

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Sodium Hexahydraté: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR I. TORDJMAN ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 28 novembre 1975, accepté le 3 décembre 1975)

Sodium trimetaphosphate hexahydrate, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, is triclinic, $P\bar{1}$, with $a=7.826$ (4), $b=9.530$ (5), $c=10.288$ (5) Å; $\alpha=112.79$ (3), $\beta=106.10$ (3), $\gamma=88.55$ (3)°, and two formula units in the unit cell. The crystal structure was solved from single-crystal diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value for the 2966 independent measured reflexions is 0.040. The hydrogen atoms have been located.

Le trimétaphosphate de sodium hexahydraté: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le plus connu des trimétaphosphates de sodium. Sa maille triclinique a pour paramètres: $a=7,826$ (4), $b=9,530$ (5), $c=10,288$ (5) Å; $\alpha=112,79$ (3), $\beta=106,10$ (3), $\gamma=88,55$ (3)°; et renferme deux unités formulaires. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est $P\bar{1}$.

Données expérimentales

Le cristal utilisé a été obtenu par évaporation à température ambiante d'une solution de trimétaphosphate de sodium; il se présentait sous la forme d'un prisme triclinique équidimensionnel de 20/100 mm d'arête.

Les intensités de 3020 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde du molybdène monochromatisée par un cristal de graphite. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire de 3 à 30° (θ). Chaque réflexion était mesurée à la vitesse de 0,03° s⁻¹ dans un domaine de 1,20°. Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Les cristaux de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'étant pas stables à l'air (Ondyk & Gryder, 1960) la décroissance des intensités des réflexions de référence au cours des mesures a été utilisée pour effectuer une normalisation de l'ensemble des mesures.

Détermination de la structure

Des essais de résolution, au moyen des méthodes directes, n'aboutissent à aucun résultat correct. La solution a été alors recherchée, par l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. L'examen des sections de Patterson mettait en évidence les triangles de pics formés par les trois atomes de phosphore du cycle P_3O_9 , et permettait ainsi de les localiser sans ambiguïté, en conformité avec le groupe spatial $P\bar{1}$. Des synthèses de Fourier, utilisant les signes des contributions aux facteurs de structure des atomes ainsi localisés, révèlent la totalité de la structure, atomes d'hydrogène exceptés.

A ce stade, une série d'affinements par moindres carrés, à matrice complète (Prewitt, 1966) conduisent

à une valeur du facteur R inférieure à 5% sur l'ensemble des réflexions. Des synthèses de Fourier-différence, permettent alors de localiser les atomes d'hydrogène. Leurs positions sont par ailleurs confirmées, lorsque cette localisation est obtenue, par minimisation de l'énergie électrostatique du réseau. Dans cette dernière méthode les calculs étaient effectués à l'aide d'un programme basé sur une méthode dérivant des travaux de Bertaut (1952). L'affinement des positions des atomes d'hydrogène ainsi obtenues abaisse de façon significative le facteur R (1%) et conduit à des distances et à

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq}
P(1)	0,26526 (7)	0,11053 (6)	0,20855 (6)	1,01
P(2)	0,29352 (7)	0,25181 (6)	0,50424 (6)	1,03
P(3)	0,03502 (7)	-0,00705 (6)	0,31952 (6)	0,99
O(L12)	0,3076 (2)	0,2521 (1)	0,3593 (1)	1,40
O(L23)	0,1039 (2)	0,1538 (1)	0,4535 (1)	1,31
O(L31)	0,0782 (2)	0,0343 (1)	0,1996 (1)	1,22
O(E11)	0,4055 (2)	0,0031 (1)	0,2140 (1)	1,47
O(E12)	0,2298 (2)	0,1767 (1)	0,1018 (1)	1,58
O(E21)	0,2730 (2)	0,4106 (1)	0,5945 (1)	1,89
O(E22)	0,4378 (2)	0,1696 (1)	0,5604 (1)	1,56
O(E31)	0,1470 (2)	-0,1281 (1)	0,3420 (1)	1,50
O(E32)	-0,1604 (2)	-0,0283 (1)	0,0041 (1)	1,57
Na(1)	0,3772 (1)	0,0920 (1)	0,9243 (1)	1,81
Na(2)	0,3447 (1)	0,7461 (1)	0,2041 (1)	2,05
Na(3)	0,3514 (1)	0,9255 (1)	0,5684 (1)	1,77
O(W1)	0,2451 (3)	0,6938 (2)	0,5792 (3)	3,79
O(W2)	0,3762 (3)	0,4912 (2)	0,1973 (2)	3,29
O(W3)	0,4180 (2)	0,3314 (2)	0,9160 (2)	2,46
O(W4)	0,1082 (2)	0,7013 (2)	0,9863 (2)	2,56
O(W5)	0,3465 (2)	0,8287 (2)	0,8894 (2)	2,24
O(W6)	0,0819 (3)	0,4111 (2)	0,7773 (2)	3,21
H(11)	0,278 (6)	0,596 (5)	0,537 (4)	6,0 (8)
H(12)	0,115 (7)	0,693 (15)	0,523 (5)	7,4 (9)
H(21)	0,320 (5)	0,412 (4)	0,193 (4)	5,7 (8)
H(22)	0,489 (6)	0,501 (5)	0,268 (5)	5,9 (8)
H(31)	0,311 (4)	0,347 (3)	0,872 (3)	5,1 (5)
H(32)	0,439 (5)	0,398 (4)	0,007 (4)	5,4 (6)
H(41)	0,083 (5)	0,607 (4)	0,919 (4)	5,4 (7)
H(42)	-0,001 (7)	0,748 (6)	0,974 (5)	6,1 (9)
H(51)	0,320 (5)	0,782 (4)	0,800 (4)	5,2 (7)
H(52)	0,274 (5)	0,783 (4)	0,911 (4)	4,9 (6)
H(61)	0,120 (5)	0,414 (4)	0,704 (4)	4,9 (6)
H(62)	-0,007 (5)	0,323 (4)	0,718 (4)	5,5 (7)

des angles corrects dans l'ensemble. Les positions des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau O(W1) nous paraissent cependant relativement anormales. La valeur finale du facteur R est inférieure à 0,04 pour l'ensemble des 2966 réflexions indépendantes.

Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes (B_{eq}) sont consignés dans le Tableau 1, les facteurs de température anisotropes dans le Tableau 2, les longueurs et directions

des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau 3 et les distances interatomiques et les angles de liaison dans le Tableau 4.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31550: 62 pp., 2 microfiches). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotropes $\times 10^5$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P(1)	409 (9)	388 (6)	304 (6)	80 (6)	121 (6)	186 (5)
P(2)	471 (9)	274 (6)	298 (6)	71 (5)	101 (6)	91 (5)
P(3)	310 (8)	402 (6)	319 (6)	44 (6)	95 (6)	174 (5)
O(L12)	735 (29)	359 (19)	414 (19)	-26 (18)	179 (20)	152 (16)
O(L23)	458 (26)	494 (20)	314 (18)	75 (18)	165 (18)	95 (16)
O(L31)	457 (25)	508 (20)	326 (18)	16 (18)	118 (18)	186 (16)
O(E11)	521 (27)	546 (21)	504 (21)	184 (19)	186 (20)	282 (18)
O(E12)	755 (30)	648 (22)	409 (20)	145 (20)	208 (20)	323 (18)
O(E21)	1097 (34)	377 (20)	509 (22)	204 (20)	266 (23)	106 (17)
O(E31)	606 (27)	476 (20)	489 (20)	122 (18)	156 (20)	231 (17)
O(E32)	413 (26)	691 (22)	474 (20)	12 (19)	152 (19)	228 (19)
Na(1)	796 (16)	646 (12)	480 (11)	86 (11)	159 (11)	260 (10)
Na(2)	922 (18)	582 (12)	630 (13)	149 (11)	245 (12)	241 (10)
Na(3)	679 (16)	705 (12)	509 (11)	179 (11)	205 (11)	300 (10)
O(W1)	1442 (46)	739 (27)	1551 (40)	124 (28)	119 (34)	605 (29)
O(W2)	1615 (38)	695 (26)	963 (31)	-242 (27)	-122 (30)	406 (24)
O(W3)	1211 (38)	660 (24)	723 (25)	41 (24)	236 (26)	292 (21)
O(W4)	979 (36)	732 (26)	705 (26)	120 (24)	135 (25)	151 (22)
O(W5)	931 (34)	828 (26)	620 (24)	-35 (23)	156 (23)	361 (21)
O(W6)	1676 (46)	751 (27)	944 (31)	-52 (28)	625 (31)	130 (24)

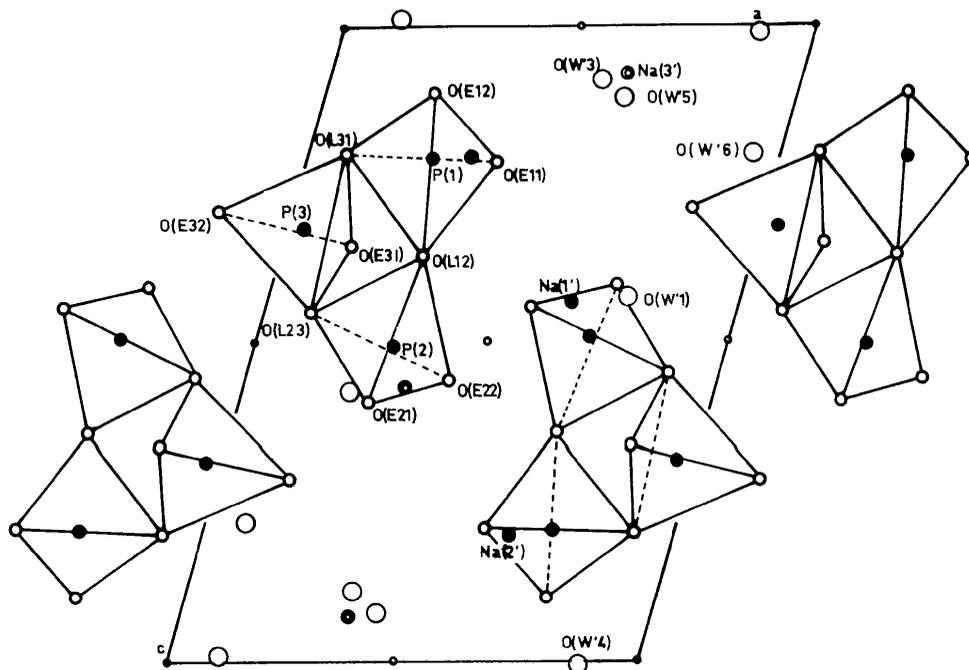


Fig. 1. Projection selon b des cycles P_3O_9 dans la structure de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan *ac*. Chaque maille renferme deux anions cy-

Tableau 3. *Caractéristiques des ellipsoïdes d'agitation thermique: longueurs et angles des axes principaux avec les axes du réseau*

	<i>U</i>	θ_a	θ_b	θ_c
P(1)	0,127 Å	82°	50°	67°
	0,106	149	109	44
	0,104	60	134	55
P(2)	0,125	127	122	25
	0,115	45	87	64
	0,099	112	32	85
P(3)	0,127	94	50	63
	0,114	97	140	28
	0,093	9	91	97
O(L12)	0,149	34	111	74
	0,136	114	87	26
	0,112	68	21	110
O(L23)	0,151	84	18	131
	0,125	65	75	55
	0,105	25	100	120
O(L31)	0,141	100	26	87
	0,119	73	108	32
	0,111	19	72	122
O(E11)	0,157	80	61	57
	0,137	121	135	33
	0,109	33	120	84
O(E12)	0,164	73	45	76
	0,141	19	107	100
	0,112	100	130	17
O(E21)	0,180	18	71	105
	0,163	87	119	19
	0,111	108	35	79
O(E22)	0,153	126	139	44
	0,149	92	66	48
	0,114	36	120	77
O(E31)	0,151	97	84	30
	0,139	42	46	116
	0,121	48	135	76
Na(1)	0,159	89	37	76
	0,152	15	79	121
	0,141	74	125	34
Na(2)	0,171	93	103	15
	0,165	28	61	105
	0,144	118	31	92
Na(3)	0,169	74	39	81
	0,144	110	119	8
	0,132	26	113	88
O(W1)	0,285	118	95	20
	0,199	30	81	82
	0,150	99	10	109
O(W2)	0,265	37	94	133
	0,182	60	112	45
	0,147	72	22	101
O(W3)	0,189	26	93	127
	0,181	65	99	42
	0,157	81	10	107
O(W4)	0,210	118	131	25
	0,163	28	111	81
	0,161	87	48	66
O(W5)	0,190	121	50	67
	0,160	52	99	54
	0,153	127	138	44
O(W6)	0,247	58	120	49
	0,183	148	113	45
	0,165	93	40	73

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans les cycles P₃O₉ et les octaèdres NaO₆*

P(1)-O(L12)	1,616 (1)	P(1)-O(L31)	1,612 (2)
P(1)-O(E11)	1,486 (1)	P(1)-O(E12)	1,479 (2)
O(L12)-O(L31)	2,491 (2)	O(L12)-P(1)-O(L31)	100,99 (9)
O(L12)-O(E11)	2,525 (2)	O(L12)-P(1)-O(E11)	108,89 (10)
O(L12)-O(E12)	2,487 (2)	O(L12)-P(1)-O(E12)	106,87 (10)
O(L31)-O(E11)	2,539 (2)	O(L31)-P(1)-O(E11)	109,99 (10)
O(L31)-O(E12)	2,503 (3)	O(L31)-P(1)-O(E12)	108,00 (10)
O(E11)-O(E12)	2,572 (3)	O(E11)-P(1)-O(E12)	120,32 (11)
P(2)-O(L23)	1,610 (1)	P(2)-O(L12)	1,604 (2)
P(2)-O(E21)	1,483 (1)	P(2)-O(E22)	1,484 (2)
O(L23)-O(L12)	2,485 (3)	O(L23)-P(2)-O(L12)	101,24 (9)
O(L23)-O(E21)	2,541 (2)	O(L23)-P(2)-O(E21)	107,32 (10)
O(L23)-O(E22)	2,492 (2)	O(L23)-P(2)-O(E22)	109,54 (10)
O(L12)-O(E21)	2,493 (2)	O(L12)-P(2)-O(E21)	107,68 (10)
O(L12)-O(E22)	2,541 (3)	O(L12)-P(2)-O(E22)	110,63 (10)
O(E21)-O(E22)	2,556 (2)	O(E21)-P(2)-O(E22)	118,91 (11)
P(3)-O(L31)	1,613 (2)	P(3)-O(L23)	1,622 (1)
P(3)-O(E31)	1,486 (2)	P(3)-O(E32)	1,474 (1)
O(L31)-O(L23)	2,484 (2)	O(L31)-P(3)-O(L23)	100,34 (9)
O(L31)-O(E31)	2,532 (3)	O(L31)-P(3)-O(E31)	109,55 (10)
O(L31)-O(E32)	2,506 (3)	O(L31)-P(3)-O(E32)	108,48 (10)
O(L23)-O(E31)	2,541 (2)	O(L23)-P(3)-O(E31)	109,62 (10)
O(L23)-O(E32)	2,492 (2)	O(L23)-P(3)-O(E32)	107,12 (10)
O(E31)-O(E32)	2,562 (2)	O(E31)-P(3)-O(E32)	119,91 (11)
P(1)-P(2)	2,897 (1)	P(1)-O(L12)-P(2)	128,22 (12)
P(2)-P(3)	2,891 (1)	P(2)-O(L23)-P(3)	121,55 (8)
P(3)-P(1)	2,879 (1)	P(3)-O(L31)-P(1)	126,45 (11)
Na(1)-O(E32)	2,316 (2)	Na(1)-O(W3)	2,351 (3)
Na(1)-O(E11)	2,497 (2)	Na(1)-O(W5)	2,407 (2)
Na(1)-O(E'12)	2,378 (2)	Na(1)-O(W'5)	2,395 (2)
Na(2)-O(E'31)	2,420 (2)	Na(2)-O(W'2)	2,410 (3)
Na(2)-O(E'11)	2,462 (2)	Na(2)-O(W3)	2,492 (3)
Na(2)-O(E22)	2,472 (2)	Na(2)-O(W'4)	2,451 (2)
Na(3)-O(E'31)	2,392 (2)	Na(3)-O(E22)	2,389 (2)
Na(3)-O(E32)	2,370 (2)	Na(3)-O(E'22)	2,478 (2)
Na(3)-O(E11)	2,442 (2)	Na(3)-O(W'1)	2,434 (3)

cliques P₃O₉, reliés par la symétrie $\bar{1}$. Les caractéristiques géométriques du cycle consignées dans le Tableau 4 sont celles habituellement rencontrées dans les phosphates à anions cycliques. La cohésion entre les cycles est assurée par les cations Na⁺ et les liaisons hydrogène des molécules d'eau. Les trois cations indépendants Na(1), Na(2) et Na(3) possèdent tous des environnements octaédriques, constitués uniquement par les oxygènes extérieurs, O(E), des cycles P₃O₉ et par des molécules d'eau. Les trois octaèdres de coordination de ces cations (Fig. 2) s'enchaînent par des arêtes communes: O(E'22)-O(E'31), O(E'11)-O(E'32). Les octaèdres de coordination de leurs symétriques Na'(1), Na'(2), Na'(3) s'enchaînent avec les précédents suivant des arêtes communes W(3)-O(E11), O(E11)-O'(E22), O(E22)-O'(E22), O'(E22)-O'(E11), O'(E11)-O(W3). L'ensemble ainsi formé par ces six octaèdres s'enchaîne avec un ensemble similaire de la maille voisine suivant une arête commune O(W5)-O'(W5), de deux octaèdres Na(1) et Na'(1). Cet enchaînement se développe parallèlement à la direction *c*.

Les liaisons hydrogène sont décrites dans la Fig. 3. On peut y remarquer:

(1) Que H(12) est lié à un oxygène de liaison O(L23), lié déjà à deux atomes de phosphore P(2) et P(3). Ceci

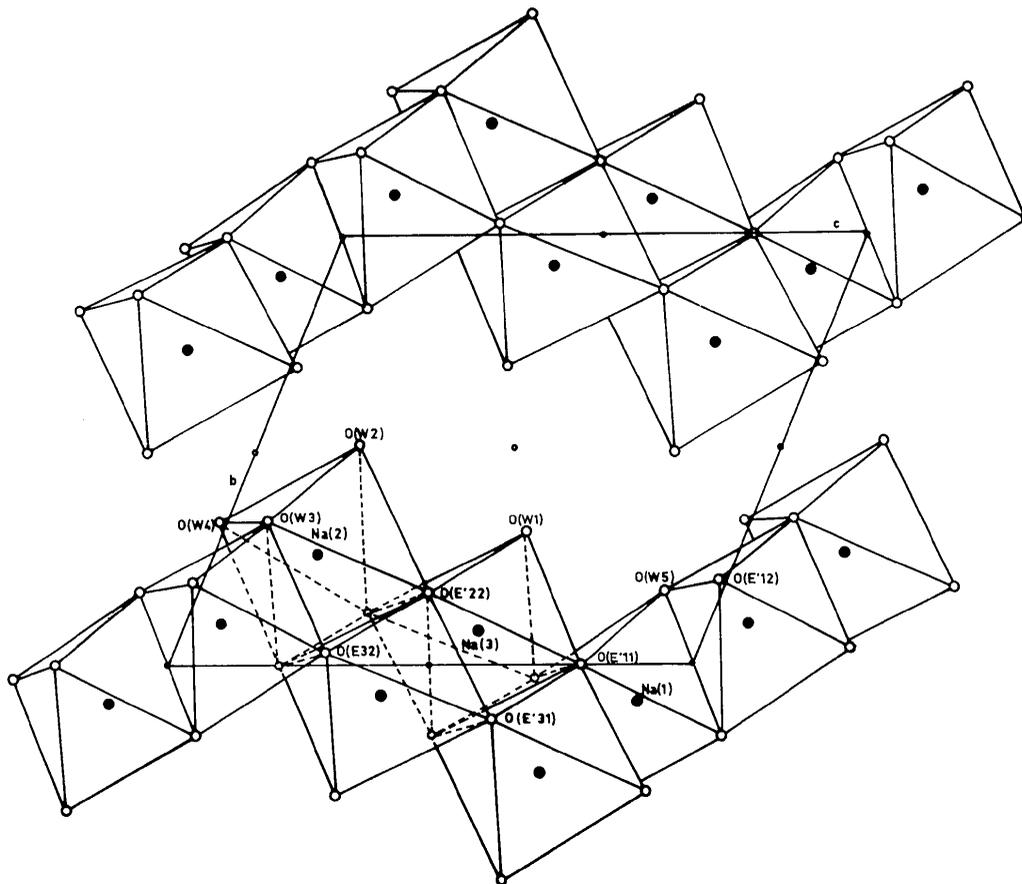


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres NaO_6 dans la structure de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (projection selon a).

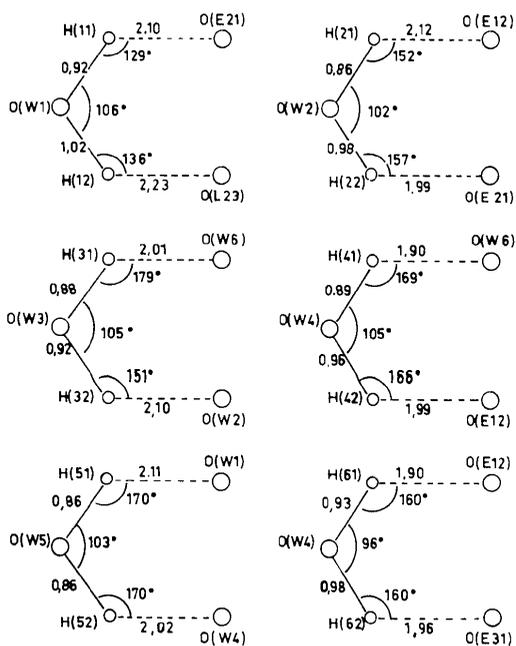


Fig. 3. Description des molécules d'eau et liaisons hydrogène dans $\text{NaP}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

n'est pas fréquent. Les liaisons $W-H-O$ de la molécule $O(W1)$ sont fortement bifurquées, sans doute afin que les atomes d'hydrogène ne pénètrent pas dans l'octaèdre de coordination de $\text{Na}(3)$.

(2) L'atome d'oxygène $O(E21)$ qui n'est lié à aucun atome de sodium se trouve ici lié à trois atomes d'hydrogène $H(11)$, $H(22)$ et $H(61)$.

(3) Il en est de même de la molécule d'eau $O(W6)$, qui se trouve liée aux atomes d'hydrogène $H(31)$ et $H(41)$.

(4) Les liaisons $W-H-O$ sont toutes pratiquement linéaires dans la limite des erreurs ou légèrement bifurquées sauf celles de la molécules $O(W1)$.

Nota:- Il convient de signaler une tentative antérieure déjà ancienne de résolution de cette structure par Caglioti, Gialomello & Bianchi (1942).

Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499-505.
 CAGLIOTI, V., GIALOMELLO, G. & BIANCHI, E. (1942). *Rend. Atti. Accad. Ital.* (7), **5**, 751-775.
 ONDYK, H. M. & GRZYDER, J. W. (1960). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 240-246.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.