

Cristallochimie du Sélénium(+IV). II. Structure Cristalline de  $ZnSe_2O_5$ 

PAR GEORGES MEUNIER ET MICHEL BERTAUD

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,  
associé au CNRS, 351 Cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 24 juin 1974, accepté le 11 juillet 1974)

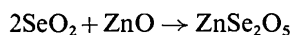
$ZnSe_2O_5$ , synthesized by solid-state reaction, crystallizes in the orthorhombic system with  $a=6.797$ ,  $b=10.412$  and  $c=6.068$  Å; the space group is  $Pbcn$ . The structure consists of zigzag strings of  $ZnO_6$  octahedra, sharing edges, parallel to the  $c$  axis. These  $(ZnO_4)_n^{6-}$  strings are connected by  $(Se_2O)_6^{4+}$  groups. The selenium atoms are coordinated on one-side to three oxygens; the lone pair  $E$  occupies the apex of the  $SeO_3E$  tetrahedron.

Dans le cadre de recherches entreprises dans le but de préciser les caractères originaux de la stéréochimie du sélénium(+IV) (Meunier, Bertaud & Galy, 1974), la structure cristalline d'une phase inédite  $ZnSe_2O_5$  est reporté dans ce mémoire.

Des monocristaux de  $ZnSe_2O_5$  ont été obtenus par fusion à  $400^\circ C$ , suivie d'un refroidissement lent, d'un mélange contenant un excès de  $SeO_2$ , ce dernier servant de fondant.

## Synthèse – obtention de monocristaux

La phase  $ZnSe_2O_5$  a été préparée par interaction, à  $350^\circ C$ , du dioxyde de sélénium  $SeO_2$  et de l'oxyde de zinc  $ZnO$ , en tube de Vycor scellé sous vide, selon la réaction:



La réaction est complète après un traitement thermique de 24 h.  $ZnSe_2O_5$  se présente sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée.

## Etude radiocristallographique

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg d'un monocristal de  $ZnSe_2O_5$  indiquent une symétrie orthorhombique, les règles d'extinction suivantes ont été relevées:  $0kl$ ,  $k=2n+1$ ;  $h0l$ ,  $l=2n+1$ ;  $hk0$ ,  $h+k=2n+1$ ; elles conduisent au groupe spatial  $Pbcn$ ; les paramètres approximatifs ont été obtenus.

Après cette étude sur monocristal l'indexation du spectre X de poudre a été effectuée (Tableau 1) et les paramètres de la maille cristalline affinés (Tableau 2).

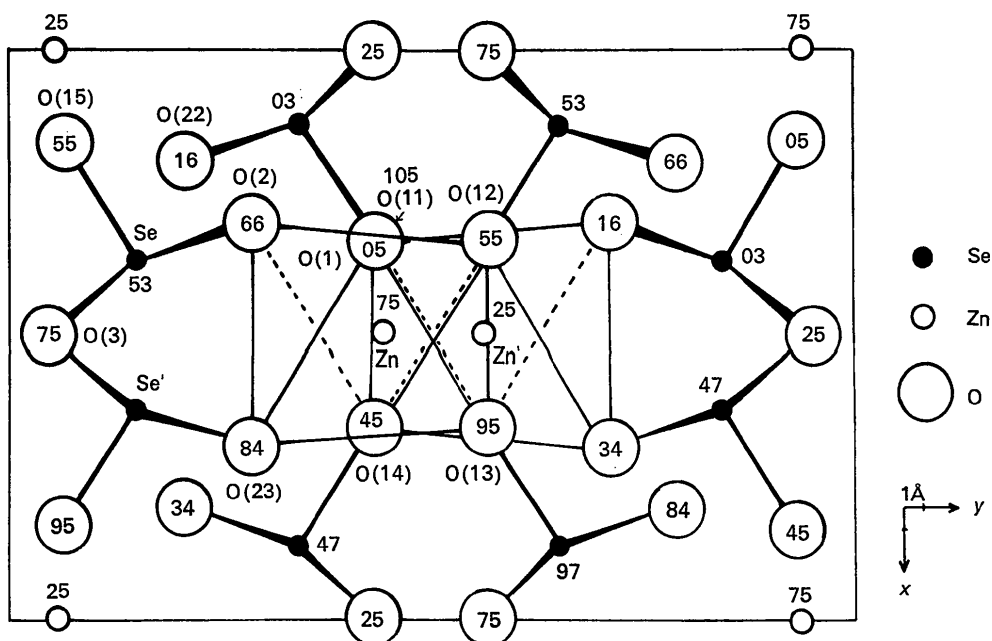


Fig. 1. Projection de la structure de  $ZnSe_2O_5$  sur le plan (001).

Tableau 1. Indexation du spectre X de poudre de ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1 1 0	5,68	5,69	2	2 2 2	2,076	2,076	18
1 1 1	4,15	4,15	72	0 4 2	1,978	1,976	5
1 2 1	3,419	3,416	100	2 4 1	1,955	1,956	7
1 3 0	3,093	3,091	36	3 3 0		1,898	
0 0 2	3,036	3,035	13	1 4 2		1,897	
2 2 0	2,842	2,846	81	2 3 2	1,891	1,896	10
1 0 2	2,770	2,770	11	1 5 1		1,891	
1 3 1	2,755	2,754	30	0 2 3		1,886	
1 1 2	2,677	2,677	34	1 2 3	1,817	1,818	45
0 4 0	2,607	2,603	24	3 0 2		1,816	
1 2 2	2,447	2,446	6	2 5 1	1,704	1,704	8
0 4 1	2,395	2,392	2	3 3 2	1,608	1,608	33
1 4 1	2,258	2,256	12	1 4 3	1,556	1,555	19
2 3 1		2,258		2 3 3		1,554	
1 3 2		2,170		2,165		7	

Tableau 2. Données cristallographiques de ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Système cristallin	Orthorhombique
Paramètres	<i>a</i> = 6,797 ± 0,002 Å <i>b</i> = 10,412 ± 0,003 <i>c</i> = 6,068 ± 0,002
Groupe spatial	<i>Pbcn</i>
<i>d</i> <sub>exp.</sub>	4,66 ± 0,04
<i>d</i> <sub>calc.</sub>	4,69
<i>Z</i>	4

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle est *d*<sub>exp.</sub> = 4,66 ± 0,04; elle est en accord avec la densité calculée (*d*<sub>x</sub> = 4,69) pour quatre motifs ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par maille.

Détermination de la structure

La forme du monocristal choisi pour l'étude structurale, peut être assimilée à une sphère de diamètre 0,10 mm.

Les intensités des réflexions *hkl* ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3 (radiation Mo *K*α, monochromateur à lame de graphite).

L'angle maximum de mesure était θ<sub>max</sub> = 35° (balayage en θ). Seules ont été retenues les réflexions *hkl* dont l'intensité satisfait au test *I*<sub>*hkl*</sub> > 1,5σ*I*<sub>*hkl*</sub>. Les 623 réflexions indépendantes mesurées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion des atomes de sélénium, de zinc et d'oxygène ont été relevés dans les tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

Les calculs ont été effectués sur IRIS 80 à l'aide de programmes mis au point au laboratoire par M. Saux.

A partir de la fonction de Patterson *P(uvw)* il a été possible de déduire les coordonnées réduites des atomes de sélénium et de zinc:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Se 8( <i>d</i> )	0,13	0,35	0,03
Zn 4( <i>c</i> )	0	0,06	¼

Tableau 3. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope avec leurs déviations standards

Positions	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>β</i> <sub>11</sub>	<i>β</i> <sub>22</sub>	<i>β</i> <sub>33</sub>	<i>β</i> <sub>12</sub>	<i>β</i> <sub>13</sub>	<i>β</i> <sub>23</sub>
8( <i>d</i> )	0,3696 (1)	0,1545 (1)	0,5314 (1)	0,0026 (1)	0,0011 (1)	0,0029 (1)	-0,00013 (7)	0,00007 (12)	0,00021 (7)
4( <i>c</i> )	¼	0,4405 (1)	¼	0,0039 (2)	0,0011 (1)	0,0019 (2)	0	-0,0008 (2)	0
8( <i>d</i> )	0,3402 (8)	0,4327 (5)	0,0458 (9)	0,0056 (11)	0,0020 (4)	0,0026 (11)	-0,0016 (5)	0,0016 (9)	-0,0015 (6)
8( <i>d</i> )	0,3051 (9)	0,2900 (5)	0,6552 (9)	0,0058 (10)	0,0010 (4)	0,0063 (13)	-0,0007 (5)	0,0019 (10)	0,0006 (6)
4( <i>c</i> )	¼	0,0689 (8)	¾	0,0058 (15)	0,0014 (5)	0,0107 (19)	0	0,0072 (17)	0

Les paramètres d'agitation thermique sont de la forme: exp [ - (β<sub>11</sub>*h*<sup>2</sup> + β<sub>22</sub>*k*<sup>2</sup> + β<sub>33</sub>*l*<sup>2</sup> + β<sub>12</sub>*hk* + β<sub>23</sub>*kl* + β<sub>13</sub>*hl*) ].

Se	O(1)	O(2)	O(3)
----	------	------	------

Après quelques cycles d'affinement, le facteur  $R$  est de 0,153.

Les coordonnées des trois atomes d'oxygène en positions indépendantes ont été précisées après examen des différentes sections de densité électronique, effectuées perpendiculairement à l'axe  $Oz$  et obtenues par application de la méthode de l'atome lourd.

L'affinement portant sur les positions atomiques et sur l'agitation thermique isotrope des divers atomes permet d'abaisser  $R$  jusqu'à la valeur 0,046. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit à un facteur  $R=0,040$ . Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des divers atomes sont donnés au Tableau 3 et les distances et angles interatomiques au Tableau 4.\*

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Se—Se'	3,191 (1)	O(11)—O(12)	3,342 (8)
Se—O(15)	1,693 (6)	O(11)—O(13)	2,644 (8)
Se—O(2)	1,658 (6)	O(11)—O(2)	2,807 (8)
Se—O(3)	1,827 (3)	O(11)—O(23)	3,083 (8)
Se—O(32)	3,018 (3)	O(13)—O(12)	3,296 (8)
Zn—Zn'	3,277 (1)	O(13)—O(23)	2,971 (8)
Zn—O(11)	2,099 (6)	O(14)—O(12)	2,644 (8)
Zn—O(12)	2,111 (6)	O(14)—O(13)	3,342 (8)
Zn—O(13)	2,111 (6)	O(14)—O(2)	3,083 (8)
Zn—O(14)	2,099 (6)	O(14)—O(23)	2,807 (8)
Zn—O(2)	2,130 (6)	O(2)—O(3)	2,718 (6)
Zn—O(23)	2,130 (6)	O(2)—O(12)	2,971 (8)
O(15)—O(2)	2,607 (8)	O(2)—O(23)	2,889 (8)
O(15)—O(3)	2,624 (6)		
O(15)—Se—O(2)	102,1 (3)	O(2)—Zn—O(12)	88,9 (2)
O(15)—Se—O(3)	96,3 (2)	O(13)—Zn—O(23)	88,9 (2)
O(2)—Se—O(3)	102,4 (2)	O(12)—Zn—O(13)	102,6 (2)
Se—O(3)—Se'	121,6 (1)	O(12)—O(2)—O(23)	90,9 (2)
O(11)—Zn—O(12)	105,2 (2)	O(12)—O(13)—O(23)	83,4 (2)
O(11)—Zn—O(13)	77,8 (2)	O(13)—O(23)—O(2)	90,9 (2)
O(11)—Zn—O(2)	83,1 (2)	O(13)—O(12)—O(2)	83,4 (2)
O(11)—Zn—O(23)	99,6 (2)	Zn—O(12)—Zn'	102,2 (2)
O(2)—Zn—O(23)	85,4 (2)	O(11)—Zn—O(14)	175,6 (2)

### Description de la structure - discussion

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée à la Fig. 1.

Le zinc se trouve au centre d'un octaèdre oxygéné distordu; ces octaèdres  $ZnO_6$  liés entre eux par arêtes communes forment des chaînes en zigzag, parallèles à l'axe  $Oz$ ; leur composition est  $(ZnO_4)_n^{6n-}$ . Ce type de chaîne se retrouve dans la structure de  $PbO_2-\alpha$ .

Chaque chaîne  $(ZnO_4)_n^{6n-}$  est entourée par six autres chaînes, situées approximativement aux sommets d'un hexagone quasi régulier centré sur elle, et connectée à celles-ci par l'intermédiaire de six groupements  $(Se_2O_5)^{6+}$ .

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30578; 3 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.

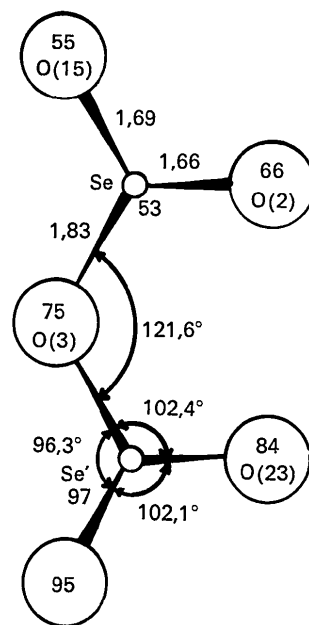


Fig. 2. Groupement  $(Se_2O_5)^{2-}$ .

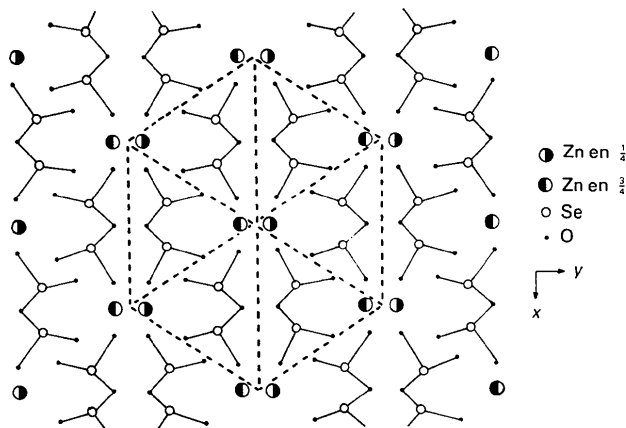


Fig. 3. Schématisation de la structure de  $ZnSe_2O_5$  en projection sur le plan (001).

Le sélénium est lié à trois atomes d'oxygène, le groupe  $SeO_3$  se présentant sous la forme d'une pyramide à base triangulaire. Ces pyramides sont groupées par deux ( $SeO_3$  et  $Se'O_3$ ) par l'intermédiaire d'un sommet commun O(3), formant ainsi un groupement  $(Se_2O_5)^{2-}$  (Fig. 2). Tous ces groupes sont parallèles à la direction [100]. Notons, par ailleurs, que ces groupes présentent une conformation pratiquement identique à ceux trouvés dans la maille cristalline de  $VSe_2O_6$  dont la structure a été déterminée par Meunier *et al.* (1974).

La Fig. 3 représente une schématisation de la structure en projection sur le plan (001) qui fait ressortir la disposition des chaînes  $(ZnO_4)_n^{6n-}$  centrées sur les atomes de zinc et des groupements  $(Se_2O_5)^{2-}$ .

Notons la coordinence particulière du sélénium (+IV); la paire non liée  $4s^2$  joue un rôle stéréochimique important. Elle complète 'l'environnement' du sélénium (+IV) celui-ci se trouvant en fait à l'intérieur d'un tétraèdre dont la base est formée par les trois atomes d'oxygène le doublet occupant l'apex.

La détermination précise de la structure originale de  $ZnSe_2O_5$  apporte des éléments nouveaux et importants dans le domaine de la cristallographie du sélénium

(+IV), notamment sur la liaison Se-O et la disposition des motifs  $(Se_2O_5)^{2-}$ .

#### Références

- MCMMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *N.B.S. Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.  
MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2834-2839.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 2843

## The Crystal and Molecular Structure of a Germanium-Hemiporphyrzine

BY HANS-JÜRGEN HECHT AND PETER LÜGER

*Institut für Kristallographie der FU Berlin, 1 Berlin-33, Takustrasse 6, Germany (BRD)*

(Received 12 November 1973; accepted 11 July 1974)

Hemiporphyrzine-germanium-diethylene glycol monoethyl ether crystallizes in space group *Pbca* with lattice constants  $a=23.067$ ,  $b=17.360$  and  $c=7.831$  Å with four molecules in the unit cell. The phase problem was solved by the heavy-atom method. Diffractometer data were refined to a final residual  $R=3.7\%$ . The hemiporphyrzine system is completely planar. The results of the structure analysis lead to the assumption of a superposition of three resonance forms of the molecule.

### Introduction

The title compound was synthesized by Meyer & Wöhrle (1972) as a part of extensive chemical investigations on macrocycles. Recently the structure of the hemiporphyrzine system has been discussed on the basis of n.m.r. work (Esposito, Sutton & Kenney, 1967); X-ray data of this system are scarcely known. The paper of Speakman (1953) reports a structure determination of a nickel complex with hemiporphyrzine.

The planarity and aromaticity of this system is of special interest in comparison with the analogous system of the phthalocyanines. To obtain this and further information we found it useful to carry out a three-dimensional X-ray structure analysis of the germanium derivative of the hemiporphyrzine.

### Experimental and structure determination

The compound crystallizes from ethylene glycol monoethyl ether as small, dark-blue needles. The space group was determined by oscillation- and Weissenberg photographs. From the orthorhombic symmetry and the systematically absent reflexions  $hk0$  for  $h=2n+1$ ,  $0kl$  for  $k=2n+1$  and  $h0l$  for  $l=2n+1$ , it was assumed to be *Pbca*.

X-ray measurements were carried out with an automatic single-crystal diffractometer (Siemens AED) and Ni-filtered Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5405$  Å). For the determination of precise lattice constants the scattering

angles of high-order axial reflexions were measured using a step-scan method with preset time per step. The intensities of reflexions with  $4.5^\circ \leq \theta \leq 71^\circ$  were collected by the 'five-value' method (*Siemens AED-Handbuch*, 1966).

Because of the geometry of the diffractometer, a large number of reflexions with high  $\theta$  and  $\chi$  had an insufficient signal-to-noise ratio caused by back-scattering of the primary beam. We decided, therefore, to include of the 3123 reflexions measured only the 2571 reflexions with  $l \leq 6$  in the data set. 916 had an intensity less than twice the statistical error and were coded as unobserved. The most important crystallographic data are given in Table 1.

Table 1. *Crystallographic data*

Hemiporphyrzine-germanium-diethylene glycol monoethyl ether

	(Ge-hp)
Chemical formula	$C_{34}H_{32}N_8O_4Ge$
Molecular weight	688.6
Cell parameters	$a=23.067$ (5) Å $b=17.360$ (5) $c=7.831$ (4)
Cell volume	$V=3136$ Å <sup>3</sup>
Density	$\rho_{exp}=1.46$ (1) g cm <sup>-3</sup> $\rho_{X-ray}=1.458$ (1) g cm <sup>-3</sup>
Space group: orthorhombic, <i>Pbca</i>	
Four molecules per unit cell	
Linear absorption factor $\mu=20.7$ cm <sup>-1</sup> (Cu $K\alpha$ )	
Crystal dimensions: $0.08 \times 0.05 \times 0.5$ mm	