

We thank the Fonds der Chemischen Industrie for financial support.

References

CHRISTIAN, B. H., COLLINS, M. J., GILLESPIE, R. J. & SAWYER, J. F. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 777–788.
CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 22–28.

EDWARDS, A. J. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1723–1725.
JONES, P. G., JENTSCH, D. & SCHWARZMANN, E. (1986). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 1483–1484.
LINDET, L. (1887). *Ann. Chim. Phys. Ser. C*, **11**, 180–220.
NOVITSKAYA, A. N., TIMOSHCHENKO, N. I. & FOKINA, Z. A. (1979). *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**, 1737–1738.
SHELDRIK, G. M. (1983). *SHELXTL Users Manual*, revision 4. Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 609–610

Structure du Bis(cyclo-triphosphate) de Tétrammonium et de Cobalt(II) Tétrahydraté

PAR M. S. BELKHIRIA,* M. BEN AMARA† ET M. DABBABI*

Faculté des Sciences et Techniques et Faculté de Médecine Dentaire, 5000 Monastir, Tunisie

(Reçu le 1 juillet 1986, accepté le 25 novembre 1986)

Abstract. $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 676.98$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.612(2)$, $b = 14.698(3)$, $c = 8.809(2)$ Å, $\beta = 95.67(1)^\circ$, $V = 1110(7)$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.00(5)$, $D_x = 2.03$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 1.2981$ mm⁻¹, $F(000) = 690$, $T = 293$ K, final $R = 0.053$ for 1450 observed independent reflexions with $I > 3\sigma(I)$. The structure is a three-dimensional framework based on $[\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ complex anions linked together by NH_4^+ cations. Co^{2+} is coordinated by four water molecules and two $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ring anions in *trans* positions. The ammonium polyhedra $\text{NH}_4(1)\text{O}_8$ and $\text{NH}_4(2)\text{O}_7$ are respectively connected to the CoO_6 octahedron by the $\text{O}(W1)–\text{O}(E12)$ edge and the $\text{O}(W2)$ water molecule.

Introduction. L'étude bibliographique des *cyclo*-triphosphates mixtes de cobalt(II) et des monovalents révèle que seuls quelques composés anhydres ont été étudiés (Durif, 1969). Les seuls *cyclo*-triphosphate de cobalt hydraté ayant fait l'objet d'une étude structurale est le $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Seethanen, Tordjman & Averbuch-Pouchot, 1978). Une étude systématique des hydrates de *cyclo*-triphosphates de cobalt(II) et de monovalents est alors entreprise et nous décrivons dans ce travail la structure d'un nouveau composé: $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La méthode de préparation est celle décrite pour le polytriphosphate de Cu^{II} (Jouini & Durif, 1983).

Partie expérimentale. Cristal: parallélépipède tronqué, $0,13 \times 0,16 \times 0,20$ mm; densité: méthode picnométrique; appareillage: diffractomètre Philips PW 1100; monochromateur: graphite (radiation

$\text{Mo K}\alpha$); paramètres cristallins affinés à partir de 25 réflexions ($16 < 2\theta < 30^\circ$); domaine de mesure: 3 à 35° (θ); type de balayage: ω ; domaine de balayage: $(1,20 + 0,20 \text{tg}\theta)^\circ$; vitesse de balayage: $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$; trois réflexions de référence: 340 , $3\bar{4}0$ et $3\bar{4}0$; variation négligeable; 3771 réflexions mesurées (h : -13 à 13 , k : -23 à 23 , l : 0 à 14); 1864 réflexions indépendantes; $R_{\text{int}} = 0,062$. Les intensités sont corrigées de Lorentz-polarisation; aucune correction d'absorption. La structure a été résolue en exploitant la fonction de Patterson et les synthèses de Fourier. Après élimination de 394 réflexions correspondant à $I < 3\sigma(I)$ et 20 réflexions faibles et mal mesurées, l'affinement basé sur F et utilisant les facteurs thermiques anisotropes a conduit à $R = 0,053$; $wR = 0,061$; $S = 2,457$. Un schéma de pondération unitaire a été utilisé; $(\Delta/\sigma) = 0,00$; $\Delta\rho_{\text{max}}$

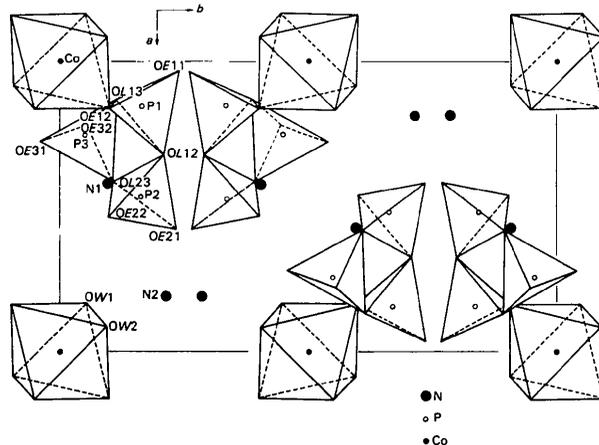


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (001).

* Faculté des Sciences et Techniques.

† Faculté de Médecine Dentaire.

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales et facteurs thermiques $B_{\text{éq}}$ avec écarts-type entre parenthèses
$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$
Co	0,0000	0,0000	0,0000	1,22 (2)
P(1)	0,1535 (2)	0,3352 (1)	0,3067 (2)	1,28 (3)
P(2)	0,4807 (2)	0,3372 (1)	0,2570 (2)	1,52 (3)
P(3)	0,2585 (2)	0,4494 (1)	0,0674 (2)	1,66 (3)
O(L12)	0,3241 (6)	0,2897 (4)	0,3017 (6)	1,65 (9)
O(L13)	0,1339 (6)	0,3876 (4)	0,1460 (6)	1,7 (1)
O(E11)	0,0357 (6)	0,2618 (4)	0,2984 (7)	2,0 (1)
O(E12)	0,1638 (6)	0,4020 (4)	0,4339 (6)	1,7 (1)
O(L23)	0,4170 (6)	0,3929 (4)	0,1063 (6)	2,3 (1)
O(E21)	0,5843 (7)	0,2649 (4)	0,2104 (7)	2,4 (1)
O(E22)	0,5421 (7)	0,4021 (4)	0,3769 (7)	2,6 (1)
O(E31)	0,7278 (7)	0,0400 (4)	0,3570 (7)	2,7 (1)
O(E32)	0,2200 (8)	0,0558 (5)	0,4017 (6)	2,7 (1)
O(W1)	0,8406 (6)	0,4471 (4)	0,3332 (6)	1,9 (1)
O(W2)	0,9214 (7)	0,0969 (4)	0,1533 (6)	2,0 (1)
N(1)	0,4277 (8)	0,0982 (5)	0,1762 (8)	1,9 (1)
N(2)	0,8172 (9)	0,2130 (6)	0,5013 (9)	2,7 (1)

= 0,72 e Å⁻³. Facteurs de diffusion atomique et valeurs de f' et f'' sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La contribution des atomes d'hydrogène a été négligée pour les molécules d'eau et les ions ammonium. Les calculs ont été effectués sur ordinateur PDP 11-34 utilisant les programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1980).

Discussion. La projection de la structure sur le plan *ab* est représentée sur la Fig. 1. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1; * le Tableau 2 regroupe les distances interatomiques et les angles. Les caractéristiques géométriques du cycle P₃O₉ sont en bon accord avec celles rencontrées dans les composés similaires (Seethanen, Durif & Averbuch-Pouchot, 1978; Jouini & Dabbabi, 1986). Dans les tétraèdres P(1)O₄, P(2)O₄ et P(3)O₄, les moyennes des distances P-O sont respectivement 1,547, 1,541 et 1,543 Å et les moyennes des angles sont: $\langle \text{O-P(1)-O} \rangle = 109,18^\circ$; $\langle \text{O-P(2)-O} \rangle = 109,24^\circ$ et $\langle \text{O-P(3)-O} \rangle = 109,23^\circ$. L'atome de Co est coordonné à quatre molécules d'eau et à deux cycles P₃O₉ par les atomes d'oxygène extérieurs formant l'isomère *trans* du complexe anionique [Co(P₃O₉)₂(H₂O)₄]⁴⁻; ceci est probablement dû au fait que dans une disposition *cis*, l'encombrement stérique de deux cycles P₃O₉ devient important. Les six atomes d'oxygène sont situés aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu; en effet les distances Co-O sont comprises entre 2,061 (3) et 2,137 (3) Å. La cohésion entre les anions complexes du cobalt, constituant le réseau, est assurée par les cations ammonium. Si on se limite à une sphère de rayon 3,5 Å, les ions ammonium s'entourent respectivement de huit et sept atomes d'oxygène. L'octaèdre CoO₆ partage l'arête O(W1)-O(E12) avec le polyèdre [NH₄(1)O₈] et le sommet O(W2) avec le polyèdre [NH₄(2)O₇].

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

Tétraèdre P(1)O ₄				
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	1,477 (4)	2,575 (5)	2,515 (5)	2,483 (5)
O(E12)	120,6 (2)	1,487 (4)	2,510 (5)	2,533 (5)
O(L12)	108,6 (2)	107,8 (2)	1,619 (4)	2,488 (5)
O(L13)	107,2 (2)	109,9 (2)	101,0 (2)	1,606 (4)
$\langle \text{P(1)-O} \rangle = 1,547 \text{ Å}$				
Tétraèdre P(2)O ₄				
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	1,472 (4)	2,541 (6)	2,481 (5)	2,490 (6)
O(E22)	118,7 (3)	1,481 (4)	2,539 (5)	2,521 (6)
O(L12)	107,6 (2)	110,8 (2)	1,602 (3)	2,485 (5)
O(L23)	107,7 (2)	109,2 (3)	101,4 (2)	1,609 (4)
$\langle \text{P(2)-O} \rangle = 1,541 \text{ Å}$				
Tétraèdre P(3)O ₄				
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L13)	O(L23)
O(E31)	1,489 (4)	2,553 (6)	2,538 (5)	2,532 (6)
O(E32)	119,5 (3)	1,467 (4)	2,487 (5)	2,467 (6)
O(L13)	109,8 (2)	107,6 (2)	1,612 (4)	2,498 (5)
O(L23)	109,8 (3)	106,8 (2)	101,9 (2)	1,604 (4)
$\langle \text{P(3)-O} \rangle = 1,543 \text{ Å}$				
P(1)-P(2)	2,894 (2)	P(2)-P(1)-P(3)	60,46 (5)	
P(1)-P(3)	2,907 (2)	P(1)-P(2)-P(3)	59,99 (5)	
P(2)-P(3)	2,921 (2)	P(1)-P(3)-P(2)	59,55 (4)	
	P(1)-O(L12)-P(2)	128,0 (2)		
	P(1)-O(L13)-P(3)	129,2 (2)		
	P(2)-O(L23)-P(3)	130,7 (2)		
Octaèdre CoO ₆				
2 × Co-O(E12)	2,137 (3)	2 × O(E12)-O(W1)	2,91 (1) et 3,02 (1)	
2 × Co-O(W1)	2,061 (3)	2 × O(E12)-O(W2)	2,98 (1) et 3,04 (1)	
2 × Co-O(W2)	2,119 (4)	2 × O(W1)-O(W2)	2,91 (1) et 3,00 (1)	
	2 × O(E12)-Co-O(W1)	87,9 (1) et 92,1 (1)		
	2 × O(E12)-Co-O(W2)	88,9 (1) et 91,1 (1)		
	2 × O(W1)-Co-O(W2)	88,2 (2) et 91,8 (2)		
Polyèdre NH ₄ (1)O ₈				
N(1)-O(L12)	3,19 (1)	N(2)-O(L13)	3,25 (1)	
N(1)-O(E12)	2,96 (1)	N(2)-O(E11)	2,81 (1)	
N(1)-O(E21)	2,80 (1)	N(2)-O(E11)	3,09 (1)	
N(1)-O(E22)	2,90 (1)	N(2)-O(E21)	3,19 (1)	
N(1)-O(E22)	2,94 (1)	N(2)-O(E21)	2,87 (1)	
N(1)-O(E31)	3,02 (1)	N(2)-O(E31)	2,91 (1)	
N(1)-O(E32)	2,87 (1)	N(2)-O(W2)	3,19 (1)	
N(1)-O(W1)	3,20 (1)			

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43564: 16 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.

Références

- DURIF, A. (1969). *Rev. Chim. Miner.* **6**, 109-134.
 Enraf-Nonius (1980). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOUINI, A. & DABBABI, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 268-270.
 JOUINI, A. & DURIF, A. (1983). *C. R. Acad. Sci.* **297**, Sér. II, 573-575.
 SEETHANEN, D., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 14-17.
 SEETHANEN, D., TORDJMAN, I. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2387-2390.