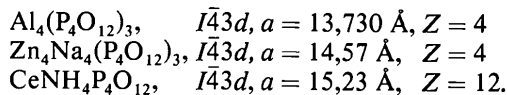


entre la présente structure et celle du tétramétaphosphate d'aluminium $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ et de quelques autres tétramétaphosphates de formules chimiques apparemment très différentes dont nous rappelons ci-dessous quelques caractéristiques:



Dans ces trois séries de composés on constate que la charpente formée par l'ensemble des anions cycliques P_4O_{12} est rigoureusement identique; par contre les lacunes de cette charpente sont occupées de manière très différentes par les divers cations associés.

Dans le cas du tétramétaphosphate d'aluminium: $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (Pauling & Sherman, 1977; Bagieu-Beucher & Guitel, 1978), les 16 atomes d'aluminium occupent une lacune octaédrique de symétrie ternaire [16(c)] en $x \simeq 0,104$.

Dans le cas du sel de zinc-sodium: $\text{Zn}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ et de ses nombreux isotypes (Averbuch-Pouchot & Durif, 1983) les cations associés deux fois plus nombreux que dans le premier composé se répartissent ainsi: 16 atomes de sodium occupent la lacune octaédrique [16(c)] occupée par l'aluminium dans le premier type de structure ($x \simeq 0,110$), 16 atomes de zinc occupent une autre lacune octaédrique également située sur l'axe ternaire en $x \simeq 0,235$.

Par contre dans le cas du composé, objet de ce travail, $\text{CeNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, les douze atomes de cérium occupent la position 2(b), tandis qu'un nombre égal de groupements ammonium occupent statistiquement une lacune octaédrique de l'axe ternaire [16(c)] identique à celle occupée par le sodium dans le cas de $\text{Zn}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ avec ici $x \simeq 0,112$.

Les principales distances interatomiques et angles de liaison sont rapportées dans le Tableau 2.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1613–1615

Structure of Pentasodium Dihydrogen Orthophosphate Diphosphate(V), $\text{Na}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$

BY DIETMAR M. WIENCH AND MARTIN JANSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstrasse 9, D-3000 Hannover 1, Federal Republic of Germany

(Received 26 May 1983; accepted 8 August 1983)

Abstract. $M_r = 385.88$, triclinic, $\bar{P}1$, $a = 10.862$ (2), $b = 8.426$ (3), $c = 7.001$ (2) Å, $\alpha = 128.27$ (4), $\beta = 99.21$ (4), $\gamma = 88.84$ (3)° [Niggli reduced cell: $a = 6.851$, $b = 7.001$, $c = 10.862$ Å, $\alpha = 80.79$, $\beta = 82.03$, $\gamma = 74.92$ °; transformation matrix $0\bar{1}\bar{1}/00\bar{1}/100$], $V = 494.0$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.59$ Mg m⁻³, $F(000) =$

Tableau 1. Paramètres de position et $B_{\text{éq}}$ pour $\text{CeNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

		x	y	z	$B_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$
Ce(1)	12(b)	0,8750	0	$\frac{1}{4}$	1,12 (1)
N	16(c)*	0,112 (2)	0,112 (2)	0,112 (2)	1,9 (2)
P	48(e)	0,1227 (2)	0,2994 (1)	0,3854 (2)	1,77 (5)
O(1)	48(e)	0,4236 (5)	0,0328 (4)	0,3393 (4)	1,9 (2)
O(2)	48(e)	0,4626 (5)	0,1699 (4)	0,2639 (5)	2,8 (2)
O(3)	48(e)	0,1132 (4)	0,0852 (4)	0,4237 (5)	2,6 (2)

* Le taux d'occupation du site est de 0,75.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans $\text{CeNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

Tétraèdre PO_4				
P	O(1)	O(1)	O(2)	O(3)
O(1)	1,607 (4)	2,528 (6)	2,456 (6)	2,524 (5)
O(1)	103,0 (3)	1,624 (4)	2,513 (6)	2,504 (6)
O(2)	105,4 (2)	108,0 (2)	1,480 (6)	2,570 (6)
O(3)	110,0 (2)	107,9 (3)	121,1 (3)	1,472 (4)
P–P		2,867 (2)	P–O(1)–P P–P–P	125,1 (3) 89,29 (1)
Polyèdre CeO_8			Octaèdre NO_6	
4 × Ce–O(2)	2,508 (5)		3 × N–O(2)	3,10 (2)
4 × Ce–O(3)	2,461 (4)		3 × N–O(3)	3,05 (2)

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1983). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 BAGIEU-BEUCHER, M. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1439–1442.
 Enraf-Nonius (1979). *SDP. Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1977). *Z. Kristallogr.* **96**, 481–487.
 RZAIGUI, M. (1983). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 SOLDATO, E. A., KUZ'MIN, E. A., ILYAKHIM, V. V. & BELOV, N. V. (1981). *Sov. Phys. Dokl.* **26**, 254–256.

380, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 7.63$ cm⁻¹, room temperature, final $R = 0.077$ for 2272 reflections. The structure consists of both orthophosphate and diphosphate anions, which are connected by H bonds forming a three-dimensional network. The diphosphate shows an eclipsed conformation.

Introduction. In the temperature range 373–393 K (NaPO_3)₄ forms a monohydrate (Wiensch & Jansen, 1983). To obtain *catena*-phosphates solid-state reactions between Na_2O and $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [sealed Au tube, 623 K, 30 d, $\text{Na}_2\text{O}/(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ratio = 1:1] were carried out and yielded small colorless single crystals of the title compound.

Experimental. D_m not determined; small colorless nearly isometric single crystals, $\varnothing = 0.2$ mm; 25 reflections used for measuring lattice parameters; PW 1100 Philips four-circle diffractometer, graphite-monochromated $\text{Mo K}\alpha$, 4353 hkl ($h - 14$ to 14 , $k - 9$ to 9 , $l 0$ to 9) with $6 < 2\theta < 70^\circ$, 4089 independent, 2272 with $I > 2.5\sigma(I)$; $R_{\text{int}} = 0.04$; no standard reflections; Lp correction, absorption ignored; direct methods (SHELX, Sheldrick, 1976), anisotropic full matrix (on F), H (from ΔF synthesis) isotropic, final $R = 0.077$, unit weights; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.03$; $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 1.17$, $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -1.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; no correction for secondary extinction; Cyber 76 computer of the Regionales Rechenzentrum für Niedersachsen, Hannover; atomic scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Final atomic parameters are given in Table 1, and interatomic distances are shown in Table 2.* The structure consists of orthophosphate and diphosphate anions, which are connected by hydrogen bonds

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and interatomic angles have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 38766 (12 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$ for P, O and Na; $\times 10^3$ for H) and isotropic temperature factors

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
P(1)	2840 (2)	532 (3)	6262 (3)	0.68
P(2)	4636 (2)	3160 (3)	1098 (3)	0.67
P(3)	189 (2)	3100 (3)	1154 (4)	0.85
O(1)	4179 (4)	1853 (7)	8141 (7)	0.85
O(2)	6778 (4)	444 (7)	6209 (9)	1.10
O(3)	7530 (4)	919 (7)	3313 (7)	1.30
O(4)	3772 (5)	4789 (7)	2419 (9)	1.18
O(5)	4517 (4)	1556 (7)	1531 (8)	0.98
O(6)	5979 (4)	3939 (8)	1653 (9)	1.38
O(7)	1904 (4)	2104 (7)	6926 (9)	1.06
O(8)	1185 (4)	2619 (7)	2539 (9)	1.33
O(9)	8894 (4)	2993 (7)	1685 (9)	1.44
O(10)	9440 (5)	4925 (7)	8269 (9)	1.35
O(11)	133 (4)	1392 (7)	8277 (9)	1.05
Na(1)	7549 (3)	16 (4)	9241 (6)	1.35
Na(2)	7490 (3)	4292 (4)	4706 (5)	1.32
Na(3)	7483 (3)	4228 (5)	9759 (6)	1.57
Na(4)	4991 (3)	2129 (5)	5334 (6)	1.57
Na(5)	9996 (3)	2078 (4)	4603 (6)	1.58
H(1)	500	0	0	4.00
H(2)	0	500	0	3.97
H(3)	77 (3)	170 (3)	798 (3)	3.92

forming a three-dimensional network, cf. Fig. 1. The conformation of the diphosphate is eclipsed [torsion angle $\text{O}(2)-\text{P}(1)\cdots\text{P}(2)-\text{O}(6) = 6.4 (5)^\circ$]. The bond lengths between P and O are in good agreement with those of other alkali phosphates or hydrogen-

Table 2. Interatomic distances (\AA)

P(1)—O(3 ^h)	1.501 (8)	Na(3)—O(6 ^e)	2.366 (7)
—O(2 ^h)	1.515 (6)	—O(4 ^h)	2.392 (8)
—O(7)	1.528 (5)	—O(7 ^h)	2.467 (6)
—O(1)	1.651 (4)	—O(9 ^e)	2.505 (7)
P(2)—O(6)	1.500 (5)	—O(2)	2.570 (5)
—O(4)	1.508 (5)	—O(10)	2.733 (8)
—O(5)	1.569 (8)	Na(4)—O(4 ^h)	2.330 (6)
—O(1 ^h)	1.617 (5)	—O(5)	2.359 (5)
P(3)—O(10 ^h)	1.496 (7)	—O(1)	2.413 (7)
—O(9 ^{iv})	1.529 (6)	—O(2 ^h)	2.483 (6)
—O(8)	1.552 (7)	—O(2)	2.597 (7)
—O(11 ^h)	1.583 (5)	Na(5)—O(11 ^h)	2.293 (7)
Na(1)—O(8 ^h)	2.317 (6)	—O(8 ^{iv})	2.324 (8)
—O(9 ^v)	2.324 (5)	—O(10)	2.349 (5)
—O(2)	2.389 (8)	—O(7 ^{iv})	2.414 (6)
—O(5 ^h)	2.434 (6)	—O(3)	2.680 (5)
—O(3 ^v)	2.457 (8)	—O(9)	2.708 (9)
Na(2)—O(4 ^h)	2.332 (7)	H(1)—O(5 ^{iv})	1.247 (26)
—O(6)	2.337 (6)	—O(6)	2.912 (28)
—O(3)	2.368 (7)	H(2)—O(10 ^h)	1.230 (25)
—O(8 ^h)	2.369 (5)	—O(11 ^h)	2.493 (27)
—O(9)	2.469 (7)	—O(9 ^{iv})	2.948 (26)
—O(10)	2.775 (7)	H(3)—O(11)	0.839 (24)
		—O(7)	1.678 (26)
		—O(3 ^h)	2.650 (28)
		—O(8 ^e)	2.734 (27)
		—O(10 ^{iv})	2.956 (25)

Equivalent positions

- (i) $-x + 1, -y, -z + 1$
- (ii) $x, y, z - 1$
- (iii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$
- (iv) $x - 1, y, z$
- (v) $x, y, z + 1$
- (vi) $x + 1, y, z$
- (vii) $-x + 1, \bar{y}, \bar{z}$
- (viii) $x - 1, y, z - 1$
- (ix) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$

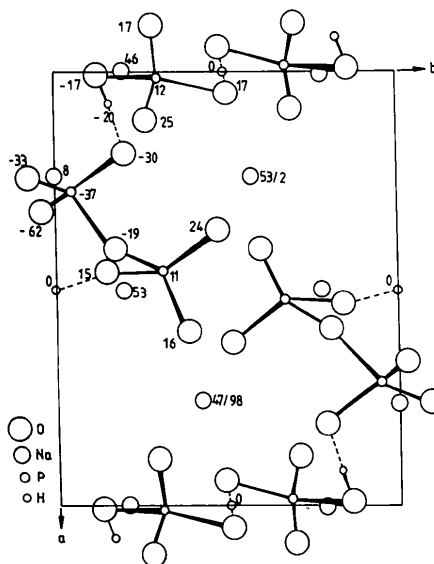


Fig. 1. Projection of the crystal structure of $\text{Na}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ onto (001).

phosphates, respectively. H(1) and H(2) apparently occupy special positions, which results in symmetrical ($\bar{1}$) hydrogen bonds. Our experimental data are not sufficient to distinguish this model from an alternative one in space group $P1$ with asymmetric coordination of H(1) and H(2).

References

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 WIENCH, D. M. & JANSEN, M. (1983). *Monatsh. Chem.* **114**, 699–709.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1615–1617

Affinement de la Structure des Formes Ordonnée et Désordonnée de l'Octaoxopentaferate de Lithium, LiFe_5O_8

PAR A. TOMAS ET P. LARUELLE

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET J. L. DORMANN ET M. NOGUES

Laboratoire de Magnétisme, CNRS, 92195 Meudon CEDEX, France

(Reçu le 24 janvier 1983, accepté le 12 septembre 1983)

Abstract. $M_r = 414.17$; disordered form: $Fd\bar{3}m$, $a = 8.292(3) \text{ \AA}$, $V = 570.13 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 4.87(5)$, $D_x = 4.82 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 12.7 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 791$, 1123 K , $R = 0.028$ for 89 reflexions; ordered form: $P4_332$, $a = 8.314(3) \text{ \AA}$, $V = 574.68 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 4.85(5)$, $D_x = 4.78 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Ag } K\alpha$, $\lambda = 0.5608 \text{ \AA}$, $\mu = 6.5 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 791$, 673 K , $R = 0.033$ for 674 reflexions. The structures of ordered and disordered LiFe_5O_8 forms were refined in order to establish the cationic distribution. In the disordered form, the Li atoms are distributed in statistical disorder over the regular octahedral sites. For the ordered form, the Li atoms have a regular octahedral coordination and the Fe atoms lie at the centre of a slightly distorted octahedron. Comparison with the isomorphous compound LiAl_5O_8 is made.

Introduction. Le ferrite de lithium LiFe_5O_8 existe sous deux formes: l'une ordonnée de groupe d'espace $P4_332$ (ou $P4_332$) et l'autre désordonnée de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les données ont été établies à partir de diagrammes de poudre (Braun, 1952). La forme désordonnée a une structure spinelle inverse: les sites tétraédriques $8(a)$ sont occupés par des atomes de fer et les sites octaédriques $16(d)$, en désordre statistique, par les atomes de lithium et de fer restants. La forme

ordonnée correspond à une mise en ordre sur les sites octaédriques des atomes de lithium et de fer qui occupent alors respectivement les positions $4(b)$ et $12(d)$. Van der Biest & Thomas (1975) ont mis en évidence la présence simultanée des deux structures énantiomorphes (groupes spatiaux $P4_332$ et $P4_132$), chacune étant fragmentée en quatre domaines (Portier, 1976). Une transition de type ordre-désordre existe entre ces deux formes dans l'intervalle de température $1008 - 1028 \text{ K}$. Le passage de la forme désordonnée à la forme ordonnée se traduit sur les clichés de diffraction par la présence de réflexions supplémentaires de profil élargi (Cheary & Grimes, 1978).

Famery, Queyroux, Gilles & Herpin (1979) ont résolu, sur un monocristal, la structure de la forme ordonnée de LiAl_5O_8 et ont établi que ce composé était caractérisé par une mise en ordre imparfaite des atomes de lithium et d'aluminium sur les sites octaédriques. Ces résultats diffèrent donc des conclusions de Braun (1952) sur LiFe_5O_8 . Le faible pouvoir diffusant du lithium rendant délicate l'interprétation des diagrammes de poudres, il nous a semblé important, afin de connaître la répartition des atomes de fer et de lithium sur les sites tétraédriques et octaédriques et d'interpréter les spectres Mössbauer correspondants (Dormann, Nogues & Tomas, 1983), de déterminer sur un monocristal, par diffraction des rayons X, la structure des formes ordonnée et désordonnée de LiFe_5O_8 .