

## Structure Cristalline du Polyphosphate de Cadmium-Baryum: $\text{CdBa}(\text{PO}_3)_4$

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

Laboratoire des Rayons X, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 18 mars 1975, accepté le 11 avril 1975)

Cadmium-baryum polyphosphate,  $\text{CdBa}(\text{PO}_3)_4$ , is monoclinic with  $a=14.94$  (1),  $b=9.192$  (7),  $c=7.219$  (5) Å,  $\beta=90.79$  (1)°,  $Z=4$ . The space group is  $P2_1/n$ . The atomic arrangement of this polyphosphate has been solved from 2822 independent reflexions. The final  $R$  value is 0.033. Infinite  $(\text{PO}_3)_4$  chains run along the  $c$  direction with a period of four tetrahedra.

### Introduction

Le polyphosphate de cadmium-baryum:  $\text{CdBa}(\text{PO}_3)_4$  appartient à une série de quatre composés isotopes du type  $\text{M}^{\text{II}}\text{Ba}(\text{PO}_3)_4$  pour  $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$  et  $\text{Hg}$  dont les préparations chimiques et les principales caractéristiques cristallographiques ont déjà été décrites par l'un de nous (Averbuch-Pouchot, 1975). Nous ne rappellerons ici que les données nécessaires à la compréhension de la détermination de la structure de ce nouveau type de composés, détermination qui a été effectuée à l'aide du sel de cadmium-baryum:  $\text{CdBa}(\text{PO}_3)_4$ . Ce composé est monoclinique avec une maille  $a=14,91(1)$ ,  $b=9,192(7)$ ,  $c=7,219(5)$  Å,  $\beta=90,79(1)^\circ$ , renfermant quatre unités formulaires. Le groupe spatial est  $P2_1/n$ .

### Techniques expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées pour la mesure des données de diffraction étaient: diffractomètre: Philips PW 1100; longueur d'onde: molybdène, avec monochromateur 50 kV-20 mA;  $\theta$  maximum: 30°  $\theta$  minimum 3°; mode de mesure: balayage  $\omega$ ; largeur de balayage: 1,20°; vitesse de balayage: 0,03° s<sup>-1</sup>; réflexions mesurées: 2822; dimensions du cristal: 0,14 × 0,14 × 0,14 mm; réflexions de référence: 404 et 404.

### Détermination de la structure

L'arrangement atomique a été déterminé par des méthodes classiques. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle les atomes de baryum, de cadmium et de phosphore. Une synthèse de Fourier-différence effectuée à partir de ces données permet de localiser la

Tableau 1. Paramètres de position et  $B_{eq}$

Les valeurs des  $\sigma$  sont données entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$
Ba	0,36670 (2)	0,10787 (4)	0,01685 (4)	0,75
Cd	0,15718 (3)	0,76690 (4)	0,00211 (5)	0,78
P(1)	0,55915 (9)	0,16427 (15)	0,37133 (19)	0,53
P(2)	0,04118 (9)	0,24853 (15)	0,26176 (20)	0,57
P(3)	0,67783 (9)	0,48245 (14)	0,86458 (18)	0,46
P(4)	0,67669 (9)	0,40058 (15)	0,26028 (19)	0,50
O(L14)	0,5841 (3)	0,3194 (4)	0,2843 (6)	0,96
O(L12)	0,5882 (3)	0,1888 (5)	0,5834 (5)	0,99
O(L23)	0,0857 (3)	0,0927 (5)	0,2858 (6)	1,08
O(L34)	0,6556 (3)	0,4943 (4)	0,0809 (5)	0,89
O(E11)	0,4599 (3)	0,1553 (5)	0,3513 (6)	0,96
O(E12)	0,6140 (3)	0,456 (5)	0,2999 (6)	1,12
O(E21)	0,9440 (3)	0,2214 (5)	0,2301 (6)	1,01
O(E22)	0,5631 (3)	0,1550 (5)	0,9200 (6)	1,34
O(E31)	0,6711 (3)	0,6347 (5)	0,7972 (6)	1,01
O(E32)	0,2542 (3)	0,1071 (5)	0,3287 (6)	0,99
O(E41)	0,7404 (3)	0,2946 (5)	0,2318 (6)	0,81
O(E42)	0,6920 (3)	0,4992 (5)	0,4205 (6)	0,91

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ba	68 (1)	306 (4)	283 (6)	13 (1)	7 (2)	-34 (3)
Cd	67 (2)	317 (5)	317 (7)	15 (2)	15 (2)	24 (4)
P(1)	42 (5)	214 (14)	235 (21)	-8 (6)	12 (8)	-55 (14)
P(2)	60 (5)	215 (14)	207 (22)	10 (6)	-1 (8)	6 (14)
P(3)	46 (5)	161 (13)	193 (20)	12 (6)	18 (8)	-2 (13)
P(4)	44 (5)	211 (14)	193 (21)	7 (6)	20 (8)	-11 (13)
O(L14)	49 (15)	311 (44)	653 (74)	-26 (20)	2 (27)	36 (47)
O(L12)	63 (15)	526 (50)	286 (66)	48 (22)	15 (25)	-137 (46)
O(L23)	108 (17)	283 (43)	626 (76)	55 (21)	-64 (29)	23 (47)
O(L34)	126 (17)	323 (44)	223 (61)	82 (21)	70 (25)	54 (43)
O(E11)	58 (15)	456 (46)	388 (68)	-37 (21)	-12 (25)	-41 (47)
O(E12)	124 (17)	321 (44)	554 (74)	38 (22)	21 (28)	-174 (47)
O(E21)	62 (16)	449 (48)	457 (72)	7 (21)	-8 (27)	81 (47)
O(E22)	195 (20)	422 (48)	395 (71)	49 (25)	-21 (29)	82 (49)
O(E31)	160 (18)	262 (42)	334 (67)	-19 (22)	16 (28)	46 (43)
O(E32)	95 (16)	426 (47)	323 (67)	-107 (21)	52 (26)	-48 (44)
O(E41)	78 (15)	296 (41)	355 (67)	59 (20)	45 (25)	-1 (43)
O(E42)	107 (16)	337 (43)	289 (43)	10 (21)	-45 (25)	-48 (43)

totalité des atomes d'oxygène. Après quelques cycles d'affinement le facteur  $R$  s'abaisse à 0,033.\*

Tous les atomes se trouvent sur la position générale  $4(e)$  du groupe spatial  $P2_1/n: \pm(x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ . Le Tableau 1 donne les paramètres de position de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Le Tableau 2 donne les paramètres d'agitation thermique anisotropes. Le Tableau 3 donne les amplitudes des vibrations thermiques le long des axes principaux des ellipsoïdes thermiques. Le Tableau 4 rassemble les principales distances interatomiques et les principaux angles des liaisons.

Dans ce dernier Tableau, les atomes d'oxygène notés  $O(L)$  sont les atomes des liaisons P-O-P, tandis que les atomes notés  $O(E)$  sont les atomes d'oxygène liés à un seul phosphore.

### Description de la structure

Les chaînes  $(PO_3)_\infty$  de période quatre tétraèdres sont parallèles à la direction  $c$ . A l'intérieur des chaînes, les distances interatomiques et les angles des liaisons sont très proches des valeurs déjà observées dans tous les autres polyphosphates à chaînes infinies.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31070: 27 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Les cations associés Ba et Cd se répartissent dans des plans perpendiculaires à la direction  $c$  en  $z=0$  et  $z=\frac{1}{2}$ . Le voisinage de l'atome de baryum est formé par neuf atomes d'oxygène avec des distances Ba-O com-

Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique  $U^2$ : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration

$\theta_a, \theta_b, \theta_c$ : angles ( $^\circ$ ) des axes principaux des ellipsoïdes avec les axes cristallographiques  $a, b, c$ .

	$U$ (Å)	$\theta_a$	$\theta_b$	$\theta_c$
Ba	0,116	81,6	13,4	100,4
	0,089	36,4	90,7	54,4
	0,083	125,1	76,6	37,6
Cd	0,118	79,8	13,9	80,7
	0,092	65,5	103,0	28,8
	0,084	26,8	95,0	117,0
P(1)	0,101	97,7	27,1	115,8
	0,074	70,4	62,9	34,9
	0,067	21,1	92,1	111,8
P(2)	0,097	75,2	14,9	87,8
	0,081	16,7	104,2	99,4
	0,074	82,3	94,4	9,6
P(3)	0,085	65,0	26,7	81,4
	0,076	57,6	112,6	41,9
	0,064	43,0	103,6	130,6
P(4)	0,095	84,2	6,9	93,8
	0,078	47,4	41,2	43,4
	0,063	43,1	96,8	133,1
O(L14)	0,133	93,1	73,0	17,1
	0,115	102,5	21,5	107,1
	0,072	12,9	77,2	91,5

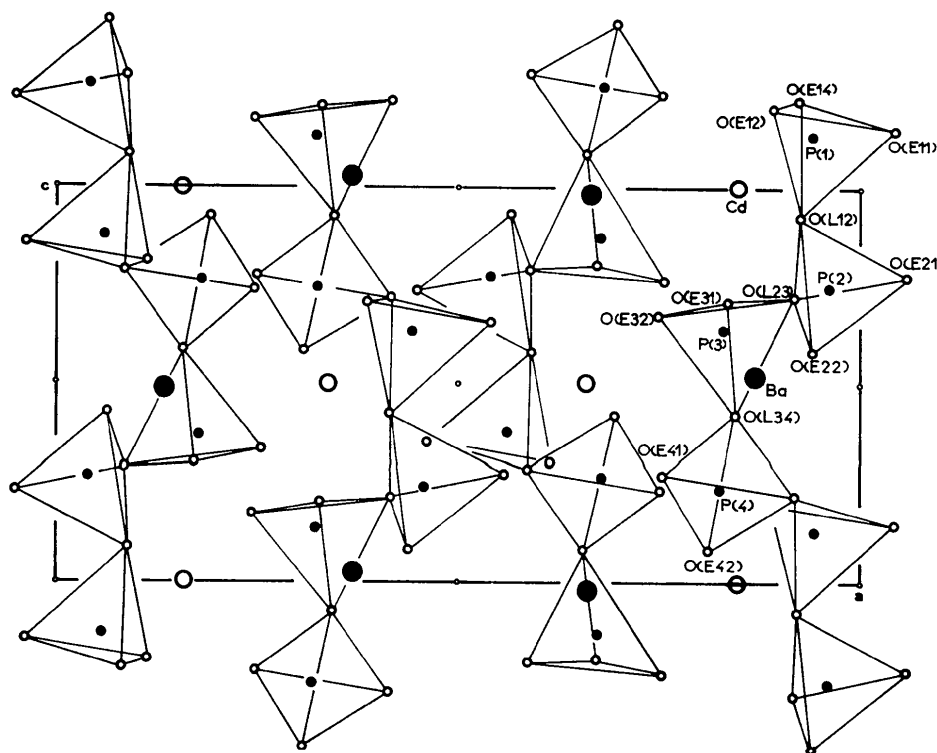
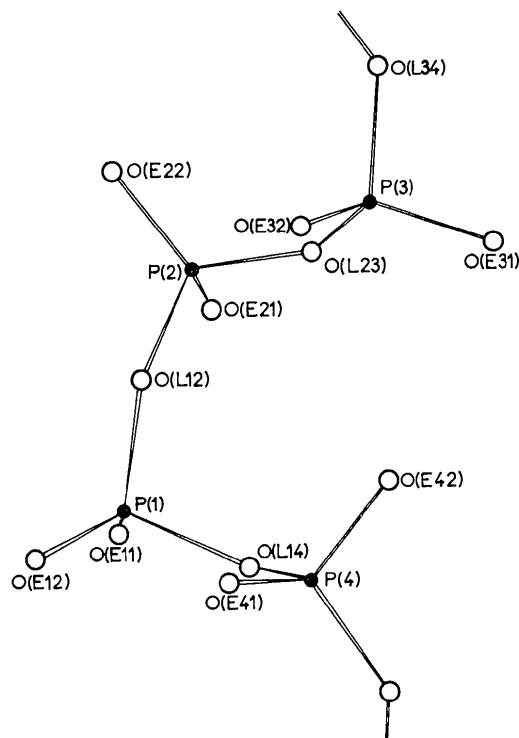


Fig. 1. Projection de la structure cristalline de  $BaCd(PO_3)_4$  sur le plan  $ac$ .

Tableau 3 (suite)

O(L12)	0,156	79,8	17,9	104,8
	0,089	43,4	87,3	47,6
	0,069	131,6	72,3	46,2
O(L23)	0,138	124,8	103,2	37,1
	0,121	65,9	40,9	59,5
	0,085	135,5	52,1	109,1
O(L34)	0,144	44,7	49,2	75,5
	0,093	126,1	41,0	106,3
	0,066	112,6	87,0	22,1
O(E11)	0,142	100,3	12,4	96,8
	0,102	105,1	85,8	14,9
	0,077	18,4	78,3	76,8
O(E12)	0,142	101,4	134,2	46,2
	0,122	24,8	82,2	67,3
	0,085	111,8	45,2	52,3
O(E21)	0,142	89,0	18,6	71,5
	0,106	99,6	108,1	20,3
	0,083	9,6	94,0	82,0
O(E22)	0,155	30,0	60,0	89,6
	0,132	117,8	37,7	66,3
	0,095	79,5	110,6	23,7
O(E31)	0,135	10,4	100,0	87,9
	0,109	82,5	29,5	61,8
	0,089	97,2	117,4	28,3
O(E32)	0,153	121,8	34,0	100,4
	0,094	71,5	66,6	31,0
	0,073	37,9	66,8	118,9
O(E41)	0,125	56,0	36,6	78,5
	0,100	74,7	114,2	29,6
	0,072	38,2	115,7	116,9
O(E42)	0,124	64,0	32,8	108,9
	0,122	35,5	121,4	105,4
	0,079	67,9	81,5	24,8

Fig. 2. Détails d'une chaîne  $(\text{PO}_3)_\infty$  projetée sur le plan  $ac$ .Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison ( $^\circ$ ) dans  $\text{BaCd}(\text{PO}_3)_4$ 

P(1)—O(L14)	1,604 (4)	P(1)—O(E11)	1,490 (4)
P(1)—O(L12)	1,601 (4)	P(1)—O(E12)	1,463 (4)
O(L14)—O(E11)	2,444 (6)	O(E11)—P(1)—O(L14)	104,3 (2)
O(L14)—O(E12)	2,434 (6)	O(E11)—P(1)—O(L12)	110,9 (2)
O(L14)—O(L12)	2,501 (6)	O(E11)—P(1)—O(E12)	119,1 (2)
O(L12)—O(E11)	2,547 (6)	O(L14)—P(1)—O(L12)	100,8 (2)
O(L12)—O(E12)	2,468 (6)	O(L14)—P(1)—O(E12)	113,0 (2)
O(E11)—O(E12)	2,546 (6)	O(L12)—P(1)—O(E12)	107,2 (2)
P(2)—O(L12)	1,584 (4)	P(2)—O(E21)	1,487 (4)
P(2)—O(L23)	1,588 (4)	P(2)—O(E22)	1,479 (4)
O(L12)—O(L23)	2,484 (6)	O(L12)—P(2)—O(L23)	103,1 (2)
O(L12)—O(E21)	2,550 (6)	O(L12)—P(2)—O(E21)	112,2 (2)
O(L12)—O(E22)	2,484 (6)	O(L12)—P(2)—O(E22)	108,3 (2)
O(L23)—O(E21)	2,453 (6)	O(L23)—P(2)—O(E21)	105,8 (2)
O(L23)—O(E22)	2,537 (6)	O(L23)—P(2)—O(E22)	111,6 (2)
O(E21)—O(E22)	2,503 (6)	O(E21)—P(2)—O(E22)	115,1 (3)
P(3)—O(L23)	1,585 (4)	P(3)—O(E31)	1,482 (4)
P(3)—O(L34)	1,592 (4)	P(3)—O(E32)	1,481 (4)
O(L23)—O(L34)	2,491 (6)	O(L23)—P(3)—O(E32)	111,5 (2)
O(L23)—O(E31)	2,450 (6)	O(L23)—P(3)—O(E31)	105,9 (2)
O(L23)—O(E32)	2,535 (6)	O(L23)—P(3)—O(L34)	103,2 (2)
O(L34)—O(E31)	2,435 (6)	O(E32)—P(3)—O(E31)	119,1 (2)
O(L34)—O(E32)	2,535 (6)	O(E32)—P(3)—O(L34)	111,0 (2)
O(E31)—O(E32)	2,555 (6)	O(E31)—P(3)—O(L34)	104,7 (2)
P(4)—O(L14)	1,584 (4)	P(4)—O(E41)	1,487 (4)
P(4)—O(L34)	1,583 (4)	P(4)—O(E42)	1,485 (4)
O(L34)—O(E41)	2,553 (6)	O(E42)—P(4)—O(E41)	113,6 (2)
O(L34)—O(E42)	2,504 (6)	O(E42)—P(4)—O(L14)	109,1 (2)
O(L34)—O(L14)	2,434 (6)	O(E42)—P(4)—O(L34)	109,4 (2)
O(L14)—O(E41)	2,529 (6)	O(E41)—P(4)—O(L14)	110,9 (2)
O(L14)—O(E42)	2,501 (6)	O(E41)—P(4)—O(L34)	112,5 (2)
O(E41)—O(E42)	2,487 (6)	O(L14)—P(4)—O(L34)	100,5 (2)

Tableau 4 (suite)

P(1)-P(2)	2,946 (2)	P(1)-P(L34)-P(4)	132,0 (3)
P(2)-P(3)	2,991 (2)	P(1)-P(L12)-P(2)	135,4 (3)
P(3)-P(4)	2,954 (2)	P(2)-O(L23)-P(3)	141,0 (3)
P(4)-P(1)	2,913 (2)	P(3)-O(L14)-P(4)	136,9 (3)
Ba-O(E11)	2,805 (4)	Ba-O(E32)	2,828 (4)
Ba-O(E42)	2,866 (4)	Ba-O(E21)	2,855 (4)
Ba-O(E41)	2,821 (4)	Ba-O(E22)	2,761 (5)
Ba-O(E31)	2,782 (4)	Ba-O(E12)	2,706 (4)
	Ba-O(E22)	3,056 (5)	
Cd-O(E11)	2,298 (4)	Cd-O(E32)	2,315 (4)
Cd-O(E42)	2,291 (4)	Cd-O(E21)	2,245 (4)
Cd-O(E41)	2,267 (4)	Cd-O(E31)	2,321 (4)

prises entre 2,671 Å et 3,056 Å. Le voisinage de l'atome de cadmium est un octaèdre pour lequel les distances Cd-O s'échelonnent entre 2,245 et 2,321 Å. Il est à noter qu'aucun des oxygènes de liaison des chaînes, dénotés O(L), ne participe aux voisinages des cations associés.

La Fig. 1 donne une projection de cet arrangement sur le plan *ac*. La Fig. 2 fournit le détail d'une chaîne (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> en projection sur le même plan.

La totalité des calculs cristallographiques a été effectuée à l'aide des programmes de Prewitt (1966).

#### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 389-390.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 2456

## The Crystal Structure of (+)<sub>589</sub>-ΛΛΛΛ-Linear Pentaethylenehexaminecobalt(III) Hexacyanocobaltate(III) Trihydrate

BY S. SATO AND Y. SAITO

*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan*

(Received 28 March 1975; accepted 11 April 1975)

Crystals of the title compound, one of the seven isomers of the cobalt(III) complex incorporating sexidentate linear pentaethylenehexamine (1,14-diamino-3,6,9,12-tetraazatetradecane) as the ligand, are monoclinic *P*2<sub>1</sub> with *a* = 12.427 (1), *b* = 11.008 (1), *c* = 8.758 (1) Å, β = 100.61 (1)° and *Z* = 2. The structure has been refined to an *R* value of 0.031 on the basis of 2583 observed reflexions collected by diffractometry. The complex cations and anions are arranged like those in sodium chloride. The ligand molecule is sexidentate. The complex cation has an approximate twofold axis of rotation. The six nitrogen atoms of the ligand are coordinated to the central cobalt atom at an average distance of 1.977 (4) Å, exhibiting a distorted octahedral coordination. All the bond distances and angles are normal. The conformations of the five consecutive chelate rings are δλδλδ. The absolute configuration of the complex cation can be designated as ΛΛΛΛ.

### Introduction

Seven isomers of the cobalt(III) complex involving linear pentaethylenehexamine (1,14-diamino-3,6,9,12-tetraazatetradecane, linpen) were prepared and separated by means of column chromatography on an ion-exchange Sephadex (Yoshikawa & Yamasaki, 1973). All seven isomers were characterized by their absorption, circular dichroism and p.m.r. spectra. One isomer that forms stable crystals suitable for X-ray work was selected and subjected to X-ray crystal-structure anal-

ysis, in order to verify the characterization and to gain conformational details of the complex ion.

### Experimental

Crystals of (+)<sub>589</sub>-[Co(linpen)] [Co(CN)<sub>6</sub>]. 3H<sub>2</sub>O [(+)-I]\* were supplied by Professor Yamasaki of Nagoya University. The orange-red tabular crystals

\* Designation given in the paper of Yoshikawa & Yamasaki (1973).