

given for Bi and S atoms and isotropic thermal parameters for O atoms. The structure of the polycation in the projection along **a** is shown in Fig. 1. The interatomic distances and angles are given in Table 2.

**Discussion.** The structure consists of sulfate anions and  $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2]^{2+}$  polycations in the form of infinite double chains parallel to  $[001]$ , which can be described as composed of two  $[\text{Bi}(\text{OH})^{2+}]_n$  chains, interconnected by bridging O atoms. It is obvious that this polycation is a product of further hydrolysis of the planar rhomboidal  $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  group, which is present in  $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$  (see the preceding paper) and probably in solutions. The geometries of the  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  fragments in both structures are very similar. The infinite double chain is formed after the deprotonation of one OH group of the  $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  cation by copolymerization of this species with an additional  $\text{OH}^-$  anion [OH(2) in Fig. 1]. The Bi(1)—OH(1)—Bi(2) and Bi(1)—O—Bi(2) angles of the four-membered ring,  $107.2(3)$  and  $109.4(3)^\circ$  respectively, are nearly of the same value as the corresponding angles in  $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$  in contrast to the Bi(1)—OH(2)—Bi(2<sup>vii</sup>) angle, which is greater,  $125.8(5)^\circ$ . The four-membered ring is essentially planar [the distances of the atoms to

the least-squares plane are: Bi(1) 0.024, Bi(2) 0.026, OH(1)  $-0.025$  and O  $-0.026$  Å]. The  $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2]$  type of polycation has not been observed among the structures of bismuth basic nitrates (Lazarini, 1981). The coordination spheres of both Bi atoms are completed by additional O atoms of the  $\text{SO}_4^{2-}$  anions; the coordination polyhedra are irregular. A weak hydrogen bond between OH(1) and O(4<sup>vi</sup>),  $2.77(1)$  Å, can be assumed.

The authors wish to thank the Research Council of Slovenia for financial support.

#### References

- AURIVILLIUS, B. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2375–2378.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 GRAUNAR, M. & LAZARINI, F. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2879–2881.  
 LAZARINI, F. (1981). *Bull. Bismuth Inst. (Bruxelles)*, **32**, 3–8.  
 OZOLS, J. (1950). *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis.* **33**, 87–93.  
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2883–2885

## Structure du Diphosphate Acide de Manganèse(III): $\text{MnHP}_2\text{O}_7$

PAR A. DURIF ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 2 avril 1982, accepté le 16 juin 1982)

**Abstract.**  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 7.951(4)$ ,  $b = 12.645(8)$ ,  $c = 4.922(2)$  Å,  $\beta = 100.92(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.142$  Mg  $\text{m}^{-3}$ . The crystal structure has been refined, using 765 independent reflexions, to a final *R* value of 0.028. The hydrogen-bond scheme is given.

**Introduction.** On ne connaît qu'un nombre assez restreint de phosphates de manganèse trivalent. On ne peut guère citer que le monophosphate  $\text{MnPO}_4$  (Shafer, Shafer & Roy, 1956) et le polyphosphate  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$  (Bagieu-Beucher, 1978). La présente étude décrit la préparation chimique et la structure cristalline du premier diphosphate de manganèse trivalent:  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ .

**Partie expérimentale.** De très nombreux essais ont été effectués par chauffage à diverses températures de mélanges de carbonate de manganèse(II) et d'acide phosphorique dans des proportions variées. Des cristaux prismatiques violet très foncé de  $\text{MnHP}_2\text{O}_7$  sont obtenus en chauffant à 473 K durant 18 h un mélange de 0,57 g de  $\text{MnCO}_3$  dans 7  $\text{cm}^3$  d'acide phosphorique à 85%. Si le chauffage est prolongé à cette température cette espèce disparaît au profit d'un composé non encore identifié cristallisant sous la forme de fines aiguilles rose pâle.

A l'aide d'un cristal prismatique de dimensions 0,10 × 0,10 × 0,15 mm, 765 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique

Tableau 1. Coordonnées atomiques

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses. Les facteurs thermiques sont les  $B_{\text{eq}}$  pour les atomes lourds, le  $B_{\text{iso}}$  pour la position d'hydrogène.

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ou $B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )
Mn	-0,00446 (9)	0,37443 (5)	0,1265 (1)	0,74 (1)
P(1)	0,2509 (1)	0,46294 (9)	0,6525 (2)	0,70 (2)
P(2)	0,2423 (1)	0,17624 (9)	0,0625 (2)	0,69 (2)
O(L12)	0,1630 (4)	0,0703 (2)	0,9086 (7)	0,87 (7)
O(E11)	0,1983 (4)	0,4020 (3)	0,3868 (7)	1,05 (7)
O(E21)	0,3901 (4)	0,2079 (3)	0,9281 (6)	0,91 (7)
O(E12)	0,0990 (4)	0,4875 (2)	0,7936 (6)	0,90 (7)
O(E22)	0,2937 (4)	0,1490 (2)	0,3666 (6)	0,96 (7)
O(E23)	0,0943 (4)	0,2525 (3)	0,0032 (7)	1,03 (7)
O(E13)	0,3968 (4)	0,4090 (3)	0,8463 (7)	1,16 (7)
H	0,406 (7)	0,342 (5)	0,85 (1)	3 (1)

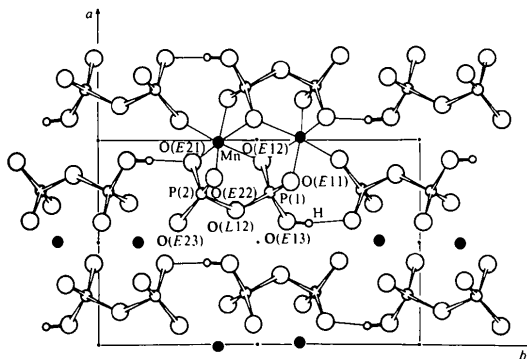
Philips PW 1100 opérant à la longueur d'onde du molybdène monochromatisée par une lame de graphite. La mesure était effectuée entre 3 et 25° ( $\theta$ ) en balayage  $\omega/2\theta$  couplé. Chaque réflexion était mesurée dans un domaine de 1,40° à la vitesse de 0,02° s<sup>-1</sup>. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Les deux réflexions de référence (351 et 351) mesurées toutes les deux heures n'ont pas montré de variations significatives durant toute la durée des mesures. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. L'interprétation de la fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de manganèse et de phosphore. Une synthèse de Fourier 'différence' révèle alors tous les atomes d'oxygène. Après quelques cycles d'affinement effectués en utilisant des facteurs thermiques isotropes l'indice résiduel  $R$  s'établit à 0,04. Une nouvelle synthèse de Fourier 'différence' effectuée à ce stade révèle alors les atomes d'hydrogène. Une série d'affinements, mettant en jeu les facteurs thermiques anisotropes pour les atomes lourds, abaisse alors l'indice résiduel à 0,028\* toujours sans aucun rejet pour l'ensemble des 765 réflexions mesurées. Tout au long des calculs d'affinement un schéma unitaire de pondération a été utilisé. Les coordonnées atomiques sont rassemblées au Tableau 1.

**Discussion.** Le groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les principales distances interatomiques et angles de liaison dans le

\* Les listes des facteurs de structure observés et calculés ainsi que des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38005: 8 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 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans le groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Tétraèdre P(1)O <sub>4</sub>				
P(1)	O(L12)	O(E11)	O(E12)	O(E13)
O(L12)	<u>1,575 (3)</u>	2,518 (4)	2,526 (4)	2,394 (4)
O(E11)	109,55 (17)	<u>1,507 (3)</u>	2,530 (4)	2,502 (4)
O(E12)	108,64 (16)	112,51 (16)	<u>1,535 (3)</u>	2,535 (4)
O(E13)	101,49 (16)	111,69 (18)	112,34 (17)	<u>1,516 (3)</u>
Tétraèdre P(2)O <sub>4</sub>				
P(2)	O(L12)	O(E21)	O(E22)	O(E23)
O(L12)	<u>1,608 (3)</u>	2,497 (4)	2,503 (4)	2,433 (4)
O(E21)	106,45 (16)	<u>1,508 (3)</u>	2,535 (4)	2,512 (4)
O(E22)	106,54 (16)	114,02 (16)	<u>1,515 (3)</u>	2,666 (4)
O(E23)	102,69 (16)	112,93 (17)	113,09 (17)	<u>1,506 (3)</u>
P(1)–P(2)		2,902 (1)		
P(1)–O(L12)–P(2)		131,48 (19)		

Fig. 1. Projection selon la direction  $c$  de l'ensemble de l'arrangement atomique.

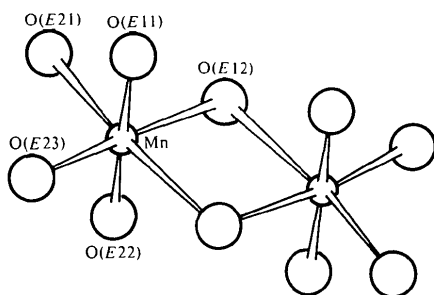
groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont rassemblés dans le Tableau 2 et sont en tous points comparables aux groupements de ce type décrits dans la littérature. L'originalité se trouve ici dans l'enchaînement de ces groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Comme le montre la Fig. 1 tous ces groupements se trouvent dans les plans  $x = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de l'arrangement atomique. Dans ces plans ces groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se trouvent liés en chaînes par les liaisons hydrogène.

**L'octaèdre MnO<sub>6</sub>.** L'octaèdre MnO<sub>6</sub> dont les principales caractéristiques géométriques sont rassemblées dans le Tableau 3 présente une distorsion importante liée à l'effet Jahn-Teller: quatre distances Mn–O sont comprises entre 1,876 et 1,970 Å, tandis que les deux dernières sont égales à 2,113 et 2,433 Å.

Tous les atomes de manganèse sont répartis dans les plans  $x = 0$  et  $\frac{1}{2}$ . Dans ces plans les octaèdres MnO<sub>6</sub> se

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans l'octaèdre MnO<sub>6</sub>

Mn	O(E11)	O(E21)	O(E12)	O(E12)	O(E22)	O(E23)
O(E11)	<u>1,892 (3)</u>	2,858 (4)	3,073 (4)	2,745 (4)	3,768 (4)	2,689 (4)
O(E21)	90,89 (12)	<u>2,113 (3)</u>	4,537 (4)	3,000 (4)	2,824 (4)	2,924 (4)
O(E12)	89,69 (11)	173,23 (11)	<u>2,433 (3)</u>	2,814 (6)	3,055 (4)	3,149 (4)
O(E12)	90,57 (12)	94,54 (12)	78,71 (12)	<u>1,970 (3)</u>	2,675 (4)	3,841 (4)
O(E22)	178,48 (13)	89,94 (12)	89,33 (11)	88,09 (12)	<u>1,876 (3)</u>	2,666 (4)
O(E23)	90,87 (12)	93,91 (13)	92,83 (11)	171,41 (13)	90,35 (13)	<u>1,883 (3)</u>

Fig. 2. Projection selon la direction a d'un groupement Mn<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

regroupent par paires centrosymétriques en mettant en commun une arête [O(E12)—O(E12)]. La distance entre deux atomes de manganèse dans de telles paires est de 3,417 Å. La Fig. 2 donne en projection selon la direction a l'allure de ce groupement Mn<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

Il est à noter que l'oxygène de liaison du groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [O(L)] de même que l'atome d'oxygène O(E13) impliqué dans la liaison hydrogène ne participent pas à la coordination du manganèse.

Les distance interatomiques Mn—P sont relativement courtes par rapport aux distances P—cations

Tableau 4. Principales caractéristiques (Å et deg) de la liaison hydrogène dans MnHP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et distances interatomiques P—Mn (Å)

D—H...A	D...A	D—H	H...A	∠DHA
O(E13)—H...O(E21)	2,577 (4)	0,849 (65)	1,754 (66)	162,59 (1)
Mn—P(1)	3,176 (1) 3,172 (1)	Mn—P(2)	3,234 (1) 3,171 (1) 3,273 (1)	

associés habituellement observées dans les phosphates condensés. Ceci explique la très forte compacité de ce composé pour lequel le volume occupé par un atome d'oxygène est de 17,3 Å<sup>3</sup> alors qu'il est très rarement inférieur à 19 Å<sup>3</sup> dans la plupart des phosphates condensés classiques. Ces distances Mn—P sont reportées dans le Tableau 4 qui fournit également les valeurs numériques des distances interatomiques et des angles de liaison dans la liaison hydrogène.

#### Références

- BAGIEU-BEUCHER, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1443–1446.  
 SHAFER, E. C., SHAFER, M. W. & ROY, R. (1956). *Z. Kristallogr.* **108**, 263–275.