

Structure cristalline du trimétaphosphate $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$,
Trimétaphosphates: CaKP_3O_9 , CaCsP_3O_9 , et
 $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Par R. MASSE, A. DURIF et J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X
Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble*

(Reçu 14. Octobre 1974)

Abstract

The crystal structure of $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$, determined by use of the Patterson method, is a monoclinic deformation of the orthorhombic form: $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Trimetaphosphate ring $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$ has a "cis" configuration. Crystallographic features are given for three condensed phosphates: CaKP_3O_9 and CaCsP_3O_9 isotypic with $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ and $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isotypic with $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Auszug

Die Kristallstruktur von $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ wurde mittels der Patterson-Methode gelöst. Diese Struktur stellt eine monokline Deformation der rhombischen $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ -Struktur dar. Die $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$ -Ringe haben *cis*-Konfiguration. Die kristallographischen Eigenschaften werden für die drei Kondensphosphate beschrieben: CaKP_3O_9 und CaCsP_3O_9 , die isotyp mit $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ sind, und für $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, isotyp mit $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Résumé

La structure cristalline de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ est une déformation monoclinique de la structure de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ orthorhombique. Elle a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Les cycles trimétaphosphates $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$ ont une configuration « cis ». Nous avons préparé CaKP_3O_9 et CaCsP_3O_9 isotypes de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ et $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isotype de $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Introduction

La préparation des trimétaphosphates $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Ca, Mn, Co, Zn, Cd, isotypes de la bénytoïte (MASSE, 1967) a conduit à l'identification de deux phases nouvelles pour le magnésium et le

* B. P. N° 166—Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex—France.

calcium: $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ de symétrie orthorhombique et $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ de symétrie monoclinique. La structure cristalline de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ a été déterminée par GRENIER et MASSE (1968). GRENIER a supposé que les structures de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ et $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ étaient très voisines. Les méthodes d'enregistrement des intensités diffractées n'étaient pas alors aussi précises qu'aujourd'hui. Le problème était de mesurer avec assez de précision les différentes intensités $I(hkl)$ et $I(h\bar{k}l)$. Sur des films cela était difficile: $I(hkl) \neq I(h\bar{k}l)$. Les mesures sur diffractomètre automatique ont permis de voir: $I(hkl) \neq I(h\bar{k}l)$. Nous confirmons ainsi la symétrie monoclinique de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ et sa structure, voisine de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$, orthorhombique.

Préparation. Le phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en excès et le carbonate de calcium CaCO_3 sont fondus vers 300°C dans un creuset de platine. Entre 300°C et 350°C cristallisent des aiguilles prismatiques à section hexagonale de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$.

Conditions expérimentales

Le cristal choisi pour l'analyse, de forme prismatique à base hexagonale, avait 0,12 mm de dimension suivant la plus grande des diagonales. La valeur du coefficient d'absorption linéaire de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$, à la longueur d'onde $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,711 \text{ \AA}$ est $\mu = 12 \text{ cm}^{-1}$, μR moyen $< 0,1$. Nous n'avons pas tenu compte des corrections d'absorption. 1250 observations ont été enregistrées au moyen d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts (par une méthode d'intégration) utilisant le système LAMI (BASSI, 1972), à la longueur d'onde $\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0,7092 \text{ \AA}$.

Tableau 1. Paramètres de maille

$\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	$\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9^*$
$a = 7,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$a = 7,446 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$b = 12,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$b = 12,461 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$c = 9,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c = 10,050 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$Z = 4$	$\gamma = 90,11^\circ \pm 0,1^\circ$
	$Z = 4$
groupe spatial: $Pm\bar{c}n$	groupe spatial: $P2_1/n$

* la maille de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ a été affinée par la méthode des moindres carrés à partir de raies de diffraction enregistrées au diffractomètre automatique.

Détermination de la structure et affinement

Une sommation de Patterson tridimensionnelle, interprétée à partir du modèle affiné $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ orthorhombique (GRENIER, 1968) a permis de localiser les atomes Ca et P. Nous avons pu, après avoir vérifié les pics Ca—Ca, Ca—P et P—P, émettre l'hypothèse que les cycles P_3O_9 avaient la même disposition relative par rapport au calcium, que vis-à-vis du magnésium dans $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Nous avons donc bâti des cycles trimétaphosphates analogues à ceux de

Tableau 2. Paramètres des positions atomiques

	x	y	z	B_{iso}
Ca	0,2424(2)	0,7228(1)	0,5132(1)	1,19(7)
P(1)	0,0662(3)	0,1649(2)	0,2488(2)	1,08(7)
P(2)	0,4611(3)	0,1327(2)	0,2491(2)	1,15(7)
P(3)	0,2160(3)	—0,0436(2)	0,2861(2)	1,09(7)
O(1)	0,0748(8)	0,0504(4)	0,3218(6)	1,5(2)
O(2)	0,2743(9)	0,1869(5)	0,2152(7)	2,3(2)
O(3)	0,4033(8)	0,0188(5)	0,3113(6)	1,6(2)
O(4)	0,0040(8)	0,2467(5)	0,3470(7)	2,0(2)
O(5)	—0,0282(9)	0,1514(5)	0,1210(7)	2,6(2)
O(6)	0,5515(12)	0,1964(7)	0,3520(9)	4,2(3)
O(7)	0,5525(10)	0,1139(5)	0,1190(7)	2,6(3)
O(8)	0,1972(9)	—0,0674(5)	0,1416(6)	2,0(2)
O(9)	0,1975(9)	—0,1273(5)	0,3863(7)	2,3(2)
NH ₄	0,2277(11)	0,0839(6)	0,9065(8)	2,1(3)

Tableau 3. Coefficients anisotropes de température

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca	0,077(3)	0,0016(1)	0,0022(1)	0,0000(1)	0,0004(2)	0,0000(1)
P(1)	0,0057(4)	0,0016(1)	0,0024(2)	0,004(2)	0,0002(2)	0,0000(1)
P(2)	0,0050(4)	0,0019(1)	0,0028(2)	—0,0007(2)	—0,0001(2)	0,0001(1)
P(3)	0,0077(4)	0,0010(1)	0,0022(2)	0,0002(2)	0,0005(2)	0,0005(1)
O(1)	0,0079(12)	0,0015(4)	0,0043(6)	—0,0009(5)	0,0012(7)	0,0008(3)
O(2)	0,0074(12)	0,0027(4)	0,0085(8)	0,0009(5)	0,0021(9)	0,0031(5)
O(3)	0,0066(11)	0,0029(4)	0,0037(6)	0,0007(5)	—0,0009(7)	0,0015(4)
O(4)	0,0080(14)	0,0037(4)	0,0046(7)	0,0014(6)	0,0022(7)	0,0008(4)
O(5)	0,0152(16)	0,0038(5)	0,0048(7)	0,0026(7)	—0,0043(9)	—0,0020(5)
O(6)	0,0236(22)	0,0081(7)	0,0063(9)	—0,0086(10)	—0,0063(11)	0,0005(6)
O(7)	0,0141(15)	0,0040(5)	0,0052(8)	0,0000(7)	0,0053(9)	0,0000(5)
O(8)	0,0155(16)	0,0020(4)	0,0029(6)	0,0006(6)	—0,0015(8)	0,0007(4)
O(9)	0,0137(15)	0,0026(4)	0,0052(8)	0,0002(6)	0,0007(8)	0,0013(5)
NH ₄	0,0105(17)	0,0029(5)	0,0051(9)	0,0017(7)	0,0007(10)	0,0009(5)

Tableau 4. *Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique*

	$u(\text{Å})$	θ_a	θ_b	θ_c		$u(\text{Å})$	θ_a	θ_b	θ_c
Ca	0,147	8	88	97	O(4)	0,183	57	33	87
	0,111	94	16	105		0,176	61	112	37
	0,105	83	74	17		0,105	47	114	127
P(1)	0,131	26	65	83	O(5)	0,248	43	61	119
	0,112	86	114	24		0,151	128	39	99
	0,106	116	36	67		0,115	73	66	31
P(2)	0,136	128	41	75	O(6)	0,333	44	130	104
	0,118	76	98	16		0,199	108	129	44
	0,106	41	50	95		0,109	52	64	49
P(3)	0,149	14	84	78	O(7)	0,233	36	91	54
	0,112	104	60	33		0,178	87	2	89
	0,079	89	30	120		0,110	126	89	36
O(1)	0,163	48	85	42	O(8)	0,212	14	83	101
	0,150	50	125	121		0,136	103	38	125
	0,087	68	35	116		0,105	85	53	38
O(2)	0,239	76	61	33	O(9)	0,199	22	78	71
	0,137	14	99	101		0,178	112	56	42
	0,099	88	31	120		0,120	88	36	126
O(3)	0,175	88	39	51	NH ₄	0,194	45	56	64
	0,145	27	75	111		0,158	124	86	35
	0,095	63	125	47		0,129	115	34	112

u^2 : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration.

$\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique avec les axes cristallographiques a, b, c .

MgNH₄P₃O₉, en leur ôtant la symétrie par rapport au miroir m parallèle à (b, c) . L'affinement d'un tel modèle conduit à un résidu cristallographique:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o} = 5\% \text{ sur } 1000 \text{ observations.}$$

Les tableaux 2, 3, 4, rassemblent les résultats de l'affinement. Les facteurs de structure calculés et observés sont précisés dans le tableau 5.

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

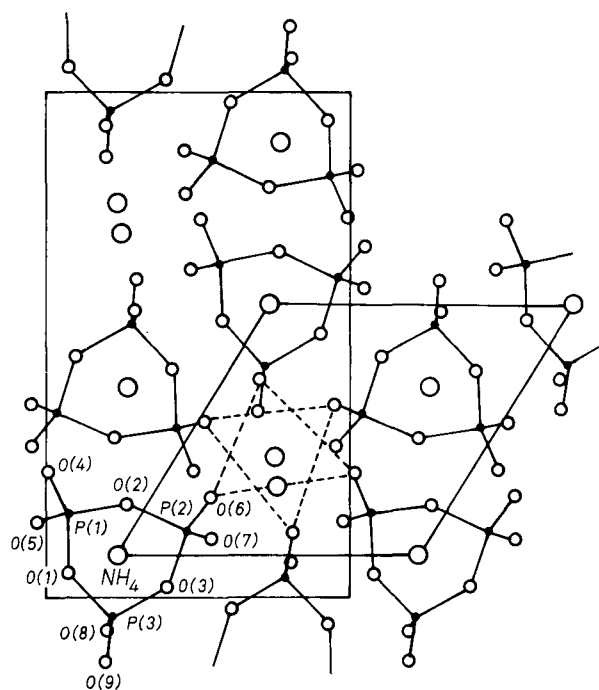
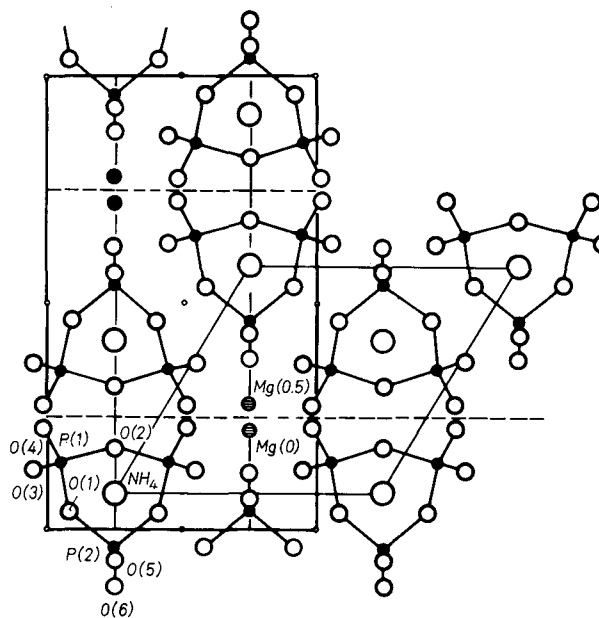
h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c
h k 0				1 -3	58,1	-53,5	4 -12	36,5	-41,0	3 -9	35,4	-31,8	6 -8	25,7	-23,3	3 -7	20,3	-18,5					
4 0	118,8	130,4		4 3	27,6	-31,1	5 -12	26,1	28,8	4 9	27,0	-28,7	7 8	30,9	28,0	4 7	31,0	33,0					
5 0	63,0	-66,7		5 3	65,2	67,5	1 13	24,6	-11,5	5 -9	19,7	-19,9	8 8	23,0	-25,1	5 7	23,0	-23,2					
1 1	58,7	62,7		5 3	20,3	-15,7	1 -13	47,2	48,1	0 10	51,7	54,0	1 9	62,1	-65,7	2 -8	20,3	19,9					
1 -1	48,6	-48,7		6 3	18,0	17,7	2 15	29,0	-29,6	2 10	31,8	-29,0	1 9	28,5	-4,2	4 8	27,8	-26,5					
3 1	119,9	-132,3		6 -3	23,0	24,8	2 -13	25,4	-26,2	2 -10	36,7	34,8	2 9	21,9	-17,8	4 -8	36,2	35,3					
3 -1	20,2	31,3		7 -3	30,1	30,9	3 13	36,7	-37,9	3 10	23,6	20,0	2 -9	46,0	-50,4	1 9	18,3	-17,6					
5 1	34,0	36,7		0 4	126,7	123,9	3 -13	19,5	-13,3	3 -10	26,2	-24,8	3 -9	19,4	22,1	1 9	26,2	-25,8					
5 -1	32,5	31,6		1 4	32,5	-33,5	4 -13	29,5	29,5	5 10	22,2	-23,2	4 9	20,5	16,7	2 -9	26,5	28,2					
7 1	56,0	-58,3		1 -4	27,6	28,1	5 -13	19,6	19,3	1 -11	21,3	-22,0	4 9	35,7	39,6	3 9	20,9	-19,2					
9 1	19,9	19,2		2 4	20,3	-21,3				2 -11	18,9	-20,3	5 9	34,8	-35,1	3 -9	24,3	27,0					
1 2	45,4	-42,1		2 -4	47,2	48,1				3 11	51,9	-56,3	6 -9	20,1	-19,1	7 -9	38,6	33,7					
2 2	24,0	-21,6		3 4	39,4	42,8	0 0	147,4	-151,7	3 -11	24,7	-10,7	8 -9	29,2	29,0	10 10	18,7	-10,7					
2 -2	27,4	-28,3		3 -4	57,7	-61,5	1 0	52,6	53,9	5 -11	22,0	21,8	1 10	27,2	21,9	1 10	26,3	30,0					
4 2	110,3	-116,9		4 4	40,6	40,5	2 0	97,0	-103,6	7 11	23,3	-21,0	1 -10	49,5	-52,7	2 -10	29,0	-28,8					
5 2	38,4	37,3		4 -4	44,9	-46,1	3 0	29,3	30,6	6 12	22,8	24,7	2 -10	23,9	-25,8	4 10	32,4	32,3					
7 -2	31,8	-32,2		5 4	31,7	-33,7	5 0	18,6	19,4	3 -13	19,6	-20,6	2 -10	35,2	-41,0	4 -10	37,9	-35,3					
5 3	20,2	-13,2		6 4	38,4	-39,3	8 0	47,2	44,9				3 -10	44,3	45,1	6 10	27,6	27,3					
5 -3	77,7	83,7		8 4	33,1	-31,5	0 1	22,1	19,7				5 -10	23,6	-24,7	1 11	42,8	44,1					
7 -3	32,0	-29,3		9 4	20,5	-21,5	1 1	96,6	100,3	8 0	28,7	-29,6	6 -10	26,0	-25,8	1 -11	25,4	18,4					
9 -3	39,3	35,4		1 5	43,3	-42,0	1 -1	87,9	-92,1	0 1	32,9	48,3	0 11	54,9	-54,3	3 11	22,0	24,5					
0 4	23,3	-23,8		2 5	45,1	-46,4	3 -1	18,4	-19,6	1 1	65,4	65,6	2 11	34,3	-38,1	3 11	23,3	17,6					
2 4	44,7	-38,9		2 5	45,1	-46,4	3 -1	27,4	29,4	1 -1	59,1	57,4	2 -11	34,2	30,7	0 12	20,8	-20,7					
2 -4	104,8	-108,7		2 -5	54,2	-54,8	5 1	66,1	69,0	2 1	24,0	-25,5	4 11	30,1	-31,5	1 -12	33,6	36,1					
4 -4	20,6	23,3		3 5	34,7	-33,8	5 -1	83,6	-86,8	3 -1	42,2	44,8	4 -11	38,6	-36,1	1 -12	18,6	16,5					
4 -4	38,4	-38,1		3 -5	44,5	42,8	6 -1	18,7	19,0	5 1	27,9	28,8	6 11	25,4	24,3	2 12	23,9	27,7					
8 4	21,5	19,3		4 5	24,4	26,5	7 1	18,6	18,0	6 -1	78,4	81,2	6 -11	18,7	19,3	4 12	38,2	-38,4					
8 -4	55,7	56,6		4 -5	22,1	22,3	7 -1	29,9	29,8	6 1	34,2	-34,4	7 -11	35,2	-34,2	4 -12	26,5	-23,5					
1 5	77,6	82,0		7 -5	48,2	49,2	9 -1	22,8	-22,3	7 -1	25,1	25,6	1 12	23,0	-24,6	5 13	20,4	-20,7					
1 -5	64,2	-62,4		8 5	22,3	21,5	0 2	72,4	-69,5	0 2	97,4	92,2	2 -12	24,3	25,9								
3 5	38,6	-2,2		0 6	33,9	36,4	1 2	44,2	45,1	1 2	30,8	31,1	3 12	29,5	31,1	2 0	18,4	17,1					
1 9	53,8	98,6		1 6	37,3	83,3	2 -2	37,7	38,0	3 2	52,7	-56,5	4 -12	40,8	39,6	5 0	37,1	-39,1					
5 5	39,6	43,0		1 -6	37,9	-21,7	2 2	74,0	78,5	3 2	52,7	-56,5	4 -12	40,8	39,6	6 0	19,4	20,3					
5 -5	62,7	-68,5		3 6	23,5	-19,6	2 -2	80,2	85,6	3 -2	42,9	45,4	6 12	17,8	17,0	6 0	37,6	22,6					
9 -5	30,3	-30,4		3 -6	57,8	63,5	4 -2	54,6	-58,7	4 -2	39,6	-42,8	1 13	19,1	11,6	7 0	19,5	-19,0					
2 6	57,1	54,4		4 6	21,5	19,6	5 -2	32,0	32,8	6 -2	31,0	32,5	1 -13	38,2	-42,1	9 0	19,5	-19,0					
2 -6	67,7	70,9		4 -6	30,3	-33,2	6 -2	33,6	37,4	7 2	31,7	-32,8	3 13	33,4	35,2	3 -1	43,5	-45,5					
4 6	67,6	-72,8		7 6	18,7	-19,9	8 2	26,3	-27,3	8 2	25,7	-23,5											
4 -6	27,2	7,0		7 -6	20,4	23,2	0 3	31,4	-31,4	0 3	25,5	23,0											
6 6	24,3	-23,8		0 7	47,6	-49,6	1 3	84,0	-85,4	2 3	35,7	37,3	0 0	35,4	36,3	7 1	-1	34,9	-37,1				
8 6	51,6	-51,4		1 7	45,2	-24,6	2 -3	83,0	81,6	4 -3	35,7	17,2	1 10	23,0	-23,9	0 2	36,4	-32,5					
1 7	34,4	-35,3		1 -7	28,5	30,0	2 -3	64,9	-66,1	3 3	79,7	-83,7	2 0	40,2	-45,8	2 -2	23,7	25,5					
3 7	29,1	-31,4		2 7	80,5	87,4	2 -3	24,6	16,3	3 -3	49,2	-47,2	4 0	34,4	36,4	2 -2	23,7	25,5					
3 -7	31,8	33,4		2 -7	61,2	60,7	3 3	96,9	102,0	3 3	79,1	-83,7	6 0	49,2	-52,4	3 -2	19,1	22,2					
2 8	56,0	58,1		3 7	67,9	-74,1	3 -3	94,0	-97,4	4 3	21,8	-24,0	2 1	60,3	-62,2	4 -2	21,2	20,5					
2 -8	39,1	-37,3		3 -7	31,4	-19,3	4 3	24,9	-27,0	5 3	46,3	45,6	-1	54,1	57,3	7 2	18,9	20,1					
4 8	19,7	-16,9		4 7	21,8	-24,8	4 -3	25,8	-27,9	5 -3	44,4	-44,6	3 1	87,4	-93,8	8 2	25,6	-25,2					
4 -8	35,5	37,4		4 -7	29,6	-32,5	5 3	59,3	-61,1	6 -3	19,1	-19,9	3 1	91,3	-96,7	0 3	75,0	-71,8					
6 8	42,3	42,7		5 -7	46,6	-49,0	5 -3	23,0	-20,1	7 3	26,9	-28,1	4 1	18,7	19,7	1 3	42,7	46,2					
8 -8	18,9	20,0		6 7	31,8	33,0	7 3	28,7	30,1	7 -3	25,6	-25,8	5 1	34,7	-36,8	1 -3	36,0	29,1					
1 9	53,7	46,0		7 -7	17,9	-17,4	7 -3	37,9	-38,0	8 3	29,9	-17,4	6 1	35,0	-36,4	3 3	62,8	65,3					
1 -9	87,6	-92,3		0 8	37,1	-39,1	0 4	33,7	33,0	0 4	47,4	-46,8	7 1	58,7	-58,8	2 -3	48,8	-48,9					
3 9	62,7	-62,8		1 8	52,3	-54,9	1 4	38,9	24,5	1 4	55,7	-53,4	7 -1	35,5	36,4	3 3	67,1	69,9					
3 -9	50,0	49,0		1 -8	30,3	24,8	1 -4	73,5	-72,0	1 -4	63,4	61,5	0 2	50,4	-50,8	3 -3	52,3	49,3					
7 9	23,4	20,2		2 8	34,6	-6,0	2 4	20,6	-20,0	2 4	28,0	27,2	1 2	29,6	-27,4	4 -3	31,2	-32,4					
7 -9	54,9	53,4		2 -8	75,7	83,7	2 -4	33,5	32,8	3 -4	28,9	-28,8	3 -2	26,9	-26,8	5 3	34,4	33,8					
0 10	55,7	-55,0		3 8	41,1	43,2	3 4	18,3	18,8	4 4	20,7	-21,0	2 2	31,4	34,8	5 3	54,5	-54,4					
2 10	25,8	13,5		3 -8	40,8	-41,1	4 4	27,8	28,6	5 -4	35,8	39,6	2 -2	62,5	64,2	6 3	26,2	29,0					
2 -10	45,1	-50,3		4 8	42,5	43,5	4 -4	42,2	44,5	6 4	45,7	52,0	3 2	24,6	-25,4	6 -3	18,7	22,0					
4 -10	44,2	-49,2		4 -8	24,7	21,2	6 4	33,1	-34,8	7 4	23,2	22,4	5 -2	23,9	-25,0	7 -3	25,6	26,1					
4 10	22,1	17,6		5 8	34,5	-36,6	0 5	103,3	101,3	8 4	32,6	24,1	4 -2	31,8	-32,5	0 4	24,1	23,7					
1 11	20,6	23,9		6 8	44,5	45,6	1 5	40,3	-39,7	0 5	77,8	77,6	6 2	49,3	52,9	1 4	29,1	-31,8					
3 11	35,1	35,6		7 8	18,4	18,2	1 -5	18,0	2,1	2 5	17,9	-20,4	6 -2	26,4	25,9	1 -4	24,3	22,4					
3 -11	22,6	21,1		7 -8	18,4	-16,7	2 5	29,7	30,1	3 5	28,2	29,6	1 3	48,5	-48,0	2 -4	24,8	-27,6					
5 11	18,7	16,6		0 9	33,2	33,8	2 -5	21,2	-19,0	3 -5	28,3	-26,2	1 -3	45,0	45,7	3 4	51,6	54,7					
5 -11	32,3	-33,8		1 9	43,0	46,9	3 5	35,9	-40,8	4 5	18,0	19,2	4 3	26,2	-27,3	3 -4	33,6	-29,2					
0 12	33,5	-34,0		1 -9	29,8	25,8	3 -5	20,0															

Tableau 5 (suite)

h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c				
7	7	24,9	-24,4	2	3	64,3	67,2	5	-1	31,4	32,4	4	12	19,6	18,6	3	10	22,5	-22,7	1	2	24,3	21,2	1	2	24,3	21,2	1	2	24,3	21,2				
7	-7	24,2	-23,9	2	-3	50,9	-49,8	7	-1	20,8	22,6	4	-12	36,2	38,7	4	10	21,2	20,9	1	-2	30,7	33,1	1	-2	30,7	33,1	1	-2	30,7	33,1				
8	-7	25,3	-24,0	3	3	19,2	19,0	0	2	52,8	49,3	1	13	25,8	22,1	1	11	29,4	31,1	1	11	18,3	13,7	2	-2	22,3	20,5	3	2	29,8	-31,0				
0	8	30,4	-31,6	3	-3	26,1	-28,8	1	2	45,8	48,0	1	-13	37,7	-39,3	1	-11	18,3	13,7	2	-2	22,3	20,5	3	2	29,8	-31,0	3	2	29,8	-31,0				
1	8	38,1	-31,3	4	3	27,2	-29,0	1	-2	39,7	-37,7	3	13	24,2	27,4	2	-11	17,8	16,0	3	2	29,8	-31,0	3	2	29,8	-31,0	3	2	29,8	-31,0				
2	-8	64,7	70,1	5	3	27,1	-28,2	2	2	34,2	46,6																								
2	-8	26,0	27,0	6	3	26,8	28,2	2	-2	58,7	-58,6																								
3	8	44,6	39,8	7	-3	41,3	-40,9	3	2	38,2	-39,1	0	0	93,7	89,7	2	-12	18,5	19,6	0	3	42,9	-41,5	0	3	42,9	-41,5	0	3	42,9	-41,5				
3	-8	63,5	-71,1	0	4	103,4	101,0	4	-2	24,2	-25,2	1	0	58,3	-57,2	1	-13	30,2	30,0	2	3	20,4	20,6	2	3	20,4	20,6	2	3	20,4	20,6				
4	-8	29,8	31,7	4	4	21,0	-3,5	5	2	47,0	48,6	2	0	18,8	17,4																				
5	8	17,9	-17,3	1	-4	38,9	40,8	6	2	18,2	-18,0	3	0	39,7	41,7																				
5	-8	39,9	42,2	2	-4	28,4	29,0	0	3	26,6	24,0	4	0	39,5	43,9	7	0	19,5	20,5	4	0	39,5	43,9	7	0	19,5	20,5	4	0	39,5	43,9	7	0	19,5	20,5
6	8	34,3	35,0	3	4	31,0	32,9	1	3	40,3	-41,0	5	0	22,3	-24,1	2	-1	34,9	36,8	6	-3	21,1	-20,0	6	-3	21,1	-20,0	6	-3	21,1	-20,0	6	-3	21,1	-20,0
7	-8	30,7	-31,8	4	4	23,4	17,7	1	-3	20,5	2,8	0	1	62,8	60,6	7	-1	22,5	24,3	0	4	39,7	41,2	0	4	39,7	41,2	0	4	39,7	41,2	0	4	39,7	41,2
0	9	49,4	51,8	4	-4	62,4	64,8	2	-3	23,2	-22,4	1	1	24,1	22,6	0	2	45,3	-41,0	4	-4	24,4	27,4	4	-4	24,4	27,4	4	-4	24,4	27,4	4	-4	24,4	27,4
1	9	31,9	29,0	3	4	21,5	-19,6	3	3	56,2	-58,1	1	-1	28,1	-29,0	1	2	20,5	-21,9	6	4	22,1	-24,7	6	4	22,1	-24,7	6	4	22,1	-24,7	6	4	22,1	-24,7
1	-9	36,9	-37,2	5	-4	30,4	30,9	3	-3	43,7	-43,1	2	1	24,7	-26,5	2	2	37,1	-39,0	6	-4	18,0	-18,6	6	-4	18,0	-18,6	6	-4	18,0	-18,6	6	-4	18,0	-18,6
2	9	48,2	-51,9	7	4	27,2	25,6	4	3	27,5	-26,8	3	1	29,3	-62,4	2	-2	44,1	44,6	1	-5	19,5	-20,3	1	-5	19,5	-20,3	1	-5	19,5	-20,3	1	-5	19,5	-20,3
2	-9	35,4	-32,5	0	5	36,7	-37,3	4	-3	29,1	31,0	3	-1	33,2	32,7	3	-1	33,2	32,7	3	-1	33,2	32,7	3	-1	33,2	32,7	3	-1	33,2	32,7	3	-1	33,2	32,7
3	9	38,4	38,6	1	6	37,3	-34,0	5	3	23,1	-25,8	4	1	58,1	62,1	0	3	32,3	-32,5	3	-5	39,2	37,8	3	-5	39,2	37,8	3	-5	39,2	37,8	3	-5	39,2	37,8
4	9	38,4	40,6	1	-5	41,5	-43,2	5	-3	21,6	-22,2	4	1	19,1	-3,4	1	-3	25,4	12,7	0	6	24,4	-21,8	0	6	24,4	-21,8	0	6	24,4	-21,8	0	6	24,4	-21,8
4	-9	29,1	28,3	2	-5	18,1	-16,3	6	3	20,3	19,4	6	1	26,4	-27,3	2	-3	25,9	27,0	4	-6	17,9	-18,1	4	-6	17,9	-18,1	4	-6	17,9	-18,1	4	-6	17,9	-18,1
6	9	24,1	-25,7	3	5	82,4	-85,5	7	-3	23,0	-21,7	7	1	24,7	-24,2	3	3	26,8	27,0	0	7	25,5	-22,0	0	7	25,5	-22,0	0	7	25,5	-22,0	0	7	25,5	-22,0
0	10	21,8	24,1	3	-5	60,7	54,3	8	3	24,6	-25,0	8	3	24,6	-25,0	7	-1	22,3	21,6	4	-3	29,9	-33,2	2	7	18,7	18,9	2	7	18,7	18,9	2	7	18,7	18,9
1	10	48,4	46,8	4	4	37,5	-40,3	0	4	63,4	-61,4	0	2	66,9	-62,9	5	3	36,1	38,3	2	-8	22,7	-24,3	2	-8	22,7	-24,3	2	-8	22,7	-24,3	2	-8	22,7	-24,3
1	-10	21,5	-10,6	5	5	18,9	-18,7	1	-4	17,9	-19,6	3	-2	19,3	-19,6	3	-2	19,3	-19,6	3	-2	19,3	-19,6	3	-2	19,3	-19,6	3	-2	19,3	-19,6	3	-2	19,3	-19,6
2	-10	24,2	26,2	5	-5	24,6	25,4	4	-4	18,7	19,6	4	2	24,0	-26,0	4	2	24,0	-26,0	6	-3	21,5	21,3	2	-10	23,3	24,9	2	-10	23,3	24,9	2	-10	23,3	24,9
3	10	21,6	-22,0	6	-5	19,5	20,0	6	4	30,4	30,2	6	2	35,7	37,7	1	4	29,5	-29,4																
5	10	19,9	20,3	7	-5	32,7	33,7	7	-4	22,0	-19,6	6	-2	19,7	18,9	1	-4	36,0	38,9	5	1	25,4	27,2	5	1	25,4	27,2	5	1	25,4	27,2	5	1	25,4	27,2
6	-10	26,6	27,3	0	6	56,2	-53,8	1	5	25,5	-25,7	1	3	17,9	-17,9	2	4	44,0	43,4	2	-4	35,2	35,1	2	-4	35,2	35,1	2	-4	35,2	35,1	2	-4	35,2	35,1
1	11	20,5	23,4	2	-6	18,9	-20,6	2	-5	38,8	-41,9	3	3	28,0	27,8	2	-4	35,8	-34,4	3	-1	35,2	35,1	3	-1	35,2	35,1	3	-1	35,2	35,1	3	-1	35,2	35,1
3	11	18,5	-16,9	3	6	30,9	31,6	4	-5	34,7	37,2	3	-3	18,6	-18,8	3	4	21,2	22,0	2	4	21,2	22,0	2	4	21,2	22,0	2	4	21,2	22,0	2	4	21,2	22,0
5	-11	18,5	20,4	3	-6	24,8	-21,6	6	-5	29,1	-30,0	4	-3	19,5	20,5	4	4	33,1	-33,6	3	4	33,1	-33,6	3	4	33,1	-33,6	3	4	33,1	-33,6	3	4	33,1	-33,6
1	12	18,5	-16,8	4	-6	29,6	-32,2	0	6	23,4	-22,5	5	-3	25,6	26,5	5	4	20,6	-19,7	3	-3	22,3	-11,8	3	-3	22,3	-11,8	3	-3	22,3	-11,8	3	-3	22,3	-11,8
1	-12	22,6	23,3	5	6	19,4	-20,3	1	6	61,3	63,4	6	-3	18,6	-19,5	2	5	26,1	-27,8	5	-3	21,9	-23,2	5	-3	21,9	-23,2	5	-3	21,9	-23,2	5	-3	21,9	-23,2
2	-12	32,5	-34,5	5	-6	26,1	29,2	1	-6	50,4	-45,8	7	3	18,2	18,3	4	5	18,1	20,1	1	-5	26,8	-27,8	1	-5	26,8	-27,8	1	-5	26,8	-27,8	1	-5	26,8	-27,8
3	-12	29,1	-29,5	7	-6	22,6	-22,5	2	6	43,5	-38,7	0	4	47,5	-44,5	5	5	21,7	-21,3	3	5	20,9	19,0	3	5	20,9	19,0	3	5	20,9	19,0	3	5	20,9	19,0
4	12	39,2	-39,6	8	6	23,5	24,2	2	-6	66,5	73,1	1	-4	28,8	-31,1	6	5	25,3	-25,4	1	6	23,1	24,8	1	6	23,1	24,8	1	6	23,1	24,8	1	6	23,1	24,8
4	-12	30,6	-25,7	0	7	40,2	-38,7	3	6	45,0	-44,1	2	4	39,5	-38,3	0	6	36,3	37,4	1	-6	24,9	-28,0	1	-6	24,9	-28,0	1	-6	24,9	-28,0	1	-6	24,9	-28,0
5	-12	22,8	20,9	2	7	28,4	19,7	5	-6	62,9	65,9	2	-4	62,0	-66,2	2	-6	21,5	-22,6	2	6	24,0	-21,1	2	6	24,0	-21,1	2	6	24,0	-21,1	2	6	24,0	-21,1
0	13	25,7	25,7	2	-7	53,1	-56,4	4	6	17,9	20,7	3	-3	35,1	35,3	4	-6	27,1	-29,1	3	-4	36,8	42,3	3	-4	36,8	42,3	3	-4	36,8	42,3	3	-4	36,8	42,3
1	13	23,7	-26,4	3	7	29,8	30,5	5	6	22,4	23,6	5	-4	26,0	-29,8	1	7	18,1	-2,8	1	7	32,5	33,1	1	7	32,5	33,1	1	7	32,5	33,1	1	7	32,5	33,1
1	-13	27,9	28,9	4	-7	28,8	33,4	0	7	25,7	-26,7	7	-4	27,1	28,1	1	-7	32,1	36,3	2	-8	25,7	-28,1	2	-8	25,7	-28,1	2	-8	25,7	-28,1	2	-8	25,7	-28,1
2	13	24,0	-23,7	5	-7	19,9	21,5	1	7	65,1	68,9	0	5	41,7	40,4	2	-7	24,1	23,6																
2	-13	18,9	18,1	6	-7	34,9	-34,4	1	-7	34,9	-34,4	1	5	46,2	51,0	3	7	35,8	36,9																
3	13	19,4	-23,5	1	8	20,0	-18,2	2	7	53,4	-57,4	1	-5	23,6	0,9	4	-8	29,0	30,8	3	-1	32,1	32,8	3	-1	32,1	32,8	3	-1	32,1	32,8	3	-1	32,1	

Tableau 7. Distances interatomiques et angles des liaisons

Cycle trimétaphosphate	
Premier tétraèdre	
P(1)—O(1) = 1,607(6) Å	O(1)—P(1)—O(2) = 102° 0(3) O(1)—O(2) = 2,498(9)
P(1)—O(2) = 1,609(7) Å	O(1)—P(1)—O(4) = 108° 5(4) O(1)—O(5) = 2,500(9)
P(1)—O(4) = 1,493(7) Å	O(1)—P(1)—O(5) = 108° 4(4) O(1)—O(4) = 2,517(9)
P(1)—O(5) = 1,473(8) Å	O(2)—P(1)—O(4) = 108° 8(4) O(2)—O(5) = 2,482(9)
	O(2)—P(1)—O(5) = 107° 2(4) O(2)—O(4) = 2,523(9)
	O(4)—P(1)—O(5) = 120° 4(4) O(5)—O(4) = 2,574(10)
Deuxième tétraèdre	
P(2)—O(2) = 1,618(7) Å	O(2)—P(2)—O(3) = 101° 2(3) O(2)—O(6) = 2,482(10)
P(2)—O(3) = 1,619(7) Å	O(2)—P(2)—O(6) = 107° 9(4) O(2)—O(7) = 2,462(10)
P(2)—O(6) = 1,449(9) Å	O(2)—P(2)—O(7) = 105° 3(4) O(2)—O(3) = 2,502(9)
P(2)—O(7) = 1,477(8) Å	O(3)—P(2)—O(6) = 109° 3(4) O(3)—O(6) = 2,505(10)
	O(3)—P(2)—O(7) = 109° 1(4) O(3)—O(7) = 2,524(10)
	O(6)—P(2)—O(7) = 121° 8(5) O(6)—O(7) = 2,557(10)
Troisième tétraèdre	
P(3)—O(1) = 1,617(6) Å	O(1)—P(3)—O(3) = 100° 2(3) O(1)—O(3) = 2,481(9)
P(3)—O(3) = 1,616(7) Å	O(1)—P(3)—O(8) = 107° 5(3) O(1)—O(8) = 2,505(9)
P(3)—O(8) = 1,489(7) Å	O(1)—P(3)—O(9) = 107° 8(4) O(1)—O(9) = 2,485(9)
P(3)—O(9) = 1,456(7) Å	O(3)—P(3)—O(8) = 109° 3(4) O(3)—O(8) = 2,533(9)
	O(3)—P(3)—O(9) = 108° 5(4) O(3)—O(9) = 2,495(9)
	O(8)—P(3)—O(9) = 121° 5(4) O(8)—O(9) = 2,570(10)
	P(1)—O(2)—P(2) = 137° 3(4)
	P(1)—O(1)—P(3) = 124° 7(4)
	P(2)—O(3)—P(3) = 127° 5(4)
Octaèdre Ca—O ₆	
Ca—O(6) = 2,280(9) Å	Ca—O(5) = 2,353(7) Å
Ca—O(4) = 2,342(7) Å	Ca—O(9) = 2,288(7) Å
Ca—O(8) = 2,371(6) Å	Ca—O(7) = 2,366(7) Å
O(4)—Ca—O(6) = 95° 7(3)	O(5)—Ca—O(9) = 95° 5(2)
O(4)—Ca—O(7) = 87° 8(2)	O(6)—Ca—O(7) = 171° 1(3)
O(4)—Ca—O(8) = 87° 5(2)	O(6)—Ca—O(8) = 84° 8(3)
O(4)—Ca—O(9) = 94° 9(2)	O(6)—Ca—O(9) = 94° 0(3)
O(4)—Ca—O(5) = 167° 1(2)	O(7)—Ca—O(8) = 87° 2(2)
O(5)—Ca—O(6) = 91° 1(3)	O(7)—Ca—O(9) = 93° 8(2)
O(5)—Ca—O(7) = 83° 9(2)	O(8)—Ca—O(9) = 177° 4(2)
O(5)—Ca—O(8) = 82° 2(2)	
Voisinage de NH ₄	
NH ₄ —O(4) = 2,965(10) Å	NH ₄ —O(8) = 3,206(11) Å
NH ₄ —O(5) = 2,999(11) Å	NH ₄ —O(7) = 3,247(11) Å
NH ₄ —O(7) = 2,974(10) Å	NH ₄ —O(5) = 3,298(11) Å
NH ₄ —O(8) = 3,032(10) Å	NH ₄ —O(2) = 3,376(11) Å

Fig. 1. Projection (*a, b*) de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ monocliniqueFig. 2. Projection (*a, b*) de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ orthorhombique

symétrie propre: le miroir m . Le plan du cycle est à la même côte suivant c dans les deux structures. Nous retrouvons la pseudo-maille bénitoïte que nous avons tracée sur la figure 1. Comparer les figures 1 et 2. Le cycle trimétaphosphate P_3O_9 conserve la configuration « cis » comme dans $MgNH_4P_3O_9$.

Le voisinage du calcium est octaédrique, à peu près régulier. Voir tableau 7. L'ion NH_4^+ a huit voisins: quatre à des distances de 3 Å en moyenne et quatre autres à 3,3 Å.

Conclusion

$CaNH_4P_3O_9$ n'est donc pas un type de structure nouveau parmi les trimétaphosphates anhydres. C'est une déformation monoclinique de $MgNH_4P_3O_9$, comme le supposait GRENIER (1968). Parmi les nombreux composés préparés dans cette série, un seul actuellement,

Tableau 8. $CaKP_3O_9$

$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 1 1	7,77			1 1 3	2,937		
1 1 0	6,31	6,30	17	0 2 3	2,928	2,926	35
0 2 0	6,22			1 3 2	2,921		
1 1 1	5,33	5,32	42	2 1 2	2,868		
0 2 1	5,27	5,27	19	1 4 1	2,751	2,747	3
0 0 2	4,98	4,98	14	1 2 3	2,718		
1 2 0	4,74			2 2 2	2,664	2,666	7
0 1 2	4,62			2 3 1	2,645		
1 2 1	4,28			0 4 2	2,637		
1 0 2	4,11	4,11	6	0 3 3	2,591		
1 1 2	3,907	3,906	26	0 0 4	2,489		
0 2 2	3,886			1 4 2	2,481	2,481	6
0 3 1	3,828	3,831	6	1 3 3	2,442		
2 0 0	3,658	3,655	14	0 1 4	2,440		
1 3 0	3,607	3,608	32	0 5 1	2,414		
1 2 2	3,432	3,433	18	2 1 3	2,411		
1 3 1	3,392	3,392	28	2 3 2	2,402		
2 1 1	3,310			3 1 0	2,393	2,394	18
0 1 3	3,206			2 4 0	2,369	2,368	10
0 3 2	3,186			1 0 4	2,356		
2 2 0	3,153	3,153	14	1 5 0	2,355		
0 4 0	3,110	3,108	8	3 1 1	2,327	2,328	8
2 2 1	3,006	3,006	100	1 1 4	2,315		
0 4 1	2,968	2,969	42	0 2 4	2,311		
2 0 2	2,948			2 4 1	2,305	2,304	10

CaRbP_3O_9 , d'après HENRY (1970), aurait la structure de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Les autres MgRbP_3O_9 (RAKOTOMAHANINA, 1972), MgTlP_3O_9 (RAKOTOMAHANINA, 1970), CdCsP_3O_9 (AVERBUCH-POUCHOT, 1969), CaTlP_3O_9 (RAKOTOMAHANINA, 1970), CaKP_3O_9 , CaCsP_3O_9 ont la structure de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Notons que les hétérocycles P_3O_9 « plat » et « trans » sont les plus répandus. Ici avec $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ nous avons un deuxième exemple de cycle à configuration "cis", le premier exemple étant $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$.

Sels CaKP_3O_9 , CaCsP_3O_9 et $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

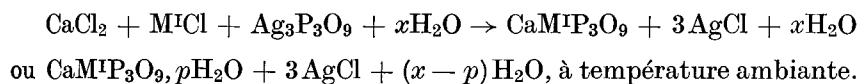
Préparation. Dans ce paragraphe nous donnons les résultats d'une étude des composés CaKP_3O_9 , CaCsP_3O_9 et $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenus par une méthode de préparation par voie liquide.

La méthode est celle de BOULLÉ (1938). $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$ très peu soluble est mélangé à des solutions: CaCl_2 , KCl ou CaCl_2 , CsCl ou CaCl_2 ,

Tableau 3. CaCsP_3O_9

$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 1 1	7,89	7,88	33	1 1 3	2,977		
1 1 0	6,48	6,50	15	0 2 3	2,968	—	0
0 2 0	6,39	—	0	2 1 2	2,932	2,934	4
1 1 1	5,45	5,43	2,5	1 4 1	2,822	2,822	12
0 2 1	5,39	—	0	1 2 3	2,761	2,762	3
0 0 2	5,03	5,02	5	2 2 2	2,724	2,724	4
0 1 2	4,68	4,68	4	2 3 1	2,715	—	0
1 2 1	4,38	4,38	18	0 4 2	2,696	—	0
1 0 2	4,18	4,18	23	0 3 3	2,634	—	0
1 1 2	3,973	3,966	8	1 4 2	2,538	2,538	8
0 2 2	3,950	—	0	0 0 4	2,514	—	0
0 3 1	3,921	3,92	3	1 3 3	2,486	—	0
2 0 0	3,761	3,760	14	0 5 1	2,476	2,477	5
1 3 0	3,706	3,70	40	0 1 4	2,467	—	0
1 2 2	3,497	3,498	13	3 1 0	2,461	2,460	16
1 3 1	3,477	—	0	2 3 2	2,459		
2 1 1	3,396	3,395	16	2 1 3	2,456	—	0
0 3 2	3,249	—	0	2 4 0	2,435	—	0
0 1 3	3,242	3,243	13	1 5 0	2,419	—	0
2 2 0	3,241			3 1 1	2,390	2,392	4
0 4 0	3,194	3,193	2	1 0 4	2,384	—	0
2 2 1	3,085	3,084	100	2 4 1	2,366	2,365	6
0 4 1	3,044	3,043	31	1 1 4	2,344	—	0
2 0 2	3,012	3,014	12	0 2 4	2,339	—	0
1 3 2	2,983	2,980	52	1 5 1	2,352	2,352	10

NH_4Cl en proportions stoechiométriques. La réaction s'écrit :



La solution est abandonnée à l'air et s'évapore lentement. Nous avons obtenu des cristaux des phases suivantes : CaKP_3O_9 , CaCsP_3O_9 et $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9, 3\text{H}_2\text{O}$. Nous avons reproduit les phases CaTlP_3O_9 , orthorhombique et CaRbP_3O_9 , monoclinique, obtenues par HENRY (1970) par réaction des carbonates dans l'acide métaphosphorique.

Etude cristallographique. Les monocristaux de toutes ces phases n'étaient pas d'excellente qualité : ils étaient multiples. L'exploitation des monocristaux de CaCsP_3O_9 a été possible malgré tout pour obtenir le groupe spatial de symétrie. L'examen des diagrammes de poudre

Tableau 10. $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9, 3\text{H}_2\text{O}$

$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	12,78			5 0 2	2,273	2,272	4
0 0 1	9,93			5 1 1	2,237		
1 0 1	7,84			2 1 4	2,208		
1 1 0	7,38			3 3 2	2,204		
2 0 0	6,39	6,37	58	3 2 3	2,195		
1 1 1	5,92			4 2 2	2,172		
2 0 1	5,37	5,37	53	3 0 4	2,145		
0 0 2	4,97	4,96	10	4 1 3	2,133		
2 1 0	4,83			6 0 0	2,131		
1 0 2	4,63			4 3 0	2,102		
2 1 1	4,34			5 1 2	2,084		
3 0 0	4,26			6 0 1	2,083		
1 1 2	4,12			2 2 4	2,060		
2 0 2	3,921			4 3 1	2,056	2,055	2
3 0 1	3,916	3,917	23	5 2 0	2,047		
2 2 0	3,690	3,690	12	3 1 4	2,034		
3 1 0	3,545			5 0 3	2,023		
2 1 2	3,463	3,462	4	0 0 5	1,986		
2 2 1	3,459			3 3 3	1,975		
3 1 1	3,339			1 0 5	1,963		
0 0 3	3,311			4 0 4	1,961		
1 0 3	3,205			6 0 2	1,958	1,958	14
4 0 0	3,196	3,196	21	4 2 3	1,951		
4 0 1	3,042	3,043	100	6 1 0	1,949	1,949	
1 1 3	3,021			4 3 2	1,935		
2 2 2	2,962	2,962	12	1 1 5	1,918		
2 0 3	2,940	2,940	9	6 1 1	1,913	1,913	2

Tableau 10 (suite)

<i>h k l</i>	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	<i>h k l</i>	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
3 2 0	2,933			2 0 5	1,897		
3 1 2	2,885			3 2 4	1,895		
3 2 1	2,813			5 2 2	1,892		
4 1 0	2,789			5 1 3	1,887		
2 1 3	2,731			4 1 4	1,855		
4 0 2	2,687	2,689	9	4 4 0	1,845	1,845	12
4 1 1	2,686			2 1 5	1,837		
3 0 3	2,614			5 3 0	1,826		
5 0 0	2,557			7 0 0	1,826		
3 2 2	2,525			6 1 2	1,815		
0 0 4	2,483			4 4 1	1,814		
5 0 1	2,476			3 0 5	1,800		
2 2 3	2,464			5 3 1	1,796		
3 3 0	2,460			7 0 1	1,796		
1 0 4	2,437			6 0 3	1,792		
4 1 2	2,432			5 0 4	1,781		
3 1 3	2,420			4 3 3	1,774		
4 2 0	2,416	2,415	28	6 2 0	1,773	1,772	4
3 3 1	2,388			2 2 5	1,749		
1 1 4	2,353			6 2 1	1,745		
4 2 1	2,347	2,348	4	5 2 3	1,741		
2 0 4	2,314			3 1 5	1,733		
4 0 3	2,299			4 2 4	1,731	1,732	6
5 1 0	2,296						

de CaKP_3O_9 et CaCsP_3O_9 montre qu'ils sont isotypes de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ forme orthorhombique (GRENIER, 1968). $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est hexagonal, isotype de $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nouvelle phase préparée et identifiée par DURIF (1972). Les paramètres de maille de ces composés ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir d'observations relevées sur des diffractogrammes de poudre, à la longueur d'onde: $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$.

Résultats

maille de CaKP_3O_9

$$a = 7,316 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$b = 12,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 9,955 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

groupe spatial: $Pmcn$

maille de CaCsP_3O_9

$$a = 7,523 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$b = 12,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 10,056 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

groupe spatial: $Pmcn$

maille de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{ll}
 a = 14,76 \pm 0,05 \text{ \AA} & \text{groupe spatial: } P6_3 \\
 c = 9,932 \pm 0,006 \text{ \AA} & \text{ou } P6_3/m \\
 Z = 8 & \text{ou } P6_322
 \end{array}$$

Les dépouillements des diffractogrammes sont donnés dans les tableaux 8, 9, 10.

Bibliographie

- M. T. AVERBUCH-POUCHOT (1969), Etude du système métaphosphate de caesium -métaphosphate de cadmium. C.R. Acad. Sc. [Paris] **269**, 26—29.
- G. BASSI, M. GEYNET et J. C. GUITEL (1972), Langage algorithmique de mesures d'intensités. J. Appl. Cristallogr. **5**, 230—233.
- A. BOULLÉ (1938), Note sur le trimétaphosphate de calcium. C.R. Acad. Sc. [Paris] **206**, 517—518.
- A. DURIF (1972), Données cristallographiques sur le trimétaphosphate de calcium-sodium trihydraté. C.R. Acad. Sc. [Paris] **275**, 1379—1382.
- J. C. GRENIER et R. MASSE (1968), Les structures des trimétaphosphates magnésium-ammonium $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ et calcium-ammonium $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$. Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr. **91**, 428—439.
- Y. HENRY (1970), Contribution à l'étude de phosphates mixtes de calcium et de métaux monovalents. Thèse de Doctorat de 3e Cycle. Grenoble.
- R. MASSE, J. C. GRENIER, M. T. AVERBUCH-POUCHOT, D. TRANQUI et A. DURIF (1967), Etude cristallographique des trimétaphosphates hexagonaux du type $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_4)\text{P}_3\text{O}_9$. Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr. **90**, 158—161.
- E. RAKOTOMAHANINA-RALAISSOA (1972), Etude du système $\text{RbPO}_3\text{—Mg}(\text{PO}_3)_2$. Données cristallographiques sur $\text{MgRb}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{MgRb}_2(\text{PO}_3)_4$. Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr. **95**, 143—145.
- E. RAKOTOMAHANINA-RALAISSOA, Y. HENRY, A. DURIF et C. RAHOLISON (1970), Etude des systèmes $\text{TIPO}_3\text{—Co}(\text{PO}_3)_2$, $\text{TIPO}_3\text{—Mg}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{TIPO}_3\text{—Ca}(\text{PO}_3)_2$. Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. **95**, 43—51.