

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}		

**Détermination de la structure**

La totalité des positions atomiques de cet arrangement ont été trouvées à l'aide d'une fonction tridimensionnelle de Patterson. Une série d'affinement, effectuée à partir de ces positions, amènent le facteur  $R$  à la valeur de 0,04 pour l'ensemble des mesures et conduisent aux coordonnées atomiques consignées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 mentionne les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.\*

**Description de la structure**

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan  $ab$ . La maille renferme deux groupements  $P_3O_9$ , se déduisant l'un de l'autre par centrosymétrie. Les distances et les angles, trouvés ici dans les anions  $P_3O_9$  (Tableau 4) sont comparables à ceux rencontrés dans d'autres structures de trimétaphosphates. Les atomes de cadmium, placés sur des centres de symétrie, ont un voisinage octaédrique classique (Tableau 4 et Fig. 1) composé par deux molécules d'eau et par quatre atomes d'oxygène de type  $O(Eij)$  qui ne sont liés qu'à un seul atome de phosphore. Les atomes de cadmium assurent la cohésion des divers groupements  $P_3O_9$ , uniquement suivant la direction  $c$ , tandis que les atomes de potassium le font dans les trois directions de l'espace.

\* 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 32940: 30 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. *Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotropes*

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cd	0	0	0	1,2
P(1)	2285 (1)	279 (1)	4774 (1)	1,0
P(2)	5038 (1)	2660 (1)	7726 (1)	1,2
P(3)	1973 (1)	3087 (1)	7708 (1)	0,9
K(1)	5193 (1)	2555 (1)	2675 (1)	2,2
K(2)	1183 (1)	4927 (1)	2783 (1)	2,0*
O(E12)	1916 (3)	823 (4)	2823 (4)	2,0
O(E11)	2035 (4)	8339 (4)	4989 (4)	2,1
O(E21)	5922 (4)	1653 (6)	9023 (5)	3,7
O(E22)	5814 (4)	4305 (4)	7136 (6)	3,5
O(E31)	1074 (3)	2786 (3)	9167 (4)	1,4
O(E32)	1945 (4)	4674 (4)	6712 (4)	2,1
O(L12)	4052 (3)	1261 (4)	5778 (4)	2,5
O(L23)	3720 (3)	3042 (4)	8728 (3)	1,6
O(L13)	1432 (3)	1233 (3)	6142 (4)	1,6
O(W)	8674 (3)	1780 (4)	1322 (4)	1,8

Tableau 3. *Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes ( $\times 10^2$ ) et orientation par rapport aux axes cristallographiques*

	$U (\text{Å})$	$\theta_a (^\circ)$	$\theta_b (^\circ)$	$\theta_c (^\circ)$
Cd	13	18	104	86
	12	104	129	35
	11	101	42	55
P(1)	12	55	51	123
	12	145	47	97
	10	92	67	34
	15	91	21	117
P(2)	11	121	69	30
	11	31	90	77
	12	50	105	54
P(3)	11	76	26	105
	10	137	69	40
	18	52	66	71
K(1)	17	139	39	74
	14	105	120	25
	18	109	35	125
K(2)	16	19	84	113
	13	95		44
	19	140	43	70
O(E12)	17	51	51	100
	11	81	106	23
	20	23	84	92
O(E11)	16	104	92	4
	12	108	6	94
	30	73	31	93
O(E21)	18	134	78	32
	12	48	118	58
	30	65	103	39
O(E22)	17	126	36	66
	14	47	58	119
	16	48	105	55
O(E31)	13	97	17	82
	10	138	97	36
	20	45	81	67
O(E32)	17	135	65	42
	10	91	27	123
	26	93	29	126
O(L12)	12	39	81	75
	11	128	63	40
	19	92	17	112
O(L23)	12	30	92	77
	10	120	74	26
	18	79	139	45
O(L13)	12	12	90	108
	11	96	49	51
	17	61	45	88
O(W)	16	78	118	30
	12	31	122	120

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison ( $^\circ$ )*

Environnement du cadmium	
$2 \times \text{Cd}-\text{O}(E12)$	2,267 (2)
$2 \times \text{Cd}-\text{O}(E13)$	2,346 (2)
$2 \times \text{Cd}-\text{O}(W)$	2,277 (3)

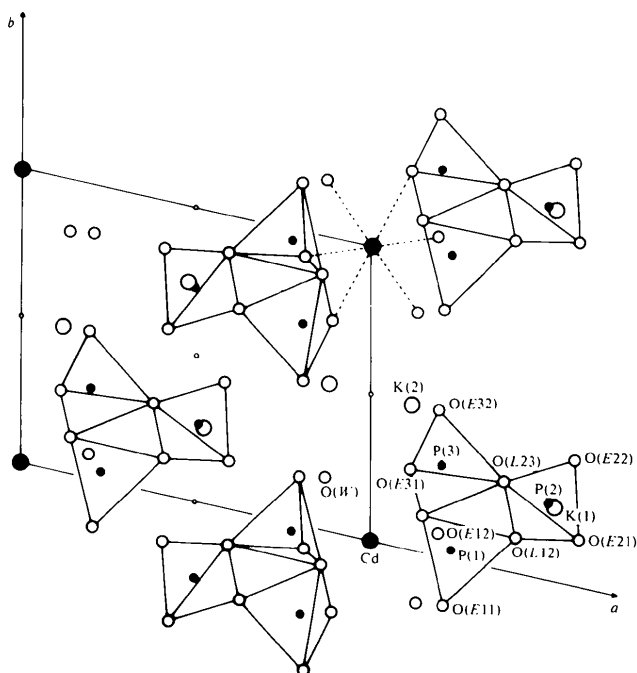
Tableau 4 (suite)

## Environnements des atomes de potassium

K(1)—O(E12)	3,070 (3)	K(2)—O(E11)	2,733 (3)
K(1)—O(E21)	2,895 (4)	K(2)—O(E31)	2,865 (3)
K(1)—O(E21)	3,149 (4)	K(2)—O(E31)	3,157 (3)
K(1)—O(E11)	2,954 (3)	K(2)—O(E22)	2,698 (4)
K(1)—O(L23)	2,924 (3)	K(2)—O(E32)	2,765 (3)
K(1)—O(L12)	2,859 (3)	K(2)—O(E32)	3,068 (4)
K(1)—O(E22)	3,182 (4)	K(2)—O(W)	2,854 (2)
K(1)—O(E22)	2,736 (4)		
K(1)—O(E32)	2,920 (3)		

## Environnements des atomes de phosphore

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	<u>1,475 (3)</u>	2,574 (4)	2,492 (4)	2,481 (4)
O(E12)	121,2 (2)	<u>1,480 (3)</u>	2,456 (4)	2,516 (4)
O(L12)	108,4 (2)	105,9 (2)	<u>1,596 (3)</u>	2,492 (4)
O(L13)	107,6 (2)	109,6 (2)	102,6 (2)	<u>1,598 (3)</u>
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	<u>1,471 (4)</u>	2,552 (6)	2,482 (4)	2,457 (5)
O(E22)	120,8 (2)	<u>1,464 (4)</u>	2,471 (4)	2,546 (5)
O(L12)	107,8 (2)	107,5 (2)	<u>1,598 (3)</u>	2,495 (4)
O(L23)	105,5 (2)	111,6 (2)	101,9 (2)	<u>1,613 (3)</u>
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L13)	O(L23)
O(E31)	<u>1,490 (3)</u>	2,557 (4)	2,473 (4)	2,508 (4)
O(E32)	119,7 (2)	<u>1,468 (3)</u>	2,525 (4)	2,532 (4)
O(L13)	106,0 (1)	110,5 (2)	<u>1,604 (2)</u>	2,473 (3)
O(L23)	107,9 (1)	110,5 (2)	100,5 (1)	<u>1,612 (3)</u>

Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique sur le plan  $ab$ .

## Référence

BOULLÉ, A. (1938). *C.R. Acad. Sci.* **206**, 517–518.*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 22–26The Crystal Structure of Paramelaconite,  $\text{Cu}_{12}^{2+}\text{Cu}_4^+\text{O}_{14}^*$ 

BY N. DATTA AND J. W. JEFFERY

*Department of Crystallography, Birkbeck College, Malet Street, London WC1E 7HX, England*

(Received 28 July 1975; accepted 6 July 1977)

Paramelaconite is an oxygen-deficient tetragonal copper oxide, space group  $I4_1/amd$ , with unit-cell dimensions  $a = 5.817$ ,  $c = 9.893$  Å and contents  $\text{Cu}_{16-2x}^{2+}\text{Cu}_{2x}^+\text{O}_{16-x}$  where  $x = 1.85$ . Its structure has been obtained by Patterson synthesis and least-squares refinement of three-dimensional intensity data ( $R = 8.3\%$ ) collected from spherical crystals using an integrating Weissenberg camera. The atomic arrangement is similar to that in tenorite, a cupric oxide. The relationship between the two structures is discussed. The appearance of a few weak satellite reflections is suggestive of ordering of oxygen vacancies.

## Introduction

The rare mineral paramelaconite, an oxide of copper, was exhaustively investigated by Frondel (1941). He

showed, from chemical analysis, density, cell size and space-group considerations that its ideal composition is approximately  $\text{Cu}_{16}\text{O}_{16}$  and the real chemical composition is approximately  $\text{Cu}_{16}\text{O}_{14}$ . The observed cell contents are represented by a general formula  $\text{Cu}_{16-2x}^{2+}\text{Cu}_{2x}^+\text{O}_{16-x}$  where  $x = 1.85$ . The mineral is therefore a cupric oxide ( $\text{CuO}$ ) with an oxygen defect structure in which the omission of O atoms is compensated by the appearance of cuprous ions in place of

\* Dr Naryan Datta's illness and untimely death have delayed the amendments to the original draft of this paper. Part of this paper is condensed from a section of his thesis accepted by London University for the degree of PhD (Datta, 1970).