

- Jeffrey, G. A. & Maluszynska, H. (1986). *J. Mol. Struct.* **147**, 127–142.
- Johansson, G. & Sandström, M. (1978). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **32**, 109–113.
- Johansson, G. & Sandström, M. (1987). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **41**, 113–116.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Molecular Structure Corporation (1989). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. Version 5.0. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3174–3187.
- Trueblood, K. N. (1986). *THMA11*. Univ. of California, Los Angeles, CA, USA.
- West, C. D. (1935). *Z. Kristallogr. Teil A*, **91**, 480–493.
- Zachariasen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.
- Zachariasen, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1275–1277

Structure du Monophosphate Synthétique de Cuivre et de Sodium

A. KAWAHARA, T. KAGEYAMA,† I. WATANABE ET J. YAMAKAWA

Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Université d'Okayama, Japon Tsushima-Naka 3-1-1, Okayama 700, Japon

(Reçu le 5 octobre 1992, accepté le 13 janvier 1993)

Abstract

The structure of copper sodium monophosphate is built from two kinds of Cu atoms occupying the centres of symmetry of a dsp^2 square plane of O atoms, with two additional O atoms; these two Cu–O octahedra are linked by edge sharing to form chains parallel to the a axis. The PO_4 tetrahedra and Na–O polyhedra connect these Cu–O chains. The structure is another polymorph of α - $NaCuPO_4$. The former was synthesized at 2000 kg cm^{-2} ($\cong 2 \times 10^5 \text{ kPa}$ pressure) and 773 K, resulting in a structure of high density ($d_x = 3.96 \text{ Mg m}^{-3}$), while the latter corresponds to the structure synthesized with low-pressure conditions ($d_x = 3.61 \text{ Mg m}^{-3}$, 10^2 kPa , 1023 K); this may explain the fact that the PO_4 tetrahedra of the former are more distorted than those of the latter.

† Adresse présente: Research Center, Shinagawa Refractories, Imbé, Bizen, Okayama 705, Japon.

Commentaire

Cette étude a été commencée dans le cadre de la systématization des structures des monophosphates alcalins de cuivre. Kolsi, Quarton & Freundlich (1981) ont décrit les résultats des études par les rayons X d'une série des composés de $NaBPO_4$ ($B = \text{Cu, Pb, Ba}$). Quarton & Oumba (1983) ont aussi montré les données cristallographiques de $NaCuPO_4\text{-}\alpha$ et $AgCuPO_4\text{-}\beta$. Au cours de la synthèse des composés des phosphates, les auteurs présents ont réussi à obtenir une série de composés nouveaux au moyen de la synthèse hydrothermale. L'article présent donne le résultat de la détermination de la structure cristalline de l'une de ces phases nouvelles.

Le composé est obtenu après le chauffage à 773 K et sous une pression d'eau de 2000 kg cm^{-2} pendant trois jours avec le mélange stœchiométrique de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ et de $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Les mélanges ont été pressés dans les tubes en argent avec de l'eau distillée. Les tubes ont tous un diamètre de 3 mm. Le four a été refroidi après le traitement hydrothermal avec une vitesse d'1 K par 30 min. Les cristaux obtenus ont été lavés avec de l'eau pure. La composition chimique a été déterminée comme $NaCuPO_4$ à l'aide de la microsonde électronique de JEOL JXA. Les clichés de Weissenberg de cette phase ont montré que les données cristallographiques ne correspondaient pas à ceux des phases connues jusqu'à présent. Il est alors considéré comme s'agissant d'un autre polymorphe de $NaCuPO_4\text{-}\alpha$ décrit par Quarton & Kolsi (1983). Nous donnons à ce composé le nom de $NaCuPO_4\text{-}\beta$.

La densité calculée de ce composé est $3,96 \text{ Mg m}^{-3}$, tandis que celle de la phase- α est $3,61 \text{ Mg m}^{-3}$ reflétant la condition de la synthèse à haute pression de la phase- β . L'image stéréographique est donnée dans la Fig. 1. Deux atomes de cuivre se trouvent aux centres de l'inversion, en prenant la configuration anionique de l'orbitale hybride de dsp^2 , ajoutée par deux atomes d'oxygène, dont les distances du cuivre sont plus longues. Les deux octaédres de cuivre-oxygène sont liés les uns aux autres en mettant en commun leurs arêtes pour former les chaînes suivant l'axe a . Ces chaînes sont liées par les tétraédres de PO_4 et les polyèdres de NaO_8 . La Fig. 2 ne montre qu'une partie de la différence structurale entre la phase- α et β . La situation structurale de PO_4 autour des axes hélicoïdaux est presque la même entre les deux composés, mais ces tétraédres sont retournés par des atomes de cuivre situés aux centres d'inversion dans le cas de a phase- β (en haut), tandis que dans la phase- α , ces tétraédres sont arrangés par l'intervention des polyèdres de sodium autour des axes hélicoïdaux binaire (en bas).

Les distances moyennes de quatre Cu–O de deux carrés sont 1,935 et 1,982 Å, tandis que dans le cas

de la forme- α , c'est 1,954 Å (Quarton & Kolsi, 1983; Quarton & Oumba, 1983), qui correspond à peu près à la valeur moyenne de deux valeurs de la forme- β . La valeur moyenne de la distance interatomique de P—O est 1,536 Å, qui est en accord avec la valeur de 1,536 Å obtenue par Corbridge (1971). L'indice de distortion, $[d(M-O)_{\max} - d(M-O)_{\min}] / \langle d(M-O) \rangle$, de PO₄ tétraèdres est $3,65 \times 10^{-2}$ à la phase- β et $1,89 \times 10^{-2}$ à α , celle-là est plus tordue, qui est considérée comme due à la condition de la synthèse à haute pression.

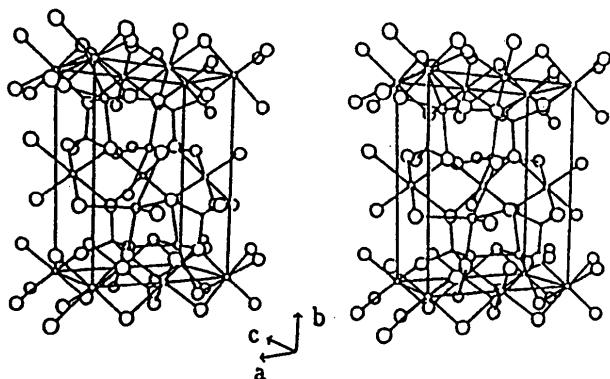


Fig. 1. L'image stéréographique de CuNaPO₄- β . Les petits cercles remplis représentent les atomes P et les grands cercles les atomes O.

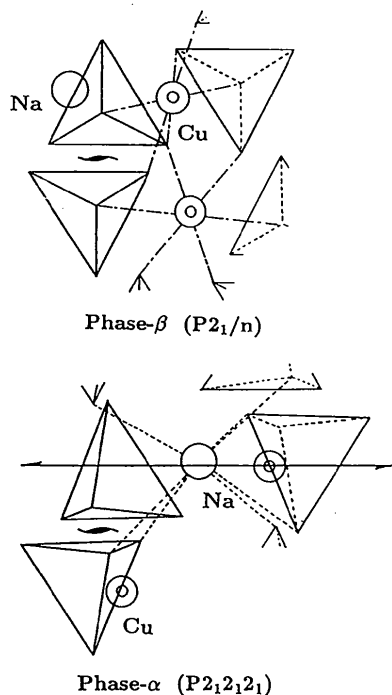


Fig. 2. Une comparaison des images autour des axes hélicoïdaux entre deux formes de - α et de - β . Les atomes de cuivre se trouvent aux centres de positions à la phase- β (en haut).

Les distances interatomiques de sodium—oxygène sont d'accord avec ceux des autres monophosphates de cuivre et de sodium déjà étudiés (Effenberger, 1985; Quarton & Kolsi, 1983; Quarton & Oumba, 1983). Les sodium—oxygène polyèdres sont irréguliers et les liaisons sont ioniques. Ces polyèdres contribuent à absorber toutes les tensions internes dues aux fortes liaisons entre des atomes de cuivre—oxygène et de phosphore—oxygène.

Partie expérimentale

Données cristallines

NaCuPO₄- β
 $M_r = 181,51$
 Monoclinique
 $P2_1/n$
 $a = 6,9439 (9) \text{ \AA}$
 $b = 8,851 (1) \text{ \AA}$
 $c = 5,0143 (8) \text{ \AA}$
 $\beta = 97,25 (1)^\circ$
 $V = 305,73 (7) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 3,96 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo K α radiation
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 54-55^\circ$
 $\mu = 7,939 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 297 \text{ K}$
 Prismatique
 $0,03 \times 0,02 \times 0,02 \text{ mm}$
 Vert bleuâtre
 Source du cristal: synthèse hydrothermale

Collection des données

Diffractomètre Rigaku AFC-5R
 Correction d'absorption: non
 831 réflexions mesurées
 831 réflexions indépendantes
 700 réflexions observées
 $[F > 3\sigma(F)]$
 $R_{\text{int}} = 0$

$\theta_{\max} = 55^\circ$
 $h = -8 \rightarrow 8$
 $k = 0 \rightarrow 11$
 $l = 0 \rightarrow 6$
 3 réflexions de référence mesurées tout les 150 réflexions
 variation d'intensité: zéro

Affinement

Affinement basé sur les F
 $R = 0,041$
 $wR = 0,047$
 $S = 2,62$
 700 réflexions
 67 paramètres
 $w = 1/\sigma^2(F)$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,11$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,07 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,22 \text{ e \AA}^{-3}$
 Facteurs de diffusion de International Tables for X-ray Crystallography (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,0	0,0	0,0	0,009 (0)
Cu(2)	0,50000	0,0	0,0	0,010 (0)
Na	0,6984 (4)	0,3584 (3)	0,0426 (6)	0,019 (1)
P	0,2023 (2)	0,3226 (2)	0,0483 (3)	0,009 (1)
O(1)	0,0373 (6)	0,3658 (5)	0,1989 (9)	0,009 (2)
O(2)	0,2190 (7)	0,1474 (5)	0,0557 (9)	0,010 (2)
O(3)	0,3951 (6)	0,3909 (5)	0,1863 (9)	0,010 (2)
O(4)	0,6832 (6)	0,1215 (5)	0,2551 (9)	0,011 (2)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Cu(1)—O(2) $\times 2^{\text{I}}$	1,996 (5)	Cu(2)—O(1) $\times 2^{\text{ii,vi}}$	1,964 (5)
Cu(1)—O(3) $\times 2^{\text{iii,iii}}$	1,910 (4)	Cu(2)—O(2) $\times 2^{\text{iv}}$	2,393 (5)
Cu(1)—O(4) $\times 2^{\text{iv,v}}$	2,888 (5)	Cu(2)—O(4) $\times 2^{\text{iv}}$	2,000 (4)
Na—O(1 ^{vii})	2,386 (5)	Na—O(3)	2,328 (5)
Na—O(1 ^{vi})	2,770 (5)	Na—O(3 ^{ix})	2,545 (5)
Na—O(2 ^{vi})	2,464 (6)	Na—O(4)	2,360 (5)
Na—O(2 ^{viii})	2,559 (5)	Na—O(4 ^s)	2,630 (5)
P—O(1)	1,499 (5)	P—O(3)	1,550 (4)
P—O(2)	1,555 (5)	P—O(4 ⁱⁱⁱ)	1,541 (5)
O(1)—P—O(2)	107,6 (3)	O(2)—P—O(3)	108,7 (2)
O(1)—P—O(3)	110,3 (3)	O(2)—P—O(4 ⁱⁱⁱ)	109,9 (3)
O(1)—P—O(4 ⁱⁱⁱ)	114,8 (2)	O(3)—P—O(4 ⁱⁱⁱ)	105,4 (2)

Codes symétriques: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) $1 - x, -y, -z$; (v) $x - 1, y, z$; (vi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (vii) $1 + x, y, z$; (viii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ix) $1 - x, 1 - y, -z$; (x) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

La mesure de la densité des cristaux de la phase- β a été effectuée par flottage dans la solution de Clerici. La densité du liquide a été mesurée en utilisant les petits morceaux de verre dont les densités sont précisément connues. Mais on n'a pas obtenu la valeur précise à cause de la haute viscosité du liquide et aussi de la très petite taille des cristaux. La collecte des données: *Rigaku AFC/MSC Diffractometer Control Program* (Rigaku Corporation, 1991). L'affinement de constantes de la maille: *Rigaku AFC/MSC Diffractometer Control Program*. La réduction des données: *Rigaku AFC/MSC Diffractometer Control Program*. La synthèse de Patterson et de Fourier: *RSSFR-5, UNICS* (Sakurai, 1971). L'affinement par moindres carrés à matrices complètes: *RSFLS-4, UNICS* (Sakurai, 1971). Les distances interatomiques et les angles: *CCPC* (Kawamura & Kawahara, 1980). Le graphique: *ORTEP* (Johnson, 1965). L'impression des tableaux de F_o et σF_o : *LISTHKL* (Yamakawa & Kawahara, 1992).

Les auteurs remercient Professeur J. T. Iiyama à l'Université de Chiba, Japon, pour ses renseignements qu'il nous a données à ce travail.

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 71026: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU1029]

Références

- Corbridge, D. E. C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* **94**, 271–299.
- Effenberger, H. (1985). *Z. Kristallogr.* **172**, 105–109.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kawamura, K. & Kawahara, A. (1980). *CCPC. Calculation of Coordination Polyhedra*. Communication privée.
- Kolsi, A. W., Quarton, M. & Freundlich, W. (1981). *Ann. Chim.* **6**, 411–418.
- Quarton, M. & Kolsi, A. W. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 664–667.
- Quarton, M. & Oumba, M. T. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 576–577.
- Rigaku Corporation (1991). *AFC/MSC Diffractometer Control System*. Rigaku Corporation, Tokyo, Japon.
- Sakurai, T. (1971). Editeur. *Système de Programmes Cristallographiques Universels*. Société Cristallographique du Japon, Tokio, Japon.

Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1992). *LISTHKL*. Le programme de l'impression des tableaux de F_o et σF_o . Communication privée.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1277–1280

Bis(tetraphenylarsonium) Aquatetra-(cyano-C)nitridorhenate(V) Pentahydrate

J. F. BRITTEN, COLIN J. L. LOCK* AND YI WEI

Laboratories for Inorganic Medicine, Departments of Chemistry and Pathology, McMaster University, ABB-266A, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4M1

(Received 9 September 1992; accepted 1 February 1993)

Abstract

The complex is a salt which contains discrete tetracyanonitridoarhenate(V) anions. Bond lengths and angles are normal.

Comment

Nitrido complexes of rhenium were investigated in the early 1960's (Clifford & Olsen, 1960; Chatt, Garforth, Johnson & Rowe, 1964; Lock & Wilkinson, 1964). The $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ vibrations of the solid K^+ , Cs^+ and Na^+ salts of $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ were different from those in solution (Johnson, 1969). In the solid, $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ is split into two poorly resolved peaks and is about 100 cm^{-1} lower than that for the solution spectrum. An explanation was suggested by the results of an X-ray structural study of crystals of ' $\text{K}_2[\text{ReN}(\text{NC})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ' (Davies, Johnson, Johnson & Graham, 1969). The structure consisted of infinite chains of alternating N and Re atoms, with four cyanide ligands around each Re atom bound through the N atoms. A similar chain structure occurs in WOCl_4 (Adams & Churchill, 1968; Hess & Hartung, 1966).

The reported structure for ' $\text{K}_2[\text{ReN}(\text{NC})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ' explained the infrared spectral problem and is often quoted in the literature (Dehnicke & Strähle, 1981). The structure is not reliable, however. The diffraction data were collected with use of $\text{Cu K}\alpha$ radiation, were used without absorption correction, and the 300 reflections were estimated visually. The reported C—N and Re—N bond distances differ significantly from accepted values and the cyanide ligands were coordinated through the N atoms, rather than the normal C atoms.