

- SIMON, G. L., MORIN, R. B. & DAHL, L. F. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8557–8563.
- SLETTEN, E. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 172–177.
- SMOLIKOVA, J., KOBALCOVA, Z. & BLAHA, K. (1973). *Coll. Czech. Chem. Commun.* **38**, 532–547.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SWEET, R. M. & DAHL, L. F. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5489–5507.
- VAN DER HELM, D. & NICHOLAS, H. B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1858–1866.
- WARSHEL, A., LEVITT, M. & LIFSON, S. (1970). *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 84–99.
- WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 169–182.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 2680

## Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Zinc Décahydraté: $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

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

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

(Reçu le 20 mai 1975, accepté le 23 mai 1975)

Barium zinc trimetaphosphate decahydrate,  $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , is monoclinic, space group  $C2/c$  with  $Z=4$ . The unit-cell dimensions are:  $a=26.52(3)$ ,  $b=7.625(5)$ ,  $c=12.92(1)$  Å,  $\beta=100.93(5)^\circ$ . The crystal structure of this salt has been determined from 2898 independent reflexions collected with an automatic diffractometer. The final  $R$  value is 0.059.

### Introduction

$\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  a été préparé en utilisant la méthode décrite par Boullé (1938) pour la préparation du trimétaphosphate de calcium. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de prismes monocliniques aplatis suivant la direction  $\mathbf{a}$ . Le sel de baryum–cadmium est isotype. La maille de ce sel est:  $a=26,52(3)$ ;  $b=7,625(5)$ ;  $c=12,92(1)$  Å;  $\beta=100,93(5)^\circ$ . Elle renferme quatre unités formulaires.

### Techniques expérimentales

Le cristal utilisé pour la résolution de la structure était un fragment de prisme, approximativement cubique ( $0,14 \times 0,12 \times 0,12$  mm). 2898 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde du molybdène  $K\alpha_1\alpha_2$ .

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Le domaine angulaire exploré en balayage  $\omega$  était de  $1,40^\circ/\theta$ . La vitesse d'exploration était de  $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ . Aucune variation significative des intensités des trois réflexions de référence n'a été observée au cours des mesures qui ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à  $30^\circ(\theta)$ .

### Détermination de la structure

Des investigations préliminaires d'un cristal de ce sel par la méthode de Weissenberg avaient montré que

deux groupes spatiaux étaient possibles  $Cc$  ou  $C2/c$ . La résolution de la structure cristalline a été conduite par des méthodes classiques. Une synthèse de Patterson révèle les atomes de baryum et de zinc; des synthèses de Fourier successives effectuées à partir des positions de ces atomes révèlent la totalité de l'arrangement atomique et confirment que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique  $C2/c$ . Une série d'affinements par moindres carrés (Prewitt, 1966) conduit rapidement à un facteur  $R=0,059$ . A ce stade une synthèse de Fourier-différence a été effectuée pour confirmer le degré d'hydratation de ce sel.\*

### Description de la structure

Les atomes de zinc sont situés sur la position spéciale  $4(e)$  du groupe spatial  $C2/c$ . Tous les autres atomes sont en position générale  $8(f)$ . Le Tableau 1 donne les paramètres de position et les facteurs thermiques isotropes. Le Tableau 2 donne les paramètres thermiques anisotropes. Une projection de l'ensemble des anions cycliques  $\text{P}_3\text{O}_9$  effectuée selon la direction  $\mathbf{a}$  est donnée par la Fig. 1.

Ces anions cycliques assurent la cohésion entre les atomes de baryum situés dans des plans perpendicu-

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31149: 16 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.

laire à  $a$  en  $x=\frac{1}{4}$  et  $x=\frac{3}{4}$  et les atomes de zinc situés dans des plans également perpendiculaires à  $a$  mais en  $x=0$  et  $x=\frac{1}{2}$ .

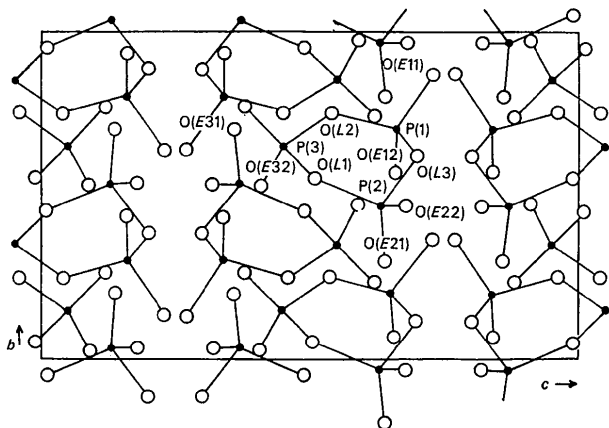


Fig. 1. Projection sur le plan  $bc$  de l'ensemble des anions  $P_3O_9$  de  $Ba_2Zn(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$ .

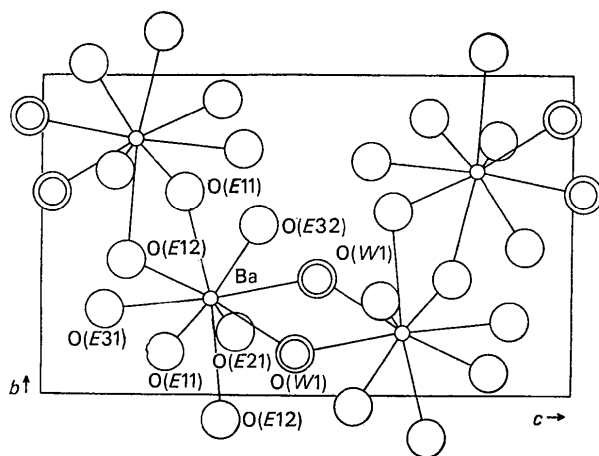


Fig. 2. Projection sur le plan  $bc$  de l'enchaînement des atomes de baryum situés dans le plan  $a=\frac{1}{4}$ .

Tableau 1. Coordonnées des positions atomiques dans  $Ba_2Zn(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$

Les valeurs des écarts-type sur les coordonnées sont données entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$B$ iso.
Zn	0	0,2251 (3)	0,25	1,48
Ba	0,22102 (3)	0,29285 (11)	0,31759 (6)	1,20
P(1)	0,3170 (1)	0,2931 (5)	0,1612 (3)	1,19
P(2)	0,1026 (1)	0,0286 (5)	0,3692 (3)	1,14
P(3)	0,3349 (1)	0,3544 (5)	0,9497 (3)	1,21
O(L1)	0,3847 (4)	0,4472 (16)	0,0101 (8)	1,78
O(L2)	0,3164 (4)	0,2373 (14)	0,0379 (8)	1,51
O(L3)	0,3741 (4)	0,3799 (15)	0,1981 (8)	1,68
O(E11)	0,3165 (5)	0,1328 (15)	0,2275 (9)	2,11
O(E12)	0,2761 (4)	0,4271 (14)	0,1612 (9)	1,71
O(E21)	0,1306 (4)	0,1949 (15)	0,3655 (10)	1,91
O(E22)	0,0448 (4)	0,0268 (15)	0,3279 (9)	1,84
O(E31)	0,1482 (4)	0,2707 (18)	0,1239 (8)	2,12
O(E32)	0,2042 (5)	0,0176 (19)	0,0873 (10)	2,74
O(W1)	0,2952 (4)	0,1299 (16)	0,4763 (8)	1,76
O(W2)	0,0448 (5)	0,4348 (19)	0,3183 (13)	3,62
O(W3)	0,3986 (5)	0,1207 (22)	0,4064 (11)	3,58
O(W4)	0,0455 (5)	0,2275 (24)	0,1399 (10)	3,21
O(W5)	0,4987 (6)	0,2227 (22)	0,0901 (15)	4,10

La Fig. 2 fournit la représentation en projection selon  $a$  de l'enchaînement des atomes de baryum situés en  $x=\frac{1}{4}$ . Ces atomes possèdent tous un voisinage formé par sept atomes d'oxygène et deux molécules d'eau. Cet assemblage bidimensionnel peut être considéré comme formé par des chaînes parallèles à la direction  $b$ . La cohésion de ces chaînes est assurée par la mise en commun des arêtes O(E11)–O(E12) des polyèdres de coordination des atomes de baryum. La cohésion entre ces chaînes est assurée par l'intermédiaire d'une deuxième arête commune constituée par les molécules d'eau O(W<sub>1</sub>).

Le voisinage des atomes de zinc est formé par quatre molécules d'eau [ $2 \times O(W2) + 2 \times O(W4)$ ] et deux atomes d'oxygène O(E22) formant un octaèdre à peu près régulier. La Fig. 3 donne une représentation de l'ensemble de ces octaèdres en projection suivant  $a$ . Ces octaèdres ne sont liés ni entre eux, ni aux polyèdres

Tableau 2. Valeurs des paramètres thermiques anisotropes  $\beta_{ij}$  ( $\times 10^5$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Zn	49 (3)	658 (39)	231 (13)	0	8 (5)	0
Ba	50 (1)	509 (13)	151 (4)	-23 (3)	8 (1)	21 (6)
P(1)	56 (4)	448 (52)	151 (17)	-11 (14)	24 (7)	33 (27)
P(2)	40 (4)	556 (58)	169 (18)	7 (13)	12 (7)	54 (27)
P(3)	46 (4)	662 (58)	119 (17)	-4 (13)	-2 (7)	-28 (27)
O(L1)	61 (14)	1035 (204)	207 (58)	-73 (46)	39 (23)	-75 (91)
O(L2)	80 (16)	660 (174)	182 (54)	-73 (42)	30 (23)	-106 (80)
O(L3)	64 (14)	678 (176)	227 (57)	-30 (42)	13 (23)	3 (86)
O(E11)	103 (17)	532 (172)	326 (67)	-51 (48)	36 (28)	125 (94)
O(E12)	72 (15)	537 (167)	328 (65)	14 (42)	57 (26)	-40 (86)
O(E21)	61 (14)	572 (170)	445 (74)	-27 (43)	71 (26)	-38 (96)
O(E22)	41 (13)	594 (175)	474 (76)	5 (40)	4 (25)	115 (96)
O(E31)	81 (16)	1371 (243)	174 (58)	-17 (51)	7 (25)	-266 (99)
O(E32)	81 (17)	1458 (268)	394 (80)	133 (57)	-59 (30)	289 (122)
O(W1)	74 (15)	912 (192)	154 (54)	-6 (46)	-29 (23)	-50 (89)
O(W2)	89 (20)	984 (245)	932 (130)	-31 (58)	-61 (41)	-346 (151)
O(W3)	116 (22)	1807 (329)	457 (92)	-41 (71)	-65 (36)	-69 (149)
O(W4)	72 (17)	288 (419)	291 (73)	-14 (69)	43 (29)	56 (148)
O(W5)	123 (24)	1349 (296)	990 (140)	97 (70)	119 (48)	41 (171)

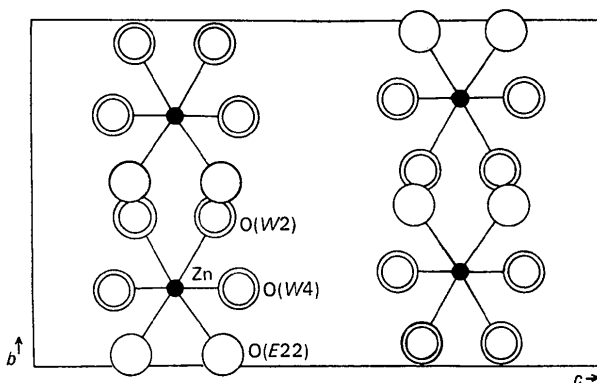
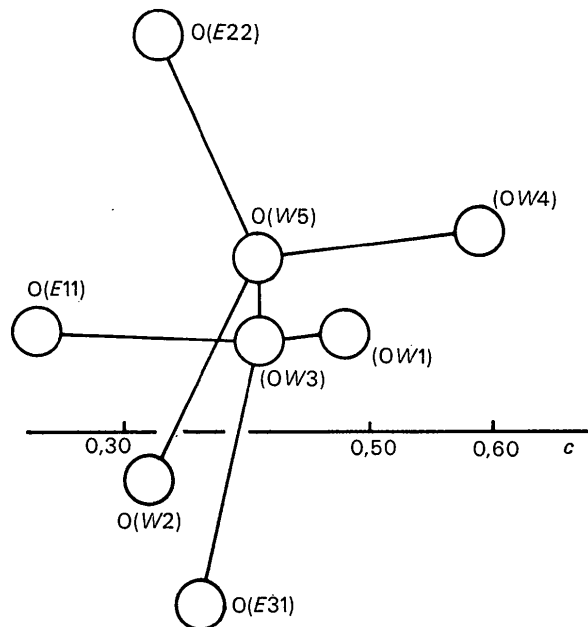
Tableau 3. Principales distances (Å) interatomiques et angles (°) de liaison dans  $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

P(1)—O(L2)	1,645 (11)	P(1)—O(E11)	1,495 (12)
P(1)—O(L3)	1,637 (11)	P(1)—O(E12)	1,491 (12)
O(L2)—O(L3)	2,568 (14)	O(E11)—P(1)—O(L2)	110,1 (6)
O(L2)—O(E11)	2,575 (16)	O(E11)—P(1)—O(L3)	105,8 (6)
O(L2)—O(E12)	2,534 (16)	O(E11)—P(1)—O(E12)	118,3 (7)
O(L3)—O(E11)	2,500 (17)	O(E12)—P(1)—O(L2)	107,7 (6)
O(L3)—O(E12)	2,577 (15)	O(E12)—P(1)—O(L3)	110,8 (6)
O(E11)—O(E12)	2,563 (16)	O(L2)—P(1)—O(L3)	103,0 (6)
P(2)—O(L1)	1,652 (11)	P(2)—O(E21)	1,476 (12)
P(2)—O(L3)	1,622 (12)	P(2)—O(E22)	1,523 (10)
O(L1)—O(L3)	2,550 (15)	O(E21)—P(2)—O(L1)	109,9 (6)
O(L1)—O(E21)	2,562 (17)	O(E21)—P(2)—O(L3)	109,7 (6)
O(L1)—O(E22)	2,598 (14)	O(E21)—P(2)—O(E22)	118,4 (6)
O(L3)—O(E21)	2,535 (16)	O(E22)—P(2)—O(L1)	109,7 (6)
O(L3)—O(E22)	2,504 (15)	O(E22)—P(2)—O(L3)	105,5 (6)
O(E21)—O(E22)	2,577 (15)	O(L1)—P(2)—O(L3)	102,3 (6)
P(3)—O(L1)	1,569 (11)	P(3)—O(E31)	1,475 (13)
P(3)—O(L2)	1,596 (12)	P(3)—O(E32)	1,438 (14)
O(L1)—O(L2)	2,494 (16)	O(E31)—P(3)—O(L1)	106,3 (6)
O(L1)—O(E31)	2,437 (16)	O(E31)—P(3)—O(L2)	105,7 (6)
O(L1)—O(E32)	2,467 (15)	O(E31)—P(3)—O(E32)	120,9 (7)
O(L2)—O(E31)	2,449 (17)	O(E32)—P(3)—O(L1)	110,1 (7)
O(E31)—O(E32)	2,534 (19)	O(L1)—P(3)—O(L2)	104,0 (6)
P(1)—P(2)	2,872 (5)	P(1)—O(L3)—P(2)	123,5 (7)
P(1)—P(3)	2,897 (5)	P(1)—O(L2)—P(3)	126,7 (7)
P(2)—P(3)	2,916 (5)	P(2)—O(L1)—P(3)	129,7 (7)
Zn—O(E22)	2,063 (11) × 2		
Zn—O(W2)	2,085 (14) × 2		
Zn—O(W4)	2,032 (15) × 2		
Ba—O(E11)	3,197 (13)	Ba—O(E31)	2,873 (10)
Ba—O(E11)	2,807 (12)	Ba—O(E32)	2,710 (13)
Ba—O(E12)	2,877 (12)	Ba—O(W1)	2,825 (10)
Ba—O(E12)	2,802 (11)	Ba—O(W1)	2,847 (10)
Ba—O(E21)	2,719 (12)		

de coordination des atomes de baryum. La cohésion des cations associés Ba et Zn est assurée uniquement par l'intermédiaire des atomes d'oxygène extérieurs des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9$  ( $\text{OE}_{ij}$ ).

De plus, dans cet arrangement on peut noter l'existence de deux molécules d'eau  $\text{O}(W3)$  et  $\text{O}(W5)$  qui ne participent pas à la coordination des cations associés.

Ces deux molécules situées à une distance  $\text{O}(W5)\text{—O}(W3) = 2,825 \text{ \AA}$ , sont placées dans les lacunes approximativement tétraédriques.  $\text{O}(W5)$  est entouré par trois molécules d'eau  $\text{O}(W2)$ ,  $\text{O}(W3)$  et  $\text{O}(W4)$  et un atome d'oxygène  $\text{O}(E22)$ . Les distances sont:  $\text{O}(W5)\text{—O}(W3) 2,825$ ;  $\text{O}(W5)\text{—O}(W4) 3,002$ ;  $\text{O}(W5)\text{—O}(W2) 2,842$ ;  $\text{O}(W5)\text{—O}(E22) 2,880 \text{ \AA}$ .  $\text{O}(W3)$  est entouré par deux molécules d'eau  $\text{O}(W5)$  et  $\text{O}(W1)$  et deux

Fig. 3. Projection des octaèdres de zinc sur le plan  $bc$ .Fig. 4. Projection sur le plan  $bc$  de l'arrangement des molécules d'eau non liées.

atomes d'oxygène  $\text{O}(E11)$  et  $\text{O}(E31)$ . Les distances sont:  $\text{O}(W3)\text{—O}(W5) 2,825$ ;  $\text{O}(W3)\text{—O}(W1) 3,047$ ;  $\text{O}(W3)\text{—O}(E11) 2,857$ ;  $\text{O}(W3)\text{—O}(E31) 2,938 \text{ \AA}$ .

La Fig. 4 donne, en projection sur le plan  $bc$ , l'arrangement décrit ci-dessus pour ces molécules d'eau non liées.

### Références

- BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517–518.  
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program SFLS 5*.