

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JÖDDEN, K., VON SCHNERING, H. G. & SCHÄFER, A. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 570–571.
- KING, R. B. (1972). *Prog. Inorg. Chem.* **15**, 287–473.
- MARCOLL, J., RABENAU, A., MOOTZ, D. & WUNDERLICH, H. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 607–615.
- MATTHEISS, L. F. & FONG, C. Y. (1977). *Phys. Rev. B*, **15**, 1760–1768.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 256. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PAULING, L. (1975). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **72**, 3799–3801.
- PERRIN, A., SERGENT, M. & FISCHER, Ø. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 259–264.
- PERRIN, CH., CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1975a). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **280**, 949–951.
- PERRIN, CH., CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1975b). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **281**, 23–25.
- SCHÄFER, H. & VON SCHNERING, H. G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 833–849.
- SCHÄFER, H., VON SCHNERING, H. G., TILLACK, J., KUHNEN, F., WÖHRLE, H. & BAUMANN, H. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281–310.
- SCHNERING, H. G. VON & WÖHRLE, H. (1963). *Naturwissenschaften*, **50**, 91.
- SEEBER, B., DECROUX, M., FISCHER, Ø., CHEVREL, R., SERGENT, M. & GRÜTTNER, A. (1978). *Solid State Commun.* To be published.
- SERGENT, M. & CHEVREL, R. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 433–437.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- VAHRENKAMP, H. (1977). *Struct. Bonding (Berlin)*, **32**, 1–49.
- VANDENBERG, J. M. & BRASEN, D. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 203–208.
- VANDENBERG, J. M. & MATTHIAS, B. T. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1085–1090.
- XRAY system (1976). Version of 1976, edited by J. M. STEWART. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- YVON, K. (1978a). *Current Topics in Materials Science*, Vol. III. Amsterdam: North Holland.
- YVON, K. (1978b). *Solid State Commun.* **25**, 327–331.
- YVON, K. & PAOLI, A. (1977). *Solid State Commun.* **24**, 41–45.
- YVON, K., PAOLI, A., FLÜKIGER, R. & CHEVREL, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3066–3072.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 292–295

## Structure Cristalline de la Forme de Haute Température du Polyphosphate de Cadmium Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>β

PAR MURIEL BAGIEU-BEUCHER, MARGUERITE BRUNEL-LAÜGT ET JEAN-CLAUDE GUITEL

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

(Reçu le 21 juin 1978, accepté le 16 octobre 1978)

### Abstract

β-Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is the high-temperature form of cadmium polyphosphate. It has an orthorhombic unit cell  $P2_12_12_1$  with  $a = 7.418$  (2),  $b = 7.360$  (2),  $c = 8.564$  (2) Å. The crystal structure was solved from single-crystal diffractometer data measured at room temperature. The final  $R$  value is 0.052 for 1399 reflexions (0.044 for 1382 reflexions with  $||F_o| - |F_c||/\sigma < 6$ ). The unit cell is crossed by two (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> chains, running in the  $b$  direction. CdO<sub>6</sub> octahedra are edge-linked and form chains parallel to the  $b$  direction. The poor thermal stability of the compound accounts for the high temperature factor values.

### Introduction

Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>β est la forme de haute température du polyphosphate de cadmium. Elle a été signalée pour la première fois par Brown & Hummel (1964); ses

caractéristiques cristallines ont été mesurées par Laügt, Bagieu-Beucher & Grenier (1972), qui décrivent sa préparation.

Parmi les phosphates condensés de cadmium, la forme de basse température du polyphosphate Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>α est aussi connue. Ses caractéristiques cristallines ont été mesurées par Beucher & Tordjman (1968) qui ont ensuite résolu sa structure (Tordjman, Beucher, Guitel & Bassi, 1968) et l'ont affinée ultérieurement (Bagieu-Beucher, Guitel, Tordjman & Durif, 1974).

On connaît aussi un tétramétaphosphate de cadmium. Les paramètres de maille de la forme anhydre Cd<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ont été mesurés par Laügt, Durif & Averbuch-Pouchot (1973). Ce sel est isotype des tétramétaphosphates de cations bivalents M<sub>2</sub><sup>II</sup>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> avec M<sup>II</sup> = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn (Beucher & Grenier, 1968; Laügt, Guitel, Tordjman & Bassi, 1972; Nord & Börje-Lindberg, 1975).

Par ailleurs, deux variétés hydratées de trimétaphosphate de cadmium sont connues: il s'agit de

$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Averbuch-Pouchot & Durif (1972) ont mesuré les caractéristiques cristallines du tétradécahydraté, puis ont établi la structure à température ambiante (Averbuch-Pouchot, Durif & Tordjman, 1973) et à 93 K (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1976a). La structure cristalline du décahydraté a été établie par Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel (1976b).

Par chauffage au-dessus de 573 K, tous les métaphosphates de cadmium se transforment en  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\alpha$ . La transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  se produit à 1108 K et est réversible. Toutefois  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\beta$  a pu être trempé. A température ambiante, cette forme est stable pendant quelques mois, mais redonne rapidement la forme  $\alpha$  par chauffage.  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\beta$  fond à 1143 K.

### Paramètres de maille

$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\beta$  est orthorhombique  $P2_12_12_1$ , avec:

$$\begin{aligned} a &= 7,418 (2) \text{ \AA} & V &= 467,6 (4) \text{ \AA}^3 \\ b &= 7,360 (2) & Z &= 4 \\ c &= 8,564 (2) & d_x &= 3,84 \text{ Mg m}^{-3}. \end{aligned}$$

Ces paramètres ont été mesurés au diffractomètre automatique sur le cristal utilisé pour la détermination de la structure.

### Résolution de la structure

Les intensités des rayons X diffractés par le cristal de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\beta$  ont été mesurées au diffractomètre automatique Philips. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 1.

Les positions des atomes de cadmium et de phosphore ont été déduites de l'examen de sections de Patterson. Des synthèses de Fourier ont ensuite révélé les positions des atomes d'oxygène extérieurs à la chaîne polyphosphorique. Les positions des oxygènes de liaison intérieurs à la chaîne,  $\text{O}(L1)$  et  $\text{O}(L2)$ , ont été trouvées par l'examen de synthèses de Fourier-différence et par des considérations géométriques.

Des séries d'affinement par moindres carrés, avec des facteurs de température isotropes, puis anisotropes,

Tableau 1. Conditions de mesure des intensités de rayons X diffractés par un cristal de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\beta$

Longueur d'onde	Ag $K\alpha$ , $\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$ avec monochromateur
Dimensions du cristal (mm)	$0,15 \times 0,15 \times 0,23$
Mode de mesure	$2\theta-\omega$ couplés
Angle $\theta$ maximum	$30^\circ$
Vitesse de balayage	$0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ pour $3^\circ < \theta < 28^\circ$ $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ pour $28^\circ < \theta < 30^\circ$
Largeur de balayage	$1,60^\circ$
Nombre de réflexions mesurées non nulles	1399
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	1382

ont ensuite été effectuées au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). Ceci a conduit à une valeur finale de  $R$  de 0,052 sur les 1399 réflexions mesurées (0,044 sur les 1382 réflexions telles que  $|F_o| - |F_c|/\sigma < 6$ ). Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs de température isotropes. Le Tableau 3 indique les longueurs des axes principaux et l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique.\*

\* 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 34010: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ( $R = 0,044$ )

	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cd	0,01941 (6)	0,14454 (6)	0,21414 (5)	1,25
P(1)	0,3766 (2)	0,4373 (2)	0,1571 (2)	1,21
P(2)	0,1504 (2)	0,1607 (2)	0,6024 (2)	1,41
O(E11)	0,1882 (6)	0,4125 (7)	0,2111 (8)	2,07
O(E12)	0,4472 (12)	0,3183 (9)	0,0325 (7)	3,34
O(E21)	0,1443 (13)	0,0917 (10)	0,4411 (7)	4,02
O(E22)	0,3246 (7)	0,1364 (6)	0,6811 (8)	2,27
O(L1)	-0,0014 (12)	0,0705 (18)	0,6957 (13)	9,00
O(L2)	0,0954 (16)	0,3644 (9)	0,6119 (24)	10,68

Tableau 3. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique, et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	$u (\text{Å})$	$\theta_a (^\circ)$	$\theta_b (^\circ)$	$\theta_c (^\circ)$
Cd	0,137	21	102	73
	0,132	108	96	20
	0,108	80	14	80
P(1)	0,165	65	84	26
	0,107	25	88	115
	0,085	94	6	95
P(2)	0,180	115	97	26
	0,114	28	107	68
	0,089	78	19	76
O(E11)	0,227	69	108	28
	0,134	100	25	67
	0,084	24	73	106
O(E12)	0,292	35	59	75
	0,166	110	38	120
	0,120	118	71	34
O(E21)	0,322	24	106	107
	0,183	71	21	82
	0,124	76	103	19
O(E22)	0,238	108	93	18
	0,134	24	75	72
	0,108	105	16	92
O(L1)	0,549	106	45	123
	0,160	80	48	43
	0,122	28	77	114
O(L2)	0,614	118	98	29
	0,143	28	93	62
	0,087	91	9	81

Tableau 4. Distances interatomiques et angles entre vecteurs interatomiques

Les valeurs soulignées sont les distances Cd—O ou P—O (Å). Les valeurs portées dans les triangles supérieurs droits sont les angles entre vecteurs interatomiques (°). Les valeurs portées dans les triangles inférieurs gauches sont celles des distances O—O (Å).

Cd	O(E11)	O(E11')	O(E12)	O(E21)	O(E22)	O(E22')
O(E11)	2,336 (5)	162,3 (2)	90,9 (2)	86,1 (2)	118,0 (2)	75,8 (2)
O(E11')	<u>4,667 (11)</u>	<u>2,387 (5)</u>	100,9 (2)	84,7 (2)	74,0 (2)	89,5 (2)
O(E12)	3,230 (9)	3,537 (9)	<u>2,196 (6)</u>	168,4 (3)	96,4 (2)	97,6 (2)
O(E21)	3,092 (9)	3,086 (10)	<u>4,362 (9)</u>	<u>2,188 (7)</u>	75,3 (2)	92,4 (2)
O(E22)	4,049 (7)	2,873 (7)	3,419 (9)	<u>2,798 (9)</u>	<u>2,386 (5)</u>	160,1 (2)
O(E22')	2,873 (7)	3,332 (7)	3,417 (9)	3,274 (10)	4,659 (11)	<u>2,343 (5)</u>

Tableau 4 (suite)

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L1)	O(L2)
O(E11)	<u>1,483 (5)</u>	119,1 (3)	106,9 (5)	109,0 (5)
O(E12)	2,552 (9)	<u>1,477 (7)</u>	111,0 (5)	109,6 (6)
O(L1)	2,440 (11)	<u>2,497 (13)</u>	<u>1,553 (11)</u>	99,3 (7)
O(L2)	2,449 (13)	2,453 (11)	2,346 (19)	<u>1,524 (9)</u>

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L1)	O(L2)
O(E21)	<u>1,472 (7)</u>	114,5 (4)	108,5 (5)	111,9 (6)
O(E22)	2,474 (10)	<u>1,469 (6)</u>	110,8 (5)	108,9 (5)
O(L1)	2,439 (13)	<u>2,470 (11)</u>	<u>1,532 (11)</u>	101,4 (6)
O(L2)	2,509 (15)	2,461 (12)	<u>2,390 (16)</u>	<u>1,555 (7)</u>

$$P(1)-P(2) = 3,002 (2) \text{ \AA}$$

$$P(1)-P(2') = 2,982 (3) \text{ \AA}$$

$$P(1)-O(L1)-P(2') = 150,2 (8)^\circ$$

$$P(1)-O(L2)-P(2) = 154,2 (9)^\circ$$

$$Cd-Cd \quad 3,7420 (9) \text{ \AA}$$

$$Cd-P(1) \quad 3,450 (2) \text{ \AA}$$

$$Cd-P(2) \quad 3,459 (2) \text{ \AA}$$

La maille élémentaire est traversée par deux chaînes polyphosphoriques de période quatre tétraèdres  $PO_4$ , dont deux seulement sont indépendants. Ces chaînes se développent parallèlement à l'axe  $b$ .

Les atomes de cadmium sont environnés de six oxygènes: deux oxygènes à des distances courtes (2,19 Å environ) et quatre à des distances plus longues comprises entre 2,33 et 2,39 Å, ce qui constitue un octaèdre déformé, légèrement aplati. Les octaèdres  $CdO_6$  sont reliés par des arêtes  $O(E11)-O(E22')$  pour former des chaînes parallèles à l'axe  $b$ . Les oxygènes à courte distance Cd—O sont extérieurs à ces chaînes.

Le Tableau 4 donne les distances interatomiques et les valeurs des angles entre vecteurs, dans les environnements  $CdO_6$  et dans les deux tétraèdres  $PO_4$  indépendants.

### Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent deux projections de cette structure, suivant  $[001]$  et  $[100]$ .

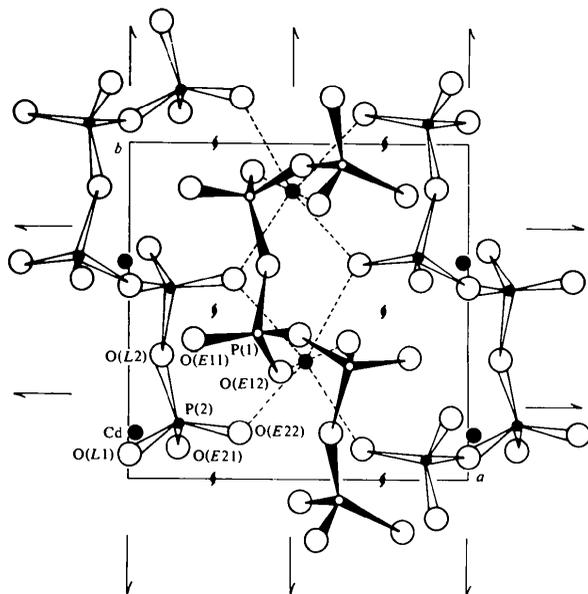


Fig. 1. Projection (001) de la structure.

### Discussion

Une des principales caractéristiques de cette structure est la valeur anormalement élevée des paramètres d'agitation thermique, pour tous les atomes, et en

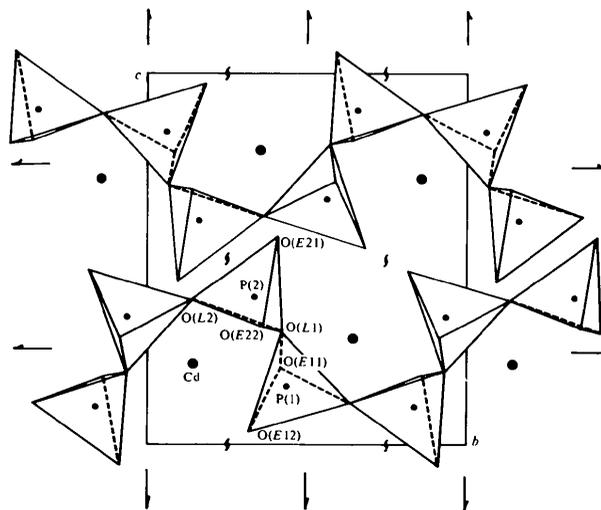


Fig. 2. Projection (100) de la structure.

particulier pour les oxygènes de liaison O(L1) et O(L2). Ceci s'explique par le fait que la forme  $\beta$  que nous étudions est métastable à température ordinaire. Il suffit d'un faible apport d'énergie thermique pour que la structure se réorganise en donnant la forme  $\alpha$ . Les valeurs des paramètres d'agitation thermique rendent compte de ce manque de stabilité.

Les ellipsoïdes de vibration de O(L1) et O(L2) sont très étirés. Les axes principaux de plus grande dimension forment des angles de  $105^\circ$  et  $92^\circ$  avec les directions correspondantes. Les valeurs très faibles des distances P—O(L) dans les tétraèdres PO<sub>4</sub> s'expliquent également par le fait que ces oxygènes sont peu localisés.

Par ailleurs, il convient de remarquer que cette structure est totalement originale. En effet, Schultz (1974), a effectué une comparaison entre les paramètres de maille de la forme keatite de la silice ( $a = 7,46$ ,  $c = 8,61$  Å, groupe spatial  $P4_12_12$ ) et différents polyphosphates (Be,Zn,Cd). Il pensait que Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\beta$  pouvait avoir une structure dérivée de celle de la keatite par remplacement de cations. Le présent travail montre qu'il n'en est rien: les atomes de cadmium sont en coordination octaédrique et non tétraédrique. Nous avons par ailleurs calculé la fonction de Patterson théorique pour la keatite afin de la comparer à celle de Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> $\beta$ ; cela met en évidence le fait qu'il n'existe aucune corrélation entre les deux structures, malgré la similitude des paramètres de maille.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 295–298

## Crystal Structure of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Pb<sub>4</sub>Cl<sub>11</sub>], and Relationship with the Chlorolead Structural Moieties in NH<sub>4</sub>[Pb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>] and PbCl<sub>2</sub>

BY PETRA MAUERSBERGER, HANS JÜRGEN HAUPT AND FRIEDO HUBER

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund, D 4600 Dortmund 50, Federal Republic of Germany*

(Received 11 September 1978; accepted 16 October 1978)

### Abstract

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Pb<sub>4</sub>Cl<sub>11</sub>] crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$ , with  $a = 20.658$  (3),  $b = 7.762$  (2),  $c = 16.171$  (1) Å,  $\beta = 114.58$  (1) $^\circ$ , and  $Z = 4$ . The structure has been refined to an  $R$  of 0.063 for 2193 observed [ $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ] reflections. Two crystallographically independent Pb atoms are present and show distorted trigonal-prismatic coordination by Cl, with one additional Cl atom above one of the rectangular faces of the prism. The prisms share corners thereby

0567-7408/79/020295-04\$01.00

### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 318–319.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1976a). *Acta Cryst.* B32, 1533–1535.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1976b). *Acta Cryst.* B32, 1894–1896.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & TORDJMAN, I. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 89–90.
- BAGIEU-BEUCHER, M., GUITEL, J. C., TORDJMAN, I. & DURIF, A. (1974). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **97**, 481–484.
- BEUCHER, M. & GRENIER, J. C. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 643–648.
- BEUCHER, M. & TORDJMAN, I. (1968). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **91**, 207.
- BROWN, J. J. & HUMMEL, F. A. (1964). *J. Electrochem. Soc.* **111**, 660–665.
- LAÜGT, M., BAGIEU-BEUCHER, M. & GRENIER, J. C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 1283–1285.
- LAÜGT, M., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 383–385.
- LAÜGT, M., GUITEL, J. C., TORDJMAN, I. & BASSI, G. (1972). *Acta Cryst.* B28, 201–208.
- NORD, A. G. & BÖRJE-LINDBERG, K. (1975). *Acta Chem. Scand. Sér. A*, **29**, 1–6.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SCHULTZ, E. (1974). Dissertation, Kiel.
- TORDJMAN, I., BEUCHER, M., GUITEL, J. C. & BASSI, G. (1968). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **91**, 344–349.

forming a three-dimensional network, which is held together by [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> cations. The anionic moiety and the cations are linked by N—H...Cl bridges. The coordination of Pb by Cl is similar to that in NH<sub>4</sub>[Pb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>] and PbCl<sub>2</sub>.

### Introduction

Only a few structures of chloroplumbates(II) have been determined. Two coordination types of Cl atoms

© 1979 International Union of Crystallography