

Composition et Structure de la Likasite, $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR JEAN-PAUL DECLERCQ, GABRIEL GERMAIN ET PAUL PIRET

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 24 septembre 1976, accepté le 12 octobre 1976)

The single-crystal X-ray structure determination shows that likasite has the composition $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The space group is $Pc2_1n$ with $a = 5.828(5)$, $b = 6.769(5)$, $c = 21.690(15)$ Å and $Z = 4$. The structure has been refined by block-diagonal least-squares calculations to a final R value of 12.7% for 488 observed amplitudes. The structure consists of infinite layers of $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_3(\text{OH})_2$ linked by NO_3^- and H_2O . The most interesting distances are: $\text{Cu}^{2+} - \text{P}^{3-}$ 1.94 to 2.01, $\text{P}(\text{H}) \cdots \text{O}(\text{H})$ 2.63, $\text{P}(\text{H}) \cdots \text{O}(\text{H}_2)$ 2.85, $\text{P}(\text{H}) \cdots \text{O}(\text{NO}_2)$ 2.93 Å.

Introduction

La likasite a été décrite par Schoep, Borchert & Kohler (1955). Ils lui attribuent, sous réserve, la formule $\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{14}(\text{NO}_3)_4(\text{PO}_4)_2$. Nous en avons repris l'étude sur un échantillon de même provenance (Likasi, Zaïre) conservé au Musée Royal de l'Afrique Centrale (Tervuren, Belgique) sous le numéro RGM655.

Diagramme de poudre

Ce diagramme a été publié par Deliens (1973). La poudre utilisée par lui n'étant pas très pure et les paramètres de la maille indiqués par Schoep *et al.*, (1955) étant peu précis, l'indexation des raies laisse à désirer. Nous avons recommencé celle-ci, d'une part en éliminant les raies parasites grâce à un diagramme pris avec deux grains très purs sur une caméra de Gandolfi, d'autre part en nous basant sur de meilleurs paramètres et sur l'intensité des réflexions obtenues à partir du monocristal. Les raies indiquées par Deliens et qui n'apparaissent pas sur le diagramme de Gandolfi correspondent à $d = 13,6$ et $7,9$ Å (buttgenbachite), $6,4$ et $3,92$ Å (brochantite). Le diagramme ainsi corrigé est donné au Tableau 1.

Données préliminaires du monocristal

On n'a pu trouver sur l'échantillon qu'un seul cristal répondant à peu près aux exigences du diffractomètre à quatre cercles. Il s'agit d'une plaquette rectangulaire bleue présentant les formes $\{001\}$, $\{010\}$ et $\{100\}$. Ses dimensions sont $0,29$ mm suivant **a**, $0,13$ mm suivant **b** et $0,04$ mm suivant **c**. Une des faces de $\{001\}$ est couverte d'un léger duvet de brochantite. Les paramètres de la maille-unité ont d'abord été mesurés sur des films d'oscillation et de Weissenberg (plusieurs autres

cristaux de moindre qualité ont donné les mêmes résultats) et ensuite précisés grâce au diffractomètre à quatre cercles. On obtient ainsi: $a = 5,828(5)$, $b = 6,769(5)$, $c = 21,690(15)$ Å, $V = 855,7$ Å³. La densité mesurée par 'flottation' vaut $2,885(10)$ g cm⁻³. Celle calculée, après résolution de la structure, pour $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}_7$ et $Z = 4$, vaut $2,869$ g cm⁻³. Les résultats de Schoep *et al.* (1955) étaient: $a = 5,79$, $b = 6,72$, $c = 21,65$ Å, $V = 842,4$ Å³, $d_{\text{mes}} = 2,96$ – $2,98$ g cm⁻³.

Tableau 1. Diagramme de poudre de la likasite

Echantillon RGM655. Radiation Cu $K\alpha$, filtre Ni. Diamètre de la caméra 114,6 mm. Estimation visuelle des intensités I , refaite sur le film original par Deliens.

I	d mesuré (Deliens, 1973)	d calculé (nos données)	hkl
60	10,8	10,85	002
100	5,75	5,74	012
3	5,42	5,42	004
9	5,16	5,13	102
15	4,55	4,54	103
3	4,35	4,33	111
20	4,24	4,23	014
5	3,80	3,77	113
7	3,62	3,61	006
3	3,48	3,48	105
22	3,40	3,38	020
20	3,23	3,23	022
30	3,18	3,19	016
3	3,12	3,10	115
15	2,894	2,900	121
30	2,722	2,711–2,713	008,123
25	2,657	2,656	211
2	2,592	2,599	212
40	2,518	2,517	018
15	2,273	2,269	206
2	2,241	2,227	109
17	2,204	2,208–2,209	220,032
25	2,168	2,168	0,0,10
10	2,110	2,112	223

+13 réflexions jusqu'à $d = 1,211$.

Groupe spatial

Le groupe de Laue est *mmm*. Les absences systématiques sont pour les réflexions *hkl*: néant, *Ok**l*: $l = 2n + 1$, *h**Ol*: néant, *hk**0*: $h + k = 2n + 1$. Les groupes spatiaux correspondants sont *Pc**mn* (n° 62) et *Pc*_{2,1}*n* (n° 33). La structure indique sans équivoque *Pc*_{2,1}*n*.

Cependant une absence systématique supplémentaire *hk**0* pour $h = 2n + 1$ (donc pour $k = 2n + 1$) est vérifiée à l'exception de la seule réflexion 110 de faible intensité. Cette absence provient du fait que, *grosso modo*, à chaque atome de coordonnées *x,y* correspond un atome de même espèce de coordonnées $\frac{1}{2} + x,y$. Six groupes spatiaux sont alors possibles. Ceci explique l'erreur de Schoep *et al.* (1955) qui donnent des absences systématiques correspondant aux groupes spatiaux *Pc*_{2,1}*b* (n° 29) et *Pc**mb* (n° 57) et indiquent comme groupe spatial probable *Pc**ma* (n° 55).

Mesure des intensités

Les intensités ont été mesurées grâce à un diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Picker (radiation Cu *K* α , filtre Ni, compteur proportionnel). Etant donné la grande étendue des réflexions on a utilisé un balayage en ω (3° de part et d'autre du maximum, mesure de 20 s des bruits de fond, vitesse de balayage de 1 deg min⁻¹). La réflexion 101 a été mesurée à plusieurs reprises (après chaque groupe de 100 mesures). Son intensité est restée constante. Pour certaines réflexions on a dû élargir ou retrécir l'étendue du balayage. Quelques réflexions souffrent soit de superposition partielle avec une voisine, soit au contraire d'une amputation par les limites supérieure et inférieure de la fenêtre du compteur, ce qui explique la valeur relativement élevée (0,127) du coefficient d'accord *R* final.

On a mesuré ainsi 750 réflexions indépendantes (angle 2 θ maximum = 125°), parmi lesquelles 488 ont

été considérées comme significatives [$I > 3,5 \sigma(I)$]. Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption (Busing & Levy, 1957) a été appliquée dès que la composition du cristal a été connue. Le coefficient d'absorption linéaire calculé pour la raie *K* α du cuivre vaut 124,4 cm⁻¹.

Détermination de la structure

La détermination de la structure a présenté certaines difficultés étant donné:

- l'ignorance de la composition exacte de la likasite,
- l'incertitude concernant le groupe spatial,
- les positions presque centrosymétriques des atomes de cuivre entraînant la centrosymétrie des pics de densité électronique obtenus par la méthode de l'atome lourd.

Pour la détermination statistique de la constante globale de température (*B*) et l'obtention des facteurs de structure normalisés (*E*), nous nous sommes basés sur la composition hypothétique Cu₃(PO₄)NO₃(OH)₂ qui correspond le mieux à la densité mesurée par Schoep *et al.* (1955).

La résolution du problème des phases a été tentée par une méthode directe (programme *MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971), successivement dans les groupes spatiaux *Pc**mn*, *Pc*_{2,1}*n*, *Pc*_{2,1}*b* et *Pc*_{2,1}*a*. Dans chacun de ces groupes, on a pu déceler au moins les deux atomes de cuivre de même coordonnée *y*, mais l'affinement par la méthode de l'atome lourd n'a jamais donné un coefficient d'accord *R* meilleur que 24%. Cependant les résultats partiels obtenus ont permis d'interpréter la fonction de Patterson. Celle-ci a montré que le groupe spatial était *Pc*_{2,1}*n*, mais que l'origine trouvée par méthode directe devait être déplacée de *a*/*4*. Elle a fourni aussi la position des trois atomes de cuivre. Par la méthode de superposition on a trouvé quatre positions possibles pour les atomes de

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^4$ sauf pour *B*)

B est la constante de température obtenue à la fin de l'affinement isotrope. Le facteur de température anisotrope est de la forme $\exp[-(B_{11}h^2 + \dots + B_{12}hk)]$. Coordonnées équivalentes dans *Pc*_{2,1}*n*: *x,y,z*; $-x, \frac{1}{2} + y, -z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₂₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₁₂
Cu(1)	8221 (5)	5068 (13)	1055 (1)	1,98 (5)	118 (9)	99 (7)	13 (1)	-3 (8)	-1 (4)	15 (28)
Cu(2)	3287 (5)	5076 (13)	1010 (1)	1,98 (5)	117 (9)	99 (7)	13 (1)	-15 (8)	0 (4)	-23 (27)
Cu(3)	61 (13)	2500 (0)	9997 (3)	2,49 (5)	182 (8)	114 (7)	14 (1)	-6 (4)	-4 (4)	28 (17)
P(4)	755 (13)	6988 (12)	864 (3)	2,48 (11)	192 (23)	140 (19)	16 (1)	0 (9)	1 (9)	89 (34)
P(5)	5729 (14)	7008 (15)	1081 (3)	3,14 (13)	234 (27)	164 (22)	21 (2)	-19 (10)	-10 (10)	46 (40)
O(6)	8380 (22)	5118 (50)	9973 (6)	2,01 (25)	66 (44)	199 (38)	13 (3)	31 (40)	-25 (17)	107 (145)
O(7)	6290 (29)	9968 (57)	310 (8)	3,54 (29)	257 (58)	169 (43)	24 (4)	-12 (50)	-10 (25)	217 (172)
O(8)	5788 (29)	5243 (39)	3306 (7)	3,00 (30)	243 (58)	126 (43)	18 (4)	-11 (32)	2 (23)	-3 (136)
O(9)	8974 (26)	5290 (36)	2155 (7)	2,66 (27)	80 (41)	191 (48)	17 (3)	25 (28)	-16 (22)	-81 (113)
N(10)	814 (35)	5023 (63)	2408 (8)	2,68 (31)	315 (70)	142 (52)	11 (4)	39 (43)	1 (26)	-48 (291)
O(11)	812 (26)	5147 (46)	2992 (6)	2,69 (27)	201 (52)	152 (40)	16 (3)	-42 (33)	-12 (22)	-63 (180)
O(12)	2592 (27)	5343 (35)	2127 (7)	2,77 (31)	122 (50)	261 (64)	16 (4)	2 (28)	-28 (21)	103 (108)

phosphore. L'ambiguïté (due à la pseudo-centrosymétrie) a été levée en introduisant systématiquement un atome de phosphore sur chacune de ces positions, puis un second sur chacune des positions restantes. L'hypothèse d'un désordre de ces atomes a été testée, et rejetée. L'affinement s'est alors poursuivi normalement par la méthode de l'atome lourd et par moindres carrés, dans l'approximation des blocs diagonaux.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour Cu^{2+} , P, O, N et H. Pour tenir compte de la dispersion anormale on a enlevé au facteur du cuivre 2,1 e dans tout le domaine de $\sin \theta$. Le poids de chaque réflexion dans l'affinement par moindres carrés a été calculé d'après la relation: $w = (16,65 + |F_o| + 0,0065 \times |F_o|^2)^{-1}$. Le programme de calcul est celui de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

La valeur de $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ pour les 488 réflexions observées est:

—avant correction d'absorption, avec constantes de température isotropes: 0,150, avec constantes de température anisotropes: 0,138,

—après correction d'absorption, respectivement: 0,136 et 0,127.

Les paramètres atomiques correspondant à ce dernier affinement sont donnés au Tableau 2.*

Finalement on a calculé une série de Fourier et une série de Fourier des différences. Elles ne montrent pas de caractéristiques spéciales, à part quelques petits pics positifs et négatifs aux alentours des atomes de cuivre et de phosphore et quelques plages positives qui nous ont aidés à placer les atomes d'hydrogène mais n'ont pas permis une localisation précise.

Discussion

Position des atomes d'hydrogène — formule de structure

Etant donné qu'en plus des trois atomes de cuivre et des deux atomes de phosphore, dont les charges se neutralisent, il y a un groupe NO_3 et trois atomes d'oxygène, nous devons introduire sept hydrogènes pour assurer la neutralité de l'édifice. Il existe 14 distances P—O et O—O supérieures à 2,40 Å et inférieures à 3,30 Å. Parmi celles-ci huit ne peuvent pas correspondre à des liaisons hydrogène, car elles nous obligeraient à placer l'hydrogène à proximité d'un Cu^{2+} . Il reste trois distances P—O: P(4)O(8) 2,85, P(5)O(7) 2,63, P(5)O(11) 2,93 Å et trois distances O—O: O(6)O(7) 2,79, O(8)O(11) 2,98 et O(8)O(11') 3,01 Å convenant pour des liaisons hydrogène. Les trois hydrogènes des

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32259: 7 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.

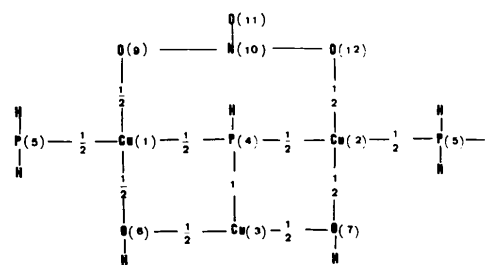


Fig. 1. Schéma de répartition des charges.

liaisons P—H—O doivent être placés sur les phosphores: sans cela les charges du phosphore neutraliseraient entièrement celles du cuivre et on ne pourrait expliquer les huit liaisons Cu—O (voir plus loin la description des entourages). O(8) étant lié à deux groupes NO_3 et à P(4)H doit appartenir à une molécule d'eau. O(6) et O(7) ne peuvent être des ions O^{2-} car la charge apportée à Cu(3) serait trop élevée. O(6) est lié à trois Cu: un hydrogène placé au quatrième sommet du tétraèdre complète l'entourage et est dirigé vers O(7). O(6) fait donc partie d'un groupe hydroxyle. Il doit donc en être de même pour O(7). Mais l'hydrogène porté par O(7) ne forme pas de liaison droite et par conséquent on ne peut pas fixer sa position.

La vérification de ces déductions a été faite sur la dernière série de Fourier: à toutes les positions prévues correspondent des pics positifs. Les hydrogènes de la molécule d'eau $\text{H}_2\text{O}(8)$ s'écartent un peu de O(9) et O(12) vers O(11) et O(11').

Le schéma de répartition des charges de Cu^{2+} , P^{3-} , OH^- et NO_3^- est donné à la Fig. 1. On remarquera que dès qu'on change un hydrogène de position on ne peut plus obtenir un schéma aussi satisfaisant. On notera aussi que chaque atome de cuivre doit porter deux charges positives. La Fig. 2 représente un schéma des liaisons P—H...O et O—H...O.

La formule de structure est donc:

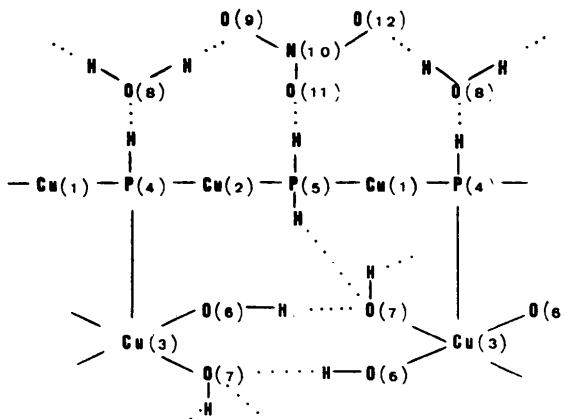
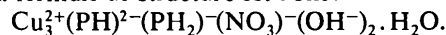


Fig. 2. Schéma des liaisons hydrogène.

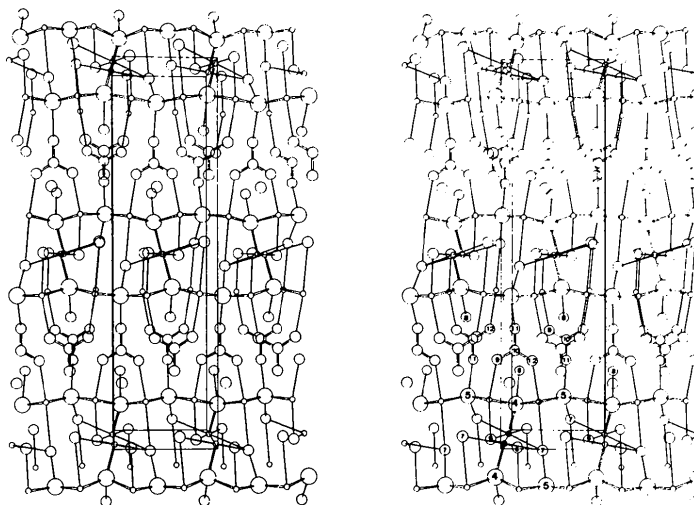


Fig. 3. Représentation stéréoscopique de la structure de la likasite, **a** vers la droite (3 périodes), **c** vers le haut (1,2 période), **b** vers l'arrière (1,1 période). On remarque particulièrement les chaînes horizontales Cu—P—Cu—P et les liaisons entre feuillets réalisées principalement par les groupes NO₃. Petits cercles: Cu, cercles moyens: N et O, grands cercles: P.

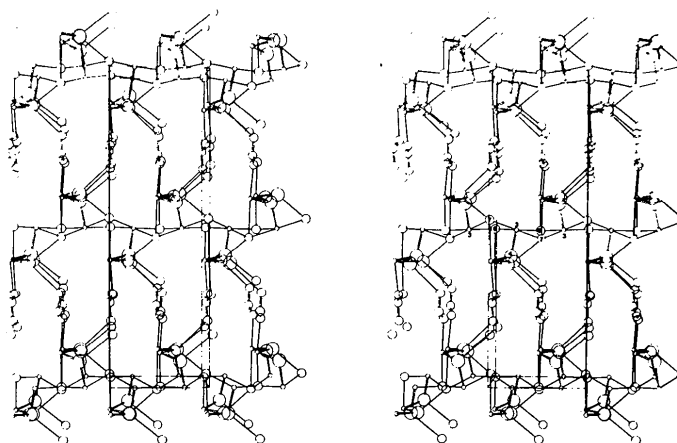


Fig. 4. Représentation stéréoscopique de la structure, **a** vers l'avant (1,1 période), **b** vers la droite (3 périodes), **c** vers le haut (1,2 période). On remarque particulièrement les chaînes horizontales Cu(3)—O(6) et O(7)—Cu(3).

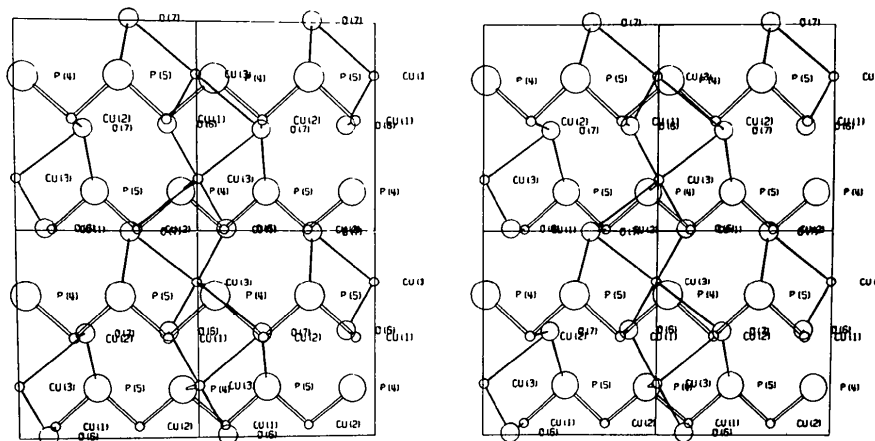


Fig. 5. Représentation stéréoscopique d'un feuillet, **a** vers la droite (2 périodes), **b** vers le haut (2 périodes) et **c** vers l'arrière ($-0,15c$ à $+0,15c$). Les deux chaînes sont attachées par des liaisons Cu(1)O(6), Cu(2)O(7), P(4)Cu(3) et P(5)O(7').

Cu—P. Cinq distances allant de 1,94 à 2,01 Å. Moyenne: 1,97 Å. Nous n'avons pas trouvé d'autres exemples de liens $\text{Cu}^{2+}-\text{P}^{3-}$. Par contre la distance $\text{Cu}^{+}-\text{P}^{3-}$ se retrouve dans plusieurs composés dont Cu_3P (2,345 Å; Olafsson, 1972), LiCu_2P (2,35 Å; Schlenger & Jacobs, 1972) et Li_2CuP (2,32 Å; Schlenger, Jacobs & Juza, 1971), mais les entourages du cuivre et du phosphore ne sont pas comparables à ceux que l'on trouve dans la likasite.

P—H...O. Ces liaisons hydrogène ont comme longueur 2,63 Å pour P(H)...O(H), 2,85 Å pour P(H)...O(H₂) et 2,93 Å pour P(H)...O(NO₂). Nous n'avons pas trouvé d'autres exemples de ce type de liaison dans la littérature. Il est probable que ces liens P—H...O sont rendus possibles par l'accumulation des charges positives apportées par deux ou trois Cu^{2+} à proximité du phosphore et du côté opposé aux atomes d'hydrogène, ce qui expliquerait l'apparition simultanée de deux types rares de liaisons dans un même composé.

Notons encore quelques distances entre atomes non directement liés et qui ne sont donc pas reprises au Tableau 3. Cu(1)Cu(2) 2,88 et 2,95, Cu(1)Cu(3) 2,99 et 3,07, Cu(2)Cu(3) 3,36 et 3,38, Cu(3)Cu(3') 3,39 (deux fois), P(4)P(5) 2,94 et 2,97 Å.

En conclusion, étant donné les caractéristiques remarquables de cette structure, nous souhaitons que d'autres recherches physico-chimiques soient entreprises, notamment pour étudier les particularités des liaisons P—H...O. Elles devraient débiter par l'obten-

tion de likasite synthétique, le composé naturel n'ayant été trouvé jusqu'à présent qu'en quantité minime.

Nous remercions le Professeur M. Van Meerssche pour ses nombreux conseils, ainsi que le Dr M. Deliens qui nous a posé le problème et fourni l'échantillon. J.-P. Declercq remercie le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour la mandat de Chargé de Recherches qui lui a été accordé.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2^e éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- DELIENS, M. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **78**, 84–88.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- OLAFSSON, O. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2777–2787.
- SCHLENGER, H. & JACOBS, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 327.
- SCHLENGER, H., JACOBS, H. & JUZA, R. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 177–201.
- SCHOEP, A., BORCHERT, W. & KOHLER, K. (1955). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **78**, 84–88.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1427–1431

Structure Cristalline du Tripolyphosphate Mixte Zinc—Sodium Nonahydraté: $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 27 septembre 1976, accepté le 8 octobre 1976)

The crystalline characteristics of $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ are: $a = 10.454$ (5), $b = 10.675$ (5), $c = 8.629$ (4) Å; $\alpha = 101.14$ (2), $\beta = 109.85$ (2), $\gamma = 99.03$ (2)°; $Z = 2$, $V = 862.4$ Å³, space group $\text{P}\bar{1}$. The crystal structure has been solved with 2862 independent reflexions. The final R value is 0.041 for all the data. The atomic arrangement of this salt is similar to the already described tripolyphosphate: $\text{Zn}_2\text{Ag}_{0.62}\text{H}_{0.38}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Both of these structures are characterized by a three-dimensional network of channels containing the water molecules.

Introduction

Plusieurs auteurs (Schwarz, 1895; Stange, 1896; Huber, 1937; Bonneman-Bémia, 1941) ont signalé l'existence d'un tripolyphosphate mixte hydraté de zinc et

de sodium et lui ont attribué la formule $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$. Dans les travaux plus récents, effectués par Quimby & McCune (1957), Corbridge & Tromans (1958) et de Wolff (ASTM: 7-83), le nombre de molécules d'eau est ramené à 9.