

La Fig. 2 montre l'enchaînement qui se développe suivant la direction moyenne (**a**, **c**) avec une périodicité de cinq polyèdres, deux de coordination de l'atome de potassium du site K(1), deux du site K(2) et un de l'atome de zinc.

## Référence

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*

*Acta Cryst.* (1978). B34, 17–20

## Structure Cristalline d'un Monophosphate Acide Mixte de Nickel–Sodium Tétrahydraté NiNa<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O

PAR A. BOUDJADA, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 29 juin 1977, accepté le 13 juillet 1977)

Acid nickel–sodium monophosphate tetrahydrate, NiNa<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, is monoclinic with  $a = 11 \cdot 10$  (2),  $b = 10 \cdot 71$  (2),  $c = 7 \cdot 224$  (5) Å,  $\beta = 100 \cdot 2$  (1)°, space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ . The crystal structure has been determined from 2229 independent reflexions to a final  $R$  value of 0.036.

## Préparation chimique et données cristallographiques

Si on maintient à température ambiante et à un pH compris entre 1,5 et 2 un mélange d'acide ortho-phosphorique dans lequel on a introduit du carbonate de nickel et du carbonate de sodium dans un rapport tel que Na/Ni = 2, on observe au bout de 5 à 6 jours l'apparition de cristaux de NiNa<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O se présentant sous la forme de prismes trapus de couleur verte.

Tableau 1. *Diffractogramme de poudre de NiNa<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O effectué en utilisant la longueur d'onde K $\alpha_1$ , $\alpha_2$  du cuivre*

$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I/I_0$
1 1 0	7,659	7,628	82	2 2 2	2,459	2,459	12
$\bar{1}$ 0 1	6,518			4 2 0	2,435		
0 1 1	5,932	5,922	55	4 2 1	2,425		
$\bar{1}$ 1 1	5,571			1 4 1	2,414		
1 0 1	5,532	5,525	79	$\bar{2}$ 3 2	2,409		
2 0 0	5,466	5,455	29	$\bar{1}$ 0 3	2,409	2,411	18
0 2 0	5,367	5,356	41	2 4 0	2,409		
1 1 1	4,917			1 3 2	2,393	2,395	11
2 1 0	4,871	4,864	60	4 0 2	2,381		
1 2 0	4,818	4,809	15	4 1 1	2,353		
$\bar{2}$ 1 1	4,354			$\bar{1}$ 1 3	2,351		
0 2 1	4,285	4,285	11	$\bar{2}$ 4 1	2,338		
$\bar{1}$ 2 1	4,143	4,143	8	4 1 2	2,325		
1 2 1	3,852	3,855	100	0 1 3	2,317		
2 2 0	3,830	3,831	40	3 3 1	2,313		
2 1 1	3,752	3,755	40	3 1 2	2,292		
$\bar{2}$ 2 1	3,562	3,563	73	$\bar{2}$ 1 3	2,280		
0 0 2	3,559			1 3 0	2,238		
$\bar{3}$ 0 1	3,506	3,507	22	2 4 1	2,229		
3 1 0	3,451			$\bar{3}$ 3 2	2,209		

## Tableau 1 (suite)

$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I/I_0$
5 0 1	2,203			4 2 1	2,200		
4 2 1	2,198			$\bar{1}$ 2 3	2,198		
1 1 3	2,191	2,191	14	1 1 3	2,191		
2 3 2	2,188			4 2 2	2,177		
4 2 2	2,177			$\bar{3}$ 0 3	2,173		
4 3 0	2,172			4 3 0	2,172		
0 2 3	2,170			4 3 1	2,164		
4 3 1	2,164			3 4 0	2,161		
3 4 0	2,161			5 1 1	2,158		
5 1 1	2,158			3 2 2	2,150		
3 2 2	2,150			$\bar{1}$ 4 2	2,146		
$\bar{1}$ 4 2	2,146			0 4 2	2,143		
0 4 2	2,143			5 1 0	2,142		
5 1 0	2,142			$\bar{2}$ 2 3	2,140		
$\bar{2}$ 2 3	2,140			3 4 1	2,131		
3 4 1	2,131			$\bar{3}$ 1 3	2,130		
$\bar{3}$ 1 3	2,130			1 5 0	2,107		
1 5 0	2,107			$\bar{2}$ 4 2	2,072		
$\bar{2}$ 4 2	2,072			1 2 3	2,065		
1 2 3	2,065			1 4 2	2,061		
1 4 2	2,061			0 5 1	2,055		
0 5 1	2,055			$\bar{1}$ 5 1	2,039		
$\bar{1}$ 5 1	2,039			5 2 1	2,038		
5 2 1	2,038			5 2 0	2,025		
5 2 0	2,025			$\bar{3}$ 2 3	2,014		
$\bar{3}$ 2 3	2,014			2 1 3	2,011		
2 1 3	2,011			3 4 1	2,010		
3 4 1	2,010			4 0 2	2,002		
4 0 2	2,002			1 5 1	2,001		
1 5 1	2,001			4 3 1	2,000		
4 3 1	2,000			$\bar{1}$ 3 3	1,998	1,999	12
$\bar{1}$ 3 3	1,998			2 5 0	1,998		
2 5 0	1,998			5 1 2	1,996		
5 1 2	1,996			5 0 1	1,993		
5 0 1	1,993			4 3 2	1,983		
4 3 2	1,983						

L'étude d'un cristal de ce sel montre qu'il est monoclinique,  $P2_1/n$ . Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diffractogramme de ce composé. L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille effectué en utilisant les données angulaires de ce diagramme conduit à  $a = 11,108$  (7),  $b = 10,733$  (8),  $c = 7,233$  (5) Å,  $\beta = 100,24$  (1)°. La maille renferme deux unités formulaires.

### Détermination de la structure

Le cristal utilisé était un prisme quadratique dont toutes les arêtes mesuraient environ 0,1 mm. 2535 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent  $K\alpha_1\alpha_2$  (0,5608 Å). Chaque réflexion a été mesurée en balayage  $\omega$  dans un domaine de 1,40° à une vitesse de 0,03° s<sup>-1</sup>. Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 28° ( $\theta$ ). Durant toute la durée des mesures les réflexions de référence utilisée (642 et  $\bar{6}42$ ) n'ont subi aucune variation significative. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

L'examen de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de nickel et de phosphore. Des synthèses de Fourier successives font alors apparaître l'ensemble de l'arrangement. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) effectués avec la totalité des réflexions mesurées (2535) conduisent rapidement à un facteur  $R$  de 0,064 pour des facteurs thermiques isotropes. Après élimination de 306 réflexions très faibles mal mesurées et en introduisant les facteurs thermiques anisotropes la valeur finale du facteur  $R$  s'établit à 0,036.

Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques et les  $B_{\text{éq}}$ .

Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ ) et coefficients de température isotrope  $B_{\text{éq}}$  pour  $\text{NiNa}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{éq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Ni	0	0 (77)	0 (156)	1,27
Na	54066 (11)	17130 (11)	24618 (16)	1,86
P(1)	8091 (6)	26109 (6)	26036 (9)	1,04
P(2)	71749 (6)	45432 (6)	26068 (9)	1,11
O(11)	49005 (18)	82958 (19)	10119 (26)	1,68
O(12)	21145 (17)	24645 (18)	36102 (26)	1,54
O(13)	48336 (19)	64039 (18)	30248 (28)	1,79
O(14)	42365 (20)	84738 (19)	41696 (27)	1,82
O(21)	63632 (21)	53862 (22)	10813 (29)	2,25
O(22)	67346 (18)	46914 (19)	44572 (26)	1,62
O(23)	80756 (19)	81570 (19)	30182 (28)	1,87
O(24)	84924 (17)	48506 (18)	26184 (29)	1,72
O(W1)	14832 (18)	56088 (18)	24155 (29)	1,81
O(W2)	8227 (17)	87216 (18)	21549 (27)	1,62

O(Wi): oxygène des molécules d'eau.

O(ij): oxygène du tétraèdre (Pi)O<sub>4</sub>.

Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

$U^2$ : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å<sup>2</sup>) le long des axes principaux des ellipsoïdes.  $\theta_u, \theta_v, \theta_c$ : angles de ces axes avec les axes cristallographiques  $a, b$  et  $c$ .

	$U$ (Å)	$\theta_u$ (°)	$\theta_v$ (°)	$\theta_c$ (°)
Ni	0,137	48	125	70
	0,124	93	54	37
Na	0,118	42	55	120
	0,163	32	107	73
	0,156	86	28	64
P(1)	0,140	122	111	32
	0,118	11	100	105
	0,115	84	86	16
P(2)	0,110	80	11	97
	0,134	81	16	105
	0,115	67	81	35
O(11)	0,104	25	103	121
	0,176	132	42	80
	0,135	67	74	37
O(12)	0,122	51	53	126
	0,164	95	30	60
	0,133	84	119	33
O(13)	0,118	7	83	103
	0,183	55	56	60
	0,145	134	94	34
O(14)	0,115	116	34	105
	0,185	13	77	98
	0,147	100	31	117
O(21)	0,117	98	62	28
	0,225	60	35	79
	0,137	130	82	31
O(22)	0,127	54	124	61
	0,176	65	26	100
	0,130	26	114	88
O(23)	0,117	98	81	10
	0,194	51	54	68
	0,139	134	82	35
O(24)	0,121	110	37	115
	0,183	92	84	11
	0,136	90	6	96
O(W1)	0,117	2	90	99
	0,174	135	71	42
	0,144	52	98	49
O(W2)	0,134	70	21	99
	0,152	72	36	123
	0,146	74	64	37
	0,130	24	114	104

Dans le Tableau 3 sont rassemblées les longueurs et orientations des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique.\*

### Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les projections de l'arrangement atomique sur les plans  $ab$

\* 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 32938; 25 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.

et *bc*. Le Tableau 4 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans cet arrangement. Les moyennes des distances P—O dans les deux tétraèdres indépendants sont très voisines: 1,538 Å pour P(1)O<sub>4</sub> et 1,537 Å pour P(2)—O(4). Les deux cations associés ont des coordinations octaédriques formées de quatre atomes d'oxygène et de deux molécules d'eau. Si l'on examine l'enchaînement des cations associés, on observe des groupements finis formés par deux octaèdres NaO<sub>6</sub> encadrant l'octaèdre NiO<sub>6</sub> la liaison entre ces octaèdres étant assurée par la molécule d'eau O(W2). La Fig. 3 donne une représentation schématique de ces groupements NiNa<sub>2</sub>O<sub>16</sub>

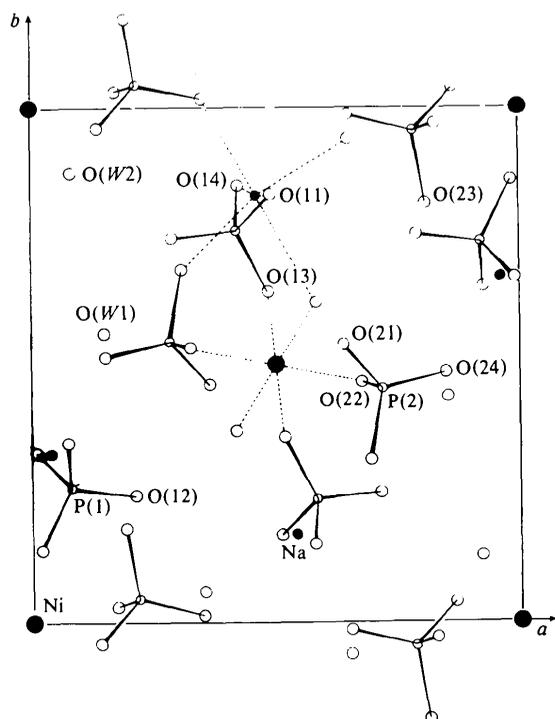


Fig. 1. Projection de la structure selon [001].

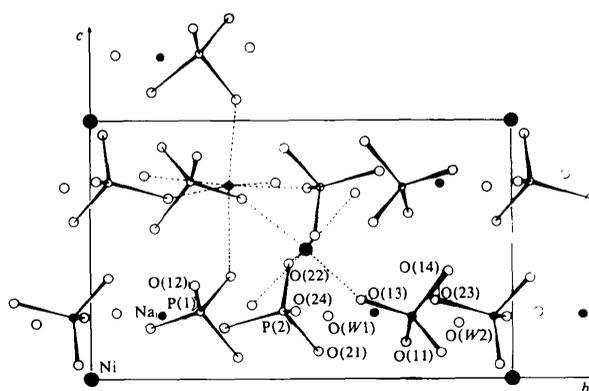
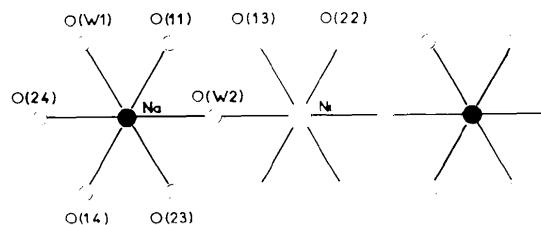
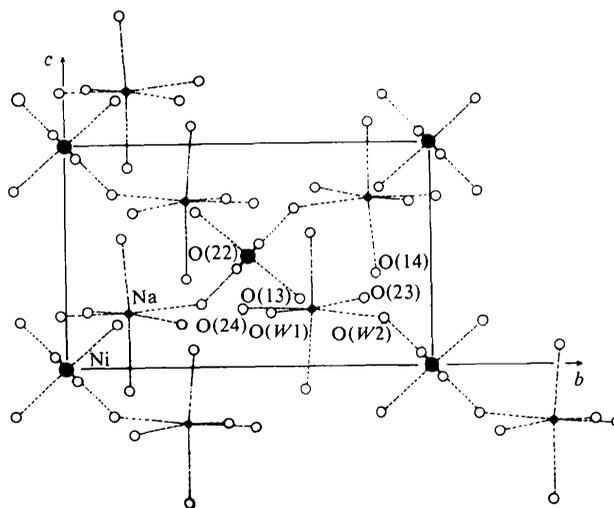


Fig. 2. Projection de la structure selon [100].

Tableau 4. Distances interatomiques en Å et angles de liaison en degrés et 1/100 de degré dans l'arrangement atomique NiNa<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O

Sur la diagonale, soulignées, sont indiquées les distances P(i)O(ij). Au-dessus de la diagonale sont indiqués les angles O(ij)P(i)O(ij'). Au-dessous de la diagonale sont indiquées les distances oxygène-oxygène.

P(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)
O(11)	<u>1,561 (2)</u>	106,9 (1)	109,3 (1)	107,4 (1)
O(12)	2,467 (3)	<u>1,510 (2)</u>	114,8 (1)	110,1 (1)
O(13)	2,503 (3)	2,541 (3)	<u>1,507 (2)</u>	108,3 (1)
O(14)	2,526 (3)	2,527 (3)	2,496 (3)	<u>1,573 (2)</u>
P(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)
O(21)	<u>1,578 (2)</u>	108,9 (1)	106,9 (1)	108,3 (1)
O(22)	2,513 (3)	<u>1,511 (2)</u>	106,7 (1)	116,1 (1)
O(23)	2,523 (3)	2,465 (3)	<u>1,562 (2)</u>	109,5 (1)
O(24)	2,494 (3)	2,553 (3)	2,500 (3)	<u>1,498 (2)</u>
(×2) Ni—O(13)	2,060 (10)	Na—O(11)	2,472 (2)	
(×2) Ni—O(22)	2,059 (5)	Na—O(14)	2,404 (2)	
(×2) Ni—O(W2)	2,151 (9)	Na—O(23)	2,358 (3)	
		Na—O(24)	2,345 (2)	
		Na—O(W2)	2,589 (2)	
		Na—O(W1)	2,424 (2)	

Fig. 3. Schéma des groupements NiNa<sub>2</sub>O<sub>16</sub>.Fig. 4. Projection des groupements NiNa<sub>2</sub>O<sub>16</sub> sur *bc*.

tandis que la Fig. 4 montre la projection sur le plan  $bc$  de l'ensemble de ces groupements.

Ce composé est à notre connaissance le seul monophosphate acide connu dans le système  $\text{NiO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ .

#### Référence

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 20-22

## Données Cristallochimiques et Structure Cristalline du Trimétaphosphate: $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT

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

(Reçu le 30 juin 1977, accepté le 13 juillet 1977)

The trimetaphosphate  $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with one formula unit in a cell with  $a = 9.235$  (5),  $b = 7.599$  (4),  $c = 7.148$  (4) Å,  $\alpha = 96.38$  (1),  $\beta = 103.90$  (1),  $\gamma = 102.06$  (1)°. The cations link the  $\text{P}_3\text{O}_9$  ring anions in three dimensions. The final  $R$  value is 0.04.

#### Préparation chimique

$\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été préparé en utilisant la méthode décrite par Boullé (1938), pour la préparation du trimétaphosphate de calcium. L'introduction de chlorure de cadmium et de potassium dans une suspension d' $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'eau, les trois sels étant en proportion stoechiométrique, provoque la précipitation de chlorure d'argent et la libération des ions  $\text{P}_3\text{O}_9$  dans la solution. Après filtration, l'évaporation lente de la solution, à la température ambiante, provoque la formation de cristaux de  $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Données expérimentales

Le cristal utilisé était une plaquette épaisse de dimensions:  $0,08 \times 0,13 \times 0,16$  mm. Les intensités de 2738 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 fonctionnant, avec monochromateur, à la longueur d'onde  $K\alpha$  de l'argent. Les conditions de mesure sont les suivantes: domaine angulaire:  $3-26^\circ$  ( $\theta$ ), mode balayage:  $\omega$ , largeur de balayage:  $1,60^\circ$ , vitesse de balayage:  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ .

En raison des dimensions suffisamment petites du cristal et de longueur d'onde choisie, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire. Un affinement par moindres carrés de quelques valeurs angulaires obtenues à l'aide du diffractomètre automatique conduit à la maille triclinique donnée dans l'abstract. Cette maille diffère quelque peu de celle trouvée [ $a = 9,219$  (4),  $b = 7,588$  (4),  $c = 7,133$  (4) Å,  $\alpha = 96,42$  (1),  $\beta =$

$103,91$  (1),  $\gamma = 102,08$  (1)°] à partir des valeurs angulaires relevées sur un diagramme de poudre fait sur diffractomètre Philips à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre, à la vitesse de  $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ )  $\text{min}^{-1}$ .

Le Tableau 1 donne le dépouillement de ce diagramme.

Tableau 1. *Dépouillement d'un diagramme de poudre de  $\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

$hkl$	$d_{\text{cat}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cat}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
100	8,68	8,66	18	211	3,345}	3,342	30
010	7,31	7,30	40	121	3,340}		
001	6,82			012	3,316	3,314	17
110	6,42	6,41	100	201	3,280	3,281	19
101	6,25			112	3,268	3,270	17
011	5,48	5,47	5	220	3,209	3,208	9
110	5,02			121	3,183	3,185	6
111	4,80	4,80	24	121	3,128}	3,129	25
101	4,77	4,77		202	3,125}		
111	4,70	4,70	12	120	3,107	3,110	31
011	4,61	4,61	16	112	3,078		
111	4,56	4,56	13	021	3,015	3,015	9
200	4,34	4,34	13	301	2,968}	2,964	33
201	4,21}	4,21	30	221	2,963}		
210	4,21}			112	2,950		
211	3,881	3,881	8	310	2,947		
120	3,709	3,708	42	311	2,937		
020	3,656			102	2,916}	2,912	29
111	3,599	3,599	3	012	2,907}		
102	3,516	3,516	4	212	2,894}	2,896	30
021	3,479			300	2,892}		
211	3,459	3,460	8	212	2,853		
002	3,411	3,411	6	221	2,849		
210	3,385			022	2,738}	2,735	11
				211	2,732}		