

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), A34, 143.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 1671–1672

## Structure de la Forme Triclinique du Monophosphate Acide de Baryum

PAR ANDRÉ DURIF ET JEAN-CLAUDE GUITEL

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

(Reçu le 16 novembre 1977, accepté le 5 janvier 1978)

**Abstract.**  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , triclinic,  $a = 8.032$  (5),  $b = 7.013$  (5),  $c = 7.202$  (5) Å,  $\alpha = 109.36$  (8),  $\beta = 104.46$  (8),  $\gamma = 96.00$  (8)°, space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . The structure was solved from single-crystal diffractometer data by a Patterson synthesis and refined by a least-squares method. The final  $R$  value was 0.033 for 1700 independent reflexions. The framework is built up of discrete  $\text{PO}_4$  groups bridged by hydrogen bonds, probably as in  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ .

**Introduction.** Le monophosphate acide  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  existe sous deux formes: l'une orthorhombique, l'autre triclinique. L'étude chimique et la préparation de ces phases est bien connue (Tartar & Lorah, 1924; Mooney & Aia, 1961). Les données cristallographiques ont été établies et repertoriées (Lehr, Brown, Frazier, Smith & Trasmer, 1967). La structure cristalline de la forme orthorhombique  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  vient d'être résolue par Agre, Krol, Trunov & Serebrennikova (1976) et

par Prelesnik, Herak, Krstanović & Jeremić (1976). La détermination de la structure de la forme triclinique est l'objet de ce travail. Les cristaux ont été obtenus par la méthode signalée par Lehr *et al.* (1967). Dans le Tableau 1, nous donnons un dépouillement du diagramme de poudre de la forme triclinique dont les paramètres de maille affinés sont signalés dans le résumé.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde du molybdène,  $\lambda(K\beta) = 0,6329$  Å avec monochromateur. Dimensions du cristal:  $0,12 \times 0,17 \times 0,17$  mm; domaine de mesure:  $3-26^\circ$  ( $\theta$ ); mode de mesure: balayage  $\omega$ ; largeur de balayage:  $1,4^\circ$ ; vitesse de balayage:  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ ; nombre de réflexions mesurées: 1856; nombre de réflexions utilisées pour l'affinement ( $F_o > 10$ ): 1700.

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de baryum dans l'hypothèse du groupe spatial  $P\bar{1}$ . Les atomes de phosphore et d'oxygène sont localisés à l'aide de sommations de Fourier successives.

L'affinement du modèle obtenu dans le groupe  $P\bar{1}$  par une méthode de moindres carrés, effectué au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) sur 1700 réflexions, conduit à une valeur de  $R$  de 0,033. Les

Tableau 1. Dépouillement du diagramme de poudre  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

$hkl$	$d_o$	$d_c$	$I_o$	$hkl$	$d_o$	$d_c$	$I_o$
100	7,58	7,61	100	020	3,24	3,24	50
010	6,46	6,47	4,5	002	3,24	3,24	32
001	—	6,47		120	—	3,23	0
101	—	5,89	0	121	—	3,21	0
011	5,77	5,77	38	111	—	3,11	0
110	—	5,52	0	121	3,08	3,08	1
111	4,80	4,81	1,5	211	3,06	3,06	1
110	—	4,49	0	210	3,02	3,02	6
111	—	4,42	0	202	3,945	3,946	9
101	4,32	4,33	26	112	2,918	2,919	16
111	—	4,01	1	201	2,918	2,918	
011	3,91	3,91	8,5	022	2,890	2,887	30
201	3,82	3,83	60	212	—	2,883	0
200	3,80	3,81	42	122	2,780	2,782	14
210	3,62	3,62	4	120		2,781	
021	—	3,45	0	220	2,763	2,761	15
012	—	3,45	0	102	2,700	2,699	1
112	3,43	3,43	1,5	112	2,682	2,682	1
102	3,37	3,37	7,5	301	2,651	2,651	12,5
211	3,31	3,31	1,5	121	2,640	2,645	8,5
211	—	3,27	0	221	2,631	2,634	4

Tableau 2. Coordonnées cristallographiques des atomes

	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	0,09233 (4)	0,26660 (4)	0,29441 (4)	1,10 (1)
P(1)	0,4230 (2)	0,7101 (2)	0,8014 (2)	1,19 (3)
P(2)	0,0966 (2)	0,7601 (2)	0,2755 (2)	1,22 (3)
O(1)	0,2207 (6)	0,6134 (7)	0,2002 (7)	2,1 (1)
O(2)	-0,0160 (6)	0,1558 (6)	0,8835 (6)	1,6 (1)
O(3)	0,0162 (5)	0,3609 (6)	0,6498 (6)	1,6 (1)
O(4)	0,3846 (5)	0,1679 (6)	0,1513 (6)	1,7 (1)
O(5)	0,2154 (6)	0,9600 (6)	0,4632 (6)	2,1 (1)
O(6)	0,2919 (5)	0,8498 (6)	0,7927 (6)	1,5 (1)
O(7)	0,4230 (6)	0,6361 (7)	-0,0224 (7)	1,9 (1)
O(8)	0,3904 (6)	0,5305 (6)	0,5953 (6)	1,9 (1)

coordonnées cristallographiques sont données dans le Tableau 2.\*

**Discussion.** Ce composé est un monophosphate dont les deux tétraèdres  $\text{PO}_4$  indépendants ont des distances moyennes P—O de 1,56 Å. Ils déterminent autour de l'atome de baryum un voisinage de neuf atomes d'oxygène. Cette variété triclinique n'est pas reliée à la variété orthorhombique du point de vue structural (Agre *et al.*, 1976). Par contre, il y a de grandes analogies structurales avec  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  (Ferraris,

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33312: 19 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.

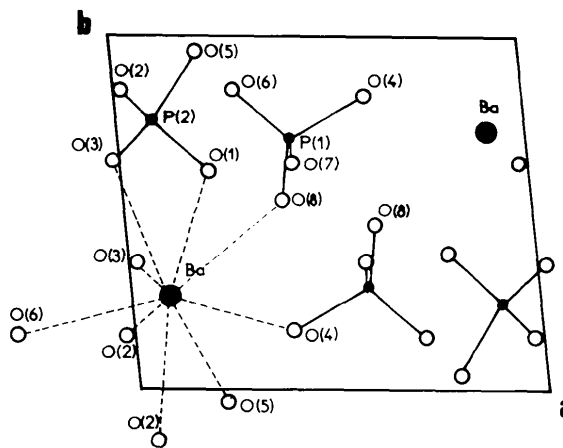


Fig. 1. Projection *ab* de la structure de  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°)

1er tétraèdre  $\text{PO}_4$

P(2)—O(1)	1,573 (5)	O(1)—P(2)—O(2)	111,3 (2)
P(2)—O(2)	1,501 (5)	O(1)—P(2)—O(3)	103,7 (2)
P(2)—O(3)	1,494 (5)	O(1)—P(2)—O(5)	107,8 (2)
P(2)—O(5)	1,592 (4)	O(2)—P(2)—O(3)	120,6 (2)
O(1)—O(2)	2,538 (7)	O(2)—P(2)—O(5)	103,2 (2)
O(1)—O(3)	2,412 (8)	O(3)—P(2)—O(5)	109,8 (2)
O(1)—O(5)	2,558 (6)		
O(2)—O(3)	2,601 (7)		
O(2)—O(5)	2,424 (5)		
O(3)—O(5)	2,526 (6)		

2ème tétraèdre  $\text{PO}_4$

P(1)—O(4)	1,586 (4)	O(4)—P(1)—O(6)	110,8 (2)
P(1)—O(6)	1,522 (5)	O(4)—P(1)—O(7)	107,4 (3)
P(1)—O(7)	1,527 (6)	O(4)—P(1)—O(8)	104,3 (2)
P(1)—O(8)	1,537 (4)	O(6)—P(1)—O(7)	108,7 (2)
O(4)—O(6)	2,558 (6)	O(6)—P(1)—O(8)	113,2 (2)
O(4)—O(7)	2,509 (7)	O(7)—P(1)—O(8)	112,2 (2)
O(4)—O(8)	2,467 (5)		
O(6)—O(8)	2,554 (6)		
O(6)—O(7)	2,477 (7)		
O(7)—O(8)	2,545 (7)		

Environnement du baryum

Ba—O(1)	2,902 (5)	Ba—O(4)	2,859 (5)
Ba—O(2)	2,684 (4)	Ba—O(5)	2,955 (5)
Ba—O(2)	2,748 (4)	Ba—O(6)	2,967 (4)
Ba—O(3)	2,672 (4)	Ba—O(8)	2,778 (3)
Ba—O(3)	2,785 (4)		

Distances les plus courtes, oxygène—oxygène, entre deux tétraèdres

O(1)—O(7)	2,586 (8)	O(7)—O(7)	2,456 (9)
O(5)—O(6)	2,693 (7)	O(8)—O(8)	2,485 (9)

Jones & Yerkess, 1972). Dans  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , on peut s'attendre à une répartition analogue des atomes d'hydrogène à celle établie dans  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  par Ferraris *et al.* Il existe des distances courtes oxygène—oxygène entre deux tétraèdres indépendants ou non: 2,59, 2,48 et 2,45 Å. Cela implique probablement des atomes d'hydrogène sur des centres de symétrie en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  et  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ . En comparant à l'étude faite sur  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ , on peut présager du rôle important joué par la liaison hydrogène dans la cohésion des tétraèdres entre eux dans ce composé. Il serait intéressant de faire une étude par diffraction neutronique des positions des atomes d'hydrogène.

Le Tableau 3 contient les distances interatomiques et angles des liaisons. La Fig. 1 donne la projection *ab* de la structure.

Références

- AGRE, V. M., KROL, I. A., TRUNOV, V. K. & SEREBRENNIKOVA, G. M. (1976). *Sov. Phys. Crystallogr.* **21**(4), 408–410.
- FERRARIS, G., JONES, D. W. & YERKES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2430–2437.
- LEHR, J. R., BROWN, E. M., FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & TRASMER, R. D. (1967). *Chem. Eng. Bull.* **6**, 118–122.
- MOONEY, R. W. & AIA, M. A. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 433–462.
- PRELESNIK, B., HERAK, R., KRSTANOVIĆ, I. & JEREMIĆ, M. (1976). European Crystallography Meeting, Zurich.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Une modification de *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- TARTAR, M. V. & LORAH, J. R. (1924). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1091–1097.