

1290 reflections
91 parameters
H atoms refined with
constraints

$\Delta\rho_{\max} = 1.11 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.39 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Extinction correction: none
Scattering factors from
*International Tables for
Crystallography* (Vol. C)

Table 1. Selected geometric parameters (Å, °)

Cd1—S1	2.627 (1)	S2—S1	2.056 (2)
S2—O3	1.437 (4)	S1—Cd1 ^I	2.581 (1)
S2—O1	1.460 (4)	O2—Cd1 ^{II}	2.316 (4)
S2—O2	1.465 (4)	O1—Cd1 ^{III}	2.339 (4)
O3—S2—O1	111.2 (3)	O3—S2—S1	107.2 (2)
O3—S2—O2	113.5 (2)	O1—S2—S1	105.2 (2)
O1—S2—O2	111.1 (2)	O2—S2—S1	108.2 (2)

Symmetry codes: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (ii) $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (iii) $x, 1 + y, z$.

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D—H...A
O1W—H1WA...O3 ^I	0.80 (5)	2.41 (6)	156 (4)
O1W—H1WA...O1 ^I	0.80 (5)	2.32 (5)	141 (4)
O1W—H1WB...O2W ^{II}	0.81 (8)	2.38 (9)	126 (6)
O1W—H1WB...O2 ^{III}	0.81 (8)	2.23 (9)	148 (6)
O2W—H2WA...O1W ^{IV}	0.80 (6)	2.29 (7)	135 (5)
O2W—H2WB...O3	0.81 (5)	2.14 (5)	139 (4)

Symmetry codes: (i) $-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (iv) $-x, 1 - y, 1 - z$.

The H atoms of the water molecules were found from successive difference Fourier syntheses. To prevent them drifting during refinement, conditions of similarity were imposed on all O—H and H...H distances. This introduced two extra variables. The final ranges for hydrogen-related parameters were O—H 0.80 (5)–0.81 (8) Å, H—O—H 102 (5)–103 (6)° and U 0.04 (2)–0.10 (4) Å². The rather large residual electron density observed around the cation position (1.11 e Å⁻³, 0.89 Å from Cd1; $-1.39 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, 0.85 Å from Cd1) after convergence had been achieved might well be attributed to remaining absorption effects not completely accounted for by the semi-empirical ψ -scan correction performed.

Data collection: *MSCIAFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1988). Cell refinement: *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. Data reduction: *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. Program(s) used to solve structure: *XS* in *SHELXTL/PC* (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *XP* in *SHELXTL/PC*. Software used to prepare material for publication: *CIFTAB* (Sheldrick, 1993), *PARST* (Nardelli, 1983), *CSD* (Allen, Kennard & Taylor, 1983).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BK1331). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H., Kennard, O. & Taylor, R. (1983). *Acc. Chem. Res.* **16**, 146–153.
Baggio, R., Baggio, S., Pardo, M. I. & Garland, M. T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 1939–1942.
Baggio, S., Pardo, M. I., Baggio, R. & Garland, M. T. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 727–729.
Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.

- Bürgi, H.-B. & Dunitz, J. D. (1994). Editors. *Structure Correlation*. Weinheim: VCH.
Delhez, R. & Gabelica, Z. (1969). *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, **83**, 399–405.
Gabelica, Z. (1973). *Bull. Sci. Acad. R. Belg. (Class Sci.)* **59**, 1029–1053.
Molecular Structure Corporation (1988). *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXTL/PC Users Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
Teng, S. T., Fuess, H. & Bats, J. W. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1785–1787.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 1523–1525

Structure d'un Diphosphate Synthétique de Cobalt: Co₂P₂O₇

DILSHAT KOBASHI, SHIZUO KOHARA, JUNJI YAMAKAWA ET AKIRA KAWAHARA

Laboratoire de Minéralogie, Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, Université d'Okayama, Tsushima-Naka 3-1-1, Okayama 700, Japon. E-mail: ofez1011@cc.okayama-u.ac.jp

(Reçu le 27 janvier 1997, accepté le 2 mai 1997)

Abstract

The title compound, a new polymorphic phase of dicobalt diphosphate, Co₂P₂O₇, was prepared by hydrothermal methods. The structure contains CoO₆ coordination octahedra and P₂O₇ groups. The CoO₆ octahedra are connected by edge sharing to form six-membered rings, which are further interconnected to form two-dimensional zigzag sheets parallel to (001). The P₂O₇ groups link these sheets to build three-dimensional networks.

Commentaire

Cette étude vise à la compréhension systématique des structures des phosphates. En ce qui concerne les diphosphates de cobalt, Co₂P₂O₇, Krishnamachari & Calvo (1972) ont fait la synthèse d'une phase par fusion et déterminé sa structure. Forsyth, Wilkinson, Paster & Wanklyn (1989) ont fait la structure magnétique du même composé. Celui-ci a adopté le groupe spatial de *P2₁/c*, tandis que celui-là *B2₁/c* qui correspond à la maille doublée de celle de *P2₁/c*. Belghitti, Boukhari

& Holt (1994) ont aussi synthétisé une autre phase de même composition et déterminé la structure. Les deux phases ont été décrites, respectivement, comme Co₂P₂O₇ α et β.

Pendant les études de la synthèse de monophosphates qui contiennent Co et Rb, les auteurs ont réussi à la synthèse d'une troisième phase de Co₂P₂O₇. Les dimensions de la maille et la structure sont différentes des phases antérieures. Par conséquent, cette nouvelle phase a été nommée comme Co₂P₂O₇ γ.

La structure correspond à un diphosphate et contient des groupements P₂O₇ liés par des couches d'octaèdre CoO₆. Les octaèdres CoO₆ sont liés par des arêtes communes pour former des anneaux, lesquels sont aussi liés les uns aux autres pour former les couches perpendiculaires à l'axe de la plus petite période de la maille. Les radicaux P₂O₇ sont situés dans des cavités entre les deux couches.

L'image stéréographique de la structure est donnée dans la Fig. 1. Pour comparaison, les modes des arrangements des P₂O₇ des trois polymorphes de Co₂P₂O₇ sont montrés dans la Fig. 2. Comme le montre la Fig. 2, les directions de l'arrangement des groupements P₂O₇ dans la structure dans le cas des phases α et β sont approximativement les mêmes, tandis que dans le cas de γ, ils sont arrangés alternativement de manière à tourner à peu près de ~90° alternativement.

Dans le cas de diphosphates, les symétries et les caractéristiques géométriques des radicaux P₂O₇ ont été discutées par Averbuch-Pouchot & Durif (1996). Dans le cas de γ, les trois caractéristiques géométriques principaux, c'est-à-dire, la distance P...P, l'angle P—O—P et la symétrie interne sont 3,118 Å, ~180° et le centre de l'inversion. Dans le cas de Co₂P₂O₇ α (Krishnamachari & Calvo, 1972) et β (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994), elles sont de 2,998 Å, 142,6°, pas de symétrie interne, et de 3,102 Å, 180,0°, le centre de l'inversion, respectivement.

Les composés ayant des angles P—O—P correspondent aux 180,0°, sont aussi trouvés dans le Ni₂P₂O₇ (Masse, Guitel & Durif, 1979), Nb₂Co(P₂O₇)₃ et Nb₂Mg(P₂O₇)₃ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1987). Les degrés linéaires des angles P—O—P ont été discutés du point de vue énergétique pour les autres diphosphates complexes (Stefanidis & Nord, 1984; Belghitti, Boukhari & Holt, 1994). La distance moyenne de Co—O est 2,131 (9) Å, compatible aux résultats antérieurs [Co—O 2,116, 2,049 Å (Krishnamachari & Calvo, 1972); 2,197 Å (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994)] et celle de P—O est 1,530 Å [P—O 1,538, 1,529 Å (Krishnamachari & Calvo, 1972); 1,536 Å (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994)].

L'indice de distorsion, $[d(M—O)_{\max} - d(M—O)_{\min}]/\langle d(M—O) \rangle$, sont 0,131 pour le polyèdre CoO₆ [CoO₆ et CoO₅, 0,057 et 0,075 (Krishnamachari & Calvo, 1972); CoO₆, 0,091 (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994)] et 0,028 pour le tétraèdre PO₄ [PO₄, 0,066,

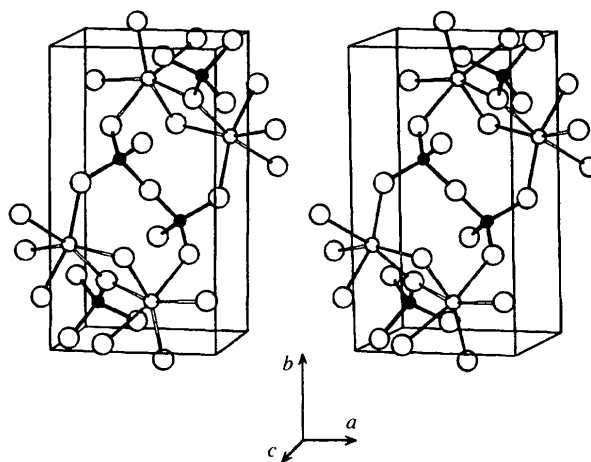


Fig. 1. Image stéréographique (ORTEPII; Johnson, 1971) de Co₂P₂O₇. Les petits cercles remplis représentent les atomes P, les cercles intermédiaires et grands correspondent, respectivement, aux atomes Co et O.

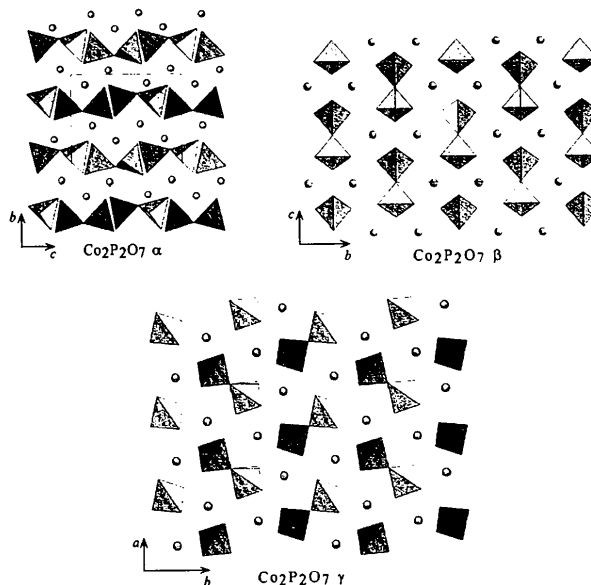


Fig. 2. La comparaison des trois phases polymorphes de Co₂P₂O₇. En haut: les phases α et β déjà étudiées; en bas: la phase γ (cette étude) (ATOMS2.2; Dowty, 1992).

0,037 (Krishnamachari & Calvo, 1972); 0,020 (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994)]. Les valeurs sont compatibles avec les résultats antérieurs.

La densité de cette phase est 4,111 Mg m⁻³, tandis que celles des phases α (Krishnamachari & Calvo, 1972) et β (Belghitti, Boukhari & Holt, 1994) sont 3,595 et 3,876 Mg m⁻³, respectivement. La haute valeur de la densité, 4,111, de la phase γ refléterait la condition de la synthèse hydrothermale de ce composé à haute pression (50 MPa).

Partie expérimentale

La synthèse de ce composé a été effectuée à partir de mélanges de Rb_2CO_3 , CoCO_3 et $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ dans des proportions variées. Le premier but de cette expérience a été la synthèse de monophosphate de Co et de Rb. Mais de manière inattendue, le composé de cette étude a été obtenu.

100 mg de matériau de départ ont été tassés dans un tube d'argent de diamètre de 3 mm et de 5 cm de longueur. Les tubes ont été mis en autoclave et chauffés à 873 K et 50 MPa pendant 72 h. Après ces traitements thermiques, les autoclaves ont été refroidis à la vitesse de 1 K chaque 20 min. Les cristaux obtenus ont été lavés avec de l'eau pure. La composition chimique a été déterminée comme $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à l'aide d'une microsonde électronique de Jeol JXA.

Données cristallines

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Mo $K\alpha$ radiation
$M_r = 291,80$	$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
Monoclinique	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
$P2_1/a$	$\theta = 26,94\text{--}27,46^\circ$
$a = 5,339 (1) \text{ \AA}$	$\mu = 7,955 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9,923 (1) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$c = 4,488 (1) \text{ \AA}$	Prismatique
$\beta = 97,45 (2)^\circ$	$0,08 \times 0,06 \times 0,05 \text{ mm}$
$V = 235,72 (6) \text{ \AA}^3$	Violet
$Z = 2$	
$D_x = 4,11 \text{ Mg m}^{-3}$	

Collection des données

Diffractomètre Rigaku AFC-5R	518 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$
Balayage ω - 2θ	$\theta_{\text{max}} = 27,5^\circ$
Correction d'absorption: balayage ψ (ABSC); Takano, Tanaka & Kusunoki, 1973)	$h = 0 \rightarrow 6$
$T_{\text{min}} = 0,641$, $T_{\text{max}} = 0,672$	$k = 0 \rightarrow 13$
671 réflexions mesurées	$l = -7 \rightarrow 7$
671 réflexions indépendantes	3 réflexions de référence toutes les 100 réflexions
	variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,13 \text{ e \AA}^{-3}$
$R = 0,040$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -2,05 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR = 0,052$	Pas de correction d'extinction
$S = 1,31$	Facteurs de diffusion des <i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (Tome IV)
518 réflexions	
51 paramètres	
$w = 1/[\sigma^2(F) + 0,001F^2]$	
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,093$	

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å , $^\circ$)

Co—O1 ⁱ	2,072 (17)	Co—O3 ⁱⁱ	2,057 (5)
Co—O1 ⁱⁱⁱ	2,161 (8)	P—O1 ^{iv}	1,515 (7)
Co—O2 ⁱ	2,309 (12)	P—O2	1,528 (8)
Co—O2 ⁱⁱⁱ	2,032 (1)	P—O3	1,517 (11)
Co—O3	2,157 (15)	P—O4 ^{iv}	1,561 (5)
O1 ⁱ —Co—O1 ⁱⁱⁱ	84,2 (2)	O2 ⁱ —Co—O3 ⁱⁱ	82,1 (4)
O1 ⁱ —Co—O2 ⁱ	90,4 (2)	O2 ⁱⁱⁱ —Co—O3	94,1 (1)
O1 ⁱ —Co—O2 ⁱⁱⁱ	100,8 (2)	O2 ⁱⁱⁱ —Co—O3 ⁱⁱ	157,3 (1)
O1 ⁱ —Co—O3	159,3 (2)	O3 ⁱⁱⁱ —Co—O3	90,9 (3)
O1 ⁱ —Co—O3 ⁱⁱ	80,8 (3)	O1 ^{iv} —P—O2	112,3 (4)

O1 ⁱⁱ —Co—O2 ⁱ	169,6	O1 ^{iv} —P—O3	113,5 (5)
O1 ⁱⁱ —Co—O2 ⁱⁱⁱ	114,5 (3)	O1 ^{iv} —P—O4 ^{iv}	105,6 (2)
O1 ⁱⁱ —Co—O3	76,6 (4)	O2—P—O3	111,2 (2)
O1 ⁱⁱ —Co—O3 ⁱⁱ	88,2 (4)	O2—P—O4 ^{iv}	107,7 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Co—O2 ⁱ	75,3 (3)	O3—P—O4 ^{iv}	106,0 (2)
O2 ⁱ —Co—O3	107,2 (3)		

Codes de symétrie: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$; (iii) $1 - x, -y, 1 - z$; (iv) $x, y, 1 + z$.

Collection des données: *AFC/MSD Diffractometer Control System* (Rigaku Corporation, 1991). Affinement des paramètres de la maille: *AFC/MSD Diffractometer Control System*. Programme(s) pour la solution de la structure: *TEXSAN* (Molecular Structure Corporation, 1985), *CCPC* (Kawamura & Kawahara, 1980). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *RSFSL-4*, *UNICS* (Sakurai, 1971). Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1971). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *LSTHKL* (Yamakawa & Kawahara, 1994), *ATOMS2,2* (Dowty, 1992).

Les intensités de la diffraction ont été mesurées au Laboratoire des rayons X de l'Université d'Okayama Japon. Les auteurs remercient Monsieur J. T. Iiyama, Professeur Honoraire à l'Université de Tokio, Japon, pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'IUCr (Référence: DU1177). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1987). *Z. Kristallogr.* **180**, 195–202.
- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1996). *Topics in Phosphate Chemistry*, édité par A. Durif, pp. 154–158. Londres: World Scientific.
- Belghitti, A. E., Boukhari, A. & Holt, E. M. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 482–484.
- Dowty, E. (1992). *ATOMS2,2. A Computer Program for Displaying Atomic Structures*. IBM Version 2.2. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.
- Forsyth, J. B., Wilkinson, C., Paster, S. & Wanklyn, B. M. (1989). *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 169–178.
- Johnson, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kawamura, K. & Kawahara, A. (1980). *CCPC. Calculation of Coordination Polyhedra*. Unpublié.
- Krishnamachari, N. & Calvo, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2883–2885.
- Masse, R., Guitel, J. C. & Durif, A. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 337–341.
- Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, EU.
- Rigaku Corporation (1991). *AFC/MSD Diffractometer Control System*. Rigaku Corporation, Tokio, Japon.
- Sakurai, T. (1971). Editeur. *Universal Crystallographic System*. Crystallographic Society of Japan, Tokio, Japon.
- Stefanidis, T. & Nord, A. G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1995–1999.
- Takano, T., Tanaka, N. & Kusunoki, M. (1973). *ABSC. Absorption Correction. Publication of the Institute for Protein Research*. Université d'Osaka, Japon.
- Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1994). *LSTHKL. Program for F_o and F_c Tables*. *Earth Science Report*, 1, No. 1, Université d'Okayama, Japon.