

Table 2. *Interatomic distances (Å) and angles (°) for triclinic Ba(H₂PO₄)₂*

A prime indicates inversion through $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Translations: (I) $-a$; (II) $-b$; (III) $-c$; (IV) $-a-c$; (V) $-b-c$.

Ba—O(1)	2.776 (1)	Ba—O(4) ^I	2.950 (2)
Ba—O(1') ^{II}	2.676 (2)	Ba—O(5) ^{II}	2.967 (1)
Ba—O(2) ^I	2.746 (1)	Ba—O(6') ^I	2.776 (1)
Ba—O(2') ^V	2.682 (1)	Ba—O(8)	2.861 (2)
Ba—O(3)	2.897 (2)		
P(1)—O(1)	1.495 (2)	O(1)—P(1)—O(2)	120.54 (8)
P(1)—O(2)	1.497 (2)	O(1)—P(1)—O(3)	103.27 (10)
P(1)—O(3)	1.572 (2)	O(1)—P(1)—O(4)	109.87 (8)
P(1)—O(4)	1.588 (1)	O(2)—P(1)—O(3)	111.71 (10)
		O(2)—P(1)—O(4)	103.31 (8)
		O(3)—P(1)—O(4)	107.72 (9)
O(3)—O(7') ^{III}	2.586 (3)		
O(4)—O(5')	2.697 (2)		
O(3)—H(1)	0.82 (5)	O(3)—H(1)—O(7') ^{III}	159 (3)
H(1)—O(7') ^{III}	1.80 (5)	O(4)—H(2)—O(5')	158 (3)
O(4)—H(2)	0.92 (4)	P(1)—O(3)—H(1)	119 (3)
H(2)—O(5')	1.82 (4)	P(1)—O(4)—H(2)	115 (2)
P(2)—O(5)	1.512 (2)	O(5)—P(2)—O(6)	113.13 (8)
P(2)—O(6)	1.530 (1)	O(5)—P(2)—O(7)	108.53 (9)
P(2)—O(7)	1.526 (2)	O(5)—P(2)—O(8)	110.45 (8)
P(2)—O(8)	1.580 (1)	O(6)—P(2)—O(7)	112.39 (9)
		O(6)—P(2)—O(8)	104.31 (8)
		O(7)—P(2)—O(8)	107.87 (8)
O(6)—O(6')	2.490 (3)		
O(7)—O(7') ^{III}	2.452 (4)		
O(8)—O(5') ^{IV}	2.664 (2)	O(8)—H(4)—O(5') ^{IV}	162 (5)
O(6)—H(36)	1.245	P(2)—O(6)—H(36)	124.01
O(7)—H(37)	1.226	P(2)—O(7)—H(37)	121.46
O(8)—H(4)	0.58 (3)	P(2)—O(8)—H(4)	120 (4)
H(4)—O(5') ^{IV}	2.11 (3)		

characteristic of H₂PO₄⁻ groups with symmetrical hydrogen bonds and no shared edges.

Support for this research by the National Science Foundation (DMR 24613) and Vanderbilt University is gratefully acknowledged. We also thank Mr Gary Carnahan for technical assistance.

References

- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **6**, 129–155.
- BAUR, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DICKENS, B., PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & BROWN, W. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2057–2070.
- FERRARIS, G., JONES, D. W. & YERKES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2430–2437.
- GILBERT, J. D., LENHART, P. G. & WILSON, L. K. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3533–3535.
- HERAK, R. & KRSTANOVIĆ, I. (1975). *Proc. Yugosl. Cent. Crystallogr.* **10**, 68.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEHR, J. R., BROWN, E. H., FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & THRASHER, R. D. (1967). *Chem. Eng. Bull.* No. 6. Tennessee Valley Authority, National Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, Alabama.
- LENHART, P. G. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 568–570.
- MILLER, P. T., LENHART, P. G. & JOESTEN, M. D. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 2221–2227.
- PIMENTEL, G. C. & McCLELLAN, A. L. (1971). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **22**, 347–385.
- PRELESNIK, B., HERAK, R., ČURIĆ, M. & KRSTANOVIĆ, I. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 76–78.
- SPEAKMAN, J. C. (1972). *MTP International Review of Science: Physical Chemistry, Series 1*. Vol. 11, pp. 1–30. London: Butterworths.
- STEWART, J. M. (1967). The XRAY 67 system. Tech. Rep. TR-67-58. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS. A Fortran Program for Calculating Single-Crystal Absorption Corrections*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3312–3314

Structure Cristalline du Phosphore de Cobalt–Molybdène: CoMoP

PAR ROLAND GUÉRIN ET MARCEL SERGENT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire associé au CNRS n° 254, Université de Rennes–Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 3 mars 1978, accepté le 8 juin 1978)

Abstract. CoMoP, orthorhombic, *Pnma*, $a = 5.827$ (3), $b = 3.711$ (2), $c = 6.780$ (4) Å, $Z = 4$, $D_m = 8.29$, D_x

$= 8.41$ g cm⁻³. Final R value is 0.044. This structure is of the ordered Co₂P-type ($C23$) with tetrahedral and

square-pyramidal phosphorus coordination respectively for the Co and Mo atoms; it can be considered as built essentially of $(\text{MoCo}_6)_n$ octahedra linked by edges along [001] and by faces along [100].

Introduction. L'étude des systèmes M_2X - Mo_2X' et M_2X - W_2X' (M = élément 3d; X = As, P) a révélé deux séries de composés équiatomiques: NiMoP et NiWP de structure-type Fe_2P (C22), CoMoP, FeMoP et CoWP dont les diagrammes X s'indexent dans une maille orthorhombique (Guérin & Sergent, 1977a): CoMoP: $a = 5,827$ (3), $b = 3,711$ (2), $c = 6,780$ (4) Å; FeMoP: $a = 5,922$ (3), $b = 3,663$ (2), $c = 6,790$ (4) Å; CoWP: $a = 5,848$ (3), $b = 3,660$ (2), $c = 6,774$ (4) Å. Ces composés ont été préparés par synthèse directe à partir des éléments dans des tubes de silice scellés sous vide à des températures de l'ordre de 1100°C; des monocristaux de CoMoP ont été obtenus, après fusion de l'échantillon à 1200°C.

Les conditions d'enregistrement et l'exploitation des intensités diffractées par un monocristal de forme parallélépipédique ($\mu R = 1,43$) sont identiques à celles décrites pour NiMoP (Guérin & Sergent, 1977b). 662 réflexions mesurées répondant au critère $\sigma(I)/I < 1$ ont été retenues qui ont conduit à 296 réflexions indépendantes.

Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de placer les atomes de molybdène et de cobalt dans les positions 4(c) du groupe spatial $Pnma$ (International Tables for X-ray Crystallography, 1962); une série de Fourier tridimensionnelle nous a permis de localiser, sans ambiguïté, les atomes de phosphore également en position 4(c). Quatre cycles d'affinement portant sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope conduisent à $R = 0,072$. Quatre cycles supplémentaires d'affinement en supposant l'agitation thermique anisotrope conduisent à un facteur $R = 0,044$ pour les 296 réflexions indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.*

Discussion. La projection de la structure sur le plan (010) est donnée sur la Fig. 1. Les atomes de cobalt

* Les listes des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33689: 3 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.

occupent des sites tétraédriques de phosphore, les atomes de molybdène des sites pyramidaux à base carrée; le phosphore est situé dans un site neuf-prismatique de métal (5Mo + 4Co). La structure de CoMoP est donc une structure ordonnée de type Co_2P (C23). Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 2.

Le Tableau 3 rassemble les distances métal-métal observées dans les composés C23: Co_2P , Ru_2P (Rundqvist, 1960) et CoMoP. Ce tableau montre que:

– La substitution d'un élément 3d par un élément 4d dans la structure C23 fait augmenter les distances Tr-Tr (2,547 Å dans Co_2P , 2,634 Å dans CoMoP et 2,746 Å dans Ru_2P), ce qui conduit, pour CoMoP, à un affaiblissement des liaisons cobalt-cobalt.

– Les interactions Py-Py dans CoMoP, par contre, se renforcent à la fois par rapport à Co_2P et à Ru_2P , ce qui montre la tendance du molybdène de basse valence à former des liaisons Mo-Mo: chaînes presque linéaires Mo-Mo: 3,107 Å (Mo-Mo-Mo: 139,20°) parallèles à l'axe a , chaînes en zig-zag Mo-Mo: 2,987 Å (76,58°) parallèles à l'axe b , chaînes légèrement supérieures à celles observées dans 'MoAs': 3,096 Å

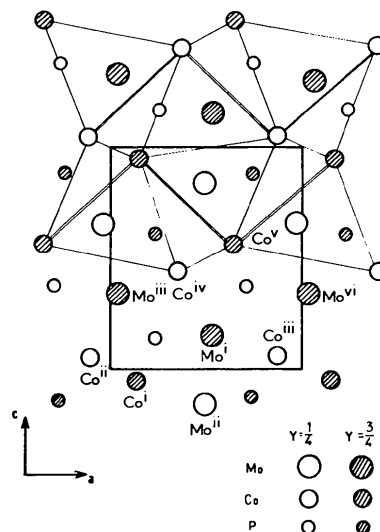


Fig. 1. Structure de CoMoP: projection sur le plan (010) et disposition des octaédres (MoCo_6) – les deux traits représentent la projection du plan de base d'un octaèdre avec, de part et d'autre, les deux sommets.

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

Les facteurs de température β_{ij} ($\times 10^4$) sont de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$; $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$.

		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	B (Å ²)
Co	4(c)	0,85906 (14)	0,25	0,06581 (11)	28 (3)	51 (6)	33 (2)	-2 (1)	0,420
Mo	4(c)	0,96875 (10)	0,25	0,67050 (6)	17 (3)	9 (5)	19 (2)	0	0,214
P	4(c)	0,23588 (26)	0,25	0,12009 (22)	13 (4)	36 (9)	28 (3)	-6 (2)	0,294

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)

Le signe ' correspond à une translation de la position de [010]; les numéros d'atomes sont ceux des Figs. 1 et 2.

Co-P	2,247 (1)	Co ^I -Co ^{II}	2,634 (4)
Co-P	2,226 (1)	Mo ^{III} -Mo ^I	3,107 (1)
Co-2P	2,310 (1)	Mo ^I -Mo ^{II}	2,987 (3)
Mo-P	2,393 (1)	Mo ^I -Co ^I	2,782 (2)
Mo-2P	2,554 (1)	Mo ^I -Co ^V	2,755 (2)
Mo-2P	2,623 (1)	Mo ^I -Co ^{III} =Mo ^I -Co ^{'(III)}	2,756 (2)
P-P	3,405 (5)	Mo ^I -Co ^{IV} =Mo ^I -Co ^{'(IV)}	2,765 (2)

Co ^I -Mo ^I -Co ^V	138,6 (3)	Co ^V -Mo ^I -Co ^{III}	95,2 (2)
Co ^I -Co ^{III} -Co ^V	72,4 (1)	Co ^I -Co ^{II} -Co ^{'(I)}	89,34 (6)
Co ^I -Co ^{IV} -Co ^V	99,0 (2)	Co ^{IV} -Mo ^I -Co ^{'(IV)}	86,60 (6)
Co ^I -Mo ^I -Co ^{IV}	94,34 (8)	Co ^{III} -Mo ^I -Co ^{'(III)}	84,38 (7)
Co ^I -Mo ^I -Co ^{III}	114,7 (2)	Mo ^I -Mo ^{II} -Mo ^{'(I)}	76,58 (7)
Co ^V -Mo ^I -Co ^{IV}	56,99 (7)	Mo ^V -Mo ^I -Mo ^{III}	139,2 (1)

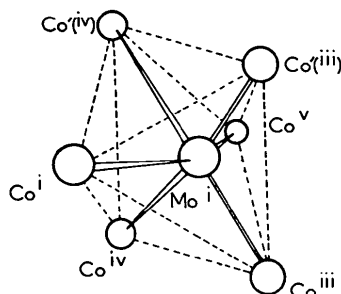
Tableau 3. Distances métal-métal dans Co₂P, CoMoP et Ru₂P (Å)

Tr-Tr ou Py-Py: distances métal-métal entre les atomes occupant les sites tétraédriques ou pyramidaux, etc. . . Entre parenthèses figurent les rapports Tr-Tr/2rTr, Py-Py/2rPy et Tr + Py/rTr + rPy où rTr et rPy sont les rayons métalliques en coordination 12 donnés par Laves (1956).

	Co ₂ P	CoMoP	Ru ₂ P
a (Å)	5,646	5,827	5,902
b (Å)	3,513	3,711	3,859
c (Å)	6,608	6,780	6,896
Tr-Tr	2,547 (1,011)	2,634 (1,045)	2,746 (1,093)
Py-Py(I)	3,030 (1,202)	3,107 (1,110)	3,209 (1,216)
Py-Py(II)	2,830 (1,123)	2,987 (1,067)	2,928 (1,109)
Tr-Py	2,664 (1,057)	2,782 (1,046)	2,758 (1,045)
Tr-Py	2,625 (1,042)	2,756 (1,036)	2,830 (1,072)
(Tr-Py) × 2	2,711 (1,076)	2,755 (1,036)	2,947 (1,116)
(Tr-Py) × 2	2,690 (1,067)	2,765 (1,039)	2,840 (1,076)

(149,75°) et 2,927 Å (70,15°), en accord avec la coordination plus élevée de Mo dans CoMoP (Guérin, Sergent & Prigent, 1975).

- Enfin, on remarque un renforcement de toutes les liaisons Tr-Py: en effet, la valeur des rapports Tr + Py/rTr + rPy, dans la série Co₂P-CoMoP-Ru₂P, passe par un minimum pour CoMoP et conduit donc, pour cette structure, à la formation de motifs mixtes octaédriques (MoCo₆) (Fig. 2).

Fig. 2. Représentation d'un octaèdre (MoCo₆).

La structure de CoMoP peut donc se décrire comme étant formée de ces motifs octaédriques reliés par une face suivant la direction [100] ou par une arête suivant [001] (Fig. 1), alors que la structure de NiMoP, de type Fe₂P (C22), est constituée de motifs prismatiques (NiMo₆) se développant à l'infini suivant la direction [001] (Guérin & Sergent, 1977b).

En conclusion, les études structurales de NiMoP (C22) et de CoMoP (C23) révèlent un renforcement des interactions Py-Py et Tr-Py, et par contre une diminution des interactions Tr-Tr dans le sens: hexagonal NiMoP → orthorhombique CoMoP. Ce résultat confirme le caractère particulier du molybdène dans ces phosphures de type Fe₂P et Co₂P par rapport à la règle d'évolution structurale sur les arséniures et phosphures ternaires (Fruchart & Sénateur, 1976).

Références

- FRUCHART, R. & SÉNATEUR, J. P. (1976). 5th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Uppsala, Suède.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1977a). *Mater. Res. Bull.* **12**, 381-388.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 2820-2823.
- GUÉRIN, R., SERGENT, M. & PRIGENT, J. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 957-966.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, p. 162. Birmingham: Kynoch Press.
- LAVES, F. (1956). *Theory of Alloy Phases*. Cleveland, Ohio: American Society for Metals.
- RUNDQVIST, S. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1961-1979.