

## Structure d'un Polyphosphate de Zinc, $Zn(PO_3)_2$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET M. BAGIEU-BEUCHER

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 19 mai 1982, accepté le 1 octobre 1982)

**Abstract.**  $M_r = 223.3$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 9.734$  (2),  $b = 8.889$  (2),  $c = 4.963$  (1) Å,  $\beta = 108.49$  (5)°,  $V = 407.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.641$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $R = 0.021$  for 1074 independent reflexions. The  $(PO_3)_\infty$  chains run along the  $c$  direction with a period of two tetrahedra. Distorted, edge-sharing  $ZnO_6$  octahedra form chains along the same direction.

**Introduction.** Le polymorphisme de  $Zn(PO_3)_2$  a été signalé pour la première fois par Katnack & Hummel (1958) lors de l'étude du système  $ZnO-P_2O_5$ . Ce composé possède trois formes cristallines. La première de ces variétés est un tétramétaphosphate, isotype du sel de cuivre (Laügt, Guitel, Tordjman & Bassi, 1972). Pour cette première variété la formulation chimique correcte est donc  $Zn_2[P_4O_{12}]$ . Une seconde variété signalée par Bagieu-Beucher & Grenier (1968) était jusqu'à ce jour considérée aussi comme un tétramétaphosphate, mais les cristaux systématiquement maclés n'avaient pas permis la confirmation de cette hypothèse. Cette seconde variété est isotype des formes de haute pression des sels correspondants de Cu, Ni, Mg, Co, Fe et Mn (Bagieu-Beucher, Gondrand & Perroux, 1976). Enfin une troisième forme, stable au-dessus de 1073 K et signalée par Schultz (1974), est probablement un polyphosphate à longues chaînes.

Le but de présent travail est de décrire la préparation de cristaux non maclés de la deuxième variété de  $Zn(PO_3)_2$  et sa structure cristalline, qui révèle que ce sel est en réalité un polyphosphate à longues chaînes.

**Partie expérimentale.** Des essais systématiques effectués au laboratoire par la méthode des flux pour tenter de préparer des poly- ou métaphosphates mixtes de zinc et de plomb conduisent dans certaines conditions à la production de cristaux non maclés de la deuxième variété de  $Zn(PO_3)_2$ . Nous décrivons un essai typique de ce genre: 6 g de carbonate de plomb et 1 g de carbonate de zinc sont introduits lentement dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide monophosphorique à 85%. La liqueur ainsi obtenue est maintenue à 623 K durant une semaine. Après dissolution de l'excès de flux par de l'eau chaude on observe l'existence de prismes monocliniques, allongés, bipyramidaux de  $Zn(PO_3)_2$ . Une étude rapide de ces cristaux par la méthode de Weissenberg montre

qu'il s'agit de cristaux non maclés de la deuxième forme de  $Zn(PO_3)_2$ , cristaux de dimensions et de qualité compatibles pour la détermination de la structure cristalline.

Le cristal utilisé était un prisme bipyramidal de dimensions 0,11 × 0,14 × 0,16 mm; appareillage: Philips PW 1100; monochromateur: graphite; domaine des mesures: 3 à 40°( $\theta$ ); type de balayage:  $\omega$ ; domaine de balayage: 1,20°( $\theta$ ); vitesse de balayage: 0,02° s<sup>-1</sup>; réflexions de référence: 171 et  $\bar{1}\bar{7}\bar{1}$ ; temps de mesure du fond continu: 20 s; nombre de scans maximum: 3; nombre de réflexions mesurées: 2101 ( $hkl$ ,  $\bar{h}k\bar{l}$ ,  $hk\bar{l}$ ). Des 2101 réflexions mesurées un fichier de 1135 réflexions indépendantes a été extrait. La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée mais aucune correction d'absorption n'a été faite. La structure a été résolue par des méthodes classiques: exploitation de la fonction de Patterson et synthèses de Fourier. Après quelques cycles d'affinement utilisant les facteurs thermiques anisotropes l'indice résiduel pour l'ensemble des 1135 réflexions indépendantes s'établit à 0,0297. Après élimination de 45 réflexions telles que  $F_o < 2\sigma(F_o)$  et de 16 réflexions manifestement mal mesurées ( $|F_o - F_c| > 3\sigma$  dans une échelle de 0 à 791), ce même facteur est de 0,0210 pour les 1074 réflexions conservées;  $F(000) = 432$ . Durant tous les affinements un schéma de pondération unitaire a été utilisé. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Les programmes SDP (Enraf-Nonius, 1979) ont été utilisés.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques ( $B_{eq}$ ) sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

Les chaînes  $(PO_3)_\infty$  dont la période est de deux tétraèdres se développent parallèlement à la direction  $c$  (Fig. 1). Les principales caractéristiques de ces chaînes sont rassemblées dans le Tableau 2. La valeur moyenne

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38152:10 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.

des distances phosphore—oxygène  $\overline{P-O} = 1,540 \text{ \AA}$  et la valeur de l'angle P—O—P ( $135,5^\circ$ ) sont très voisines de ce que l'on observe habituellement dans les polyphosphates à longues chaînes de ce type.

Les atomes de zinc se trouvent dans des voisinages octaédriques assez déformés:  $80,3 < O-Zn-O < 103,0^\circ$  et  $157,4 < O-Zn-O < 167,5^\circ$  avec distances Zn—O variant de 2,004 à 2,224 Å. Le Tableau 3 donne les caractéristiques de cette figure de coordination. Ces octaèdres  $ZnO_6$  forment des chaînes parallèles aux chaînes  $(PO_3)_\infty$  en mettant en commun des arêtes. La Fig. 2 montre la projection de telles chaînes sur le plan *bc*. Seuls les atomes d'oxygène extérieurs à la chaîne  $(PO_3)_\infty$  participent à la coordination des atomes de zinc.

Un aspect intéressant de cet arrangement atomique réside dans sa forte compacité, le volume occupé par un atome d'oxygène étant ici de  $16,97 \text{ \AA}^3$  alors que dans la plupart des phosphates condensés classiques du même type il dépasse  $19 \text{ \AA}^3$ . Cette constatation est à

rapprocher du fait que ce type de structure correspond aux formes de haute pression des tétramétaphosphates de type  $M_2^{II}P_4O_{12}$  ( $M^{II} = Cu, Mg, Fe, Cu, Ni, Mn$ ) décrites par Bagieu-Beucher *et al.* (1976). Le Tableau 2 qui rapporte quelques-unes de ces distances Zn—P et Zn—Zn parmi les plus courtes illustre bien cette forte compacité.

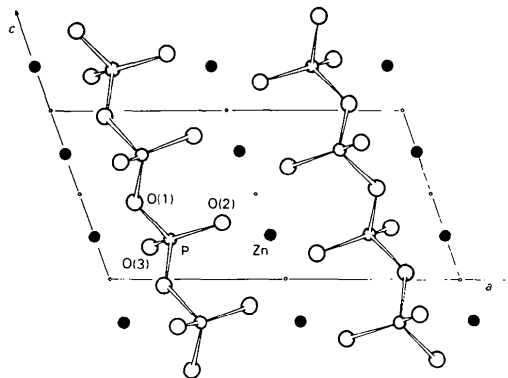


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *ac*. Mise en évidence des chaînes  $(PO_3)_\infty$  parallèles aux rangées d'atomes de zinc. Pour plus de clarté le motif se déduisant par la translation du réseau  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  n'a pas été représenté.

Tableau 1. Coordonées atomiques et  $B_{eq}$

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Zn	0	0,11825 (3)	$\frac{1}{2}$	0,540 (3)
P	0,21227 (4)	0,41064 (4)	0,23842 (7)	0,390 (5)
O(1)	0,3527 (1)	-0,0052 (1)	0,0451 (2)	0,70 (2)
O(2)	0,3740 (1)	0,4270 (1)	0,3403 (2)	0,55 (1)
O(3)	0,1490 (1)	0,2581 (1)	0,1895 (3)	0,80 (2)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison ( $^\circ$ ) dans la chaîne  $(PO_3)_\infty$

P	O(1 <sup>vi</sup> )	O(1 <sup>viii</sup> )	O(2 <sup>v</sup> )	O(3 <sup>iv</sup> )
O(1 <sup>vi</sup> )	1,588 (2)	102,53 (6)	109,15 (9)	108,2 (1)
O(1 <sup>viii</sup> )	2,483 (2)	1,595 (2)	108,99 (9)	107,9 (1)
O(2 <sup>v</sup> )	2,517 (2)	2,520 (2)	1,500 (2)	118,8 (1)
O(3 <sup>iv</sup> )	2,484 (2)	2,485 (2)	2,563 (2)	1,477 (2)
P—P	2,946 (1)	P—O(1)—P	135,5 (1)	
Zn—P	3,332 (1)	Zn—Zn	3,252 (<1)	
	3,339 (1)			
	3,138 (1)			

Code de symétrie

- (i)  $x, y, z$  (v)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$   
 (ii)  $x, y, \frac{1}{2} + z$  (vi)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$   
 (iii)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  (vii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$   
 (iv)  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$  (viii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison O—Zn—O ( $^\circ$ ) dans l'octaèdre  $ZnO_6$

Le code de symétrie utilisé est celui du Tableau 2.

Zn	O(2 <sup>v</sup> )	O(2 <sup>viii</sup> )	O(2 <sup>vi</sup> )	O(2 <sup>v</sup> )	O(3 <sup>iv</sup> )	O(3 <sup>iv</sup> )
O(2 <sup>v</sup> )	2,224 (2)	80,26 (8)	81,10 (6)	81,69 (5)	167,48 (7)	88,40 (6)
O(2 <sup>viii</sup> )	2,867 (3)	2,224 (2)	81,69 (5)	81,10 (6)	88,40 (6)	167,48 (7)
O(2 <sup>vi</sup> )	2,784 (3)	2,801 (2)	2,054 (2)	157,43 (9)	92,08 (7)	101,92 (7)
O(2 <sup>v</sup> )	2,801 (2)	2,784 (3)	4,028 (3)	2,054 (2)	101,92 (7)	92,08 (7)
O(3 <sup>iv</sup> )	4,203 (2)	2,952 (9)	2,921 (2)	3,152 (2)	2,004 (2)	103,03 (1)
O(3 <sup>iv</sup> )	2,952 (2)	4,203 (2)	3,152 (2)	2,921 (2)	3,144 (3)	2,004 (2)

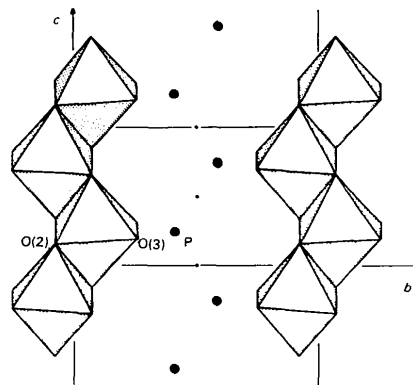


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan *bc*. Représentation des chaînes d'octaèdres  $ZnO_6$ , séparées par les chaînes  $(PO_3)_\infty$  matérialisées uniquement par les atomes de phosphore. Ici aussi pour plus de clarté le motif se déduisant par la translation du réseau n'a pas été dessiné.

#### Références

- BAGIEU-BEUCHER, M., GONDRAND, M. & FERROUX, M. (1976). *J. Solid State Chem.* **19**, 353–357.  
 BAGIEU-BEUCHER, M. & GRENIER, J. C. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 643–648.  
 Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 KATNACK, F. L. & HUMMEL, F. A. (1958). *J. Electrochem. Soc.* **105**, 125–133.  
 LAÜGT, M., GUITEL, J. C., TORDJMAN, I. & BASSI, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 201–208.  
 SCHULTZ, E. (1974). Dissertation. Univ. de Kiel.