

## Structure Cristalline d'un Tripolyphosphate Acide d'Aluminium–Ammonium: $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET J. C. GUITEL

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

(Reçu le 14 octobre 1976, accepté le 26 octobre 1976)

Aluminium ammonium tripolyphosphate,  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ , is monoclinic,  $P2/a$ , with  $a = 11.643$  (8),  $b = 4.918$  (4),  $c = 8.705$  (5) Å,  $\beta = 119.27$  (5)° and  $Z = 2$ . The crystal structure of this salt has been solved by using 469 independent reflexions. The final  $R$  value is 0.066. The main geometrical feature of the structure is the existence of a two-dimensional  $\text{AlP}_3\text{O}_{10}$  framework built from  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  tripolyphosphate groups linked by  $\text{AlO}_6$  octahedra. Crystal data for the isotopic potassium salt are given.

### Préparation chimique et données cristallographiques

Des essais de préparation de phosphates condensés mixtes de cadmium–aluminium et de baryum–aluminium nous conduisent systématiquement à la production de cristaux ne contenant ni cadmium ni baryum et qui correspondent à la formule  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ . Un essai typique d'une telle préparation est par exemple la calcination à 350°C durant une nuit d'un mélange de 2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 1 g de

$\text{BaCO}_3$  dans un gros excès de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (environ 30 g). Un lavage à l'eau chaude pour éliminer l'excès de fondant phosphorique permet de recueillir des cristaux insolubles de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  sous forme de prismes trisus à section pseudohexagonale. L'étude d'un de ces cristaux par la méthode de Weissenberg montre qu'il s'agit d'un composé monoclinique,  $P2/a$ , dont la maille renferme deux unités formulaires. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé. Il est à noter que les dimensions de la maille obtenue après affinement par moindres carrés des données du diagramme de poudre [ $a = 11,622$  (8),  $b = 4,902$  (4),  $c = 8,685$  (5) Å,  $\beta = 119,26$  (5)°] diffèrent légèrement de celles obtenues lors de l'étude du cristal à l'aide du diffractomètre automatique (voir résumé).

Tableau 1. *Dépouillement d'un diagramme de poudre de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  effectué à la longueur du cuivre sur diffractomètre Philips Norelco à la vitesse de  $\frac{1}{8}^\circ(\theta) \text{ min}^{-1}$*

Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
0 0 1	7,58	7,55	1000	3 1 0	2,783	2,784	4
2 0 $\bar{1}$	5,69	5,70	10	1 1 2	2,613	2,614	5
2 0 0	5,07	5,06	49	4 0 0	2,535	—	—
0 1 0	4,90	4,90	11	0 0 3	2,526	2,529	52
1 1 0	4,41	4,41	7	2 0 2	2,504	2,501	11
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	4,22	4,22	9	4 0 3	2,502		
2 0 $\bar{2}$	4,16	4,16	87	2 1 $\bar{3}$	2,493	—	—
0 1 1	4,12	4,12	12	4 1 $\bar{1}$	2,471	—	—
0 0 2	3,788	3,786	—	4 1 $\bar{2}$	2,461	2,458	4
2 1 $\bar{1}$	3,714	3,715	9	0 2 0	2,451	—	—
2 1 0	3,524	3,520	24	1 1 $\bar{3}$	2,426	2,428	4
1 1 1	3,503	—	—	3 1 $\bar{3}$	2,415	—	—
2 0 1	3,497	—	—	1 2 0	2,382	—	—
1 1 $\bar{2}$	3,235	3,238	2	1 2 $\bar{1}$	2,351	—	—
2 1 $\bar{2}$	3,173	3,172	22	0 2 1	2,332	—	—
3 1 $\bar{1}$	3,037	3,038	7	3 1 1	2,327	—	—
0 1 2	2,998	2,999	28	4 1 0	2,252	2,247	18
2 0 $\bar{3}$	2,895	—	—	2 2 $\bar{1}$	2,251		
4 0 $\bar{1}$	2,861	2,858	9	0 1 3	2,245	2,229	4
3 1 $\bar{2}$	2,857			2 1 2	2,230		
2 1 1	2,847	—	—	4 1 $\bar{3}$	2,229	—	—
4 0 $\bar{2}$	2,845	—	—				

### Détermination de la structure

Le cristal utilisé était un petit prisme de dimensions  $0,16 \times 0,15 \times 0,08$  mm. 469 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent ( $\lambda_{\text{Ag}} = 0,5608$  Å).

Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega$  dans un domaine de  $1,5^\circ$  à la vitesse de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ . Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Les mesures ont été effectuées de  $3$  à  $20^\circ$  ( $\theta$ ). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

La structure a été résolue par exploitation de la fonction de Patterson tridimensionnelle qui permet de localiser rapidement les sites d'aluminium et de phosphore. A ce stade des synthèses de Fourier successives permettent de mettre en évidence la totalité de l'arrangement atomique à l'exception de l'hydrogène acide qui n'a pas été recherché compte-tenu du petit nombre de données recueillies. Pour cette même raison on s'est limité au cours des affinements à une déter-

mination des facteurs thermiques isotropes. La valeur finale du facteur  $R$  est de 0,066.\*

### Description de la structure

Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques et les facteurs thermiques isotropes. La principale caractéristique de l'arrangement atomique de

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32270: 11 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.

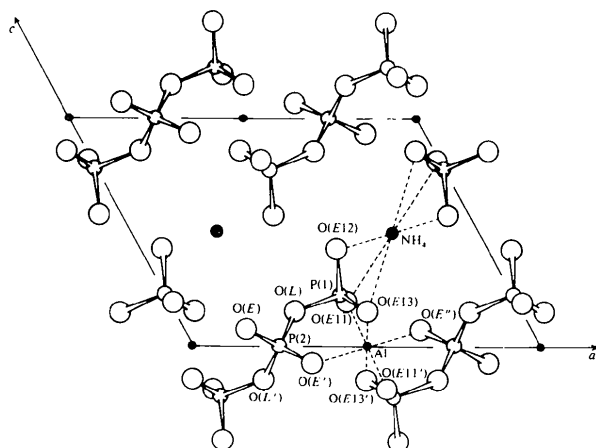


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  sur le plan  $ac$ .

Tableau 2. Paramètres des positions atomiques et  $B_{\text{iso}}$  de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$
Al	0,0	0,0	0,0	0,89 (7)
P(1)	0,0023 (2)	0,4997 (6)	0,2277 (3)	0,63 (4)
P(2)	0,25	0,7619 (7)	0,0	0,93 (7)
O(E11)	-0,0129 (6)	0,209 (1)	0,8091 (7)	1,3 (1)
O(E12)	0,4367 (6)	0,454 (1)	0,5746 (8)	2,0 (1)
O(E13)	0,0571 (6)	0,301 (1)	0,1490 (7)	1,4 (1)
O(L)	0,3475 (6)	0,563 (1)	0,1491 (8)	1,9 (1)
O(E')	0,1779 (6)	-0,080 (1)	0,0728 (8)	1,5 (1)
NH <sub>4</sub>	0,25	0,011 (3)	0,50	4,5 (3)

$\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  est l'existence d'un réseau bidimensionnel  $\text{AlP}_3\text{O}_{10}$  formé par des groupements tripolyphosphates  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  connectés par des octaèdres  $\text{AlO}_6$ . Ces groupements  $\text{AlP}_3\text{O}_{10}$  se développent dans les plans  $ab$  de l'arrangement. La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan  $ac$  et met en évidence la liaison des plans  $\text{AlP}_3\text{O}_{10}$  par les ions ammonium situés entre ces plans. Ces ions ammonium possèdent une coordination octaédrique formée de six atomes d'oxygène de type  $\text{O}(Eij)$ .

Le Tableau 3 donne les distances interatomiques et les principaux angles de liaison dans l'octaèdre  $\text{AlO}_6$ . Le Tableau 4 donne les caractéristiques de l'anion  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  et les distances  $\text{NH}_4\text{-O}$ . La Fig. 2 donne la projection de l'arrangement sur le plan  $ab$ . Les caractéristiques géométriques de l'anion  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Tableau 4) sont très comparables à celles observées dans les autres tripolyphosphates.

### Le tripolyphosphate d'aluminium-potassium

Le sel correspondant de potassium,  $\text{AlKHP}_3\text{O}_{10}$ , est isotype du précédent. Il se prépare par calcination à

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) de liaison dans l'anion  $\text{P}_3\text{O}_{10}$  de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L)
O(E11)	<u>1,484 (7)</u>	2,467 (9)	2,523 (9)	2,483 (9)
O(E12)	110,2 (4)	<u>1,524 (7)</u>	2,49 (1)	2,489 (7)
O(E13)	115,4 (4)	110,6 (4)	<u>1,501 (8)</u>	2,53 (1)
O(L)	106,5 (4)	105,0 (4)	108,6 (4)	<u>1,613 (7)</u>

P(2)	O(L)	O(L')	O(E)	O(E')
O(L)	<u>1,579 (6)</u>	2,48 (1)	2,519 (9)	2,479 (9)
O(L')	103,2 (4)	<u>1,579 (6)</u>	2,479 (9)	2,519 (9)
O(E)	107,6 (4)	110,1 (4)	<u>1,494 (8)</u>	2,55 (1)
O(E')	110,1 (4)	107,6 (4)	117,4 (4)	<u>1,494 (8)</u>

Voisinage de l'ammonium dans  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$

(2×) $\text{NH}_4\text{-O}(E11)$	2,962 (8)
(2×) $\text{NH}_4\text{-O}(E12)$	2,92 (1)
(2×) $\text{NH}_4\text{-O}(E13)$	3,116 (9)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°) dans l'octaèdre  $\text{AlO}_6$  de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$

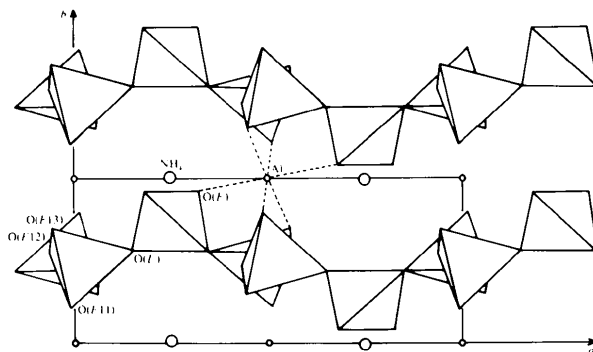
Al	O(E11)	O(E11')	O(E13)	O(E13')	O(E'')	O(E')
O(E11)	<u>1,898 (7)</u>	3,80 (1)	2,626 (9)	2,696 (9)	2,66 (1)	2,692 (7)
O(E11')	180	<u>1,898 (7)</u>	2,626 (9)	2,696 (9)	2,692 (7)	2,66 (1)
O(E13)	88,5 (3)	91,5 (3)	<u>1,865 (6)</u>	3,73 (1)	2,62 (1)	2,689 (8)
O(E13')	91,5 (3)	88,5 (3)	180	<u>1,865 (6)</u>	2,689 (8)	2,62 (1)
O(E'')	89,3 (3)	90,7 (3)	88,5 (3)	91,5 (3)	<u>1,887 (7)</u>	3,77 (1)
O(E')	90,7 (3)	89,3 (3)	91,5 (3)	88,5 (3)	180	<u>1,887 (7)</u>

Tableau 5. Dépouillement d'un diagramme de poudre de  $\text{AlKHP}_3\text{O}_{10}$ 

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites pour le sel d'ammonium (Tableau 1).

$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
0 0 1	7,40	7,37	1000	1 1 2	2,560	2,559	2
2 0 $\bar{1}$	5,71	5,71	77	4 0 $\bar{3}$	2,511	—	—
2 0 0	4,99	4,99	100	4 0 0	2,494	2,493	37
0 1 0	4,90	4,91	8	2 1 $\bar{3}$	2,478	2,476	61
1 1 0	4,40	4,40	9	4 1 2	2,467	—	—
1 1 $\bar{1}$	4,23	4,22	19	0 0 3	2,465	2,465	246
2 0 2	4,16	4,17	150	4 1 $\bar{1}$	2,462	—	—
0 1 $\bar{1}$	4,09	4,09	7	0 2 0	2,452	—	—
2 1 $\bar{1}$	3,720	3,720	99	2 0 2	2,433	2,433	111
0 0 2	3,698	3,697	80	3 1 $\bar{3}$	2,415	—	—
2 1 0	3,497	3,493	118	1 1 $\bar{3}$	2,394	2,395	11
1 1 1	3,455	3,456	11	1 2 0	2,382	—	—
2 0 1	3,405	—	—	1 2 $\bar{1}$	2,352	—	—
1 1 $\bar{2}$	3,212	3,215	2	0 2 1	2,328	2,328	5
2 1 $\bar{2}$	3,173	3,171	33	3 1 1	2,282	—	—
3 1 $\bar{1}$	3,035	3,035	9	2 2 $\bar{1}$	2,253	—	—
0 1 2	2,953	2,953	144	4 1 $\bar{3}$	2,235	2,235	10
2 0 $\bar{3}$	2,871	—	—	4 1 0	2,223	—	—
3 1 $\bar{2}$	2,866	—	—	0 1 3	2,203	2,204	34
4 0 $\bar{2}$	2,854	—	—	2 2 0	2,201	2,200	20
4 0 $\bar{1}$	2,846	2,847	20	1 2 1	2,190	—	—
2 1 1	2,797	2,797	15	2 1 2	2,180	2,181	11
3 1 0	2,752	2,753	6				

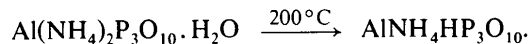
350°C durant une dizaine d'heures du mélange obtenu en introduisant 0,5 g d'alumine et 5 g de carbonate de potassium dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide orthophosphorique. Le produit obtenu est polycristallin. Le Tableau 5 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce com-

Fig. 2. Projection de la structure de  $\text{AlNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  sur le plan  $ab$ .

posé. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites pour le sel d'ammonium. La maille obtenue après affinement est:  $a = 11,619(8)$ ,  $b = 4,905(5)$ ,  $c = 8,614(5)$  Å,  $\beta = 120,84(5)^\circ$ .

### Remarque

Le sel d'ammonium décrit plus haut est signalé par d'Yvoire (1964) comme produit de calcination du tripolyphosphate neutre d'aluminium-ammonium monohydraté.



### Référence

D'YVOIRE, F. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1224–1236.