

La molécule d'eau a comme proches voisins, outre deux ions potassium appartenant à des couches différentes, trois oxygènes O(1), à des distances comprises entre 2,75 et 3,22 Å. Deux molécules H<sub>2</sub>O sont à des distances plus longues, de 3,50 Å environ. Le Tableau 7 donne les distances interatomiques concernant le voisinage de cette molécule d'eau.

Tableau 7. Distances (Å) et angle (°) interatomiques dans l'environnement de la molécule d'eau

O(W)—O(1)	2,875 (4)	O(W)—O(W''')	3,525 (7)
O(W)—O(1')	2,752 (4)	O(W)—O(W')	3,500 (7)
O(W)—O(1'')	3,227 (4)	O(1)—O(W)—O(1')	104,8 (3)

Les liaisons hydrogène qui apparaissent entre O(W), O(1) et O(1') se situent toutes les deux du même côté de la couche d'eau, mais relie des tétraèdres PO<sub>4</sub> différents. Le Tableau 8 met en parallèle les valeurs des distances et des angles calculées, d'une part d'après les résultats de l'affinement et d'autre part d'après la minimisation de l'énergie. Dans le premier cas, les valeurs des distances s'écartent notablement de la moyenne habituellement observée, mais les liaisons hydrogène sont presque rectilignes, alors que dans le second

cas, la géométrie de la molécule d'eau est imposée, ce qui conduit à des angles de liaison O(1)—H—O(W) moins ouverts (de l'ordre de 158°).

Tableau 8. Distances interatomiques (Å) et angles (°) entre vecteurs concernant la molécule d'eau et les liaisons hydrogène

(a) Valeurs calculées d'après les résultats de l'affinement.  
(b) Valeurs calculées d'après les résultats de la minimisation de l'énergie électrostatique dans le cristal.

	(a)	(b)
H(1)—O(W)	0,81 (6)	0,96
H(2)—O(W)	0,84 (5)	0,96
H(1)—O(1)	2,07 (6)	1,96
H(2)—O(1')	1,92 (5)	1,84
H(1)—O(W)—H(2)	98 (6)	108
O(W)—H(1)—O(1)	168 (6)	159
O(W)—H(2)—O(1')	170 (5)	156

### Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499–505.  
LAÜGT, M. & DURIF, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 395–396.  
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 205

## Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Strontium Heptahydraté: Sr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O

PAR I. TORDJMAN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

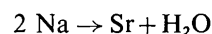
(Reçu le 2 juin 1975, accepté le 5 juin 1975)

Strontium trimetaphosphate heptahydrate, Sr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O, is orthorhombic. The unit cell, with  $a = 16.05$  (1),  $b = 12.33$  (1), and  $c = 10.87$  (1) Å, contains four formula units and the space group is *Pnma*. The crystal structure of this salt has been determined with a final *R* value of 0.066. A striking structural analogy between this atomic arrangement and that of sodium strontium trimetaphosphate trihydrate, NaSrP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.3H<sub>2</sub>O, is discussed.

### Introduction

La préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques du trimétaphosphate de strontium heptahydraté: Sr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O ont déjà été décrites (Durif, Bagieu-Beucher, Martin & Grenier, 1972). Ce sel cristallise avec une maille orthorhombique de paramètres  $a = 16,05$  (1),  $b = 12,33$  (1),  $c = 10,87$  (1) Å, renfermant quatre unités formulaires. Les extinctions observées:  $0kl$  n'existent qu'avec  $k+l=2n$ ,  $hk0$  n'existent qu'avec  $h=2n$ , conduisent à deux groupes spatiaux possibles, *Pnma* ou *Pn2<sub>1</sub>a*. L'étude structurale montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique *Pnma*.

Ce sel possède une maille très voisine du trimétaphosphate de strontium-sodium trihydraté: SrNaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Martin & Durif, 1972), dont la structure cristalline est connue (Tordjman, Zilber & Durif, 1975). Cette analogie nous a conduit à résoudre la structure cristalline de Sr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O pour tenter de mettre en évidence une très probable analogie entre les arrangements atomiques de ces deux sels, d'autant que le groupe spatial *Pnma* est le même pour les deux composés. Les formules chimiques de ces deux sels suggèrent que les deux arrangements peuvent être très similaires si l'on admet un schéma de substitution du type



impliquant que deux atomes de sodium de  $\text{SrNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sont remplacés dans cet arrangement par un atome de strontium et une molécule d'eau.

L'étude structurale qui fait l'objet de ce travail montrera que cette hypothèse est bien vérifiée.

### Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement cubique de 0,08 mm de côté. 1606 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde du molybdène. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à  $30^\circ$  ( $\theta$ ). Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega$  dans un domaine de  $1^\circ$  à la vitesse de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ . Le fond continu était mesuré 10 s de part et d'autre de ce domaine.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ ) et coefficients de température isotropes

	x	y	z	B
Sr(1)	10283 (13)	25000	11589 (19)	1,414
Sr(2)	33160 (13)	25000	-255 (19)	1,446
Sr(3)	50341 (13)	75000	25188 (21)	1,407
P(1)	28839 (24)	50401 (33)	47626 (32)	0,881
P(2)	12791 (25)	49174 (34)	34669 (34)	0,942
P(3)	13707 (25)	47083 (34)	61139 (35)	1,095
O(L12)	22833 (57)	48032 (90)	36029 (85)	1,297
O(L23)	9812 (60)	44314 (90)	47745 (86)	1,273
O(L13)	23319 (58)	44623 (89)	58495 (85)	1,236
O(E11)	36425 (61)	44167 (99)	45835 (98)	1,722
O(E12)	29244 (60)	62123 (84)	49907 (87)	1,308
O(E21)	9913 (63)	41854 (98)	24921 (93)	1,885
O(E22)	10522 (67)	60765 (90)	34322 (91)	1,476
O(E31)	10769 (67)	38986 (95)	70005 (95)	1,686
O(E32)	12508 (62)	58680 (101)	63498 (91)	1,684
O(W1)	47892 (60)	62443 (90)	44941 (84)	1,313
O(W2)	45286 (99)	25000	29950 (162)	2,305
O(W3)	-142 (94)	25000	50055 (144)	1,525
O(W4)	25168 (105)	25000	23005 (133)	2,276
O(W5)	25425 (108)	75000	27945 (113)	1,556
O(W6)	13004 (92)	75000	10597 (146)	1,545

Tableau 2. Facteurs anisotropes de température ( $\times 10^5$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Sr(1)	157 (8)	222 (13)	271 (16)	0	-6 (10)	0
Sr(2)	194 (8)	172 (12)	274 (16)	0	21 (11)	0
Sr(3)	164 (7)	253 (12)	210 (13)	0	-10 (10)	0
P(1)	101 (15)	163 (26)	130 (30)	6 (16)	10 (17)	-12 (24)
P(2)	132 (17)	145 (27)	124 (27)	1 (17)	-20 (17)	-32 (23)
P(3)	178 (16)	133 (25)	135 (27)	-5 (17)	-31 (19)	11 (25)
O(L12)	147 (45)	229 (79)	207 (80)	-22 (45)	52 (45)	91 (66)
O(L23)	126 (42)	292 (80)	157 (81)	-33 (47)	67 (50)	33 (67)
O(L13)	154 (43)	166 (74)	234 (90)	24 (45)	35 (48)	52 (65)
O(E11)	153 (44)	259 (88)	426 (107)	94 (51)	-106 (55)	22 (78)
O(E12)	207 (43)	220 (74)	96 (81)	71 (46)	21 (50)	18 (69)
O(E21)	294 (49)	294 (83)	176 (76)	-104 (53)	-4 (68)	-68 (77)
O(E22)	244 (47)	130 (72)	237 (83)	-9 (54)	-104 (56)	24 (63)
O(E31)	208 (46)	306 (86)	222 (83)	-28 (54)	49 (54)	158 (73)
O(E32)	176 (47)	353 (87)	230 (94)	22 (51)	49 (53)	63 (72)
O(W1)	171 (45)	247 (89)	144 (86)	73 (46)	66 (48)	52 (66)
O(W2)	154 (72)	464 (148)	530 (158)	0	-84 (87)	0
O(W3)	197 (60)	225 (103)	250 (117)	0	-90 (80)	0
O(W4)	264 (71)	446 (145)	294 (146)	0	-35 (98)	0
O(W5)	372 (77)	55 (94)	105 (114)	0	-54 (87)	0
O(W6)	185 (63)	85 (95)	467 (148)	0	97 (87)	0

### Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les 12 atomes de strontium qui se répartissent en trois sites cristallographiques indépendants sur les positions 4(c) du groupe  $Pnma$ :  $\pm(x, \frac{1}{4}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z)$ .

Une synthèse de Fourier, utilisant les signes des contributions des atomes de strontium, révèle alors la totalité de la structure. Une série d'affinements à matrice complète (Prewitt, 1966) nous conduit à un facteur  $R$  de 0,066 pour les 1062 réflexions conservées à ce stade. Les réflexions très faibles ont été écartées en fin de travail. Une synthèse de Fourier-différence con-

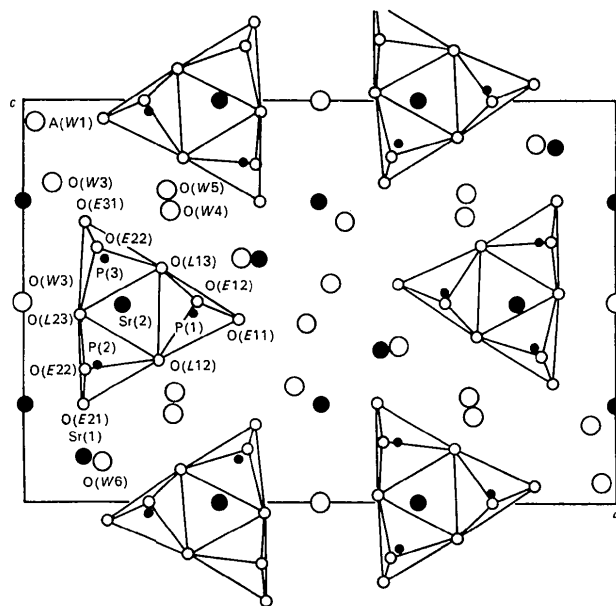


Fig. 1. Projection suivant b.

firme bien l'arrangement atomique mais ne permet pas de localiser les atomes d'hydrogène. Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes sont consignés dans le Tableau 1, les facteurs

de température anisotropes dans le Tableau 2, les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau 3, les distances interatomiques et les angles des principales liaisons dans le Tableau 4.\*

Tableau 3. *Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique*

$U^2$  = carrés moyens des amplitudes de vibration thermiques ( $\text{\AA}^2$ ), le long des axes principaux des ellipsoïdes;  $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ , angles ( $^\circ$ ) de ces axes avec les axes cristallographiques  $a, b, c$ .

	$U$	$\theta_a$	$\theta_b$	$\theta_c$
Sr(1)	0,143	7	90	97
	0,131	90	0	90
	0,127	83	90	7
Sr(2)	0,160	11	90	79
	0,127	101	90	11
	0,115	90	0	90
Sr(3)	0,147	6	90	96
	0,140	90	0	90
	0,111	84	90	6
P(1)	0,117	28	62	86
	0,112	116	30	104
	0,087	100	80	14
P(2)	0,132	13	85	102
	0,110	99	24	112
	0,079	81	67	25
P(3)	0,154	10	93	100
	0,102	85	13	78
	0,086	81	103	16
O(L12)	0,149	59	54	52
	0,144	141	51	88
	0,080	112	120	38
O(L23)	0,155	115	25	92
	0,138	41	68	57
	0,073	120	102	33
O(L13)	0,151	34	69	64
	0,120	124	57	52
	0,099	89	41	131
O(E11)	0,185	48	68	130
	0,155	77	43	50
	0,084	135	55	114
O(E21)	0,176	28	63	95
	0,115	118	28	92
	0,075	86	86	5
O(E22)	0,209	27	117	87
	0,140	65	37	115
	0,092	81	66	26
O(E31)	0,189	23	93	113
	0,106	71	49	47
	0,095	103	41	128
O(E32)	0,174	92	32	58
	0,168	13	95	78
	0,073	103	121	35
O(W1)	0,174	41	54	73
	0,115	125	36	97
	0,080	108	95	19
O(W2)	0,189	90	0-0	90
	0,188	116	90-0	26
	0,128	26	90-0	64
O(W3)	0,173	28	90-0	118
	0,132	90	0-0	90
	0,104	62	90	28
O(W4)	0,187	10	90	100
	0,185	90	0	90
	0,131	80	90	10
O(W5)	0,222	6	90	96
	0,076	84	90	6
	0,065	90	0	90
O(W6)	0,187	51	90	39
	0,131	39	90	129
	0,081	90	0	90

### Description de la structure

Comme il était prévu, la structure (Fig. 1) présente une analogie certaine avec celle de  $\text{SrNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les cycles  $\text{P}_3\text{O}_9$  sont légèrement déplacés mais leurs

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31188: 14 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.

Tableau 4. *Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles des liaisons ( $^\circ$ ) dans  $\text{Sr}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$*

P(1)-O(L12)	1,61 (1)	P(1)-O(E11)	1,45 (1)
P(1)-O(L13)	1,64 (1)	P(1)-O(E12)	1,47 (1)
O(L12)-O(L13)	2,48 (1)	O(L13)-O(E11)	2,51 (1)
O(L12)-O(E11)	2,47 (1)	O(L13)-O(E12)	2,54 (1)
O(L12)-O(E12)	2,52 (1)	O(E11)-O(E12)	2,54 (2)
O(L12)-P(1)-O(L13)	99,3 (5)	P(2)-O(L12)	1,62 (1)
O(L12)-P(1)-O(E11)	107,5 (6)	P(2)-O(L23)	1,61 (1)
O(L12)-P(1)-O(E12)	109,7 (6)	P(2)-O(E21)	1,47 (1)
O(L13)-P(1)-O(E11)	108,6 (6)	P(2)-O(E22)	1,48 (1)
O(L13)-P(1)-O(E12)	109,3 (6)		
O(E11)-P(1)-O(E12)	120,4 (6)		
O(L12)-O(L23)	2,49 (1)	O(L23)-O(E22)	2,50 (2)
O(L12)-O(E21)	2,52 (1)	O(L23)-O(E21)	2,50 (1)
O(L12)-O(E22)	2,53 (1)	O(E22)-O(E21)	2,55 (2)
O(L12)-P(2)-O(L23)	100,5 (5)	P(3)-O(L23)	1,62 (1)
O(L12)-P(2)-O(E21)	109,0 (6)	P(3)-O(L13)	1,60 (1)
O(L12)-P(2)-O(E22)	109,0 (6)	P(3)-O(E31)	1,47 (1)
O(L23)-P(2)-O(E21)	108,0 (6)	P(3)-O(E32)	1,47 (1)
O(L23)-P(2)-O(E22)	108,0 (6)		
O(E21)-P(2)-O(E22)	120,0 (6)		
O(L13)-O(L23)	2,46 (1)	O(L23)-O(E31)	2,51 (1)
O(L13)-O(E31)	2,47 (1)	O(L23)-O(E32)	2,50 (1)
O(L13)-O(E32)	2,51 (2)	O(E31)-O(E32)	2,54 (1)
O(L23)-P(3)-O(L13)	99,8 (5)		
O(L23)-P(3)-O(E31)	108,9 (6)		
O(L23)-P(3)-O(E32)	108,2 (6)		
O(L13)-P(3)-O(E31)	107,4 (6)		
O(L13)-P(3)-O(E32)	110,1 (6)		
O(E31)-P(3)-O(E32)	120,5 (7)		
P(1)-P(2)	2,940 (6)	P(1)-O(L12)-P(2)	130,4 (7)
P(1)-P(3)	2,868 (6)	P(1)-O(L13)-P(3)	124,7 (6)
P(2)-P(3)	2,893 (5)	P(2)-O(L23)-P(3)	126,7 (7)
Sr(1)-O(E12)	2,64 (1) 2×	Sr(1)-O(W2)	2,68 (1)
Sr(1)-O(E21)	2,53 (1) 2×	Sr(1)-O(W4)	2,59 (2)
Sr(1)-O(W1)	2,72 (1) 2×	Sr(2)-O(W3)	2,84 (2)
Sr(2)-O(E12)	2,55 (1) 2×	Sr(2)-O(W4)	2,84 (2)
Sr(2)-O(E22)	2,63 (1) 2×	Sr(2)-O(W5)	2,74 (1)
Sr(2)-O(E32)	2,60 (1) 2×	Sr(3)-O(W3)	2,73 (2)
Sr(3)-O(E22)	2,61 (1) 2×		
Sr(3)-O(E31)	2,54 (1) 2×		
Sr(3)-O(W1)	2,67 (1) 2×		

caractéristiques sont les mêmes dans les deux structures. Les atomes de strontium Sr(1) et Sr(2) subissent des déplacements notables de l'ordre de 0,60 Å suivant *c* mais leurs environnements restent les mêmes que dans SrNaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·3H<sub>2</sub>O. Sr(2) situé dans le plan miroir en  $y = \frac{1}{2}$ , vient se loger dans un prisme droit triangulaire formé par O(E12), O(E22), O(E32) et leurs symétriques par rapport au miroir. Cet atome assure la cohésion des cycles P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> selon la direction *b*. Son environnement est complété par trois molécules d'eau O(W3), O(W4) et O(W5) situées sur le miroir. Sr(1) se trouve aussi sur le miroir et vient se loger dans un prisme droit triangulaire formé de O(E12), O(E21), O(W1) et de leurs symétriques par rapport au miroir. O(W4) et O(W5) complètent cet environnement.

Sr(3) se substitue à l'ion Na(1) du sel de strontium-sodium: les coordonnées *x* et *y* restent pratiquement les mêmes, mais on constate une différence importante de cote *z* (environ 4 Å). L'environnement de Sr(3) est similaire à celui de Sr(1): un prisme droit formé de O(E31), O(E22) et O(W1) et de leurs symétriques par rapport au miroir complété par O(W3) et O(W6).

O(W6) vient se substituer presque exactement à l'atome de sodium Na(2) du sel de strontium-sodium.

Malgré quelques déplacements atomiques plus ou moins notables, les caractéristiques et les formes structurales de ces deux sels sont dans l'ensemble sauvegardées et l'on peut donc parler dans ce cas d'un phénomène 'd'isomorphisme structural'. D'autres exemples d'un tel type d'isomorphisme sont actuellement à l'étude tant dans le domaine des trimétaphosphates que dans celui des tripolyphosphates.

#### Essai de localisation des atomes d'hydrogène

Nous avons essayé de localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau, en minimisant l'énergie électrostatique. Les calculs étaient effectués à l'aide d'un programme basé sur une méthode qui s'inspirait des travaux de Bertaut (1952). Cette méthode sera prochainement publiée.

Cinq molécules d'eau sur six sont situées en position spéciale sur le miroir *m*, leurs atomes d'hydrogène

sont nécessairement situés soit dans *m*, soit symétriquement par rapport à *m*. Les calculs de minimisation d'énergie confirment pleinement ce fait: ceci nous pousse à croire que les résultats consignés dans le Tableau 5 sont des plus plausibles.

Tableau 5. Coordonnées les plus probables des atomes d'hydrogène dans Sr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	0,441	0,564	0,452
H(1')	0,532	0,602	0,481
H(2)	0,436	0,187	0,344
H(3)	0,516	0,187	0,044
H(4)	0,282	0,187	0,256
H(5)	0,216	0,750	0,211
H(5')	0,310	0,750	0,248
H(6)	0,370	0,187	0,555

Les liaisons hydrogène-O(E11) sont voisines de 180°. Soulignons que O(E11) n'est voisin d'aucun cation Sr. Il est lié à H(1), H(1'), H(2), H(4) et H(6) avec des distances respectives 1,95;1,88;2,34;3,00 et 1,91 Å. Les autres liaisons sont bifurquées. En voici le relevé:

H(1)-O(W1)	2,86 Å	H(3)-O(E21)	2,92 Å
H(1')-O(W1)	2,89	H(4)-O(E32)	2,34
H(2)-O(E32)	2,76	H(5)-O(E31)	2,23 (× 2)
H(3)-O(E32)	2,76	H(5')-O(W6)	1,79

Il convient de souligner la linéarité de la liaison O(W6)-H(5)-O(W5) et la franche bifurcation O(E31)-H(5')-O(E31).

#### Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499-503.  
 DURIF, A., BAGIEU-BEUCHER, M., MARTIN, C. & GRENIER, J. C. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 146-148.  
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 149-153.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program.  
 TORDJMAN, I., ZILBER, R. & DURIF, A. (1974). *Z. Kristallogr.* **140**, 350-359.