

The vibration amplitudes of oxygen atoms, in general, are closely related to their contact distances with the neighbors in such a way that the atoms with shorter contacts exhibit smaller amplitudes. For example, the O(9) of the N(5) nitro-group which shows a short contact distance with its neighbor [O(9)···C(11)=3.05 Å] shows much less vibration amplitude than the O(10) of the nitro-group. The same explanation could be given to the asymmetric libration of N(6) nitro-group, in which O(12) is involved to the short contact with its neighbor [O(12)···O(10)=2.97 Å]. In the case of the N(4) nitro-group, both oxygens are involved in the tight packing, O(7) by short van der Waals contact and O(8) by intermolecular hydrogen bonding as shown in Fig. 5. As a result, the vibration amplitudes of the entire nitro-group including the attached C(7) atom are reduced considerably when compared to the other equivalent atoms in the molecule. Perhaps, the apparent shift of the libration center in the molecule (*B*), as discussed earlier, may be attributed partly to this tight packing of the N(4) nitro-group oxygens.

An attempt to analyze quantitatively the thermal motions of the *s*-TNB molecule by a rigid body approximation may not be worthwhile because of the complicated internal motions discussed above. Nevertheless, analysis by the method of Schomaker & Trueblood (1968) was made for a segment of the molecule containing C and N atoms. This yields the result that the segment of molecule (*A*) oscillates about an axis approximately parallel to the C(1)–C(5) direction with an amplitude of 5.2°; in the case of molecule (*B*) the amplitude is 4.5° with oscillation about an axis approximately parallel to the C(9)–C(12) direction. The r.m.s. deviations of the observed  $U_{ij}$ 's from those calculated with the rigid body parameters,  $[\sum(\Delta U_{ij})^2/(\eta-s)]^{1/2}$ , were rather large, 0.0035 for the segment of molecule (*A*) and 0.0055 for that of molecule (*B*).

The authors would like to express their appreciation to Dr Harry D. Fair and Dr William J. Fisco for supplying sample crystals for this work, and to Mr Kent C. Matthews for his help in collecting the intensity data.

### References

- BROWN, D. S., WALLWORK, S. C. & WILSON, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 168.  
 CADY, H. H. & LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 485.  
 CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601.  
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 822.  
 CHORGHADÉ, S. L. (1939). *Z. Kristallogr.* **101**, 376.  
 COPPENS, P. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 2523.  
 EVANS, H. T., JR (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.  
 GOL'DER, G. A., ZHDANOV, G. S., UMANSKIY, M. M. & GLUSHKOVA, V. P. (1952). *Zh. Fiz. Khimii*, **26**, 1259.  
 GVILDYS, J. (1965). Program B-149, *Two- and Three-Dimensional Crystallographic Fourier Summations*; Program MET 153, ORFLS (ORNL); Program B-115, ORFFE (ORNL), Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.  
 HAMILTON, W. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 629.  
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.  
 HANSON, A. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 559.  
 HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 19.  
 HANSON, A. W. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 97.  
 HERTEL, E. & RÖMER, G. H. (1930). *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 86.  
 IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 251.  
 JOHNSON, C. K. (1965). Program ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 RUSH, J. J., TAYLOR, T. I. & HAVENS, W. W. JR (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 234.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.  
 WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 406.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 201

## La Structure Cristalline du Tétramétaphosphate de Cuivre, $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

PAR M. LAÜGT, J. C. GUITEL, I. TORDJMAN ET G. BASSI

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Metal, C.N.R.S., Cedex 166, 38-Grenoble Gare, France

(Reçu le 15 février 1971)

Copper tetrametaphosphate,  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , crystallizes in the monoclinic system, space group  $C2/c$ . Unit-cell parameters are  $a = 12.552$  (8),  $b = 8.083$  (3),  $c = 9.573$  (3) Å;  $\beta = 118.66$  (1)°;  $Z = 4$ . The crystal structure has been determined and refined. Intensities were measured on a single-crystal diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation. The final  $R$  value is 0.058. Atomic coordinates, bond lengths and valency angles are given.

### 1. Préparation

Le tétramétaphosphate de cuivre, objet de cette étude, a été préparé suivant une méthode décrite par Warshauer (1903) et reprise plus tard par Thilo & Grunze

(1957). Cette même méthode a été suivie également par Beucher & Grenier (1968) pour la préparation de tous les métaphosphates de cations bivalents.

Dans le cas du cuivre, les cristaux obtenus sont de formes extrêmement variées. Les plus fréquentes sont

des plaquettes hexagonales, des prismes de section triangulaire ou losangique. On trouve aussi des cristaux octaédriques qui présentent souvent de nombreux défauts.

## 2. Détermination de la maille

### 2.1. Etude des cristaux par la méthode de Weissenberg

L'étude des cristaux par la méthode de Weissenberg conduit à leur attribuer une maille orthorhombique.

$$a = 11,6, b = 36,5, c = 8,1 \text{ \AA}.$$

L'indexation des taches observées sur les strates  $h = 0, 1, 2, 3$  et  $4$  conduit à des règles d'extinction qui ne correspondent à aucun groupe spatial.

### 2.2. Mise en évidence de la macle et détermination de la maille réelle

Un examen approfondi du réseau réciproque de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  montre qu'il est possible de trouver une maille monoclinique quatre fois plus petite que la maille orthorhombique, en considérant que la cristal est maclé.

Les règles d'existence des réflexions observées sont les suivantes:

$hkl$	$h+k=2n$
$0kl$	$k=4n$
$h0l$	$h=4n$
$hk0$	$h=2n$ et $k=2n$
$h00$	$h=4n$
$0k0$	$k=8n$
$00l$	$l=2n$

La Fig. 1 est un dessin du réseau réciproque représentant les taches  $h_0k_00$ ,  $h_0k_01$  et  $h_0k_02$  (indices correspon-

dants à la description orthorhombique). Il met en évidence l'existence de la macle: le réseau orthorhombique est la superposition de deux réseaux monocliniques de mêmes paramètres, mais d'orientations différentes. La Fig. 1(a) représente le réseau orthorhombique, la Fig. 1(b) montre la superposition des deux réseaux monocliniques.

Les règles d'extinction des taches de diffraction effectivement observées pour un seul de ces réseaux conduisent alors à deux groupes spatiaux possibles  $Cc$  ou  $C2/c$ .

La Fig. 2 indique l'orientation relative des réseaux directs.

Des mesures effectuées sur un diagramme de poudre obtenu à l'aide d'une chambre de Guinier en utilisant la longueur d'onde du cobalt, ont permis d'affiner les paramètres de maille par une méthode de moindres carrés; on est conduit à une maille:

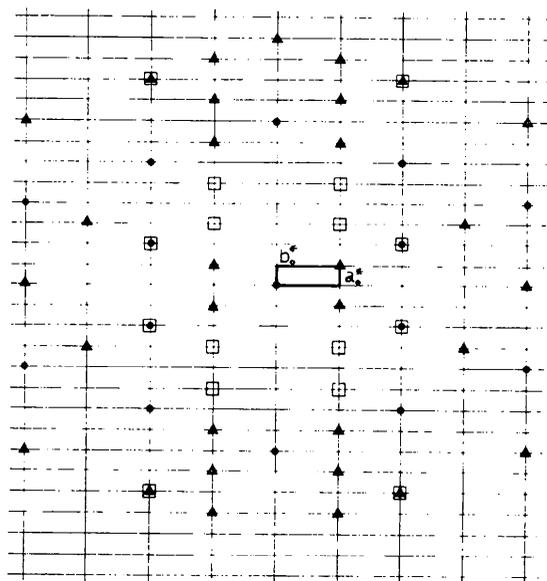
$$\begin{aligned} a &= 12,562_2 \text{ \AA} & \sigma_a &= 0,0037 \\ b &= 8,087_6 & \sigma_b &= 0,0016 \\ c &= 9,574_5 & \sigma_c &= 0,0020 \\ \beta &= 118,582_4^\circ & \sigma_\beta &= 0,0003 \end{aligned}$$

avec quatre unités  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

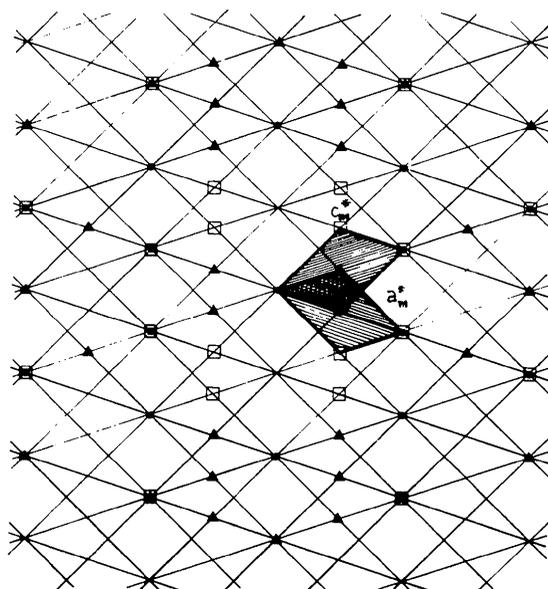
## 3. Préparation de cristaux non maclés

L'examen au microscope polarisant des cristaux préparés suivant la méthode précédemment décrite montre qu'ils sont tous maclés.

- Strate 0
- ▲ Strate 1
- Strate 2

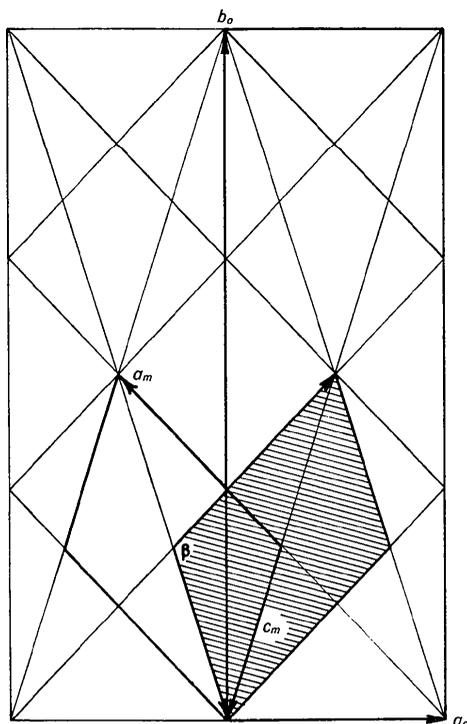


(a)



(b)

Fig. 1. Réseau réciproque de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

Fig. 2. Réseau direct de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

Des cristaux non maclés de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ont été obtenus accidentellement au cours d'un essai de préparation du polyphosphate de cuivre-lithium:  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  (Laügt, 1969) à  $450^\circ\text{C}$ , par action du mélange  $2\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \frac{3}{2}\text{Li}_2\text{CO}_3$  sur l'acide phosphorique à 85%.

La concentration du bain en lithium était trop faible pour que  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  puisse se former et l'on observait essentiellement la formation de cristaux de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

Dans ce cas, un faible pourcentage du cuivre est remplacé par du lithium, ce qui modifie légèrement la maille.

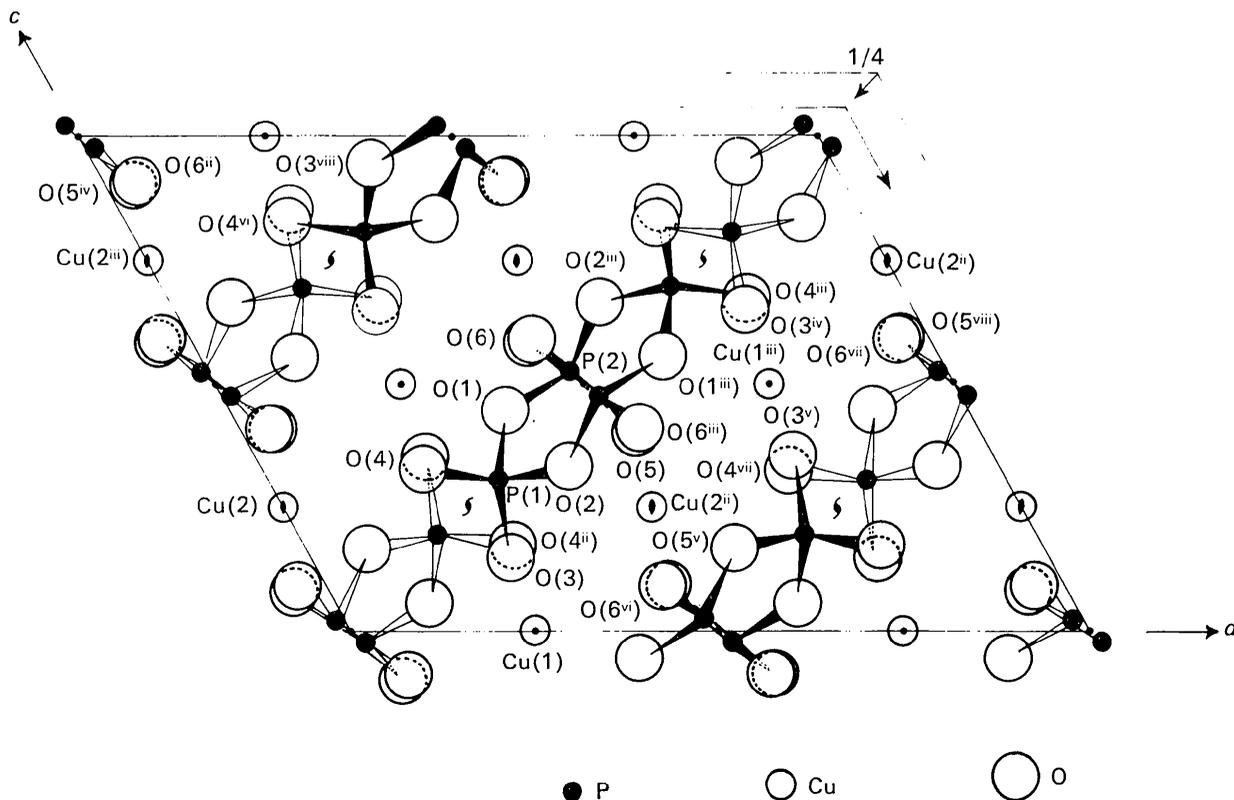
Les nouveaux paramètres ont pour valeurs:

$$\begin{aligned} a &= 12,552_4 \text{ \AA} & \sigma_a &= 0,0056 \\ b &= 8,083_0 & \sigma_b &= 0,0021 \\ c &= 9,573_4 & \sigma_c &= 0,0014 \\ \beta &= 118,657_1^\circ & \sigma_\beta &= 0,0004 \end{aligned}$$

Quelques-uns des cristaux ainsi obtenus sont exempts de macle. Ils sont en forme de prismes losangiques. Ceux qui ne sont constitués que d'un seul des individus de la macle ne présentent pas de défauts visibles de cristallisation. C'est l'un de ces cristaux qui a été utilisé pour les mesures d'intensités.

#### 4. Mesures physiques sur $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  fond à  $927 \pm 2^\circ\text{C}$ . Cette mesure a été effectuée par analyse thermique différentielle en montée de température. Les cristaux préparés dans un bain conte-

Fig. 3. Projection (010) de l'ensemble d'une maille de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

nant du lithium fondent à  $918 \pm 2^\circ\text{C}$  ce qui, d'après le diagramme d'équilibre  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2\text{-LiPO}_3$  (Laügt, 1969), indique que 3% du cuivre environ a été substitué par du lithium.

Le test de piézoélectricité effectué sur ces cristaux est négatif et ne permet donc pas de décider entre les deux groupes spatiaux possibles  $Cc$  et  $C2/c$ .

## 5. Détermination de la structure

### 5.1. Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger-Watts piloté en temps réel par un ordinateur C.I.I. 510, à l'aide du langage LAMI (Bassi et coll., à paraître). La radiation utilisée était celle du molybdène, filtrée au zirconium.

Le cristal utilisé était un prisme à section losangique de 0,12 mm de hauteur collé à l'extrémité d'une fibre de verre. Les diagonales du losange mesuraient 0,05 et 0,08 mm. La plus grande dimension du cristal correspondant à la direction  $c$ , était orientée suivant l'axe  $\varphi$  du goniomètre.

Durant les mesures d'intensités, les mouvements  $\Omega$  et  $2\theta$  du goniomètre étaient couplés. L'exploration des raies a été effectuée par pas de  $0,01^\circ$  sur  $\Omega$ . La largeur des raies nous a conduits à utiliser un domaine d'intégration de  $0,8^\circ$  en  $2\theta$  pour  $\theta < 20^\circ$  et  $1,2^\circ$  pour  $20 \leq \theta < 35^\circ$ .

La mesure d'une tache durait 80 secondes dont la moitié était consacrée à l'évaluation du fond continu, de part et d'autre de la tache. Toutes les cinquante mesures, trois réflexions de référence (400, 040, 004) ont été mesurées. Aucune variation statistique notable n'a été observée durant la mesure.

Les mesures intégrées n'ont pas été faites pour toutes les réflexions vérifiant la condition  $20 \leq \theta < 35^\circ$ . Auparavant, des mesures rapides de hauteur de pic, à la longueur  $K\alpha_1$  du molybdène (0,70926 Å) avaient été effectuées dans le but d'éliminer les réflexions d'intensité très faible ou nulle.

1560 réflexions ont ainsi été recueillies pour  $20 \leq \theta < 35^\circ$ ; 845 ont été conservées pour les mesures intégrées. Pour  $0 < \theta < 20^\circ$ , les intensités des 401 réflexions possibles ont été mesurées; 389 de cette série ont été utilisées au cours de l'affinement.

La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée point par point avant l'intégration. En raison des faibles dimensions du cristal, la correction d'absorption a été négligée. Les mesures de  $\theta$ , faites à la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du molybdène durant l'orientation du cristal, nous ont permis d'affiner par moindres carrés les paramètres de la maille. Ces paramètres ont été donnés au § 3.

32 groupes de raies standards ont été utilisés pour le calcul des écarts quadratiques moyens sur les  $F$  observés.

$hkl$	$F_o$	$\sigma F$
400	245,1	1,3
040	136,4	1,6
004	140,7	2,1

### 5.2. Détermination de la structure

Le choix au départ était possible entre deux groupes spatiaux  $Cc$  ou  $C2/c$ .

L'examen des projections (010) et (001) et de sections de Patterson a permis de localiser les atomes de cuivre et de phosphore. Les positions ainsi trouvées pour ces atomes étant compatibles avec le groupe centrosymétrique, c'est celui-ci qui a été utilisé pour établir le modèle de l'arrangement. Ce groupe a d'ailleurs été par la suite confirmé par les affinements. Des considérations géométriques ont alors conduit à une localisation approximative des atomes d'oxygène: les environnements des phosphores ayant été assimilés à des

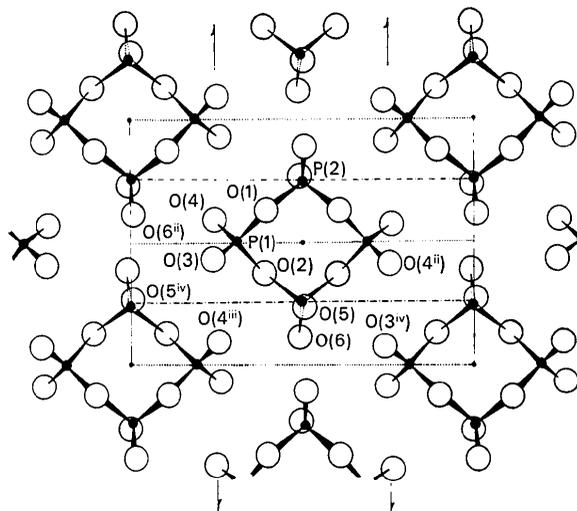


Fig. 4. Projection d'un plan d'anions ( $\text{P}_4\text{O}_{12}$ ) sur le plan  $(10\bar{T})$ .

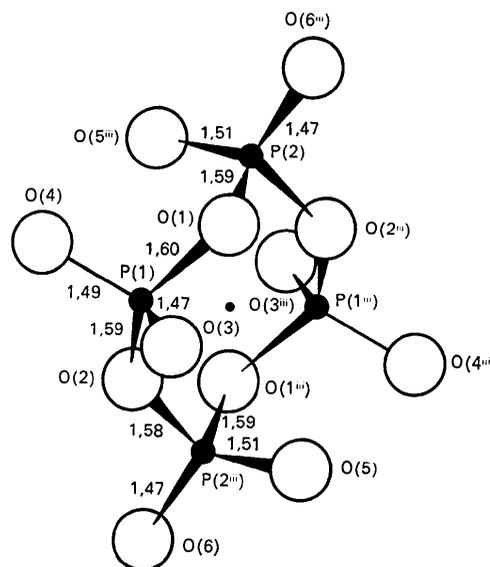


Fig. 5. Anion  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  projeté suivant la direction  $(-\cos \beta, 0, 1)$ .

tétraèdres réguliers. Les positions des atomes d'oxygène ont été calculées de façon à ce que les distances Cu-O et P-O aient des valeurs acceptables.

Le calcul était programmé en ALGOL et effectué sur ordinateur C.I.I. 510. Les paramètres de position des atomes d'oxygène calculés par cette méthode ont été utilisés comme valeurs de départ pour l'affinement de la structure. Ce dernier a été effectué au moyen du programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962) sur I.B.M. 360-65.

Avec des coefficients de température isotropes, la valeur de  $R$  est de 0,085 après trois cycles d'affinement. A ce stade, les facteurs de température anisotropes ont été calculés ainsi que le taux d'occupation des sites occupés par le cuivre, ceci compte tenu du fait que le cristal utilisé renferme du lithium. Après quatre nouveaux cycles d'affinement, on obtient un résidu cristallographique de 0,058. Le taux d'occupation des sites de cuivre est trouvé égal à 97,6% ce qui est en bon accord avec les résultats de l'analyse thermique différentielle.

Le Tableau 1 donne les coordonnées de position de tous les atomes indépendants. Les facteurs de température anisotropes sont donnés dans le Tableau 2. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés, ramenés à l'échelle absolue, sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 1. *Coordonnées de positions atomiques et leurs déviations standards*

Sites	$x$	$y$	$z$	Taux d'occupation du site
Cu(1)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,965
Cu(2)	0	0,5541 (2)	$\frac{1}{4}$	0,987
P(1)	0,3117 (2)	0,5020 (2)	0,7417 (2)	
P(2)	0,5109 (2)	0,7417 (2)	0,4765 (2)	
O(1)	0,4194 (5)	0,6269 (8)	0,3347 (7)	
O(2)	0,3722 (5)	0,3710 (8)	0,4461 (7)	
O(3)	0,2706 (6)	0,4268 (8)	0,1473 (7)	
O(4)	0,2170 (5)	0,5903 (7)	0,3284 (7)	
O(5)	0,5384 (5)	0,2324 (7)	0,4092 (7)	
O(6)	0,4588 (6)	0,1130 (7)	0,5907 (7)	

Tableau 2. *Paramètres d'agitation thermique*

Les valeurs de  $\beta_{ij}$  sont multipliées par  $10^5$ . Les  $\sigma$  calculés sont indiqués entre parenthèses.

Site	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu(1)	96 (10)	98 (18)	95 (16)	-17 (9)	57 (10)	-27 (12)
Cu(2)	143 (11)	82 (18)	128 (17)	0	73 (10)	0
P(1)	52 (17)	91 (22)	100 (21)	2 (12)	22 (13)	-22 (16)
P(2)	63 (13)	85 (22)	113 (21)	15 (12)	49 (13)	32 (17)
O(1)	152 (39)	469 (80)	303 (65)	-170 (45)	137 (43)	-157 (58)
O(2)	211 (42)	468 (83)	531 (76)	174 (47)	273 (50)	244 (64)
O(3)	254 (46)	343 (85)	290 (68)	-44 (47)	79 (47)	-98 (57)
O(4)	126 (38)	251 (73)	292 (66)	57 (41)	91 (43)	-16 (53)
O(5)	194 (39)	206 (71)	388 (65)	-5 (42)	20 (44)	-30 (54)
O(6)	248 (44)	242 (72)	367 (69)	-38 (46)	127 (47)	101 (58)

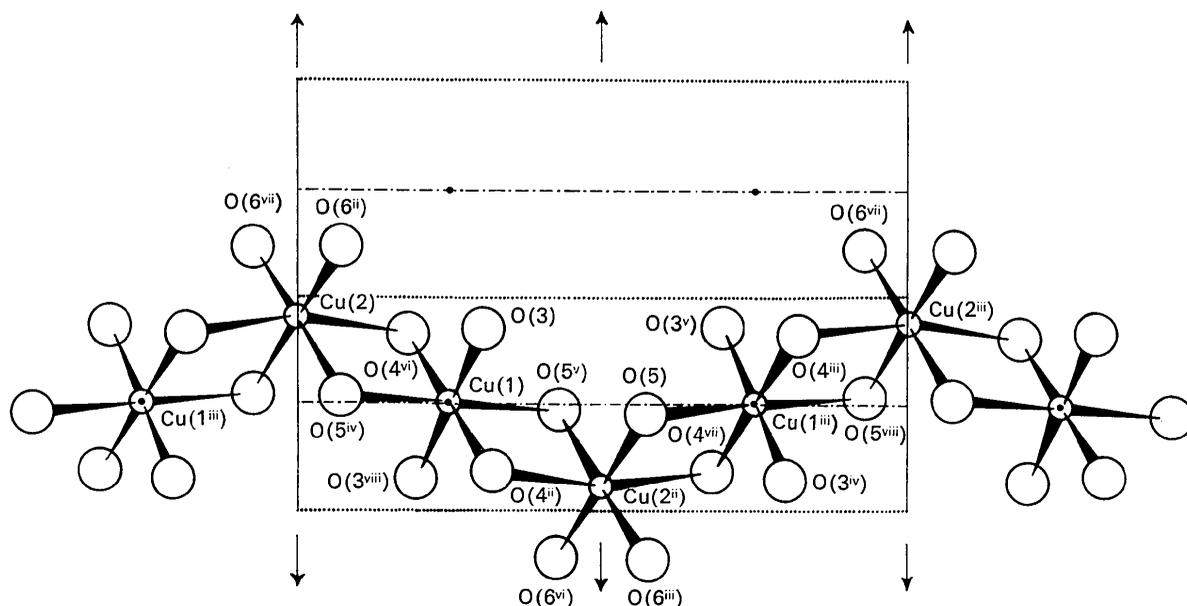


Fig. 6. Enchaînement des sites octaédriques de cuivre en projection sur le plan  $(10\bar{1})$ .

6. Description de la structure

Les cycles P4O12 sont centrés sur les centres de symétrie en 0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2; 0,0, 1/2; 1/2, 1/2, 0. Ils sont groupés dans des plans parallèles à la petite diagonale de la maille.

Ces plans d'anions sont reliés par des plans de cations Cu2+. Cette disposition est très apparente sur la projection (010) de la structure donnée dans la Fig. 3. Le Tableau 4 explicite les transformations du groupe d'espace.

Tableau 3. Facteurs de structure calculés et observés (échelle absolue)

Table with multiple columns of numerical data representing calculated and observed structure factors. The columns are organized in groups of four, labeled with h, k, l and F values. The data is presented in a grid format across the page.

Tableau 4. Numérotation de repérage utilisée pour les différents atomes d'un même site

Position générale		x	y	z
8(f)	ii	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
	iii	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$
	iv	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
	v	$\bar{x}$	$y$	$\frac{1}{2}-z$
	vi	$x$	$\bar{y}$	$\frac{1}{2}+z$
	vii	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}+y$	$z$
	viii	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$
	Positions spéciales			
4(c)	i	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
	ii	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	iii	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
	iv	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
4(e)	i	0	y	$\frac{1}{4}$
	ii	$\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
	iii	0	$\bar{y}$	$\frac{3}{4}$
	iv	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{4}$

Les plans formés par les quatre atomes de phosphore de chaque cycle sont inclinés de  $13,5^\circ$  par rapport au plan (10 $\bar{1}$ ). Dans l'un de ces plans, tous les cycles centrés sur des points de même ordonnée sont inclinés dans le même sens. Le sens change lorsqu'on passe de  $y=0$  à  $y=\frac{1}{2}$ .

La Fig. 4 est la projection d'un plan de cycles sur le plan (10 $\bar{1}$ ).

Le seul élément de symétrie des cycles est un centre de symétrie, contrairement à ce qu'avaient indiqué Steger & Simon (1958), qui, après étude de spectres infrarouges, signalaient une symétrie locale  $\bar{4}2m$  pour le cycle.

Dans les cycles, les quatre atomes de phosphore forment un losange dont l'angle aigu vaut  $83,9^\circ$ , et les côtés  $2,96 \text{ \AA}$ . Les atomes d'oxygène de liaison entre les phosphores forment approximativement un rectangle de côtés  $2,52$  et  $2,44 \text{ \AA}$ .

L'environnement des atomes de phosphore est tétraédrique. Les tétraèdres sont irréguliers: les distances phosphore-oxygène de liaison sont comprises entre  $1,57$  et  $1,59 \text{ \AA}$ , alors que les distances phosphore-oxy-

gène libre (participant à l'environnement du cuivre) sont plus courtes, et varient de  $1,47$  à  $1,52 \text{ \AA}$ .

Les distances O-O entre oxygènes appartenant au même tétraèdre sont comprises entre  $2,45$  et  $2,58 \text{ \AA}$ . Entre oxygènes appartenant à des cycles différents, les distances sont supérieures à  $2,71 \text{ \AA}$ .

Le Tableau 5 donne les valeurs des distances entre les différents atomes du cycle. Les valeurs des  $\sigma$  sur les distances sont de l'ordre de  $0,006 \text{ \AA}$  pour les liaisons P-O et  $0,008 \text{ \AA}$  pour les distances O-O. Le calcul des  $\sigma$  sur les distances tient compte des  $\sigma$  sur les paramètres de la maille. Le Tableau 6 indique les angles entre vecteurs interatomiques, à l'intérieur du cycle.

Tableau 5. Distances interatomiques dans les cycles  $P_4O_{12}$ 

P(1)-O(1)	1,600 (6) Å	P(1)-O(3)	1,471 (6) Å
P(1)-O(2)	1,593 (6)	P(1)-O(4)	1,493 (6)
P(2)-O(1)	1,590 (6)	P(2 <sup>iii</sup> )-O(5)	1,508 (6)
P(2)-O(2 <sup>iii</sup> )	1,578 (6)	P(2 <sup>iii</sup> )-O(6)	1,473 (6)
O(1)-O(2)	2,525 (9)	O(1 <sup>iii</sup> )-O(2)	2,446 (8)
O(1)-O(3)	2,472 (8)	O(1 <sup>iii</sup> )-O(5)	2,518 (8)
O(1)-O(4)	2,531 (8)	O(1 <sup>iii</sup> )-O(6)	2,493 (8)
O(2)-O(3)	2,551 (8)	O(2)-O(5)	2,538 (8)
O(3)-O(4)	2,514 (8)	O(2)-O(6)	2,451 (9)
O(2)-O(4)	2,470 (8)	O(5)-O(6)	2,571 (8)

Tableau 6. Angles de liaison dans les cycles  $P_4O_{12}$ 

P(1)-O(1)-P(2)	136,3 (8)°
P(1)-O(2)-P(2 <sup>iii</sup> )	137,7 (9)
O(1)-P(1)-O(2)	104,4 (6)
O(1)-P(2)-O(2 <sup>iii</sup> )	101,1 (4)
O(3)-P(1)-O(4)	116,0 (8)
O(3)-P(1)-O(2)	112,7 (7)
O(3)-P(1)-O(1)	107,1 (7)
O(4)-P(1)-O(1)	109,7 (7)
O(4)-P(1)-O(2)	106,2 (7)
O(5)-P(2 <sup>iii</sup> )-O(6)	119,2 (8)
O(5)-P(2 <sup>iii</sup> )-O(1 <sup>iii</sup> )	108,7 (7)
O(5)-P(2 <sup>iii</sup> )-O(2)	110,6 (7)
O(6)-P(2 <sup>iii</sup> )-O(1 <sup>iii</sup> )	108,9 (7)
O(6)-P(2 <sup>iii</sup> )-O(2)	106,8 (7)
P(2)-P(1)-P(2 <sup>iii</sup> )	83,9 (1)
O(1)-O(2)-O(1 <sup>iii</sup> )	89,2 (5)

La Fig. 5 représente un cycle isolé (cycle centré en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) projeté sur un plan perpendiculaire à la direction  $(-\cos \beta, 0, 1)$ .

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont répartis sur 2 positions spéciales du groupe. Les uns se trouvent sur des centres de symétrie, les autres, sur les axes binaires. Chaque ion a un environnement octaédrique déformé d'oxygènes. Ces sites octaédriques forment des chaînes planes qui se développent le long de la direction (101). Les octaèdres s'enchaînent les uns aux autres par leurs arêtes. La Fig. 6 représente l'enchaînement des sites de  $\text{Cu}^{2+}$ .

L'atome Cu(1) situé sur un centre de symétrie est environné de quatre oxygènes O(3) et O(4) à courte

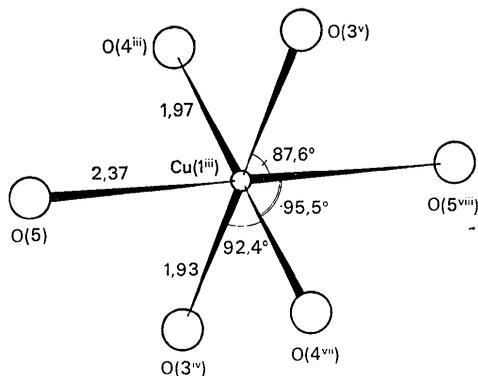


Fig. 7. Voisinage de Cu(1).

distance (1,94 et 1,97 Å) formant approximativement un carré, et deux oxygènes O(5) à longue distance (2,37 Å) qui complètent l'octaèdre, dans une direction peu éloignée de la normale au carré formé par les atomes d'oxygène à courte distance. Cet environnement est représenté sur la Fig. 7.

Les quatre oxygènes à courte distance qui environnent l'atome Cu(2) situé sur l'axe binaire forment une figure presque carrée, mais non plane. L'octaèdre est complété par les oxygènes à longue distance (2,47 Å) dans des directions inclinées du côté des oxygènes O(5) qui se trouvent à 1,98 Å du cuivre. Cet environnement est représenté sur la Fig. 8.

Le Tableau 7 donne les distances interatomiques relatives aux deux sites. Les angles entre vecteurs interatomiques, en ce qui concerne les voisinages des deux atomes de cuivre, sont donnés dans le Tableau 8.

Lorsque l'on compare les environnements des deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  appartenant à des sites différents, on constate que les atomes d'oxygène O(6) et O(3) qui sont les plus proches du cuivre (à 1,91 et 1,93 Å) appartiennent à un seul des deux sites, alors que les plus éloignés

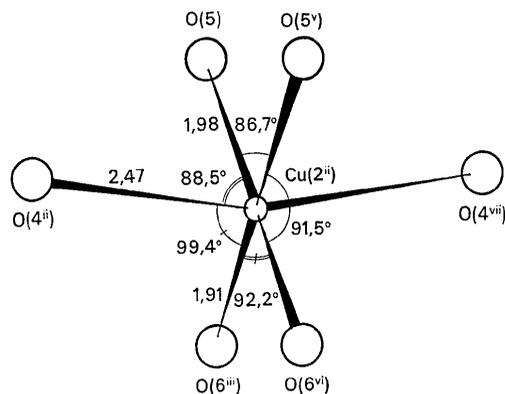


Fig. 8. Voisinage de Cu(2).

Tableau 7. Distances interatomiques dans les octaèdres ( $\text{CuO}_6$ )

Site Cu(1)		Site Cu(2)	
Cu(1 <sup>ii</sup> )—O(3 <sup>iv</sup> )	1,936 (6) Å	Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )	2,471 (6) Å
Cu(1 <sup>ii</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	1,971 (6)	Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	1,981 (6)
Cu(1 <sup>ii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	2,369 (5)	Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(6 <sup>iii</sup> )	1,914 (6)
O(3 <sup>iv</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	2,728 (8)	O(6 <sup>iii</sup> )—O(6 <sup>vi</sup> )	2,711 (6)
O(3 <sup>v</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	2,798 (8)	O(5 <sup>i</sup> )—O(5 <sup>v</sup> )	2,720 (6)
O(3 <sup>iv</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	2,995 (8)	O(6 <sup>vi</sup> )—O(5 <sup>v</sup> )	2,999 (8)
O(4 <sup>iii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	3,224 (8)	O(5 <sup>i</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )	3,126 (8)
O(3 <sup>v</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	3,123 (8)	O(5 <sup>v</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )	2,933 (8)
O(4 <sup>vii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	2,924 (8)	O(6 <sup>iii</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )	3,362 (8)
		O(6 <sup>vi</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )	3,132 (8)
		O(5 <sup>i</sup> )—O(6 <sup>iii</sup> )	2,792 (8)

Tableau 8. Angles des liaisons dans les octaèdres ( $\text{CuO}_6$ )

O(3 <sup>iv</sup> )—Cu(1 <sup>iii</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	88,6 (4)°
O(3 <sup>iv</sup> )—Cu(1 <sup>iii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	87,6 (4)
O(4 <sup>iii</sup> )—Cu(1 <sup>iii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	95,5 (4)
O(4 <sup>ii</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(4 <sup>vii</sup> )	166,4 (30)
O(5 <sup>i</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(5 <sup>v</sup> )	86,7 (6)
O(6 <sup>iii</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(6 <sup>vi</sup> )	90,2 (6)
O(4 <sup>ii</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	88,5 (3)
O(4 <sup>ii</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(6 <sup>iii</sup> )	99,4 (4)
O(5 <sup>i</sup> )—Cu(2 <sup>ii</sup> )—O(6 <sup>iii</sup> )	91,5 (4)

appartiennent à l'environnement de deux  $\text{Cu}^{2+}$  voisins. Les atomes O(3) et O(6) sont également les plus proches des atomes de phosphore.

### Références

- BEUCHER, M. & GRENIER, J. C. (1968). *Mat. Res. Bull.* **3**, 643.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory Tennessee.  
 LAÜGT, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269C**, 1122.  
 STEGER, E. & SIMON, A. (1958). *Z. anorg. allgem. Chem.* **294**, 1.  
 THILO, E. & GRUNZE, I. (1957). *Z. anorg. allgem. Chem.* **290**, 224.  
 WARSHAUER, F. (1903). *Z. anorg. Chem.* **36**, 146.