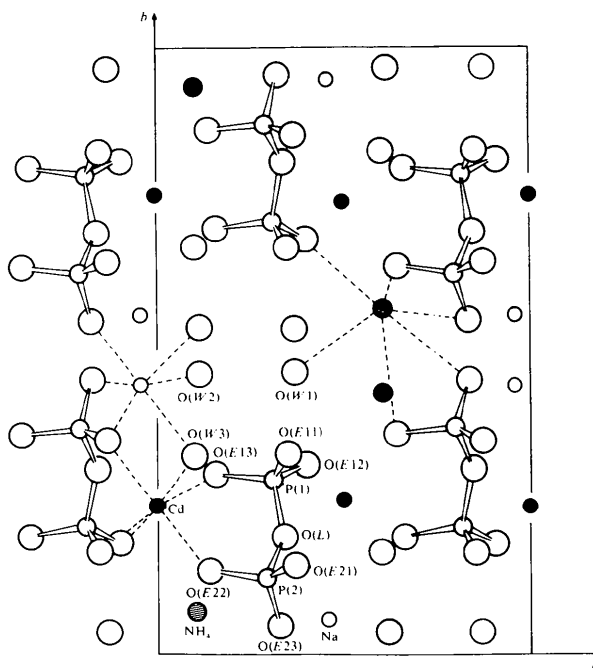


Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) de liaison dans l'anion P_2O_7

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)
NH_4 —O(E22)	2,97 (2)	NH_4 —O(E21)	3,03 (2)
NH_4 —O(E22)	2,16 (2)	NH_4 —O(E23)	3,03 (2)
NH_4 —O(W1)	2,91 (2)	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. 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.

Préparation chimique

Des cristaux non maclés de $\text{Be}(\text{PO}_3)_2(\text{II})$ ont été préparés accidentellement lors d'essais de préparation de phosphates mixtes de baryum et béryllium. En calcinant un mélange de 0,3 g d'oxyde de béryllium, de 5 g de carbonate de baryum et 13 cm^3 d'acide monophosphorique, à 350°C , durant un jour, on obtient des cristaux en forme de prisme oblique à section presque hexagonale. Une étude de ces cristaux sur chambre de Weissenberg montre qu'ils ne sont pas maclés et donc utilisables pour une détermination de structure.

Il est à noter que fréquemment l'introduction de cations étrangers dans les mélanges réactionnels conduit à l'obtention de cristaux non maclés pour des espèces cristallines où les méthodes conventionnelles conduisent invariablement à des cristaux maclés.

Technique expérimentale

Le cristal, choisi pour les mesures d'intensités, avait pour dimensions: $0,19 \times 0,12 \times 0,12 \text{ mm}$ dans ses trois directions.

1834 intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène, entre 3 et 35° .

La vitesse de balayage, θ et ω étant couplés, varie dans un rapport de 1 à 10 en fonction de la valeur de l'intensité à mesurer. Le temps maximum de mesure pour chaque réflexion est limité à 180 s.

Les paramètres de maille calculés à partir des données angulaires obtenues avec le diffractomètre automatique diffèrent quelque peu de ceux trouvés par Bagieu-Beucher & Durif (1970) [$a = 6,966$ (4), $b = 12,875$ (8), $c = 4,844$ (3) Å, $\beta = 106,73$ (2) $^\circ$]. Le groupe d'espace $P2_1/n$ donné par ces derniers auteurs est confirmé.

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes de phosphore et

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique isotropes

	x	y	z	$B_{\text{eq.}}$ (Å ²)
Be	7641 (2)	665 (1)	1288 (3)	0,79
P(1)	1711,1 (3)	1313,5 (2)	1500,1 (5)	0,60
P(2)	5810,7 (3)	1502,1 (2)	5492,4 (5)	0,53
O(L1)	6496 (1)	2623,0 (5)	4727 (2)	0,96
O(L2)	3451 (1)	1561,4 (6)	4346 (1)	0,92
O(E11)	4891 (1)	3866,1 (6)	7440 (2)	1,15
O(E12)	7336 (1)	4476,2 (6)	4710 (2)	1,08
O(E21)	6626 (1)	716,9 (5)	3878 (1)	0,87
O(E22)	6332 (1)	1387,3 (6)	8669 (1)	0,92

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

	U (Å ² × 10 ³)	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Be	12	107	100	7
	9	105	16	83
	9	23	76	88
P(1)	11	112	97	9
	7	107	17	85
	7	28	75	83
P(2)	10	116	91	10
	7	48	48	82
	7	127	42	96
O(L1)	13	25	110	91
	12	106	90	1
	7	71	20	91
O(L2)	13	115	114	26
	11	100	24	66
	7	27	91	79
O(E11)	14	95	67	26
	13	72	28	115
	7	19	105	95
O(E12)	14	112	70	21
	13	26	96	81
	7	77	20	109
O(E21)	12	63	91	44
	10	50	46	119
	8	128	44	60
O(E22)	12	25	66	113
	11	107	36	55
	9	71	115	44

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$) dans l'arrangement atomique de $\text{Be}(\text{PO}_3)_2(\text{II})$

	O(L1)	O(E11)	O(E12)	O(L2)
P(1)				
O(L1)	<u>1,5976</u> (7)	2,524 (1)	2,453 (1)	2,4878 (9)
O(E11)	110,00 (4)	<u>1,4824</u> (9)	2,560 (1)	2,443 (1)
O(E12)	105,69 (4)	119,66 (5)	<u>1,4791</u> (9)	2,532 (1)
O(L2)	102,99 (4)	105,72 (4)	111,58 (4)	<u>1,5814</u> (6)
P(2)				
O(L1)	<u>1,5943</u> (7)	2,4901 (9)	2,510 (1)	2,482 (1)
O(E21)	107,87 (4)	<u>1,4853</u> (8)	2,536 (1)	2,530 (1)
O(E22)	109,33 (4)	117,50 (4)	<u>1,4814</u> (7)	2,4542 (9)
O(L2)	103,04 (4)	111,42 (4)	106,72 (4)	<u>1,5763</u> (7)
P(1)–P(2)	2,9573 (3)	P(1)–O(L1)–P(2)		129,53 (5)
P(1)–P(2)	2,8873 (4)	P(1)–O(L2)–P(2)		138,97 (5)
Be				
O(E11)	<u>1,619</u> (1)	2,663 (1)	2,617 (1)	2,6381 (9)
O(E12)	111,44 (8)	<u>1,604</u> (1)	2,608 (1)	2,662 (1)
O(E21)	108,37 (8)	108,56 (8)	<u>1,609</u> (2)	2,615 (1)
O(E22)	109,01 (8)	111,24 (8)	108,12 (8)	<u>1,622</u> (1)
Be–P(1)	2,925 (1)	P(1)–O(E11)–Be		141,19 (7)
Be–P(1)	2,974 (1)	P(1)–O(E12)–Be		149,33 (7)
Be–P(2)	2,929 (1)	P(2)–O(E21)–Be		139,31 (7)
Be–P(2)	2,901 (1)	P(2)–O(E22)–Be		141,41 (7)

d'oxygène. Une Fourier-différence réalisée avec les atomes précédents permet de mettre en évidence les atomes de béryllium. Enfin, une série d'affinement (Prewitt, 1966) amène le résidu cristallographique aux valeurs $R = 0,034$ pour l'ensemble des données, $0,029$ pour 1658 réflexions pour lesquelles $|F_o| > 2$ dans notre échelle de mesure, et $0,022$ pour 1580 réflexions pour lesquelles $(|F_o| - |F_c|)/\sigma < 6$.*

Le Tableau 1 rassemble les paramètres atomiques et les paramètres isotropes de température. Le Tableau 2 donne les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique, le Tableau 3 les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure cristalline sur le plan ab . C'est un édifice purement tétraédrique. L'arrangement atomique est caractérisé par des chaînes de tétraèdres PO_4 , se déroulant parallèlement à la direction a , les atomes de béryllium faisant le lien entre les différentes chaînes dans les trois directions de l'espace. Le voisinage tétraédrique des atomes de béryllium est assuré uniquement par des atomes d'oxygène $O(Eij)$ ne partageant qu'une seule liaison avec les atomes de phosphore. Cet assemblage uniquement tétraédrique présente aucune analogie avec des variétés de silice connues, à l'inverse de la structure de la forme haute température de $Be(PO_3)_2$ (III) (Schultz, 1974), qui est fortement apparentée à la kékite.

D'autres variétés du polyphosphate de béryllium ont été signalées. Il s'agit de la variété I signalée par Jaulmes

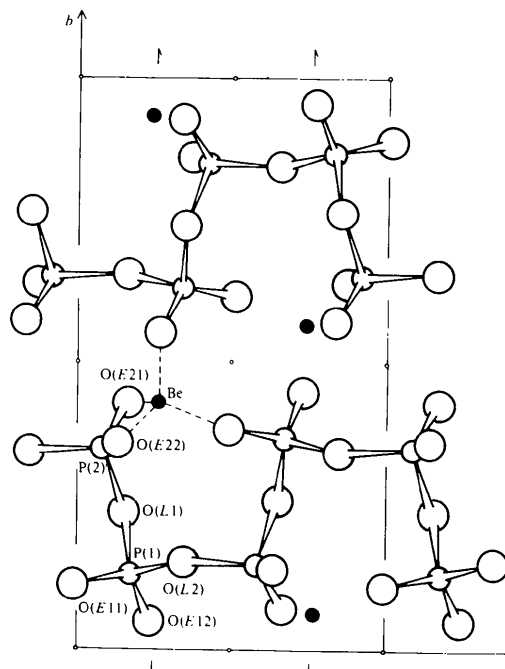


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique sur le plan ab . Dans l'environnement de l'atome de béryllium, les atomes $O(E21)$ et $O(E22)$ appartiennent à deux tétraèdres $[P(2)O_4]$ de deux mailles superposées.

(1964) et de la forme basse température de la variété III, préparée par Schultz (1974).

Les auteurs remercient M. J. Laugier, du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour l'aide apportée lors des mesures d'intensités.

Références

- BAGIEU-BEUCHER, M. & DURIF, A. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 129–130.
 JAULMES, S. (1964). Thèse d'Etat, Univ. de Paris.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 SCHULTZ, E. (1974). Dissertation, Univ. de Kiel.

* 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 32735: 19 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.