 (14)	685 (8)	5489 (27)	2,7
O(L)	8421 (10)	6942 (6)	-575 (17)	1,6
O(E11)	8605 (10)	8235 (6)	1783 (20)	1,7
O(E12)	8927 (10)	1789 (6)	2499 (18)	1,9
O(E13)	1621 (10)	2997 (6)	8274 (18)	1,7
O(E21)	8688 (12)	6466 (6)	3793 (19)	1,9
O(E22)	6423 (10)	6375 (6)	828 (23)	2,1
O(E23)	8288 (11)	4513 (6)	5218 (19)	2,1
O(W1)	8712 (13)	357 (7)	-73 (26)	2,9
O(W2)	1181 (13)	4619 (7)	9465 (23)	2,6
O(W3)	1113 (11)	3261 (6)	3279 (20)	1,7

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) de liaison dans l'anion  $\text{P}_2\text{O}_7$ 

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L)
O(E11)	<u>1,51 (1)</u>	2,52 (2)	2,51 (1)	2,51 (1)
O(E12)	112,3 (6)	<u>1,52 (1)</u>	2,52 (2)	2,48 (1)
O(E13)	111,9 (6)	112,6 (6)	<u>1,51 (1)</u>	2,51 (1)
O(L)	107,2 (6)	105,1 (6)	107,2 (6)	<u>1,60 (1)</u>
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(E23)	O(L)
O(E21)	<u>1,51 (1)</u>	2,52 (1)	2,55 (1)	2,54 (1)
O(E22)	112,0 (6)	<u>1,53 (1)</u>	2,50 (2)	2,54 (2)
O(E23)	115,6 (6)	111,3 (6)	<u>1,50 (1)</u>	2,46 (1)
O(L)	107,3 (6)	106,4 (6)	103,3 (6)	<u>1,64 (1)</u>

Tableau 4. Distances interatomiques dans les polyèdres de coordination des cations associés (Å)

Cd—O(E11)	2,32 (2)	Cd—O(E21)	2,26 (1)
Cd—O(E12)	2,26 (2)	Cd—O(E22)	2,26 (1)
Cd—O(E13)	2,31 (2)	Cd—O(W3)	2,36 (2)
Na—O(E21)	2,39 (1)	Na—O(W2)	2,46 (2)
Na—O(E23)	2,46 (1)	Na—O(W2)	2,42 (1)
Na—O(E23)	2,31 (1)	Na—O(W3)	2,47 (1)
$\text{NH}_4$ —O(E22)	2,97 (2)	$\text{NH}_4$ —O(E21)	3,03 (2)
$\text{NH}_4$ —O(E22)	2,16 (2)	$\text{NH}_4$ —O(E23)	3,03 (2)
$\text{NH}_4$ —O(W1)	2,91 (2)	$\text{NH}_4$ —O(E23)	3,09 (2)

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

Les atomes de cadmium, sodium et ammonium, tous situés dans les plans  $(\frac{1}{4}, 0, 0)$  et  $(\frac{3}{4}, 0, 0)$ , occupent des sites octaédriques (Tableau 4). Ils assurent la cohésion de l'édifice cristallin dans les trois directions de l'espace.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 3462–3464

## Structure Cristalline du Polyphosphate de Béryllium: $\text{Be}(\text{PO}_3)_2(\text{II})$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET I. TORDJMAN

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

(Reçu le 25 avril 1977, accepté le 2 mai 1977)

Four crystal forms of  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  have been described in the literature. This work is devoted to the crystal structure determination of  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2(\text{II})$ . This form is a polyphosphate with a monoclinic cell:  $a = 6.959 (5)$ ,  $b = 12.853 (9)$ ,  $c = 4.839 (5)$  Å,  $\beta = 106.79 (1)^\circ$ ,  $Z = 4$ , space group  $P2_1/n$ . The final  $R$  value is 0.034 for the 1834 measured reflexions.  $(\text{PO}_3)_\infty$  chains, with a period of four tetrahedra, run along the  $a$  direction.  $\text{BeO}_4$  tetrahedra link the different chains to form a three-dimensional network of tetrahedra.

### Introduction

Les données cristallographiques du polyphosphate  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2(\text{II})$  ont déjà été décrites par Bagieu-Bucher & Durif (1970). Elles avaient été déterminées à partir de

cristaux maclés qui ne permettaient pas d'étude structurale.

Ce travail décrit une méthode de préparation de cristaux ne présentant pas de macles et la détermination de la structure de ce composé.