

groups (Table 5) the behaviour of the mercury-atom linkage is to be noted. Each mercury atom is surrounded by four oxygen and three chlorine atoms. These polyhedra are grouped in pairs so as to form finite centrosymmetrical Hg₂Cl₄O₈ groups located in the (110) planes. The common edge between these two polyhedra is made by two Cl(1) atoms. Fig. 4 reports the configuration of one of these groups in the projection along the *c* axis while Table 6 gives the main interatomic distances in the associated cation polyhedra.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 728–730

Structure du Triphosphate de Cuivre(II) et de Trisodium Dodécahydraté, CuNa₃P₃O₁₀·12H₂O

PAR O. JOUINI ET M. DABBABI

Faculté des Sciences et Techniques, Monastir, Tunisie

ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 4 juillet 1983, accepté le 2 février 1984)

Abstract. $M_r = 601.6$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 15.052$ (8), $b = 9.234$ (3), $c = 14.767$ (8) Å, $\beta = 90.03$ (5)°, $V = 2052.5$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.947$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 1.508$ mm⁻¹, $F(000) = 1228$, $T = 293$ K. Final $R = 0.045$ for 2351 observed independent reflexions. Linear P₃O₁₀ groups are linked by a three-dimensional network of copper and sodium polyhedra. The condensed anion has a pseudo *m* symmetry. These anions twist around 2₁ axes to form two kinds of channels parallel to the *b* axis. In these channels are located the CuO₆ octahedra and the sodium polyhedra. The copper coordination is a distorted octahedron built up by three oxygen atoms and three water molecules.

Introduction. La série des tripolyphosphates du type $M^{II}\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été caractérisée du point de vue cristallographique par Rakotomahanina, Averbuch-Pouchot & Durif (1972) pour $M^{II} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$ et Cd . Le sel de cuivre correspondant n'a jamais pu être préparé en utilisant la méthode décrite par les auteurs pour les sels cités plus haut. Récemment des cristaux de ce sel: $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ont pu être préparés en utilisant une méthode originale (Jouini & Durif, 1983). Une étude préliminaire par la méthode de Weissenberg de l'un de ces cristaux montre que ce sel a

References

- BLUM, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 605, 606, 607, 608.
 BLUM, D., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 454–456, 2685–2687.
 BLUM, D. & TRAN QUI, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 608–609.
 DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1456–1457.
 FRENZ, B. A. (1980). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Version 17.
 GROTH, P. (1859). *Chemische Krystallographie*. Leipzig: Engelmann (1908).
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

mêmes paramètres réticulaires et même groupe spatial que les autres composés de la série.

Du point de vue structural la seule étude connue est une communication de congrès (Herceg, 1974) dans laquelle l'auteur proposait un modèle de structure pour le composé du manganèse. Ces résultats n'ont malheureusement jamais été publiés. Dans le présent travail nous décrivons la structure cristalline de cette série de sels en utilisant pour ce faire le composé du cuivre: $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale. Prisme bipyramidal de section presque carrée, 0,16 × 0,16 × 0,24 mm; appareillage: Philips PW 1100; monochromateur: graphite; paramètres cristallins obtenus avec 25 réflexions d'angle haut; domaine des mesures: 4 à 25° (θ); type de balayage: ω ; domaine de balayage: 1,20° (θ); vitesse de balayage: 0,02° s⁻¹; réflexions de référence: 357 et 357, variation négligeable; temps de mesure du fond continu: 20 s; nombre de réflexions mesurées: 3559 ($h = -22 \rightarrow 22$, $k = 0 \rightarrow 16$, $l = 0 \rightarrow 22$), 3168 réflexions indépendantes ont été extraites; correction de Lorentz-polarisation, aucune correction d'absorption. Aucune donnée technique ne figurant dans la communication de Herceg (1974) la structure a été redéterminée par des méthodes classiques: exploitation de la fonction de Patterson et

synthèses de Fourier successives; après quelques cycles d'affinement, basés sur F , utilisant les facteurs thermiques anisotropes, R s'établit à 0,061 pour l'ensemble des réflexions et s'abaisse à 0,045 après élimination de 761 réflexions correspondant à $F_o < 3\sigma(F)$ et de 56 réflexions mal mesurées; pour tous les affinements, un schéma de pondération unitaire a été utilisé; (Δ/σ)_{max} = 0,20 (facteur d'échelle), $\Delta/\sigma = 0,06$ [β_{23} de $O(W12)$]; $\Delta\rho_{max}$ 0,8 e Å⁻³; facteurs de diffusion ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974); les programmes *SDP* (Frenz, 1978) ont été utilisés.

Discussion. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques (B_{eq}) sont rassemblés dans le Tableau 1.* La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan ac .

Les angles et distances caractéristiques de l'anion P_3O_{10} (Tableau 2) sont analogues à ceux que l'on rencontre habituellement dans les composés de ce type (Averbuch-Pouchot & Guitel, 1976, 1977). Les moyennes des distances P—O sont respectivement 1,539, 1,536 et 1,541 Å pour les tétraèdres P(1)O₄, P(2)O₄ et P(3)O₄. Les groupements P_3O_{10} possèdent, dans cette structure, la pseudo-symétrie m , les pseudo-miroirs m étant parallèles au plan ab en $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Si on se limite à des distances inférieures à 3 Å, les atomes de sodium Na(1) et Na(2) possèdent des voisinages octaédriques assurés

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39188: 19 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.

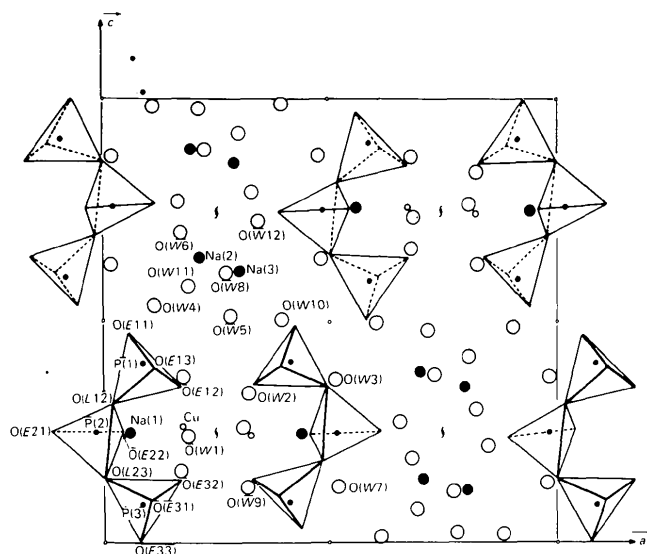


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de $CuNa_3P_3O_{10} \cdot 12H_2O$ selon b .

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales et facteurs thermiques B_{eq} avec écarts-type entre parenthèses

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_i \beta_j a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cu	0,17784 (5)	0,04017 (8)	0,25279 (5)	1,30 (2)
P(1)	0,0933 (1)	0,2760 (2)	0,3865 (1)	1,49 (4)
P(2)	0,9849 (1)	0,1519 (2)	0,2397 (1)	1,54 (4)
P(3)	0,0973 (1)	0,2674 (2)	0,0932 (1)	1,56 (4)
Na(1)	0,4376 (2)	0,2632 (3)	0,2426 (2)	2,46 (8)
Na(2)	0,2917 (2)	0,4671 (3)	0,8547 (2)	2,71 (8)
Na(3)	0,3021 (2)	0,3038 (4)	0,6111 (3)	3,57 (10)
O(E11)	0,0556 (3)	0,2079 (5)	0,4700 (3)	2,53 (14)
O(E12)	0,1723 (3)	0,1935 (5)	0,3482 (3)	1,89 (13)
O(E13)	0,1130 (3)	0,4356 (5)	0,3948 (3)	2,06 (13)
O(L12)	0,0154 (3)	0,2708 (5)	0,3099 (4)	2,80 (15)
O(E21)	0,3873 (3)	0,3633 (5)	0,7434 (3)	2,53 (14)
O(E22)	0,0419 (3)	0,0202 (5)	0,2520 (3)	1,91 (13)
O(L23)	0,5050 (3)	0,2726 (5)	0,6451 (3)	2,52 (14)
O(E31)	0,1065 (3)	0,4294 (5)	0,0962 (3)	2,15 (13)
O(E32)	0,1720 (3)	0,1916 (5)	0,1418 (3)	2,17 (13)
O(E33)	0,0781 (3)	0,2090 (5)	-0,0015 (3)	2,42 (14)
O(W1)	0,1869 (3)	0,5471 (5)	0,2450 (3)	2,08 (13)
O(W2)	0,3216 (3)	0,3676 (5)	0,3347 (3)	2,06 (13)
O(W3)	0,5143 (3)	0,1319 (5)	0,3554 (4)	2,79 (15)
O(W4)	0,3947 (3)	0,4352 (6)	0,9760 (4)	2,82 (16)
O(W5)	0,2825 (3)	0,1027 (6)	0,5117 (4)	3,27 (17)
O(W6)	0,1757 (3)	0,2096 (6)	0,6952 (4)	3,12 (16)
O(W7)	0,5173 (3)	0,1446 (6)	0,1240 (3)	2,62 (15)
O(W8)	0,2219 (3)	0,2362 (4)	0,8791 (4)	3,15 (16)
O(W9)	0,3255 (3)	0,3524 (6)	0,1419 (4)	3,09 (16)
O(W10)	0,3938 (3)	0,4164 (5)	0,4999 (4)	2,75 (15)
O(W11)	0,1900 (4)	0,4863 (6)	0,5638 (4)	3,78 (19)
O(W12)	0,3443 (4)	0,0344 (7)	0,7215 (5)	4,58 (21)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans le groupement P_3O_{10}

Tétraèdre P(1)O ₄				
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L12)
O(E11)	1,497 (3)	2,518 (4)	2,530 (4)	2,509 (5)
O(E12)	113,1 (2)	1,521 (3)	2,504 (4)	2,531 (4)
O(E13)	114,7 (2)	111,5 (2)	1,508 (3)	2,458 (4)
O(L12)	106,7 (2)	106,9 (2)	103,1 (3)	1,629 (3)
Tétraèdre P(2)O ₄				
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	1,476 (3)	2,566 (4)	2,493 (4)	2,440 (4)
O(E22)	119,2 (2)	1,500 (3)	2,499 (4)	2,542 (4)
O(L12)	109,3 (2)	108,6 (2)	1,578 (3)	2,471 (5)
O(L23)	105,4 (2)	110,6 (2)	102,5 (2)	1,590 (3)
Tétraèdre P(3)O ₄				
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(E33)	O(L23)
O(E31)	1,503 (3)	2,500 (4)	2,531 (4)	2,516 (4)
O(E32)	112,3 (2)	1,506 (3)	2,550 (4)	2,535 (4)
O(E33)	113,3 (2)	114,4 (2)	1,526 (3)	2,435 (4)
O(L23)	106,8 (2)	107,9 (2)	100,9 (2)	1,629 (3)
P(1) P(2)	2,945 (1)	P(1)—O(L12)—P(2)	133,3 (2)	
P(2)—P(3)	2,946 (1)	P(2)—O(L23)—P(3)	132,5 (2)	
		P(1)—P(2)—P(3)	94,67 (4)	

chacun par cinq molécules d'eau et par un atome d'oxygène provenant du groupement anionique, alors que les atomes Na(3) sont entourés seulement de cinq atomes d'oxygène, quatre molécules d'eau et un atome d'oxygène appartenant à l'anion P_3O_{10} .

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination des cations associés

Octaèdre CuO ₆			
Cu—O(E12)	1,999 (3)	Cu—O(W1)	2,037 (3)
Cu—O(E22)	2,055 (3)	Cu—O(W2)	2,052 (3)
Cu—O(E32)	2,156 (3)	Cu—O(W9)	2,329 (4)
Polyèdre Na(1)O ₆			
Na(1)—O(E22)	2,395 (3)	Na(1)—O(W3)	2,362 (4)
Na(1)—O(W1)	2,744 (3)	Na(1)—O(W7)	2,388 (3)
Na(1)—O(W2)	2,415 (3)	Na(1)—O(W9)	2,394 (3)
Polyèdre Na(2)O ₆			
Na(2)—O(E21)	2,386 (3)	Na(2)—O(W6)	2,408 (4)
Na(2)—O(W4)	2,387 (4)	Na(2)—O(W8)	2,404 (4)
Na(2)—O(W6)	2,591 (4)	Na(2)—O(W12)	2,416 (4)
Polyèdre Na(3)O ₅			
Na(3)—O(E21)	2,399 (4)	Na(3)—O(W10)	2,385 (4)
Na(3)—O(W5)	2,386 (4)	Na(3)—O(W11)	2,486 (4)
Na(3)—O(W6)	2,433 (4)		

Les distances Na—O (Tableau 3) sont comprises:

- entre 2,362 et 2,744 Å dans le polyèdre Na(1)O₆;
- entre 2,386 et 2,591 Å dans le polyèdre Na(2)O₆;
- entre 2,386 et 2,484 Å dans le polyèdre Na(3)O₅.

Les atomes de cuivre sont entourés par trois molécules d'eau et par trois atomes d'oxygène à des distances variant de 1,999 à 2,329 Å. Les groupements P₃O₁₀, en s'enroulant autour des axes 2₁ situées en $x = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{1}{4}$ d'une part, et en $x = \frac{3}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ d'autre part, délimitent deux canaux enfermant les octaèdres CuO₆ et Na(1)O₆. Ces deux derniers polyèdres partagent tantôt

une face commune formée par O(W2), O(W9) et O(E22), tantôt un sommet O(W1), de façon à former un enchaînement infini Na(1)O₆—CuO₆—Na(1)O₆...

Autour des deux autres axes 2₁ de la maille, on trouve deux canaux beaucoup plus grands que les précédents, délimités par six groupements P₃O₁₀ dans lesquels se situent les polyèdres de coordination des atomes de sodium Na(2) et Na(3). Les polyèdres Na(2)O₆ et Na(3)O₅ partagent soit un sommet O(E21) soit une arête O(W5)—O(W6) pour former une chaîne infinie se développant parallèlement à l'axe 2₁. La localisation complète des atomes d'hydrogène et leur affinement n'a pu être menée à bien.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1670–1673.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1613–1615.
 FRENZ, B. A. (1978). *Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal-Structure Determination in Crystallography*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
 HERCEG, M. (1974). 2^{ème} Eur. Crystallogr. Meet. Keszthely, Hongrie, Août.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOUINI, O. & DURIF, A. (1983). *C.R. Acad. Sci.* A paraître.
 RAKOTOMAHANINA, E., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 516–520.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 730–733

Two-Layer Structure of Tricalcium Germanate, Ca_{3-*x*}[GeO₄](O_{1-2*x*}F_{2*x*}) with *X* ≈ 0.275

BY FUMITO NISHI AND YOSHIO TAKÉUCHI

Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113, Japan

(Received 1 December 1983; accepted 18 January 1984)

Abstract. $M_r = 261.6$, hexagonal, $P6_3mc$, $a = 7.223$ (1), $c = 5.681$ (1) Å, $V = 256.7$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.38$ g cm⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 90.7$ cm⁻¹, $F(000) = 252.5$, $T = 298$ K, $R = 0.062$ for 376 observed reflections. The structure may be regarded as a two-layer variant of the rhombohedral structure of tricalcium silicate which is of the nine-layer type. It consists of isolated GeO₄ tetrahedra located on the threefold axes and separate anions on the mirror planes.

Each GeO₄ tetrahedron takes a statistical orientation: 62 (2)% of the tetrahedron points in one **c** direction, the remaining fraction pointing in the opposite **c** direction. The separate anion sites, which are not coordinated to Ge and in general are occupied by oxygen atoms in the structure type, contain 40.5% oxygen atoms and 59.5% fluorine atoms. The resulting deficiency of minus charge is balanced by the distribution of vacancies at the Ca site.