

symmetric around the odd digit 1. Therefore, according to the modified condition evolved by Jain & Trigunayat (1977a), the space group of the polytype is $R\bar{3}m$. The use of the old condition, employed by earlier workers (e.g. Srivastava, 1964), would have yielded the wrong space group $R3m$.

References

- AGRAWAL, V. K. & TRIGUNAYAT, G. C. (1969). *Acta Cryst.* A25, 401–407.
 CHADHA, G. K. & TRIGUNAYAT, G. C. (1967). *Acta Cryst.* 22, 573–579.
 JAIN, P. C. (1976). PhD Thesis, Delhi Univ.
 JAIN, P. C. & TRIGUNAYAT, G. C. (1977a). *Acta Cryst.* A33, 255–256.
 JAIN, P. C. & TRIGUNAYAT, G. C. (1977b). *Acta Cryst.* A33, 257–260.
 JAIN, P. C. & TRIGUNAYAT, G. C. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2677–2684.
 MITCHELL, R. S. (1956). *Z. Kristallogr.* 108, 296–315.
 SRIVASTAVA, O. N. (1964). PhD Thesis, Banaras Hindu Univ.
 TRIGUNAYAT, G. C. & VERMA, A. R. (1976). *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*. Vol. 2, edited by F. LEVY. Holland: Reidel.

Acta Cryst. (1978). B34, 2689–2692

Structure Cristalline du Polyphosphate de Baryum γ : $Ba(PO_3)_2\gamma$

PAR J. COING-BOYAT, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 1 mars 1978, accepté le 28 mars 1978)

The γ form of barium polyphosphate is monoclinic, $P2_1/n$, with $a = 9.695$ (3), $b = 6.906$ (3), $c = 7.522$ (3) Å, $\beta = 94.75$ (5)° and $Z = 4$. Polyphosphate chains run along the b direction with a period of four tetrahedra.

Introduction

La préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques de $Ba(PO_3)_2\gamma$ ont été décrites par Grenier & Martin (1975) dans une étude d'ensemble des méta- et polyphosphates de baryum. Rappelons simplement que $Ba(PO_3)_2\gamma$ est monoclinique $P2_1/n$ avec une maille $a = 9,695$ (3), $b = 6,906$ (3), $c = 7,522$ (3) Å, $\beta = 94,75$ (5)° et $Z = 4$.

La structure d'une autre variété, $Ba(PO_3)_2\beta$, orthorhombique, a été déterminée par Grenier, Martin, Durif, Tranqui & Guitel (1967).

Détermination de la structure

1318 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène. Chaque réflexion était mesurée dans un domaine angulaire de 1,20° balayé à la vitesse de 0,04° s⁻¹.

Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité du domaine d'intégration. Le domaine de mesure s'étendait de 3 à 30° (θ). Aucune variation significative des deux réflexions de référence (600 et 331) n'a été observée durant les mesures. Malgré la géométrie peu favorable du cristal utilisé (plaquette épaisse approximativement hexagonale de $\frac{8}{100}$ à $\frac{10}{100}$ mm

d'arête et de $\frac{4}{100}$ à $\frac{5}{100}$ mm d'épaisseur) aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

La structure a été déterminée par la méthode classique de l'atome lourd: interprétation de la fonction de Patterson suivie de synthèses de Fourier. Après quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966), on aboutit rapidement à une valeur finale de 0,033 pour le facteur R .*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et la Fig. 3 ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33530: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et facteurs de température équivalents dans $Ba(PO_3)_2\gamma$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

| | x | y | z | B_{eq} |
|---------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Ba | 0,32374 (4) | 0,40293 (6) | 0,64267 (5) | 0,77 |
| P(1) | 0,4220 (2) | 0,2053 (3) | 0,1286 (2) | 0,50 |
| P(2) | 0,1638 (2) | 0,3939 (3) | 0,1206 (3) | 0,54 |
| O(L2'1) | 0,3985 (5) | -0,0020 (7) | 0,2166 (7) | 1,01 |
| O(L12) | 0,3146 (5) | 0,3422 (7) | 0,2222 (7) | 0,75 |
| O(E21) | 0,0873 (5) | 0,2097 (7) | 0,0848 (7) | 0,97 |
| O(E11) | 0,3721 (5) | 0,1845 (7) | -0,0630 (6) | 0,94 |
| O(E2'2) | 0,3181 (6) | 0,0297 (8) | 0,5272 (7) | 1,01 |
| O(E1'2) | 0,0643 (5) | 0,2232 (8) | 0,6756 (7) | 0,98 |

Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques et les B_{eq} , tandis que le Tableau 2 donne les longueurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes de vibrations thermiques.

Caractères de la structure de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$

Coordination du phosphore

Notation: Les atomes de phosphore dont l'indice est primé, P(1') et P(2'), sont ceux de coordonnées $\pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ alors que les non primés, P(1) et P(2), ont pour coordonnées $\pm(x, y, z)$.

Comme dans tous les polyphosphates, chaque tétraèdre PO_4 met en commun deux de ses atomes d'oxygène avec deux voisins. Par exemple, P(2) est relié à P(1) par l'oxygène de liaison O(L12) et à P(1') par O(L21').

Les distances de l'atome P à ses deux oxygène de liaison (Tableau 3) sont, en moyenne, de $1,60_6$ Å dans le cas de P(1) et de $1,60_7$ Å dans le cas de P(2).

Comme dans tous les phosphates condensés, elles sont supérieures aux distances P—O relatives aux deux oxygène extérieurs [O(E1'1) et O(E1'2) pour P(1') par

Tableau 2. Longueurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$

U_i : longueur du premier demi-axe principal de l'ellipsoïde; θ_{ia} , θ_{ib} , θ_{ic} : angles entre le premier axe et les axes du réseau.

| | <i>i</i> | U_i (Å) | θ_{ia} (°) | θ_{ib} (°) | θ_{ic} (°) |
|---------|----------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ba | 1 | 0,114 | 104 | 87 | 9 |
| | 2 | 0,096 | 16 | 81 | 82 |
| | 3 | 0,083 | 98 | 10 | 94 |
| P(1) | 1 | 0,097 | 110 | 81 | 18 |
| | 2 | 0,071 | 29 | 107 | 72 |
| | 3 | 0,067 | 71 | 19 | 94 |
| P(2) | 1 | 0,097 | 95 | 84 | 6 |
| | 2 | 0,080 | 9 | 82 | 91 |
| | 3 | 0,070 | 97 | 9 | 95 |
| O(L2'1) | 1 | 0,158 | 62 | 83 | 34 |
| | 2 | 0,093 | 46 | 131 | 110 |
| | 3 | 0,070 | 58 | 42 | 116 |
| O(L12) | 1 | 0,123 | 109 | 123 | 37 |
| | 2 | 0,091 | 33 | 77 | 64 |
| | 3 | 0,072 | 116 | 36 | 65 |
| O(E21) | 1 | 0,135 | 95 | 89 | 1 |
| | 2 | 0,107 | 33 | 123 | 90 |
| | 3 | 0,085 | 57 | 33 | 91 |
| O(E11) | 1 | 0,119 | 71 | 35 | 120 |
| | 2 | 0,116 | 26 | 115 | 101 |
| | 3 | 0,089 | 73 | 68 | 32 |
| O(E2'2) | 1 | 0,133 | 20 | 104 | 81 |
| | 2 | 0,116 | 110 | 127 | 42 |
| | 3 | 0,085 | 88 | 41 | 49 |
| O(E1'2) | 1 | 0,135 | 99 | 96 | 7 |
| | 2 | 0,113 | 66 | 26 | 83 |
| | 3 | 0,078 | 25 | 115 | 89 |

exemple] dont les moyennes sont de $1,48_4$ Å dans le cas de P(1) et de $1,48_2$ Å dans celui de P(2).

La plus longue des six arêtes inégales d'un tétraèdre PO_4 est celle qui joint les deux oxygène extérieurs; il lui correspond le plus grand angle O—P—O (environ 119°), comme le montre le Tableau 3. La valeur moyenne des six angles O—P—O inégaux est, cependant, très proche de la valeur idéale du tétraèdre régulier: $109,27^\circ$ dans P(1) O_4 et $109,08^\circ$ dans P(2) O_4 .

Tableau 3. Coordination du phosphore dans $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$: distances interatomiques (Å) et angles (°)

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

| Tétraèdre P(1) O_4 | | Tétraèdre P(2) O_4 | |
|--|-----------|-----------------------------|-------------|
| P(1)—O(L2'1) | 1,601 (5) | P(2)—O(L21') | 1,582 (6) |
| P(1)—O(L12) | 1,611 (5) | P(2)—O(L12) | 1,632 (5) |
| P(1)—O(E12) | 1,488 (5) | P(2)—O(E21) | 1,486 (5) |
| P(1)—O(E12) | 1,480 (5) | P(2)—O(E22) | 1,477 (6) |
| P(1) O_4 | | | |
| O(L2'1)—O(L12) | 2,514 (7) | O(L2'1)—P(1)—O(L12) | 103,0 (3) |
| O(L2'1)—O(E11) | 2,461 (7) | O(L2'1)—P(1)—O(E11) | 105,5 (3) |
| O(L2'1)—O(E12) | 2,543 (7) | O(L2'1)—P(1)—O(E12) | 111,2 (3) |
| O(L12)—O(E11) | 2,510 (7) | O(L12)—P(1)—O(E11) | 108,1 (3) |
| O(L12)—O(E12) | 2,515 (7) | O(L12)—P(1)—O(E12) | 108,8 (3) |
| O(E11)—O(E12) | 2,558 (7) | O(E11)—P(1)—O(E12) | 119,0 (3) |
| P(2) O_4 | | | |
| O(L21')—O(L12) | 2,407 (7) | O(L21')—P(2)—O(L12) | 97,0 (3) |
| O(L21')—O(E21) | 2,486 (7) | O(L21')—P(2)—O(E21) | 108,2 (3) |
| O(L21')—O(E22) | 2,534 (8) | O(L21')—P(2)—O(E22) | 111,8 (3) |
| O(L12)—O(E21) | 2,527 (7) | O(L12)—P(2)—O(E21) | 108,2 (3) |
| O(L12)—O(E22) | 2,540 (7) | O(L12)—P(2)—O(E22) | 109,5 (3) |
| O(E21)—O(E22) | 2,562 (7) | O(E21)—P(2)—O(E22) | 119,8 (3) |
| Chaîne (PO ₃) _∞ | | | |
| P(1)—P(2) | 2,818 (3) | P(1)—P(2)—P(1') | 127,27 (07) |
| P(2)—P(1') | 3,022 (3) | P(2)—P(1')—P(2') | 92,99 (06) |
| | | P(1)—O(L12)—P(2) | 120,7 (3) |
| | | P(2)—O(L21')—P(1') | 143,4 (4) |

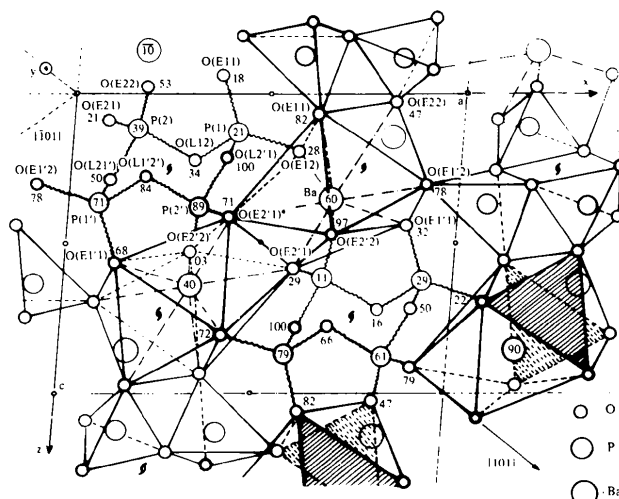


Fig. 1. Structure de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$ projetée selon l'axe binaire y . Les cotes sont en centièmes de b . Les traits interrompus mixtes (---) représentent les liaisons Ba—O. Dans un enchaînement de dodécédres de coordination du baryum, on a tracé les arêtes seulement pour le baryum dont la cote est la plus élevée.

Les tétraèdres liés forment des chaînes infinies autour d'axes binaires 2_1 dans la direction de la rangée cristalline [010], avec la succession: P(1)—O(L12)—P(2)—O(L21')—P(1')—O(L1'2')—P(2')—O(L2'1)...

Les Figs. 1, 2 et 3* montrent que la chaîne —P—O—P—O— se dispose suivant une hélice dont le pas est égal au paramètre de réseau b .

* La Fig. 3 a été déposée. Voir la note précédente.

Tableau 4. Coordination du baryum dans $Ba(PO_3)_2$

Le voisinage indiqué est relatif à Ba(1) et (2): $\pm(x,y,z)$. Parmi les huit proches voisins oxygène, il y a deux O(E2'1); le deuxième est distingué du premier par un astérisque. A noter que pour Ba(3) et (4), à la place de deux O(E2'1), il y a deux O(E21); et que dans chacun des trois autres couples d'oxygène, les distances sont interverties: par exemple Ba(4)—O(E11) = 2,74₆, et Ba(4)—O(E1'1) = 2,68₈ Å.

Distances Ba—O (Å)

| | | | |
|-------------|-----------|------------|-----------|
| Ba—O(E2'1) | 2,740 (5) | Ba—O(E1'2) | 2,835 (5) |
| Ba—O(E2'1)* | 2,899 (5) | Ba—O(E12) | 2,774 (5) |
| Ba—O(E11) | 2,688 (5) | Ba—O(L21') | 3,378 (5) |
| Ba—O(E1'1) | 2,749 (5) | Ba—O(L12) | 3,184 (5) |
| Ba—O(E2'2) | 2,719 (5) | Ba—O(L2'1) | 3,945 (5) |
| Ba—O(E22) | 3,064 (5) | | |

Longueurs des arêtes du dodécaèdre BaO_8 (Å)

| | | | |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| O(E2'1)—O(E2'1)* | 3,037 (7) | O(E1'1)—O(E2'2) | 4,900 (10) |
| O(E2'1)—O(E11) | 3,580 (7) | O(E1'1)—O(E22) | 3,263 (7) |
| O(E2'1)—O(E2'2) | 3,170 (7) | O(E1'1)—O(E1'2) | 3,367 (7) |
| O(E2'1)—O(E12) | 3,844 (7) | O(E1'1)—O(E12) | 3,446 (7) |
| O(E2'1)*—O(E1'1) | 3,067 (7) | O(E2'2)—O(E1'2) | 3,089 (7) |
| O(E2'1)*—O(E2'2) | 4,870 (10) | O(E22)—O(E1'2) | 3,218 (7) |
| O(E2'1)*—O(E12) | 3,069 (7) | O(E22)—O(E12) | 3,089 (7) |
| O(E11)—O(E22) | 3,040 (7) | O(E11)—O(E1'2) | 3,446 (7) |
| O(E11)—O(E2'2) | 3,263 (7) | O(E11)—O(E12) | 3,876 (7) |

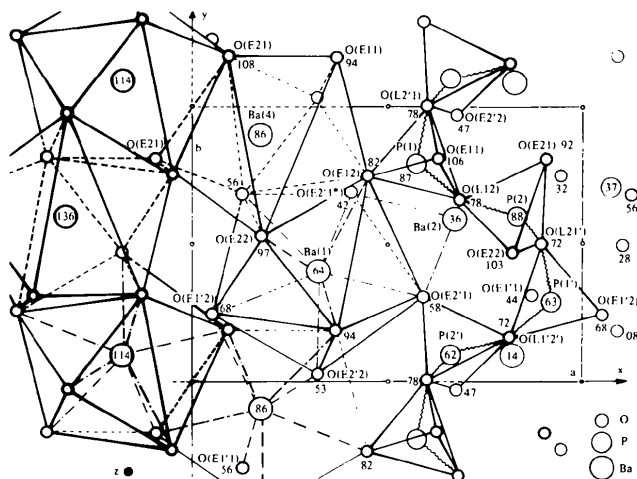


Fig. 2. Structure de $Ba(PO_3)_2$; projection selon z . Sont mis en relief deux enchaînements de dodécaèdres BaO_8 dont les axes sont $[\frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}]$ et $[\frac{1}{4}, y, \frac{3}{4}]$ et une chaîne (PO_3) hélicoïdale. Les traits interrompus mixtes (— · —) représentent les liaisons Ba—O.

La Fig. 1 montre que, dans la maille, il y a deux sortes de chaînes: une chaîne dont l'axe binaire hélicoïdal est $[\frac{1}{4}, y, \frac{3}{4}]$ et qui est directe (pas 'à droite'); et une 2ème chaîne dont l'axe binaire 2_1 est $[\frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}]$ et qui forme une hélice inverse (de pas 'à gauche').

Les distances et les angles définissant l'enchaînement sont indiqués dans le Tableau 3.

Coordination du baryum

(1) Les atomes de baryum sont entourés par huit atomes d'oxygène (voir Tableau 4 et les deux figures): deux O(E21), deux O(E11), deux O(E22) et deux O(E12) à des distances comprises entre 2,69 et 3,06 Å, la moyenne étant 2,81 Å.

Les deux oxygène internes aux chaînes $(PO_3)_\infty$ les plus proches du baryum en sont à des distances si grandes [3,38 Å pour O(L21) et 3,18₄ Å pour O(L12)] qu'il n'y a vraisemblablement pas de liaison chimique entre eux et le baryum, bien que Donnay & Allman (1970) disent qu'il peut y avoir liaison entre Ba^{2+} et O^{2-} jusqu'à une distance de 3,43 Å.

Les huit oxygène de coordination du baryum forment un dodécaèdre (12 faces triangulaires) assez irrégulier (cf. Figs. 1 et 2).

Dans les dodécaèdres relatifs à Ba(1) et à Ba(2),* les quatre sommets O(E11), O(E1'1), O(E2'2) et O(E12)† sont, chacun, le point de convergence de cinq arêtes et de cinq faces; par contre, les quatre autres sommets, deux O(E2'1), O(E22) et O(E1'2), sont, chacun, le point de convergence de quatre arêtes et de quatre faces seulement. C'est l'inverse dans les dodécaèdres de Ba(3) et Ba(4).

Le dodécaèdre comporte donc 18 arêtes de longueurs très inégales: de 3,04 à 4,90 Å (cf. Tableau 4).

(2) Les plus proches voisins Ba de chaque baryum sont au nombre de trois; dans le cas de Ba(1), il s'agit de deux Ba(4) à 4,11₈ Å et d'un Ba(2) à 4,39₃ Å (voir Fig. 2); les seconds voisins sont deux Ba(2) à 6,27₂ et 6,60₁ Å.

(3) Enchaînements de dodécaèdres: chaque dodécaèdre BaO_8 met en commun ses deux faces O(E11)—O(E22)—O(E12) (triangles hachurés sur la Fig. 1) avec ses deux voisins les plus proches (distances Ba—Ba 4,12 Å) qui sont à peu près dans la direction [010], l'angle Ba—Ba—Ba étant de 114°.

Les dodécaèdres forment donc, eux aussi, dans la direction [010], des enchaînements (cf. Fig. 2) qui sont au nombre de deux par maille simple et dont les axes sont les axes binaires hélicoïdaux $[\frac{1}{4}, y, \frac{3}{4}]$ et $[\frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}]$.

Chaque dodécaèdre BaO_8 met aussi en commun son unique arête O(E21)—O(E21) de longueur 3,04 Å avec

* Ba(1) x, y, z ; Ba(2) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; Ba(3) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; Ba(4) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

† Les atomes d'oxygène dont les désignations ne diffèrent que par la présence ou non d'un prime appartiennent au même site: par exemple, O(E11) et O(E1'1).

son voisin le plus proche (Ba–Ba 4,39 Å) dans la direction de la rangée $[\bar{1}01]$, comme le montrent les Figs. 1 et 2. Les deux dodécaèdres liés par cette arête appartiennent à deux enchaînements voisins dont les axes sont distants de 6,37₆ Å. Ces deux enchaînements sont 'en zigzag' et se rapprochent l'un de l'autre au niveau de chaque arête O(E21)–O(E21) commune (voir Fig. 2).

Pour récapituler, les dodécaèdres BaO_8 sont liés entre eux dans deux directions: celle de la rangée $[010]$ et celle de $[\bar{1}01]$, donc dans un plan (101). Ils n'ont pas de liaison entre eux dans la direction de la rangée $[\bar{1}01]$; dans cette direction, ce sont les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ qui relient les enchaînements de dodécaèdres.

(4) Un atome de baryum est relié par ses huit oxygène à huit tétraèdres PO_4 qui appartiennent aux quatre chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ les plus proches (voir Fig. 1).

(5) Pour conclure, dans la structure de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$, alternent, lorsque l'on suit la rangée $[\bar{1}01]$, des

'couches' de cations Ba^{2+} et des 'couches' de chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, toutes deux parallèles au plan réticulaire (101) qui doit donc être un plan de clivage facile.

Dans leur couche, les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ sont indépendantes les unes des autres, à la différence des enchaînements de dodécaèdres BaO_8 dans la leur, reliés par leurs arêtes O(E21)–O(E21) comme le montre la Fig. 2.

Références

- DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
 GRENIER, J. C. & MARTIN, C. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **98**, 107–110.
 GRENIER, J. C., MARTIN, C., DURIF, A., TRANQUI, D. & GUITEL, J. C. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 24–31.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2692–2695

Structure Cristalline de l'Orthophosphate Monoacide de Strontium: $\text{SrHPO}_4\alpha$: Forme Triclinique

PAR A. BOUDJADA, R. MASSE ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 23 mars 1978, accepté le 2 mai 1978)

Monoacidic strontium hydrogen monophosphate, αSrHPO_4 , is triclinic with $a = 7.184$ (1), $b = 6.790$ (1), $c = 7.256$ (1) Å, $\alpha = 94.68$ (1), $\beta = 104.97$ (1), and $\gamma = 88.77$ (1)°. The space group is $P\bar{1}$ with $Z = 4$. The crystal structure has been determined from 1854 independent reflexions to a final R value of 0.036. The crystals are built up of SrO_8 square antiprisms and PO_4 tetrahedra which are linked to form a three-dimensional network. A discussion of this structure is given in the text.

Introduction

Lehr, Brown, Frazier, Smith & Tasher (1967) ont décrit deux variétés d'orthophosphate monoacide de strontium: la forme β orthorhombique et la forme α triclinique. Nous nous sommes attachés à l'étude cristallographique de la dernière variété.

On l'obtient facilement en dissolvant 2,1 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et 1,4 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans 200 cm³ d'eau. Au bout de trois jours, après évaporation à la température ambiante, on voit apparaître des cristaux de $\text{SrHPO}_4\alpha$ de forme polyédrique et incolores. Stables à la température ambiante, ils sont très solubles dans l'eau.

Caractéristiques cristallines

Ce composé cristallise dans le système triclinique centrosymétrique: groupe d'espace $P\bar{1}$. Le Tableau 1

donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé effectué sur Philips Norelco à la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre à vitesse lente: $\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Les paramètres de la maille affinés par la méthode des moindres carrés sont: $a = 7,184$ (1), $b = 6,790$ (1), $c = 7,256$ (1) Å, $V = 340,8$ (1) Å³, $\alpha = 94,68$ (1), $\beta = 104,97$ (1), $\gamma = 88,77$ (1)°, $d_x = 3,58$ (1) g cm⁻³.

Les valeurs sont légèrement différentes de celles obtenues par le diffractomètre automatique. La maille renferme quatre unités formulaires.

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme et mesurait 0,09 mm dans ses trois directions. Les intensités de