

Table 2. *Least-squares planes and atomic deviations* (Å)

Equation to the plane $AX+BY+CZ=D$ with respect to the crystallographic axes a , b and c where, X , Y , Z and D are in Å.

Carboxyl group

$$0.8194X + 0.2270Y - 0.5263Z = 0.7653$$

C(9)	-0.0008
C(8)	0.0027
O(1)	-0.0008
O(7)	-0.0010

Benzene ring I

$$0.6873X + 0.1472Y + 0.7113Z = 1.8293$$

C(1)	-0.0063
C(2)	0.0117
C(3)	-0.0114
C(4)	0.0050
C(5)	0.0005
C(6)	0.0003
Br(1)*	-0.0096
Br(2)*	-0.1093
C(7)*	-0.0425

Benzene ring II

$$0.8761X + 0.1965Y - 0.4403Z = 0.8338$$

C(9)	-0.0077
C(10)	0.0209
C(11)	-0.0226
C(12)	0.0123
C(13)	0.0059
C(14)	-0.0103
N(1)*	-0.0066
N(2)*	0.0871
O(6)*	0.0978

* Atoms not included in the plane.

The equations for the best planes through the benzene rings and the carboxyl group are given in Table 2, with the deviations of individual atoms from these planes: All three are planar within experimental

error. Br(1) is almost in the plane of ring I while Br(2) is 0.11 Å out of the plane. The angles between the carboxyl group and rings I and II are 77° and 6° respectively. The distance between O(7) and O(6) is 2.54 Å, less than the sum of their van der Waals radii, owing to the fact that the angle of rotation about C(8)-C(9) is small. The angles between the two nitro groups and ring II are 12° [N(1)] and 24° [N(2)].

The packing projected down a is depicted in Fig. 2. The molecule runs along the longest axis. There are two short intermolecular contacts: Br(2)···O(4ⁱⁱ), 3.34, and Br(1ⁱⁱⁱ)···O(7^{iv}), 3.19 Å.

Symmetry code: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $\bar{x}, 1-y, \bar{z}$; (iii) $1+x, y, z$; (iv) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$.

The author thanks Dr K. Venkatesan for helpful suggestions and the University Grants Commission for financial support.

References

- CRUICKSHANK, D. W. J., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, edited by R. PEPINSKY & J. M. ROBERTSON. Oxford: Pergamon Press.
- GANTZEL, P. K., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1961). Univ. of California Program UCLALS1.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SCHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4027-4033.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273-274.
- SHONO, R. (1968). *Block Diagonal Least Squares Program for the IBM-1130*. Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh.
- SUTHERLAND, H. H. & HOGG, J. H. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1562-65.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1768

Die Kristallstruktur von Dizirkondiorthophosphat

VON WALTER GEBERT UND EKKEHART TILLMANN'S*

Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität, D-463 Bochum, Postfach 2148, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 7. Januar 1975; angenommen am 18. Februar 1975)

Abstract. Dizirconium diorthophosphate, $Zr_2O(PO_4)_2$, orthorhombic, $Cmca$, $a=6.624$ (1), $b=8.637$ (2), $c=11.872$ (2) Å, $V=679.2$ (4) Å³, $Z=4$, $D_x=3.80$ g cm⁻³. The ZrO_7 coordination polyhedron is a slightly distorted pentagonal bipyramid with a mean Zr-O distance of 2.143 Å. ZrO_7 polyhedra and PO_4 tetrahedra share edges to form infinite chains of composition $[ZrO_3PO_4]^{5-}$ along [100]. Individual chains form a three-dimensional array *via* common corners.

Einleitung. Die Verbindung Dizirkondiorthophosphat ist zuerst von Harrison, McKinstry & Hummel (1954) mit der Formel $(ZrO)_2P_2O_7$ beschrieben worden und nicht erst von Gebert & Flörke (1972). Einkristalle dieser Verbindung wurden von Gebert & Flörke (1972) beim Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung ZrP_2O_7 : $TiP_2O_7=50:50$ Mol% erhalten, nachdem das Material sieben Tage lang in einem Platin-Tiegel bei 1580°C getempert worden war.

Für die Messung der Intensitätsdaten wurde ein quaderförmiger Einkristall mit den ungefähren Abmessungen $0,1 \times 0,3 \times 0,15$ mm benutzt. Die Gitter-

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Mineralogie der Universität, D-65 Mainz, Postfach 3980, Deutschland (BRD).

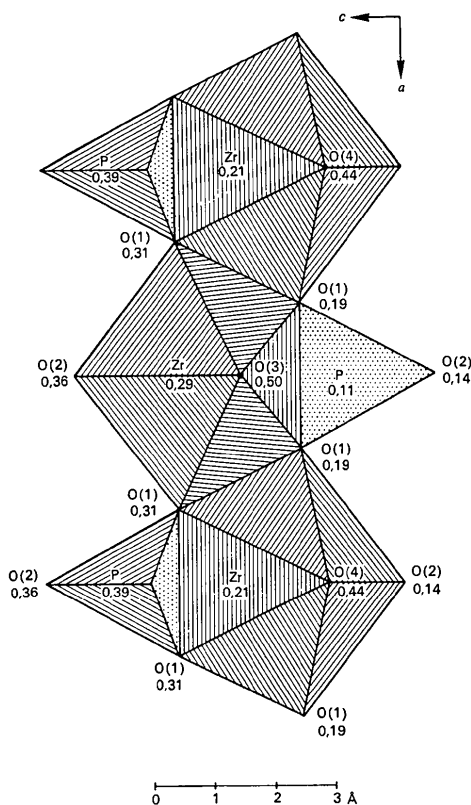


Fig. 1. $Zr_2O(PO_4)_2$. Unendliche Ketten der Zusammensetzung $[ZrO_3PO_4]^{2-}$. Projektionsrichtung ist $[010]$, die Höhe der Atome über der Projektionsebene ist in Bruchteilen der b -Gitterkonstante angegeben.

konstanten wurden aus den Orientierungsdaten von 12 Reflexen mit $\theta > 25^\circ$ (Mo $K\alpha_1$, $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die systematischen Auslöschungen sind hkl nur mit $h+k=2n$, $h0l$ nur mit $l=2n$ und $hk0$ nur mit $h=2n$. Mit der $\theta-2\theta$ 'step scan'-Methode wurden auf einem automatischen Vierkreis Einkristalldiffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphite-Monochromator) 5927 Reflexe mit $\theta < 35^\circ$ in 60 Schritten von $0,01^\circ$ vermessen. Die Zählzeit pro Schritt betrug 1 s, die Zählzeit für die Untergrundmessung vor und hinter dem Reflex betrug je 6 s. Nach der Absorptionskorrektur $[\mu(\text{Mo } K\alpha) = 34,9 \text{ cm}^{-1}$, Transmissionsfaktoren zwischen 0,6 und 0,7] ergab die Reduzierung und Mittelung der Intensitätsdaten 797 unabhängige Strukturamplituden, von

denen 73 als unbeobachtet angesehen wurden ($I < 2\sigma_I$). Mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fouriermethoden liess sich ein Modell der Kristallstruktur aufstellen, das nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert wurde. Die atomaren Streufaktoren zusammen mit den Korrekturen für anomale Streuung des Zirkon-Atoms wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Weitere experimentelle Einzelheiten und die im Verlauf der Arbeit benutzten Rechenprogramme sind von Tillmanns & Gebert (1973) angegeben worden.

Vor den letzten Verfeinerungszyklen wurde eine Extinktionskorrektur vorgenommen (Zachariasen, 1963; $C = 5,44 \times 10^{-7}$). Im letzten Verfeinerungszyklus war die grösste Parameterverschiebung $0,6\sigma$ für β_{22} von O(1). Der gewichtete R -Wert $R_2 = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ war 0,017, der ungewichtete R_1 -Wert war 0,013 für die 724 beobachteten Reflexe und 0,021 für alle Reflexe. Die grössten Maxima oder Minima in der abschliessenden Differenzsynthese waren kleiner als $0,5 \text{ e \AA}^{-3}$. In Tabelle 1 sind die verfeinerten Atomkoordinaten und die thermischen Parameter aufgeführt.*

Diskussion. Das Zirkon-Atom ist von sieben Sauerstoff-Atomen in Form einer leicht verzerrten pentagonalen Dipyramide umgeben. Die ZrO_7 -Polyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander und mit PO_4 -Tetraedern zu unendlichen Ketten der Zusammensetzung $[ZrO_3PO_4]^{2-}$ verknüpft. Die Richtung der Ketten ist $[100]$ (Fig. 1). Parallele Ketten sind miteinander über zwei gemeinsame Ecken [Sauerstoff-Atome O(2)] verbunden und bilden Schichten der Zusammensetzung $[ZrO_2PO_4]^{2-}$ parallel zur Ebene (010). Untereinander sind die Schichten über drei gemeinsame Ecken [Sauerstoff-Atome O(3) und O(4)] verknüpft, wie es Fig. 2 zeigt. Interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 angegeben. Der mittlere P-O Abstand ist $1,529 \text{ \AA}$, die individuellen P-O Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit der erweiterten elektrostatischen Valenzregel (Pauling, 1960; Baur, 1970). Die Summe der Bindungsstärken $p(O)$, die O(2) und O(4) von den benachbarten Kationen empfangen, ist

* Eine Tabelle der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30953; 5 pp.) hinterlegt worden. Kopien können bezogen werden durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Zellkonstanten und thermische Parameter mit Standardabweichungen (alle $\times 10^5$); der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zr	0	20583 (2)	43737 (1)	244 (2)	165 (1)	79 (1)	0	0	1 (1)
P	0	10630 (4)	14711 (3)	260 (6)	170 (4)	68 (2)	0	0	3 (2)
O(1)	17589 (11)	19016 (9)	8489 (7)	264 (13)	363 (9)	132 (4)	-21 (9)	17 (6)	57 (5)
O(2)	$\frac{1}{2}$	13805 (13)	22866 (9)	633 (21)	405 (13)	78 (6)	0	0	28 (7)
O(3)	$\frac{1}{2}$	0	0	619 (31)	290 (18)	201 (10)	0	0	-77 (11)
O(4)	$\frac{1}{2}$	43590 (13)	12334 (10)	851 (25)	218 (11)	167 (7)	0	0	-20 (7)

Tabelle 2. $Zr_2O(PO_4)_2$, interatomare Abstände und Winkel

Standardabweichungen für Zr—O und P—O Abstände sind 0,001 Å, für O—O Abstände 0,002 Å. Winkel haben eine Standardabweichung von 0,1°.

Koordination um Zr			
Zr—O(3)	1,927 Å	O(4)—O(1)	83,8°
Zr—O(2)	2,056	O(1)—O(1)	164,3
Zr—O(4)	2,114	O(1)—O(1)	128,5
Zr—O(1)	2,167 (2×)	O(1)—O(1)	67,3
Zr—O(1)	2,287 (2×)	O(1)—O(1)	61,2
O(3)—O(2)	96,2°	2,965	2,942 (2×) Å
O(3)—O(4)	177,2	4,042	4,294
O(3)—O(1)	89,4	2,865 (2×)	4,013
O(3)—O(1)	93,8	3,088 (2×)	2,469 (2×)
O(2)—O(4)	86,6	2,860	2,330
O(2)—O(1)	82,3	2,779 (2×)	
O(2)—O(1)	147,8	4,174 (2×)	
O(4)—O(1)	91,0	3,053 (2×)	
Koordination um P			
P—O(4)		1,500	
P—O(2)		1,500	
P—O(1)		1,558 (2×)	
O(4)—O(2)	111,4	2,477	
O(4)—O(1)	111,6	2,528 (2×)	
O(2)—O(1)	112,4	2,542 (2×)	
O(1)—O(1)	96,8	2,330	

1,82 Valenzeinheiten und O(2) und O(4) sind je 1,500 Å vom Phosphor-Atom entfernt. Sauerstoff-Atom O(1) ist mit 2,39 Valenzeinheiten übersättigt, entsprechend länger ist der P—O(1) Abstand mit 1,558 Å.

Es ist bekannt, dass die Koordination von Sauerstoff-Atomen um Zirkon sowohl nach Koordinationszahl als auch nach Art der Anordnung sehr vielfältig sein kann. In einer Übersicht über die Strukturchemie von Zirkon-Verbindungen gibt MacDermott (1973) für die Koordination von Sauerstoff um Zirkon Koordinationszahlen von 5, 6, 7 und 8 an und allein sechs verschiedene Koordinationspolyeder für Zirkon in 7 Koordination. Im Falle des Dizirkondiorthosphats lässt sich das Koordinationspolyeder gut als eine pentagonale Dipyramide beschreiben. Die O—Zr—O Winkel in der pentagonalen Basisebene der Dipyramide, die im Idealfall 72° sein sollten, sind 61,2°, 67,3° (2×) und 82,3° (2×). Die Summe der fünf Winkel ist 360,4°, das Zirkon-Atom liegt also fast genau in der Basisebene der Pyramide. Die Unterschiede zwischen den Kantenlängen in der Basisebene lassen sich deuten durch die Verknüpfung der Koordinationspolyeder untereinander: während die beiden nicht verknüpften Kanten 2,779 Å lang sind, haben die beiden Kanten, die je zwei ZrO_7 Polyedern gemeinsam sind, eine Länge von 2,469 Å und die Länge der gemeinsamen Kante zwischen ZrO_7 Polyeder und PO_4 Tetraeder ist 2,330 Å. Eine solche Verkürzung von gemeinsamen Kanten zwischen Koordinationspolyedern ist nach der elektrostatischen Valenzregel (Pauling, 1960) bei Verbindungen mit vorwiegend elektrostatischem Bindungscharakter zu erwarten. Der Mittelwert der sieben Zr—O Abstände entspricht mit 2,143 Å gut dem Wert, der für andere Verbindungen mit ZrO_7 Polyedern gefunden wurde, z.B. in α - $Zr(SO_4)_2$, γ - $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ und α - $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (Bear & Mumme, 1970a, b, c).

Allerdings ist der Zr—O(3) Abstand mit 1,927 Å der kürzeste, der unseres Wissens bisher für Zirkon in 7 Koordination beobachtet wurde. Dazu passt, dass O(3) mit einer Bindungsstärkensumme von 1,14 Valenzeinheiten ausserordentlich stark untersättigt ist.

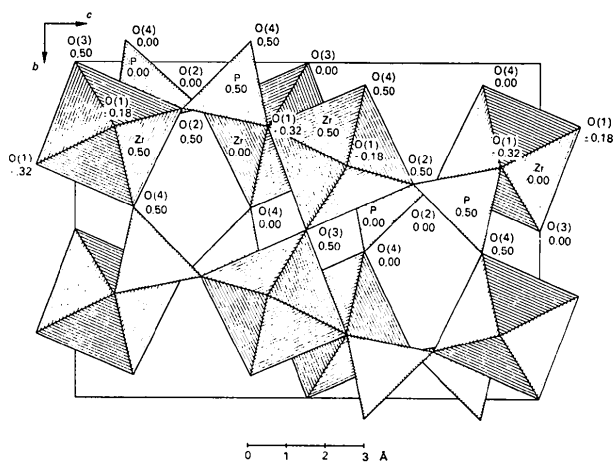


Fig. 2. $Zr_2O(PO_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur in Richtung [100].

Wir danken Professor O. W. Flörke für wertvolle Diskussionen und dem Rechenzentrum der Ruhr-Universität Bochum für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Literatur

- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 129–155.
 BEAR, I. J. & MUMME, W. G. (1970a). *Acta Cryst.* **B26**, 1140–1145.
 BEAR, I. J. & MUMME, W. G. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 1125–1131.
 BEAR, I. J. & MUMME, W. G. (1970c). *Acta Cryst.* **B26**, 1131–1140.
 GEBERT, W. & FLÖRKE, O. W. (1972). *Naturwissenschaften*, **59**, 78–79.
 HARRISON, O. E., MCKINSTRY, H. A. & HUMMEL, F. A. (1954). *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 277–280.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MACDERMOTT, T. E. (1973). *Coord. Chem. Rev.* **2**, 1–20.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 TILLMANN, E. & GEBERT, W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2789–2794.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.