

- DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 85–91.
- Enraf–Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LAÜGT, M. & DURIF, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2118–2121.
- LAÜGT, M. & GUITEL, J. C. (1975). *Z. Kristallogr.* **141**, 203–216.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *Structure Determination*. London, New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 821–823

Phosphate Hydrogénophosphate de Manganèse

PAR A. RIOU, Y. CUDENNEC ET Y. GERAULT

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie, 20 avenue des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 6 septembre 1986, accepté le 16 décembre 1986)

Abstract. $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})]_4(\text{PO}_4)_2$, $M_r = 958.43$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.608$ (9), $b = 8.078$ (6), $c = 9.792$ (15) Å, $\alpha = 67.76$ (12), $\beta = 69.80$ (11), $\gamma = 78.59$ (10)°, $V = 453$ (1) Å³, $D_m = 3.50$ (1), $D_x = 3.515$ Mg m⁻³, $Z = 1$, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 5.192$ mm⁻¹, $F(000) = 461$, room temperature, $R = 0.043$ for 1350 reflections. The new phase $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})]_4(\text{PO}_4)_2$ has been studied by single-crystal X-ray structure analysis with an automatic diffractometer. The structure contains $[\text{MnO}_6]$, $[\text{MnO}_4(\text{OH})_2]$ and $[\text{MnO}_5]$ polyhedra linked together by $[\text{PO}_3(\text{OH})]$ or $[\text{PO}_4]$ tetrahedra to build a three-dimensional structure. One of the essential features of this structure is that it contains hydroxyl groups shared between Mn and P atoms.

Introduction. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude chimique et structurale des phosphates de manganèse(II). Dans un mémoire récent consacré au système ternaire $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cudennec, Riou & Gerault, 1986), nous avons rappelé les différents travaux antérieurs et décrit une méthode de préparation d'un hydrogénophosphate-phosphate de manganèse(II) de formule $\text{Mn}_5[\text{PO}_3(\text{OH})]_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ qui était précédemment connu comme un minéral naturel: la hureaulite. Dans le même mémoire, nous avons également décrit la préparation par synthèse hydrothermale d'une autre hydrogénophosphate-phosphate de formule $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})]_4(\text{PO}_4)_2$ qui, à notre connaissance, n'avait jamais été signalé dans la littérature chimique. Ce composé de stoechiométrie originale ne possède aucun équivalent connu dans le cas d'autres éléments divalents; il nous a donc paru intéressant de déterminer la structure complète de ce composé. Ce travail fait l'objet du présent mémoire.

Partie expérimentale. Cristaux de $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})]_4(\text{PO}_4)_2$ obtenus à partir d'un mélange de carbonate de manganèse commercial, d'acide phosphorique et d'eau selon le rapport pondéral 1/2/3,5. Après mélange dioxyde de carbone éliminé à 353 K pendant 12 h. Mélange obtenu placé en tube scellé à 433 K pendant 30 jours. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes parallélépipédiques roses. Etudes préliminaires menées sur chambres photographiques de Weissenberg et de précession. Paramètres de la maille cristalline affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions, correspondant à des valeurs de θ comprises entre 5 et 15°, et optimisés sur diffractomètre automatique. Masse volumique expérimentale mesurée grâce à la méthode de la poussée d'Archimède. Enregistrement des intensités diffractées sur un diffractomètre automatique (Enraf–Nonius); monochromateur: lame de graphite; distance cristal–détecteur: 173 mm; $1 < \theta < 25^\circ$; balayage $\omega - 2\theta$; amplitude de balayage: $(1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$; ouverture: $(2,00 + 0,45 \text{ tg } \theta)^\circ$. 2304 réflexions indépendantes mesurées, corrigées du facteur de Lorentz–polarisation mais pas de correction d'absorption; dimensions du cristal: $275 \times 150 \times 75$ µm; pas de variations significatives des trois réflexions standards: $23\bar{1}$, $12\bar{2}$ et $23\bar{2}$. h : -7 à 7 ; k : -9 à 9 ; l : 0 à 11 . 1350 réflexions avec $I > \sigma(I)$ conservées pour la résolution de la structure. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd: positions des atomes de manganèse déterminées par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Positionnement des atomes de phosphore puis d'oxygène appartenant aux groupements phosphates ou hydrogénophosphates à l'aide des cartes de densité électroniques tridimensionnelles. Affinement de la structure par une méthode de moindres carrés à matrice totale en minimisant la

fonction $\sum w(\Delta F)^2$; valeur de la pondération: 0,050. Première série d'affinement des positions et des coefficients d'agitation thermique isotropes puis anisotropes. Positions des atomes d'hydrogène obtenus alors par synthèse 'différence'. Seconde série d'affinement incluant les 21 atomes indépendants de la structure; 176 variables affinées; indice résiduel $R = 4,3\%$ et $wR = 6,5\%$; coefficient d'extinction secondaire: $1,0380 \times 10^{-6}$; $S = 2,43$; $|\Delta\rho|_{\max} < 1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; rapport maximum de la variation entre deux cycles à l'écart type: 0,14. Facteurs de diffusion utilisés: Cromer & Waber (1965). Calculs effectués sur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programmes cristallographiques *SDP* (Frenz, 1978).

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des positions atomiques avec leurs écarts types ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents.* L'arrangement des différents atomes dans $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2]$ ainsi que leur enchaînement sont représentés en projection sur le plan *bc* dans la Fig. 1. Cette structure contient quatre atomes de manganèse ainsi que trois atomes de phosphore indépendants. L'un des atomes de manganèse, Mn(1), est situé sur un centre de symétrie. Les atomes de phosphore possèdent un environnement tétraédrique d'oxygènes. Les atomes de manganèse présentent des environnements différents: Mn(1), Mn(2) et Mn(4) sont à coordinance octaédrique alors que Mn(3) possède cinq oxygènes dans son proche environnement.

Le Tableau 2 donne les valeurs des longueurs de liaison ainsi que les principaux angles caractérisant les divers polyèdres. Les deux atomes de phosphore P(1) et P(2) sont entourés par trois atomes d'oxygène et un hydroxyle OH, formant un tétraèdre qui admet pour formule $[\text{PO}_3(\text{OH})]$. Dans le cas des deux tétraèdres $[\text{P}(1)\text{O}_3(\text{OH})]$ et $[\text{P}(2)\text{O}_3(\text{OH})]$ les longueurs des liaisons P—O sont assez comparables lorsque l'atome d'oxygène est seulement partagé avec du manganèse, la longueur moyenne de la liaison P—O est alors de 1,529 Å. On constate en revanche une sensible augmentation de la longueur de liaison P—O quand l'oxygène: O(7) ou O(12) appartient à un groupement hydroxyle OH, la valeur moyenne est dans ce cas de 1,579 Å.

Toutes ces valeurs sont en parfait accord avec les longueurs de liaisons habituellement observées et il est intéressant de les comparer à celles d'autres hydrogénéophosphates de structures connues; notamment $\text{Cu}[\text{PO}_3(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Boudjada, 1980) et $\text{Zn}_3[\text{PO}_3(\text{OH})]_3\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (Riou, Cudennec & Gerault, 1987). Les angles inter-liaisons O—P—O subissent des écarts sensibles par rapport à l'angle théorique, l'écart

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43652: 9 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. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2]$

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j b_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Mn(1)	0,000	0,000	0,000	0,78 (2)
Mn(2)	0,5376 (1)	0,28252 (9)	0,51458 (7)	0,94 (2)
Mn(3)	0,0015 (1)	0,18266 (9)	0,28274 (7)	0,88 (2)
Mn(4)	0,2750 (1)	0,54676 (8)	0,11255 (7)	0,73 (2)
P(1)	0,4486 (2)	0,8597 (2)	0,7798 (1)	0,60 (2)
P(2)	0,9619 (2)	0,2319 (2)	0,6250 (1)	0,69 (2)
P(3)	0,2578 (2)	0,4228 (1)	0,8250 (1)	0,61 (2)
O(1)	0,3867 (5)	0,4651 (4)	0,9103 (3)	0,82 (7)
O(2)	0,9557 (5)	0,4605 (4)	0,1682 (3)	0,76 (7)
O(3)	0,3571 (5)	0,8354 (4)	0,6646 (3)	0,98 (7)
O(4)	0,3302 (5)	0,2407 (4)	0,2246 (3)	0,80 (7)
O(5)	0,2082 (5)	0,2223 (4)	0,9001 (4)	1,09 (7)
O(6)	0,1705 (6)	0,6163 (4)	0,3197 (4)	1,34 (8)
O(7)	0,1957 (6)	0,2953 (5)	0,5272 (4)	1,21 (7)
O(8)	0,0218 (5)	0,9388 (4)	0,2409 (3)	0,90 (7)
O(9)	0,1251 (6)	0,8045 (4)	0,4863 (3)	1,14 (7)
O(10)	0,3936 (5)	0,4573 (4)	0,6549 (3)	0,85 (7)
O(11)	0,2811 (5)	0,8145 (4)	0,9419 (3)	0,79 (7)
O(12)	0,5216 (5)	0,9343 (4)	0,2693 (4)	1,10 (7)
H(O7)	0,16 (1)	0,361 (9)	0,499 (7)	*
H(O12)	0,37 (1)	0,111 (9)	0,788 (7)	*

* Atomes affinés isotropiquement; $B = 4,0 \text{ Å}^2$.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts types

Mn(1)—O(5)	2,189 (2)	Mn(2)IO(3)	2,151 (2)
Mn(1)—O(5')	2,189 (2)	Mn(2)—O(7)	2,204 (3)
Mn(1)—O(8)	2,270 (2)	Mn(2)—O(9)	2,198 (2)
Mn(1)—O(8')	2,270 (2)	Mn(2)—O(10)	2,196 (2)
Mn(1)—O(11)	2,198 (2)	Mn(2)—O(10 ⁱⁱ)	2,143 (2)
Mn(1)—O(11')	2,198 (2)	Mn(2)—O(12)	2,144 (2)
Mn(3)—O(2)	2,109 (2)	Mn(4)—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,166 (2)
Mn(3)—O(3)	2,267 (2)	Mn(4)—O(1 ^{iv})	2,155 (2)
Mn(3)—O(4)	2,146 (2)	Mn(4)—O(2)	2,176 (2)
Mn(3)—O(8)	2,130 (2)	Mn(4)—O(4)	2,306 (2)
Mn(3)—O(9)	2,160 (2)	Mn(4)—O(6)	2,156 (2)
		Mn(4)—O(11)	2,174 (2)
P(1)—O(3)	1,537 (2)	P(2)—O(6)	1,521 (2)
P(1)—O(4)	1,520 (2)	P(2)—O(7)	1,577 (3)
P(1)—O(11)	1,544 (2)	P(2)—O(8)	1,518 (2)
P(1)—O(12)	1,580 (2)	P(2)—O(9)	1,531 (2)
P(3)—O(1)	1,536 (2)	O(7)—H(O7)	0,53 (5)
P(3)—O(2)	1,530 (2)	O(7)···O(6)	2,637 (4)
P(3)—O(5)	1,554 (2)	O(12)—H(O12)	0,86 (5)
P(3)—O(10)	1,540 (2)	O(12)···O(5)	2,488 (3)

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, y, -1+z$.

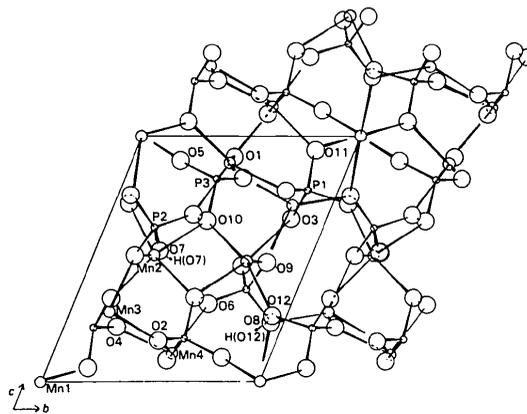


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *bc*.

maximum étant de $5,2^\circ$; cette valeur est comparable à celles observées dans les hydrogénophosphates cités précédemment. L'atome de phosphore P(3) est entouré par quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre de formule $[\text{PO}_4]$. Les liaisons P—O ont des longueurs assez comparables; on peut noter toutefois, la longueur un peu plus importante de la liaison P(3)—O(5): 1,554 Å. Cette valeur s'explique probablement par le fait que O(5) joue le rôle d'accepteur dans une liaison par pont hydrogène très forte qui sera discutée plus loin. Les angles O—P—O dont les valeurs sont comprises entre $108,6$ et $111,0^\circ$ subissent des écarts moins importants que ceux des deux tétraèdres $[\text{PO}_3(\text{OH})]$.

L'atome de manganèse Mn(1) possède un environnement octaédrique assez régulier de six oxygènes. Les longueurs de liaisons MnO sont en effet comprises entre 2,189 et 2,270 Å et les angles O—Mn—O s'écartent en moyenne assez peu de 90° . Le manganèse Mn(2) forme avec ses quatre oxygènes et deux hydroxyles voisins un octaèdre de formule $[\text{MnO}_4(\text{OH})_2]$. Dans cet octaèdre les distorsions affectant les longueurs de liaisons Mn—O qui sont comprises entre 2,143 et 2,204 Å sont faibles mais il est très déformé angulairement puisque les écarts de l'angle O—Mn—O par rapport à 90° atteignent $20,35^\circ$. Mn(4) qui est entouré par six oxygènes forme lui aussi un octaèdre très distordu; les longueurs de liaisons sont cette fois comprises entre 2,155 et 2,306 Å et l'écart angulaire maximum est de $15,95^\circ$. Mn(3) possède un environnement très particulier de cinq atomes d'oxygène assimilables à une bipyramide à base triangulaire. La base de cette bipyramide est constituée par les trois oxygènes O(2), O(8) et O(9) qui sont situés en moyenne à 2,133 Å du manganèse; les deux sommets sont occupés par les deux oxygènes O(3) et O(4) dont la distance moyenne à Mn(3) est légèrement plus élevée: 2,207 Å. Les angles interliaisons O—Mn—O subissent d'importants écarts, atteignant $18,16^\circ$, par rapport à la bipyramide à base triangulaire régulière. Il apparaît par ailleurs que l'atome Mn(3) n'appartient pas exactement au plan des trois oxygènes: O(2), O(8) et O(9), puisqu'il s'en écarte de 0,25 Å en direction de l'oxygène O(4) qui occupe l'un des sommets.

Les différents polyèdres précédemment décrits mettent en commun des atomes d'oxygène de manière à engendrer une structure à enchaînement tridimensionnel. Chaque atome d'oxygène est en effet partagé entre un atome de phosphore et au moins un atome de manganèse: O(1), O(2), O(3), O(4), O(8), O(9), O(10) et O(11) sont communs à un phosphore et deux manganèses; O(7) et O(12), qui appartiennent à des hydroxyles, sont liés à un phosphore, un manganèse et un hydrogène; O(5) et O(6) sont communs, seulement à un phosphore et un manganèse. Il n'existe donc aucun oxygène libre autour du phosphore et il est étonnant de constater que même les atomes d'oxygène appartenant à un groupement OH sont liés à la fois au phosphore et au manganèse.

Certains atomes de manganèse possèdent par ailleurs un ou deux oxygènes communs entre eux. Mn(2) met en commun une arête: O(10), O(10ⁱⁱ) avec un manganèse: Mn(2) voisin; de même Mn(4) possède une arête commune: O(1), O(1ⁱⁱ) avec un manganèse: Mn(4) voisin. Chaque octaèdre $[\text{Mn}(2)\text{O}_4(\text{OH})_2]$ ou $[\text{Mn}(4)\text{O}_6]$ forme donc avec son équivalent par centrosymétrie une paire d'octaèdres reliés par une arête. L'atome de manganèse Mn(1) partage respectivement les deux oxygènes O(8) et O(11) avec les atomes de manganèse Mn(3) et Mn(4); Mn(2) met en commun l'oxygène O(3) avec Mn(3); enfin Mn(3) partage l'oxygène O(2) avec Mn(4).

La cohésion de l'édifice structural ainsi constitué est renforcée par de très probables liaisons par pont hydrogène. Les deux atomes d'hydrogène indépendants H(O7) et H(O12) qui appartiennent à des groupements OH contribuent en effet à établir des liaisons par pont hydrogène entre les atomes d'oxygène O(7) et O(6) d'une part, O(12) et O(5) d'autre part; les atomes O(6) et O(5) jouant le rôle d'accepteur. L'existence de ces liaisons est suggérée par les faibles distances inter-oxygène $\text{O}(7)\cdots\text{O}(6) = 2,637$ (4) et $\text{O}(12)\cdots\text{O}(5) = 2,488$ (3) Å, ces distances permettent d'avancer que ces liaisons sont très fortes, la liaison par pont entre O(12) et O(5) pouvant même être considérée comme de force exceptionnelle. Une confirmation de ce phénomène est d'ailleurs fournie par le spectre IR de ce composé dans lequel on note l'existence de deux bandes d'élongation $\nu(\text{OH})$ très faibles et fortement décalées puisqu'elles se situent vers 3300 et 3160cm^{-1} . L'étude qui précède a permis de mettre en évidence les différents caractères originaux de ce composé. De nombreuses structures d'hydrogénophosphates ou de phosphates-hydrogénophosphates ont déjà été publiés mais à notre connaissance $\text{Mn}_7[\text{PO}_3(\text{OH})]_4(\text{PO}_4)_2$ est le premier exemple d'hydrogénophosphates où les groupements OH sont liés à la fois au phosphore et au cation métallique. Cette propriété est sans doute en rapport avec les conditions de formation en milieu hydrothermal à 433K de ce composé. La structure de cet hydrogénophosphate comporte par ailleurs un atome de manganèse pentacoordonné, ce qui à notre connaissance est assez rare.

Références

- BOUDJADA, A. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1083–1090.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 CUDENNEC, Y., RIOU, A. & GERAULT, Y. (1986). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **302**, 1149–1154.
 FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
 RIOU, A., CUDENNEC, Y. & GERAULT, Y. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 194–197.