

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978). A34, 143–157.

Acta Cryst. (1980). B36, 1176–1178

Structure d'un Orthophosphate Acide Mixte de Zinc–Ammonium Monohydraté: $\text{ZnNH}_4\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR A. BOUDJADA, D. TRANQUI ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 16 juillet 1979, accepté le 21 janvier 1980)

Abstract. Ammonium zinc trihydrogenbis(orthophosphate) monohydrate, $\text{ZnNH}_4\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.687$ (1), $b = 8.049$ (1), $c = 8.060$ (1) Å, $\alpha = 116.25$ (1), $\beta = 108.21$ (1), $\gamma = 84.14$ (1)°, $Z = 2$, $d_x = 1.52$ Mg m⁻³, $V = 434$ Å³. The crystal structure has been determined from 3134 independent reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer to a final R value of 0.024. The crystals are built up from PO_4 and ZnO_4 tetrahedra and NH_4O_8 polyhedra, linked to form a three-dimensional network.

Introduction. Le mode opératoire pour l'obtention de $\text{ZnNH}_4\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est décrit par Lehr, Brown, Frazier, Smith & Tasher (1967). Le mélange de deux solutions de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ est abandonné à la température ambiante pendant quatre à cinq jours. Au bout de ce temps, on voit apparaître des cristaux de monophosphate acide mixte de zinc–ammonium hydraté dont la morphologie est tabulaire ou polyédrique. Ils sont incolores, stables à la température ambiante et légèrement solubles dans l'eau.

L'étude d'un cristal de ce sel par la méthode de Weissenberg montre qu'il est triclinique. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à vitesse lente [$\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹] à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco à la longueur d'onde $K\alpha_{1,2}$ du cuivre. L'affinement des paramètres de la maille est effectué à partir des données angulaires de ce diffractogramme de poudre.

Nous avons utilisé un fragment de cristal dont les arêtes mesuraient approximativement 0,1 mm dans les trois directions. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius type CAD-4 en utilisant la longueur d'onde moyenne $K\bar{\alpha}$ de l'argent (0,5608 Å).

Le domaine angulaire des mesures s'étendait de 3 à 26° (θ). Le temps maximum de mesure de chaque réflexion a été fixé à 120 s. Chaque réflexion a été

mesurée en balayage ω seul dans un domaine angulaire défini par la relation $D = (1,40 + 0,30 \text{ tg } \theta)^\circ$. Les intensités de 3134 réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, cet effet étant dans notre cas négligeable, vu la dimension et la forme du cristal [coefficient linéaire d'absorption $\mu_r(\text{Ag } K\bar{\alpha}) = 1,73$ mm⁻¹]. Durant la collecte de données, les raies de références 303 et $\bar{3}0\bar{3}$ n'ont subi aucune variation significative susceptible d'apporter des corrections. L'examen de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de zinc et de

Tableau 1. *Diffractogramme de poudre de $\text{ZnNH}_4\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ effectué en utilisant la longueur d'onde $K\alpha_{1,2}$ du cuivre*

hkl	d_{calc}	d_{obs}	l/l_0	hkl	d_{calc}	d_{obs}	l/l_0
0 1 0	7.22	7.21	40.0	2 2 $\bar{1}$	2.877	2.879	3.3
0 0 1	6.90	6.89	2.3	2 2 $\bar{2}$	2.827	2.827	0.5
0 1 $\bar{1}$	6.62	6.62	1.4	1 1 2	2.757	2.757	4.2
1 0 $\bar{1}$	5.99	5.99	100.0	1 2 1	2.707	2.706	4.7
1 1 $\bar{1}$	5.65	5.66	13.0	0 1 2	2.689	2.689	2.8
1 $\bar{1}$ 0	5.24	5.24	1.9	2 2 0	2.621	2.621	5.6
1 1 0	5.02	5.02	0.9	0 3 2	2.562	2.562	1.4
1 0 1	4.397	4.396	0.7	1 3 $\bar{1}$	2.553	2.554	1.9
1 1 1	4.390			2 2 0	2.512	2.512	14.4
0 1 1	4.162	4.162	1.2	3 1 1	2.492	2.492	0.9
1 1 1	3.985	3.985	7.4	0 2 3	2.489		
0 2 $\bar{1}$	3.984			2 1 2	2.481	2.481	2.3
1 1 $\bar{2}$	3.923	3.922	0.5	2 1 3	2.477	2.477	0.9
2 0 $\bar{1}$	3.718	3.717	0.9	0 3 0	2.404	2.403	4.7
1 2 $\bar{1}$	3.699	3.699	1.4	1 1 2	2.341	2.341	3.7
0 2 0	3.606	3.606	13.0	3 1 0	2.335	2.335	1.9
2 1 1	3.596			3 1 1	2.317	2.317	0.9
1 0 2	3.556	3.556	2.8	2 1 2	2.306	2.307	0.5
0 0 2	3.448	3.448	0.5	3 2 1	2.203	2.203	0.5
2 1 0	3.312	3.312	0.9	1 2 2	2.120	2.119	0.5
0 2 2				3 1 3	2.119		
1 2 2	3.346	3.345	5.1	3 1 3	2.008	2.007	6.0
1 1 1	3.333	3.333	5.1	1 2 4			
1 2 1	3.325	3.324	6.0	1 3 1	2.006	1.9275	3.3
2 1 0	3.201	3.201	1.4	2 1 4	1.9285		
2 1 1	3.074	3.075	3.3	3 3 3	1.8848	1.8850	3.3
2 0 1	2.887	2.887	3.7	4 1 1	1.8824	1.8806	1.4

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^5$ pour Zn et P, $\times 10^4$ pour NH₄ et O) et coefficients de température isotrope B_{eq} pour ZnNH₄H₃(PO₄)₂·H₂O

O(W): oxygène des molécules d'eau. O(j): oxygène des tétraèdres P(j)O₄.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Zn	24209 (2)	47461 (2)	23714 (2)	1,10
P(1)	11903 (5)	75256 (5)	4823 (5)	0,88
P(2)	42141 (5)	75985 (5)	67992 (5)	0,93
NH ₄	625 (2)	1908 (2)	4254 (2)	1,38
O(1)	2343 (2)	9100 (2)	766 (2)	1,65
O(2)	179 (2)	8238 (2)	2092 (2)	1,98
O(3)	2390 (2)	5962 (2)	746 (2)	1,74
O(4)	-246 (2)	6761 (2)	-1514 (2)	1,95
O(5)	5438 (2)	8439 (2)	6107 (2)	2,04
O(6)	5346 (2)	6567 (2)	7924 (2)	1,95
O(7)	3373 (2)	9308 (2)	8152 (2)	1,47
O(8)	2681 (2)	6438 (2)	5042 (2)	1,81
O(W)	3583 (2)	2827 (2)	7807 (2)	2,54

phosphore. Des synthèses de Fourier successives ont révélé l'ensemble de la structure. Quelques cycles d'affinements (Prewitt, 1966) effectués avec la totalité des réflexions dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ ont conduit à un facteur $R = 7,5\%$. Après élimination de 635 réflexions très faibles ou mal mesurées et en introduisant les facteurs thermiques anisotropes, la valeur finale du résidu cristallographique se stabilise à 0,024.*

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope B_{eq} .

Discussion. Figs. 1 et 2 représentent respectivement la projection de la structure suivant [001] et [100].

Le Tableau 3 indique les principales distances interatomiques et angles de liaison dans cet agencement.

L'anion PO₄. Les moyennes des distances P—O sont très proches: 1,539 Å pour P(1)O₄ et 1,536 Å pour le second tétraèdre P(2)O₄. Bien que ces distances s'accordent très bien avec la moyenne des distances P—O trouvées dans la littérature en ce qui concerne les monophosphates, il n'en demeure pas moins que les deux sites tétraédriques sont légèrement déformés ce qui est dû certainement aux liaisons hydrogène.

Les cations Zn et NH₄. Les deux cations associés ont des coordinences différentes; celle du zinc est de quatre alors que celle de l'ammonium est de huit.

Le tétraèdre ZnO₄ est déformé. Les distances Zn—O varient de 1,949 à 1,922 Å avec une moyenne de 1,935

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35045: 36 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Å. Les angles O—Zn—O ont une moyenne de 109,5° mais varient cependant de 116,4 à 96,1°. Plusieurs auteurs (Tordjman, Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1975; Averbuch-Pouchot, 1980) signalent la même irrégularité pour les tétraèdres ZnO₄ dans les orthophosphates.

Les distances Zn—P [Zn—P(1) 3,110 et Zn—P(2) 3,130 Å] nous semblent anormalement courtes pour des distances cation—cation. Les mêmes auteurs signalent cet état de fait.

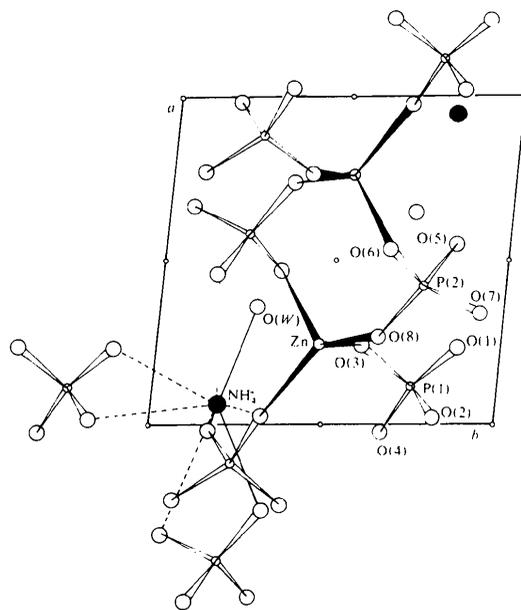


Fig. 1. Projection de la structure de ZnNH₄H₃(PO₄)₂·H₂O selon [001].

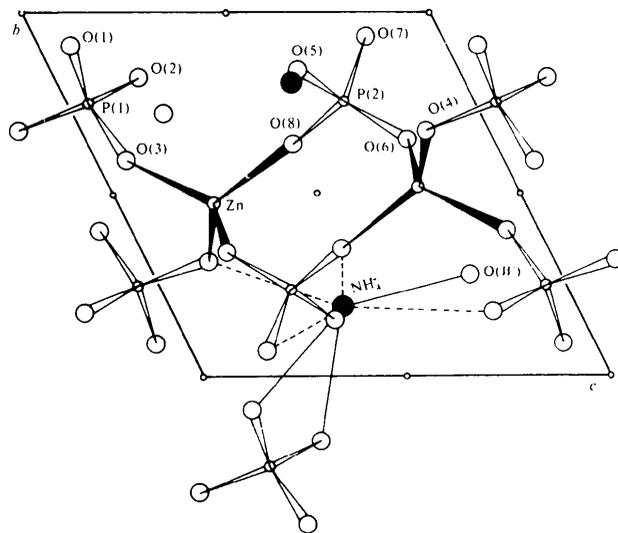


Fig. 2. Projection de la structure de ZnNH₄H₃(PO₄)₂·H₂O selon [100].

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans l'arrangement atomique ZnNH₄H₃(PO₄)₂·H₂O

Sur la diagonale, soulignées, sont indiquées les distances P(i)O(j) ou Zn(i)O(j). Au-dessus de la diagonale, figurent les angles O(j)P(i)O(j') ou O(j)Zn(i)O(j'). En-dessous de la diagonale, nous retrouvons les distances oxygène-oxygène dans les différents sites tétraédriques ZnO₄ ou PO₄. Code de symétrie (le sigle prime signifie $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$): (I) $\bar{x}, 1 - y, \bar{z}$; (II) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (III) $x, -1 + y, z$; (IV) $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$.

Zn	O(3)	O(4 ¹)	O(6 ¹¹)	O(8)
O(3)	<u>1,941 (2)</u>	113,58 (6)	96,09 (6)	113,77 (5)
O(4 ¹)	<u>3,232 (2)</u>	<u>1,922 (1)</u>	116,42 (6)	105,55 (5)
O(6 ¹¹)	2,893 (2)	<u>3,291 (2)</u>	<u>1,949 (1)</u>	111,64 (5)
O(8)	3,239 (2)	3,065 (1)	<u>3,207 (2)</u>	<u>1,927 (1)</u>
P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>1,512 (1)</u>	109,54 (7)	111,07 (7)	111,37 (7)
O(2)	<u>2,526 (2)</u>	<u>1,580 (2)</u>	106,14 (7)	108,62 (7)
O(3)	2,513 (2)	<u>2,491 (2)</u>	<u>1,536 (1)</u>	109,94 (7)
O(4)	2,511 (2)	2,524 (2)	<u>2,509 (1)</u>	<u>1,528 (1)</u>
P(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
O(5)	<u>1,562 (2)</u>	111,04 (7)	108,68 (7)	107,87 (7)
O(6)	<u>2,535 (2)</u>	<u>1,513 (2)</u>	110,11 (7)	114,34 (7)
O(7)	2,472 (2)	<u>2,520 (2)</u>	<u>1,561 (1)</u>	108,31 (7)
O(8)	2,483 (2)	2,540 (2)	<u>2,489 (1)</u>	<u>1,509 (1)</u>
NH ₄ -O(2 ¹¹¹)	2,676 (2)			
NH ₄ -O(4 ¹)	2,774 (2)	NH ₄ -O(W)	2,882 (2)	
NH ₄ -O(5 ¹¹¹)	3,108 (2)	NH ₄ -O(1 ¹¹¹)	3,294 (2)	
NH ₄ -O(7 ¹¹¹)	3,064 (2)	NH ₄ -O(2 ¹¹¹)	3,236 (2)	
NH ₄ -O(8 ¹¹¹)	2,851 (2)			

Le dodécaèdre de NH₄ est certainement le plus déformé. Les distances NH₄-O varient de 2,676 à 3,294 Å avec une moyenne de 2,984 Å.

Cohésion cristalline. En examinant les Figs. 1 et 2, nous voyons un enchaînement des tétraèdres de zinc et de phosphore qui forment des couches parallèles au plan (010). Le polyèdre de coordination de l'ion ammonium a une arête commune O(7¹¹¹)-O(8¹¹¹) avec P(2¹¹¹) et un sommet commun O(5¹¹¹) avec P(2¹¹¹): ceci permet un enchaînement suivant la direction a. Avec P(1¹¹¹), le polyèdre de NH₄ a une

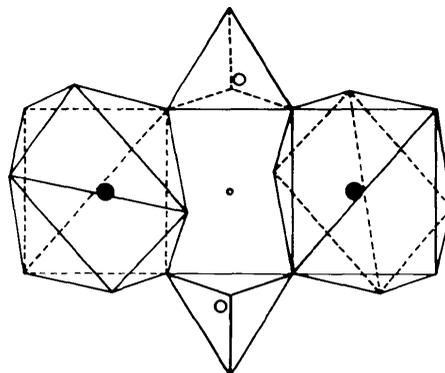


Fig. 3. Schéma du groupement Zn₂(NH₄)₂O₂₀. Les atomes d'oxygène qui sont à une côte supérieure de celle de NH₄⁺ lui sont reliés par des tirets. Les atomes d'oxygène qui sont à une côte inférieure de celle de NH₄⁺ lui sont reliés par des pointillés.

arête commune O(1¹¹¹)-O(2¹¹¹) et un sommet commun O(2¹¹¹) avec P(1¹¹¹). L'enchaînement des polyèdres de NH₄ et NH₄⁺ se fait donc grâce à O(2) et O(2') suivant la direction c. Ils possèdent une arête commune O(2)-O(2'). L'enchaînement suivant b se fait grâce aux tétraèdres de Zn qui rattachent les dodécaèdres de NH₄ et les tétraèdres de phosphore.

Les deux cations associés ont deux sommets communs O(4¹¹¹) et O(8¹¹¹). Ils forment des entités finies telles que nous les avons représentées schématiquement sur la Fig. 3. Cette figure constituée de deux dodécaèdres NH₄O₈ et de deux tétraèdres ZnO₄ admet un centre de symétrie. La cohésion doit être encore renforcée par les liaisons hydrogène que nous n'avons pu localiser.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1980). *Acta Cryst.* A paraître.
 LEHR, J. R., BROWN, E. H., FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & TASHER, R. D. (1967). *Tenn. Val. Auth. Chem. Eng. Bull.* No. 6.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 TORDJMAN, I., DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1143-1148.