

Structure du Phosphite Acide de Zinc: $\text{Zn}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$

PAR J. DURAND ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312), Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
8 rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

ET M. SGHYAR ET M. RAFIO

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, Fès, Maroc

(Reçu le 17 juin 1991, accepté le 4 décembre 1991)

Abstract. Bis(dihydrogenphosphito)zinc–water (3/1), $\text{Zn}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 233.4$, rhombohedral, $R\bar{3}$, $a = 21.144$ (10), $c = 7.780$ (4) Å, $V = 3012$ (3) Å³, $Z = 18$, $D_m = 1.41$ (by pycnometry), $D_x = 1.395$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.3$ mm⁻¹, $F(000) = 2075$, room temperature, final $R = 0.035$, $wR = 0.036$ for 545 independent reflections. The structure has a channel-type arrangement. A three-dimensional network of ZnO_6 octahedra and HPO_3H^- tetrahedra winds round the inverse ternary axis on which the water molecule is found. The channel diameter is very large (about 7 Å).

Introduction. Les phosphites acides de métaux alcalino-terreux, de transition ou des éléments de terre rare présentent des arrangements structuraux très différents faisant apparaître des associations de groupements anioniques HPO_3H^- pouvant conduire à des macro-anions construits à partir de 1, 2, 3 ou 4 liaisons hydrogènes: $[\text{HPO}_3\text{H}]^{2-}$ (Loub, Podlahová & Ječný, 1978), $[\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6]^{3-}$ (Loukili, Durand, Cot & Rafiq, 1988; Loukili, Durand, Larbot, Cot & Rafiq, 1991), $[\text{HPO}_3\text{H}]^{3-}$ (Tijani, Durand & Cot, 1988; Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1991), $[\text{HPO}_3\text{H}]^{4-}$ (Larbot, Durand & Cot, 1984; Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1990).

On peut également rencontrer des chaînes infinies comme dans LiHPO_3H (Philippot & Lindquist, 1970; Johansson & Lindquist, 1976).

L'arrangement dans le phosphite de zinc que nous avons étudié est du type de chaîne infinie s'enroulant autour des axes ternaires de la structure. Ce phosphite acide de zinc est représentatif d'une série de composés homologues de formule $M^{\text{II}}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ avec $M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn .

Partie expérimentale. Cristaux de $\text{Zn}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ obtenus par évaporation lente à 323 K d'une solution contenant l'oxyde métallique ZnO , de l'acide phosphoreux, dans le rapport $\frac{1}{3}$ et quelques cm³ d'eau distillée. Apparition de cristaux en forme de fines

aiguilles au bout de quelques heures. Cristal sélectionné sous microscope polarisant (0,095 × 0,008 × 0,008 mm). Etude radiocristallographique préliminaire en chambre de Weissenberg (symétrie rhomboédrique). Paramètres de maille affinés par moindre carré à partir de 25 réflexions ($10 < 2\theta < 25^\circ$) optimisées sur diffractomètre Stoe; mesures des intensités avec balayage ω - θ ; $1 < 2\theta < 60^\circ$; durée de balayage compris entre 1 et 4 s; $-29 < h < 29$, $0 < k < 29$, $0 < l < 10$; trois réflexions contrôles (492, 542, 532) mesurées toutes les heures; 2478 réflexions mesurées et 545 réflexions indépendantes conservées, avec $F > 5\sigma(F)$; $R_{\text{int}} = 0.035$; correction de Lorentz et de polarisation, mais pas d'absorption $0.02 < \mu R < 0.21$; structure résolue par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986); affinement par programme *SHELXL76* (Sheldrick, 1976); atomes d'hydrogène liés au phosphore positionnés à l'aide des écarts de densités électroniques tridimensionnelles mais non affinés; atomes d'hydrogène acide et de la molécule d'eau non positionnés; $w(F_o - F_c)^2$ minimisé par méthode des moindres carrés à matrice totale; $R = 0.035$, $wR = 0.036$; schéma de pondération $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.001413(F_o)^2]$; $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 0.005$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.026$ [pour z (W)], résidu final maximum en différence de Fourier $1.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; $S = 0.92$; facteur de diffusion à partir de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV); calculateur IBM 3083.

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les paramètres de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope.*

La Fig. 1 montre une projection de la structure sur le plan xOy . Cette structure est caractérisée par un

* 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 54932: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques ($\times 10^4$) et coefficients équivalents d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) et isotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour les atomes d'oxygène O(3) et d'hydrogène H(11) et H(22), avec les écarts types entre parenthèses

$$U_{eq} = (1/3)(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	Multiplicité	U_{eq}/U_{iso}
Zn	3695 (1)	9747 (1)	5581 (2)	1	152 (6)
P(1)	2407 (1)	949 (1)	265 (4)	1	182 (14)
P(2)	2228 (1)	2375 (1)	4723 (4)	1	157 (14)
O(11)	2734 (4)	468 (4)	503 (10)	1	201 (40)
O(12)	2941 (4)	1748 (4)	13 (11)	1	239 (41)
O(13)	1906 (4)	855 (4)	1788 (12)	1	350 (51)
O(21)	2917 (4)	2954 (3)	5639 (9)	1	169 (37)
O(22)	2362 (3)	2135 (4)	3001 (10)	1	161 (37)
O(23)	1689 (5)	2671 (5)	4458 (11)	1	377 (50)
O(3)	0	0	2931 (42)	0,333	14 (1)
H(11)	4090	5500	7870	1	30
H(22)	1880	1800	5910	1	30

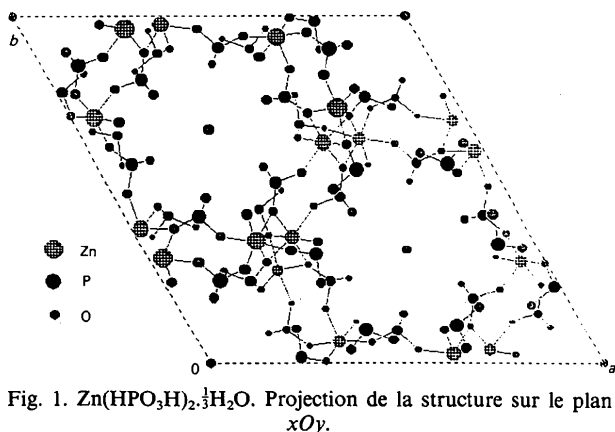


Fig. 1. Zn(HPO₃H)₂· $\frac{1}{3}$ H₂O. Projection de la structure sur le plan xOy.

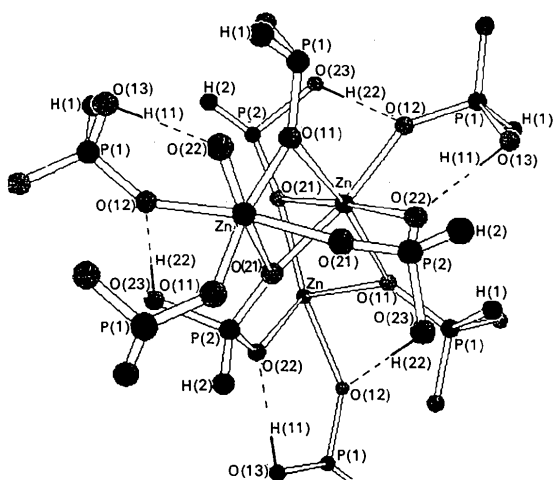


Fig. 2. Zn(HPO₃H)₂· $\frac{1}{3}$ H₂O. Enroulement des octaèdres ZnO₆ et des deux types de tétraèdres HPO₃H⁻ autour de l'axe hélicoïdal 3₁. On observe le réseau de liaisons hydrogènes conduisant à la formation de chaînes infinies (HPO₃H)⁻.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison dans les groupements HPO₃H⁻, ZnO₆

Groupement HPO ₃ H ⁻			
P(1)—O(11)	1,500 (8)	P(2)—O(21)	1,531 (7)
P(1)—O(12)	1,503 (8)	P(2)—O(22)	1,509 (8)
P(1)—O(13)	1,535 (9)	P(2)—O(23)	1,564 (9)
P(1)—H(11)	1,45	P(2)—H(22)	1,41
O(11)—P(1)—O(12)	115,9 (5)	O(21)—P(2)—O(22)	114,7 (4)
O(11)—P(1)—O(13)	109,8 (5)	O(21)—P(2)—O(23)	109,5 (5)
O(12)—P(1)—O(13)	109,2 (5)	O(22)—P(2)—O(23)	108,3 (5)
O(11)—P(1)—H(11)	114	O(21)—P(2)—H(22)	105
O(12)—P(1)—H(11)	104	O(22)—P(2)—H(22)	113
O(13)—P(1)—H(11)	103	O(23)—P(2)—H(22)	105
Groupement ZnO ₆			
Zn—O(11)	2,133 (8)	Zn—O(21)	2,166 (7)
Zn—O(11)	2,151 (8)	Zn—O(22)	2,086 (7)
Zn—O(12)	2,095 (8)	Zn—O(22)	2,044 (7)

réseau tridimensionnel d'octaèdres ZnO₆ et d'anions hydrogénophosphite HPO₃H⁻ ménageant de larges canaux autour de l'axe inverse d'ordre 3 dans lesquels se place la molécule d'eau. Les canaux ont un diamètre d'environ 7 Å indiquant que les molécules d'eau sont très peu liées.

Les octaèdres ZnO₆ sont reliés entre eux par une arête commune O(11)—O(21) (2,702 Å) et forment ainsi des chaînes infinies s'enroulant autour de l'axe 3₁. D'autre part la rigidité du motif est assurée par les anions HPO₃H⁻ de type 2 qui relient deux octaèdres successifs par l'intermédiaire de l'arête O(21)—O(22) (2,56 Å).

Par contre les anions HPO₃H⁻ (type 1) relient entre elles deux chaînes parallèles par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O(11) et O(12) (Fig. 2).

Le groupement ZnO₆ est du type octaèdre déformé avec des longueurs de liaisons Zn—O variant entre 2,044 et 2,166 Å. La déformation s'observe en particulier pour l'angle O(11)—Zn—O(21) relatif à l'arête commune entre deux octaèdres successifs. Cet angle a pour valeur 77,5 (3)° et l'arête correspondante O(11)⋯O(21) = 2,702 Å est alors nettement plus courte que les autres arêtes (valeur moyenne 2,98, valeurs extrêmes 2,702–3,237 Å).

Les anions HPO₃H⁻ ont la géométrie rencontrée dans les autres sels acides étudiés. Les distances et angles de liaison (Tableau 2) sont tout à fait compatibles avec les valeurs rencontrées précédemment. La longueur de la liaison P—H est de 1,45 et 1,41 Å pour les deux types d'anions indépendants. Les longueurs des liaisons P(1)—O(13) et P(2)—O(23) [respectivement de 1,535 (9) et 1,534 (9) Å], supérieures aux autres liaisons P—O (Tableau 2), indiquent que les atomes d'hydrogène acide peuvent être portés par les atomes d'oxygène O(13) et O(23). Dans ces conditions et en tenant compte des plus courtes distances O—O un réseau de liaison hydrogène s'établit entre les deux types d'anions HPO₃H⁻ selon le schéma suivant: O(13)—H⋯O(22) avec

O(13)⋯O(22) = 2,53 Å; O(23)—H⋯O(12) avec O(23)⋯O(12) = 2,60 Å; P(2)—O(23)—O(12) = 103°; P(1)—O(13)—O(22) = 106°. Ce réseau de liaison hydrogène assure la rigidité du réseau.

Références

- JOHANSSON, G. B. & LINDQUIST, O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 412–414.
- LARBOT, A., DURAND, J. & COT, L. (1984). *Z. Inorg. Allg. Chem.* **508**, 154–158.
- LOUB, J., PODLAHOVÁ, J. & JEČNÝ, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 32–34.
- LOUKILI, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 6–8.
- LOUKILI, M., DURAND, J., LARBOT, A., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 477–479.
- PHILIPPOT, E. & LINDQUIST, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2803–2810.
- SGHYAR, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1378–1381.
- SGHYAR, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 8–10.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- TIJANI, N., DURAND, J. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2048–2050.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1173–1176

Structure of Nonasilver Sodium *cyclo*-Octaphosphate Dinitrate Tetrahydrate: Ag₉NaP₈O₂₄(NO₃)₂·4H₂O

BY MARIE-THÉRÈSE AVERBUCH-POUCHOT AND ANDRÉ DURIF

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université J. Fourier, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble CEDEX 09, France

(Received 3 October 1991; accepted 5 December 1991)

Abstract. Ag₉NaP₈O₂₄(NO₃)₂·4H₂O, $M_r = 1821.638$, orthorhombic, *Cmcm*, $a = 17.254$ (5), $b = 7.543$ (1), $c = 23.465$ (5) Å, $V = 3054$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.961$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 3.086$ mm⁻¹, $F(000) = 3392$, $T = 294$ K, final $R = 0.044$ for 1614 reflections. The title compound provides the first evidence for the coexistence of NO₃ groups and condensed phosphoric anions in an atomic arrangement. The P₈O₂₄ ring anion has 2/*m* internal symmetry, while the NO₃ group has mirror symmetry. Layers containing the phosphoric rings alternate with layers of NO₃ groups perpendicular to the *c* direction, while all the water molecules are located in planes $x = 0$ and $\frac{1}{2}$. A statistical Ag–Na distribution is observed for one of the cation positions. Two of the four water molecules are not involved in the associated cation polyhedra.

Introduction. More than 20 years ago Schülke (1968*a,b*) reported a process for the production of convenient amounts of sodium *cyclo*-octaphosphate hexahydrate, Na₈P₈O₂₄·6H₂O. In spite of the possibility offered to explore *cyclo*-octaphosphate chemistry by using this salt as a starting material, the rare examples of *cyclo*-octaphosphates investigated in detail since this date have been characterized either during elaborations of phase-equilibrium diagrams,

or during the investigation of various systems by flux methods. A series of four isotopic compounds Cu₃M₂P₈O₂₄ was characterized during the elaboration of the MPO₃–Cu₂P₄O₁₂ phase-equilibrium diagrams for $M = \text{Rb, Cs and Tl}$ (Läugt, Scory & Durif, 1968; Läugt & Martin, 1972; Läugt, 1974*a,b,c*) and for the ammonium salt during an investigation of the CuO–P₂O₅–(NH₄)₂O system (Läugt, 1974*c*; Läugt & Guitel, 1975). Other *cyclo*-octaphosphates of general formula M₂K₂P₈O₂₄ with $M = \text{Al, Fe}$ (Grunze, Chudinova & Palkina, 1983), $M = \text{Ga}$ (Palkina, Maksimova, Kusnetsov & Chudinova, 1979) and $M = \text{V}$ (Lavrov, Voitenkov & Tselebrovskaya, 1981), were discovered during investigations of the corresponding K₂O–P₂O₅–M₂O₃ systems by flux methods. In all cases, the true nature of the anion was recognized during the structural investigations. Recently, the atomic arrangement of Na₈P₈O₂₄·6H₂O was determined by Schülke, Averbuch-Pouchot & Durif (1992).

In order to generalize Boullé's metathesis reaction (Boullé, 1938) commonly used for the production of water-soluble *cyclo*-phosphates, we tried to prepare a silver *cyclo*-octaphosphate. During these attempts we identified various mixed compounds and among them Ag₉NaP₈O₂₄(NO₃)₂·4H₂O, the object of the present structural investigation. The formation of