

Nous remercions MM Miedan-Gros et Sougi (SPSRM, Saclay) pour avoir effectués respectivement les mesures en champs pulsés et les mesures de diffractions de neutrons à température variable. Nous sommes reconnaissant à M le professeur R. Pauthenet et à M J. Laforet de nous avoir communiqué les résultats de mesure de susceptibilité. Nous remercions M le professeur E. F. Bertaut de nous avoir fait part des résultats qu'il a obtenu en appliquant la méthode des représentations.

#### Références

- BACON, G. E. (1967). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.
- BARBARA, B. (1968). Thèse de 3ème cycle, Grenoble.
- BERTAUT, E. F. (1963). *Magnetism*. Vol. III, édité par G. T. RADO & H. SUHL, pp. 150–210. New York: Academic Press.
- BOUCHER, B. & OLES, A. (1966). *J. Phys. (Paris)*, **27**, 51–56.
- BRAUER, G. & EICHNER, M. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 13–17.
- COLLOMB, A., GONDRAND, M., LEHMANN, M. S., CAPPONI, J. J. & JOUBERT, J. C. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 41–48.
- DANCE, J. M. (1974). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux.
- DUMORA, D., VON DER MUHLL, R. & RAVEZ, J. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 561–570.
- FÉREY, G., LEBLANC, M., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 700–702.
- FÉREY, G., DE PAPE, R., POULAIN, M., GRANDJEAN, D. & HARDY, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1409–1413.
- GOODENOUGH, J. B. (1963). *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: Interscience.
- HERPIN, P., WHULER, A., BOUCHER, B. & SOUGI, M. (1971). *Phys. Status Solidi B*, **44**, 71–84.
- OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1965). *Magnetism*. Vol. IIA, édité par G. T. RADO & H. SUHL, pp. 105–167. New York: Academic Press.
- OSMOND, W. P. (1966). *Proc. Phys. Soc. London*, **87**, 767–769.
- STEINFINK, H. & BURNS, J. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 823–826.
- STURM, B. (1962). *Inorg. Chem.* **1**, 665–672.
- TRESSAUD, A. & DANCE, J. M. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **278**, 463–465.
- TRESSAUD, A., DANCE, J. M., RAVEZ, J., PORTIER, J., HAGENMULLER, P. & GOODENOUGH, J. B. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 1467–1477.
- WATSON, R. E. & FREEMAN, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27–40.
- WINTERBERGER, M., DANCE, J. M. & TRESSAUD, A. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 185–188.
- WU, K. K. & BROWN, I. D. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 593–598.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1091–1093

## Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Potassium Monohydraté: BaK<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O

PAR D. SEETHANEN ET A. DURIF

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France*

(Reçu le 26 octobre 1977, accepté le 7 novembre 1977)

Barium potassium trimetaphosphate monohydrate, BaK<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O, is monoclinic with unit-cell dimensions:  $a = 7.34$  (1),  $b = 17.77$  (2),  $c = 7.18$  (1) Å,  $\beta = 95.24$  (5)° and  $Z = 4$ . The space group is  $P2_1/n$ . The crystal structure has been solved using 693 independent reflexions to a final  $R$  value of 0.064. The atomic arrangement is a three-dimensional network of P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ring anions linked by the associated cations and water molecules.

### Introduction

La caractérisation du trimétaphosphate de baryum–potassium monohydraté, BaK<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O, a déjà fait l'objet d'une étude (Martin, 1972).

Un sel de baryum–thallium isotype, BaTlP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O, a été signalé par le même auteur.

### Détermination de la structure

#### Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était approximativement un cube de 0,05 mm d'arête. Les intensités de 693 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffracto-

mètre Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde  $K\beta$  du molybdène ( $\lambda = 0,6329 \text{ \AA}$ ). Les mesures ont été effectuées en balayage  $\omega$  dans un domaine angulaire de 3 à  $20^\circ$  ( $\theta$ ). Chaque réflexion était mesurée sur un domaine de  $1,40^\circ$  à la vitesse de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ . A chaque extrémité de ce domaine, le fond continu était mesuré durant 5 s. Aucune variation significative des deux réflexions de référence (060 et 060) n'a été observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

### Détermination de la structure

L'arrangement atomique a été déterminé par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle les atomes de baryum, de

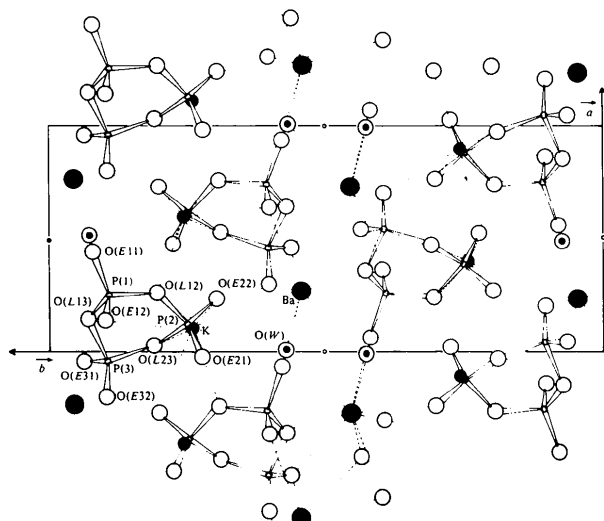


Fig. 1. Projection de l'ensemble de l'arrangement atomique dans le plan  $ab$  parallèlement à  $c$  pour  $\text{BaKP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 1. Paramètres de position atomique ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température équivalents pour  $\text{BaKP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (avec écarts types entre parenthèses)

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ba	2356 (4)	445 (2)	1420 (4)	1,53
K	3962 (15)	2459 (6)	4882 (14)	2,31
P(1)	2548 (16)	3919 (6)	8079 (15)	1,38
P(2)	3852 (17)	2509 (7)	9935 (17)	1,86
P(3)	437 (16)	1053 (7)	6172 (17)	1,67
O(L12)	2428 (42)	3040 (15)	8697 (44)	2,47
O(L13)	3617 (38)	4284 (13)	-15 (36)	1,39
O(L23)	4750 (38)	3092 (17)	1529 (39)	2,29
O(E11)	637 (40)	4200 (15)	7914 (42)	2,54
O(E12)	3668 (46)	3982 (19)	6427 (44)	3,93
O(E21)	5275 (42)	2230 (18)	8809 (44)	3,29
O(E22)	2694 (37)	1972 (15)	881 (35)	1,96
O(E31)	432 (41)	638 (17)	7944 (42)	3,02
O(E32)	7047 (39)	3957 (17)	64 (41)	2,75
O(W)	4983 (41)	729 (16)	831 (42)	2,90

potassium et de phosphore. Quelques synthèses de Fourier effectuées à partir de ces sites révèlent alors la totalité de la structure. L'élimination des réflexions d'intensité inférieure à 100 dans notre échelle de mesure suivie de quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques isotropes effectués à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1965) conduit à une valeur de 0,064 pour  $R$ .\* A ce stade, une synthèse de Fourier-différence est venue confirmer le degré d'hydratation de ce sel. Le Tableau 1 donne les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents.

### Description de la structure

Tous les atomes sont en position générale. La Fig. 1 représente la projection de l'ensemble de l'arrangement atomique dans le plan  $ab$  parallèlement à  $c$ . Le Tableau 2 rassemble les principales caractéristiques géométriques des anions cycliques  $\text{P}_3\text{O}_9$ . Le Tableau 3 précise les distances cations-oxygènes dans les environnements des atomes de baryum et de potassium. Les premiers ont pour voisin sept atomes d'oxygène et deux molécules d'eau. Ils relient entre eux six cycles différents. Les seconds ont pour voisin neuf atomes d'oxygène dont les atomes d'oxygène de liaison O(L12) et O(L23). Ils relient entre eux cinq cycles différents. L'enchaînement des polyèdres de coordination des cations est assez complexe. L'enchaînement des polyèdres de potassium est bidimensionnel: suivant la direction  $a-c$ , ils ont de part et d'autre un sommet O(L12) commun et suivant la direction  $a+c$ , ils ont de part et d'autre une arête

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33215: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

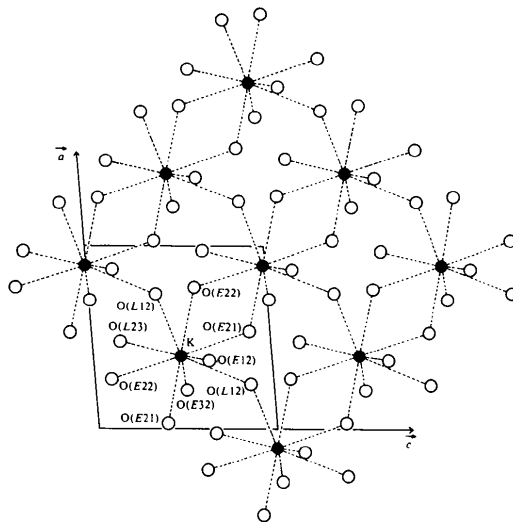


Fig. 2. Projection de l'enchaînement des polyèdres de potassium dans le plan  $ac$  pour  $\text{BaKP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 2. *Principales caractéristiques géométriques des anions cycliques P<sub>3</sub>O<sub>6</sub> dans BaK<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O (Å et degrés)*

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	<u>1,48 (3)</u>	119 (2)	106 (2)	108 (2)
O(E12)	2,57 (5)	<u>1,50 (4)</u>	109 (2)	112 (2)
O(L12)	2,47 (4)	2,55 (4)	<u>1,62 (3)</u>	101 (1)
O(L13)	2,52 (4)	2,60 (4)	2,51 (4)	<u>1,64 (2)</u>
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	<u>1,46 (3)</u>	120 (2)	111 (2)	110 (2)
O(E22)	2,54 (4)	<u>1,48 (3)</u>	105 (2)	108 (2)
O(L12)	2,53 (4)	2,45 (4)	<u>1,61 (3)</u>	102 (2)
O(L23)	2,53 (4)	2,51 (4)	2,52 (4)	<u>1,63 (3)</u>
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L13)	O(L23)
O(E31)	<u>1,46 (3)</u>	121 (2)	101 (2)	108 (2)
O(E32)	2,56 (4)	<u>1,48 (3)</u>	112 (2)	112 (2)
O(L13)	2,39 (4)	2,57 (4)	<u>1,62 (2)</u>	100 (1)
O(L23)	2,50 (4)	2,57 (4)	2,49 (4)	<u>1,62 (3)</u>
P(1)–P(2)	2,95 (2)	P(1)–O(L12)–P(2)	131 (2)	
P(1)–P(3)	2,91 (2)	P(1)–O(L13)–P(3)	126 (2)	
P(2)–P(3)	2,90 (2)	P(2)–O(L23)–P(3)	126 (2)	

O(E21)–O(E22) commune. Les atomes de potassium enchaînés se répartissent également dans deux plans parallèles très proches. Le résultat est une famille de plans doubles parallèles. Pris en sandwich entre ces plans se trouvent les enchaînements unidimensionnels des polyèdres de baryum suivant la direction **a**, chaque

Tableau 3. *Distances cations–oxygènes dans les polyèdres de coordination des cations associés dans BaK<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O (Å)*

K–O(L23)	2,75 (3)	Ba–O(E11)	2,62 (3)
K–O(E21)	2,79 (3)	Ba–O(E22)	2,75 (3)
K–O(E32)	2,88 (3)	Ba–O(E31)	2,76 (3)
K–O(L12)	2,89 (3)	Ba–O(E32)	2,83 (3)
K–O(E21)	2,90 (3)	Ba–O(W)	2,84 (3)
K–O(E12)	2,93 (3)	Ba–O(E31)	2,87 (3)
K–O(E22)	2,94 (3)	Ba–O(E12)	2,89 (3)
K–O(E22)	3,04 (3)	Ba–O(W)	3,10 (3)
K–O(L12)	3,21 (3)	Ba–O(E12)	3,34 (3)

polyèdre étant lié à l'un de ses deux voisins par l'arête commune O(W)–O(W) et à l'autre par une face commune de forme losangique dont les diagonales sont O(E12)–O(E12) et O(E31)–O(E31). La mise en commun du sommet O(E12) entre un polyèdre de baryum et un polyèdre de potassium appartenant à un plan double situé d'un côté et des arêtes O(E12)–O(E22) et O(E22)–O(E32) entre le même polyèdre de baryum et deux polyèdres de potassium appartenant au plan double situé de l'autre côté assure la liaison entre les deux types d'enchaînement (Figs. 1 et 2).

#### Références

- MARTIN, C. (1972). Thèse n° AO 6947, CNRS, Grenoble.  
 PREWITT, C. T. (1965). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1093–1096

## Electron-Density Distribution in Crystals of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

BY K. TORIUMI, M. OZIMA, M. AKAOGI AND Y. SAITO

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

(Received 24 August 1977; accepted 31 October 1977)

The electron-density distribution in crystals of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [cubic, *Fd3m*,  $a = 8.095$  (1) Å,  $Z = 8$ ] has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The residual electron-density around the Co atom in the tetrahedral site was observed on the final difference maps. The asphericity can be interpreted by a crystal-field model and is attributable to an excess charge density in the  $e$  orbitals and a deficiency in the  $t_2$  orbitals. The valence-electron populations of the atoms were refined and the net charges of the Co, Al and O atoms were estimated to be +1.5 (1), +2.8 (1) and –1.8  $e$  respectively. Consequently, the compound is largely ionic. Residual electron density also appeared around the O atom, indicating a slightly covalent character for the Co–O bond.

### Introduction

For compounds in which the transition-metal atoms are located in an octahedral environment, studies of the

electron-density distribution of 3d electrons have been carried out by X-ray diffraction (Iwata & Saito, 1973; Marumo, Isobe, Saito, Yagi & Akimoto, 1974; Shintani, Sato & Saito, 1975; Marumo, Isobe & Akimoto,