

## Structure d'un Trimétaphosphate Acide de Sodium: Na<sub>2</sub>HP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>

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

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

(Reçu le 30 septembre 1982, accepté le 14 février 1983)

**Abstract.**  $M_r = 283.9$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.788$  (5),  $b = 7.809$  (5),  $c = 7.129$  (5) Å,  $\alpha = 116.69$  (5),  $\beta = 103.41$  (5),  $\gamma = 81.94$  (5)°,  $V = 376.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 2.504$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{Ag } K\bar{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.5608$  Å,  $\mu = 4.9$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 280$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.034$  for 1954 independent reflexions. The atomic arrangement is mainly built up by rows of P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> groups connected by hydrogen bonds, running along the *c* direction.

**Introduction.** Deux formes cristallines de trimétaphosphate monoacide de sodium ont été signalées dès 1956 par E. J. Griffith. Les préparations chimiques décrites par cet auteur conduisent à des produits polycristallins, ce qui explique probablement qu'aucune étude structurale n'ait été effectuée jusqu'à ce jour. Des monocristaux de la forme I ont été préparés au cours d'essais effectués dans le système P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SrO–Na<sub>2</sub>O en vue de la préparation de cristaux de SrNa<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Un essai typique de ce genre consiste à incorporer 0,5 g de carbonate de strontium et 3,5 g de carbonate de sodium dans 9 cm<sup>3</sup> d'acide monophosphorique (85%) puis à chauffer ce mélange durant 24 h à 573 K. Après un lavage rapide à l'eau on recueille un mélange en quantités à peu près égales de polyphosphate de strontium–sodium: SrNa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>HP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (I) sous forme de gros prismes partiellement corrodés par le lessivage du flux.

C'est l'un de ces cristaux qui a été utilisé pour la détermination de la structure cristalline.

**Partie expérimentale.** Taille du cristal: 0,16 × 0,11 × 0,19 mm; appareillage: Philips PW 1100; monochromateur: lame de graphite; mode de balayage: Ω(triple); domaine angulaire ( $\theta$ ): 3 à 25°; vitesse: 0,02° s<sup>-1</sup>; temps total de mesure du fond continu: 20 s; largeur de balayage: 1,2°; réflexions de référence: 530 et 530; nombre de réflexions mesurées: 1954. La structure a été résolue par la méthode classique: exploitation de la fonction de Patterson suivie de synthèses de Fourier. Après quelques cycles d'affinement effectués en utilisant les facteurs thermiques isotropes  $R = 0,06$ , l'introduction des facteurs thermiques anisotropes conduit alors rapidement à  $R = 0,024$  pour les atomes lourds. A ce stade une synthèse de Fourier-«différence» révèle la position de l'atome d'hydrogène, l'introduction de ce dernier atome suivie de

quelques cycles d'affinement ne modifie pas la valeur de  $R$  qui demeure 0,024 pour un ensemble de 1290 réflexions obéissant au critère:  $F_o > 3\sigma F$ ; pour l'ensemble des mesures, soit 1954 *hkl*,  $R = 0,034$ .\* Un schéma de pondération unitaire a été utilisé, aucune correction d'absorption n'a été faite. Les facteurs de diffusion étaient ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les programmes SDP (Enraf–Nonius) ont été utilisés.

**Discussion.** Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées de position, les valeurs des  $B_{eq}$  pour les atomes lourds et la valeur de  $B_{iso}$  pour l'atome d'hydrogène.

Comme le montre la Fig. 1 qui donne une projection de l'ensemble de l'arrangement atomique sur le plan *bc* la structure peut être décrite comme formée de rangée de cycles P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, parallèles à la direction *c*. Les cycles d'une rangée sont reliés par les liaisons hydrogène ce qui explique probablement le peu de solubilité de ce

\* 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 38433: 12 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.

Tableau 1. Coordonnées des positions atomiques finales avec les  $B_{eq}$  des atomes lourds et la  $B_{iso}$  pour le site d'hydrogène

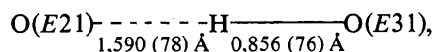
Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
P(1)	0,5448 (1)	0,6271 (1)	0,8196 (1)	1,032 (9)
P(2)	0,7914 (1)	0,8433 (1)	0,7832 (1)	0,969 (9)
P(3)	0,7939 (1)	0,8448 (1)	0,1900 (1)	0,997 (9)
Na(1)	0,1456 (2)	0,6520 (2)	0,4854 (2)	1,53 (3)
Na(2)	0,1614 (2)	0,6476 (2)	-0,0116 (2)	1,63 (2)
O(L12)	0,3996 (3)	0,2385 (3)	0,2754 (3)	1,24 (3)
O(L23)	0,8336 (3)	0,9328 (3)	-0,0399 (3)	1,36 (3)
O(L13)	0,6025 (3)	0,7643 (3)	0,0756 (3)	1,21 (3)
O(E11)	0,6612 (3)	0,4516 (3)	0,7633 (3)	1,54 (3)
O(E12)	0,6499 (3)	0,3778 (3)	0,2304 (3)	1,56 (3)
O(E21)	0,7711 (3)	0,0162 (3)	0,7370 (3)	1,56 (3)
O(E22)	0,9250 (3)	0,6912 (3)	0,6945 (3)	1,52 (3)
O(E31)	0,7776 (3)	0,0182 (3)	0,3973 (3)	1,55 (3)
O(E32)	0,9269 (3)	0,6910 (3)	0,1951 (3)	1,50 (3)
H	0,784 (8)	0,021 (8)	0,520 (8)	6,6 (1,5)*

\*  $B_{iso}$ .

composé. Le Tableau 2 donne les principales caractéristiques des groupements cycliques  $P_3O_9$ . La liaison hydrogène relie ces cycles par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O(E31)—O(E21) avec la géométrie suivante:



l'angle O(E21)—H—O(E31) est de 173 (8)°.

Les atomes O(E21) et O(E31) appartiennent bien sûr à deux groupements  $P_3O_9$  différents.

Les atomes de sodium qui assurent la cohésion entre ces rangées de cycles  $P_3O_9$  ont un voisinage octaédrique assez déformé:  $2,349 < \text{Na}(1)\text{—O} < 2,475 \text{ Å}$ ,  $2,309 < \text{Na}(2)\text{—O} < 2,563$  (Tableau 3). Ces octaèdres se regroupent en mettant en commun des arêtes de

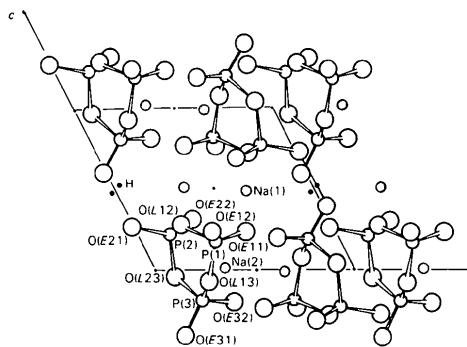


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de  $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$  sur le plan  $bc$ .

Tableau 2. Principales caractéristiques géométriques observées dans les anions cycliques  $P_3O_9$

Tétraèdre P(1)O <sub>4</sub>				
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	1,479 (3)	2,595 (4)	2,524 (4)	2,530 (4)
O(E12)	122,88 (18)	1,476 (3)	2,506 (4)	2,510 (4)
O(L12)	108,61 (16)	107,59 (16)	1,628 (3)	2,488 (4)
O(L13)	108,53 (16)	107,37 (16)	99,32 (14)	1,636 (3)
Tétraèdre P(2)O <sub>4</sub>				
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	1,507 (3)	2,569 (4)	2,503 (4)	2,452 (4)
O(E22)	118,86 (17)	1,476 (3)	2,549 (4)	2,528 (4)
O(L12)	107,65 (16)	112,32 (16)	1,592 (3)	2,496 (4)
O(L23)	103,83 (15)	110,13 (16)	102,53 (14)	1,607 (3)
Tétraèdre P(3)O <sub>4</sub>				
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L13)	O(L23)
O(E31)	1,508 (3)	2,568 (4)	2,505 (4)	2,456 (4)
O(E32)	118,49 (17)	1,480 (3)	2,544 (4)	2,537 (4)
O(L13)	107,97 (16)	112,01 (16)	1,588 (3)	2,492 (4)
O(L23)	103,97 (16)	110,44 (16)	102,51 (14)	1,608 (3)
P(1)—P(2)	2,854 (1)	P(1)—O(L12)—P(2)	124,80 (17)	
P(2)—P(3)	2,890 (1)	P(2)—O(L23)—P(3)	128,05 (17)	
P(1)—P(3)	2,853 (1)	P(1)—O(L13)—P(3)	124,51 (17)	
	P(2)—P(1)—P(3)	60,85 (3)		
	P(1)—P(2)—P(3)	59,57 (3)		
	P(1)—P(3)—P(2)	59,58 (3)		

Tableau 3. Distances interatomiques sodium—oxygène dans les octaèdres NaO<sub>6</sub>

Octaèdre Na(1)O <sub>6</sub>			
Na(1)—O(E11)	2,381 (3)	Na(1)—O(E22)	2,475 (3)
Na(1)—O(E12)	2,349 (3)	Na(1)—O(E31)	2,440 (3)
Na(1)—O(E22)	2,429 (3)	Na(1)—O(E32)	2,462 (3)
Octaèdre Na(2)O <sub>6</sub>			
Na(2)—O(E11)	2,333 (3)	Na(2)—O(E22)	2,563 (3)
Na(2)—O(E12)	2,309 (3)	Na(2)—O(E32)	2,500 (3)
Na(2)—O(E21)	2,508 (3)	Na(2)—O(E32)	2,482 (3)

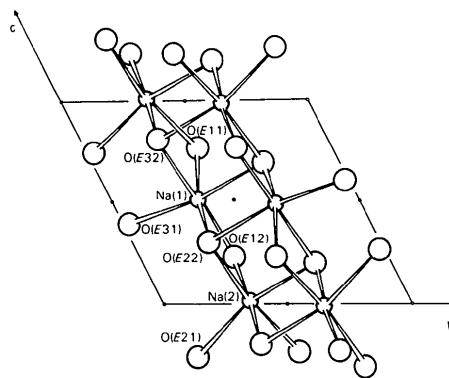


Fig. 2. Projection de l'enchaînement des octaèdres  $\text{NaO}_6$  sur le plan  $bc$ .

manière à former des enchaînements infinis mono-dimensionnels parallèles à la direction  $c$  (Fig. 2).

On peut remarquer en outre que le cycle  $P_3O_9$  a approximativement la conformation  $m$ . En effet un pseudo miroir défini par les atomes O(L23), P(1), O(E11), O(E12) peut se noter sur la Fig. 1. Cette pseudo symétrie se reflète bien dans la géométrie du cycle donnée en détails dans le Tableau 2.

### Références

- ENRAF—NONIUS (1979). *Structure Determination Package*. Enraf—Nonius, Delft.
- GRIFFITH, E. J. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3867—3870.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.