

Structure Cristalline du Tripolyphosphate Acide de Zinc Hexahydraté: $Zn_2HP_3O_{10} \cdot 6H_2O$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 8 octobre 1975, accepté le 16 octobre 1975)

Acid zinc tripolyphosphate hexahydrate, $Zn_2HP_3O_{10} \cdot 6H_2O$, is triclinic with $a = 10.714$ (8), $b = 10.658$ (8), $c = 8.391$ (5) Å, $\alpha = 114.51$ (1), $\beta = 103.21$ (1), $\gamma = 74.31$ (1)°, $Z = 2$. The atomic arrangement has been determined by using 2321 independent reflexions. The final R value is 0.06 for all the reflexions. This structure is characterized by a large void channel parallel to the c axis, interconnected by smaller channels along the a and b directions.

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des tripolyphosphates. Un précédent travail des auteurs (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1975) décrivait le premier tripolyphosphate de cation bivalent: $Zn_5(P_3O_{10})_2 \cdot 17H_2O$.

Préparation chimique

Elle consiste à verser une solution de chlorure de zinc et de chlorure d'un cation alcalin (K, Li ou NH_4) dans une suspension de trimétaphosphate d'argent dans l'eau, les trois constituants étant dans le rapport $ZnCl_2/M^I Cl/Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$: 1/1/1.

Le chlorure d'argent formé est filtré et la solution ainsi obtenue est abandonnée à la température ambiante. Il apparaît une première cristallisation d'un composé non encore caractérisé puis apparaissent les cristaux de $Zn_2HP_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Ceci quelque soit le métal alcalin utilisé.

Caractéristiques cristallines

La maille triclinique de ce composé a pour dimensions:

$$\begin{array}{ll} a = 10,714 \text{ \AA} & \alpha = 114,51^\circ \\ b = 10,658 & \beta = 103,21 \\ c = 8,391 & \gamma = 74,31 \\ V = 831,9 \text{ \AA}^3 & Z = 2. \end{array}$$

Technique expérimentale

Le cristal utilisé était de forme prismatique et mesurait 16/100 de mm dans sa plus grande dimension.

Les intensités de 2321 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène. Le domaine angulaire des mesures était compris entre 3 et 25° (θ). Chaque réflexion était balayée à la vitesse de 0,03° s⁻¹ dans un domaine de 1,2°. Le fond continu était mesuré durant 10 secondes à chaque extrémité du domaine d'intégration, qui était exploré en balayage θ , Ω couplé.

En raison des dimensions suffisamment petites du cristal et de la longueur d'onde utilisée, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Détermination de la structure

Elle a été déterminée au moyen des méthodes classiques: interprétation de la fonction de Patterson puis exploitation de synthèses de Fourier successives.

Après avoir écarté 92 réflexions de faible intensité, quelques cycles d'affinements (Prewitt, 1966) dans le groupe $P\bar{1}$ amènent rapidement l'indice R à une valeur de 0,05. Pour la totalité des réflexions ce même indice est 0,06.

En dernier lieu, une synthèse de Fourier différence nous a permis de confirmer la formule chimique du composé.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées des positions atomiques ainsi que les facteurs thermiques isotropes B_{eq} . Les paramètres thermiques anisotropes β_{ij}

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} pour $Zn_2HP_3O_{10} \cdot 6H_2O$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq}
Zn(1)	0	0	0	1,77
Zn(2)	5000	5000	0	1,77
Zn(3)	480,8 (8)	5138,0 (8)	2823,7 (10)	1,56
P(1)	7939 (2)	5531 (2)	242 (2)	1,35
P(2)	7723 (2)	2789 (2)	-2 (2)	1,40
P(3)	9345 (2)	2809 (2)	3307 (2)	1,28
O(E11)	8849 (5)	6077 (6)	1924 (7)	2,62
O(E12)	6528 (5)	6010 (5)	533 (7)	2,09
O(E13)	1793 (5)	4185 (6)	1245 (7)	2,40
O(L12)	8335 (5)	3831 (5)	9602 (7)	1,83
O(E21)	8455 (5)	1350 (5)	9105 (7)	1,99
O(E22)	6280 (5)	3076 (6)	9570 (7)	2,21
O(L23)	8037 (5)	3261 (5)	2088 (6)	1,72
O(E31)	367 (5)	3535 (5)	3287 (7)	2,09
O(E32)	8898 (5)	3364 (5)	5111 (6)	1,82
O(E33)	9740 (5)	1245 (5)	2564 (6)	1,79
O(W1)	4812 (6)	4658 (7)	7270 (8)	3,22
O(W2)	1395 (6)	1122 (6)	-88 (9)	3,53
O(W3)	3109 (10)	2932 (14)	4675 (19)	9,53
O(W4)	69 (8)	1009 (7)	6408 (9)	4,65
O(W5)	6598 (9)	2623 (10)	5150 (12)	6,62
O(W6)	4720 (6)	2630 (8)	2025 (9)	3,70

Tableau 2. Paramètres thermiques anisotropes: $\beta_{ij} \times 10^5$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zn(1)	448 (12)	405 (13)	685 (21)	44 (10)	110 (12)	148 (13)
Zn(2)	286 (11)	573 (14)	890 (22)	-16 (10)	116 (12)	297 (14)
Zn(3)	429 (9)	443 (10)	571 (15)	-131 (7)	66 (8)	163 (9)
P(1)	275 (17)	431 (20)	619 (31)	-1 (14)	109 (18)	243 (20)
P(2)	304 (17)	344 (20)	607 (31)	-6 (14)	31 (18)	138 (20)
P(3)	353 (17)	358 (19)	462 (29)	-82 (14)	61 (8)	140 (19)
O(E11)	575 (59)	664 (68)	986 (102)	-81 (50)	-177 (61)	224 (68)
O(E12)	351 (50)	516 (61)	1185 (103)	-25 (43)	247 (58)	186 (64)
O(E13)	724 (61)	598 (64)	1043 (103)	91 (50)	401 (64)	457 (68)
O(L12)	350 (48)	529 (60)	889 (94)	44 (42)	209 (54)	270 (61)
O(E21)	519 (54)	430 (57)	756 (93)	63 (44)	6 (56)	215 (60)
O(E22)	340 (50)	643 (65)	1197 (106)	-126 (46)	-80 (58)	348 (68)
O(L23)	404 (50)	491 (58)	561 (85)	11 (42)	23 (51)	165 (57)
O(E31)	494 (52)	617 (63)	1146 (103)	-189 (46)	92 (58)	480 (68)
O(E32)	508 (52)	576 (61)	543 (86)	-209 (45)	101 (53)	109 (58)
O(E33)	636 (55)	297 (52)	642 (87)	-39 (43)	90 (56)	160 (56)
O(W1)	750 (67)	1226 (89)	1027 (112)	-101 (61)	117 (69)	605 (82)
O(W2)	835 (72)	676 (72)	1910 (139)	-323 (58)	435 (80)	58 (81)
O(W3)	1096 (118)	2933 (225)	5407 (383)	-585 (129)	-933 (168)	1719 (247)
O(W4)	2167 (113)	724 (77)	1665 (139)	353 (75)	1112 (103)	1025 (92)
O(W5)	1271 (101)	2133 (148)	2490 (194)	-819 (101)	851 (114)	-246 (133)
O(W6)	771 (70)	1333 (96)	1625 (136)	-168 (66)	94 (78)	847 (97)

sont consignés dans le Tableau 2. Le Tableau 3 donne les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.*

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de l'arrangement atomique sur le plan (a, b) . Elle met en évidence l'en-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31471: 48 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

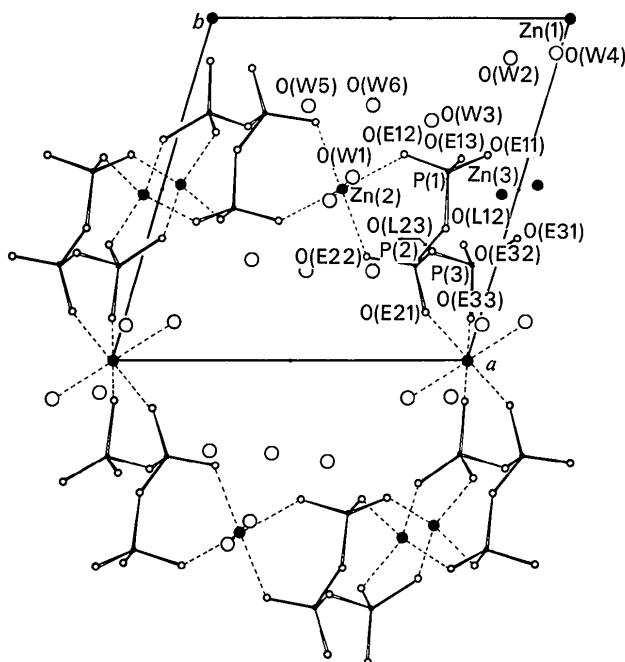


Fig. 1. Projection de $Zn_2HP_3O_{10} \cdot 6H_2O$ sur le plan (a, b) .

chaînement tridimensionnel formé par les anions P_3O_{10} , les tétraèdres ZnO_4 et les octaèdres ZnO_6 .

Les atomes de zinc qui assurent la cohésion entre les différents groupements P_3O_{10} possèdent deux types de coordination:

– les atomes Zn(1) et Zn(2) situés sur les centres de symétrie $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sont entourés chacun par six atomes d'oxygène et deux molécules d'eau.

– l'atome Zn(3) occupe une lacune tétraédrique délimitée par quatre atomes d'oxygène.

Les atomes d'oxygène participant aux voisinages des différents atomes de zinc sont des atomes du type $O(E_{ij})$ que l'on appelle extérieurs aux chaînes P_3O_{10} et qui ne possèdent qu'une seule liaison avec les atomes de phosphore.

Le Tableau 4 donne les distances Zn–O et Zn–H₂O pour les différentes coordinations.

Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

U^2 : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration. $\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique avec les axes cristallographiques a, b, c .

	$U (\times 10^3 \text{ \AA}^2)$	θ/a	θ/b	θ/c
Zn(1)	177	31	43	114
	145	76	107	28
	122	117	52	77
Zn(2)	168	71	37	79
	157	98	127	15
	120	21	94	100
Zn(3)	154	43	117	82
	137	47	27	116
	129	92	88	27
P(1)	150	61	42	79
	126	92	131	23
	115	29	97	110

Tableau 3 (suite)

P(2)	152	135	139	42
	129	68	74	48
	116	53	127	86
P(3)	137	25	98	88
	128	67	10	109
	115	98	95	20
O(E11)	224	140	129	40
	172	104	39	83
	141	53	92	51
O(E12)	196	86	117	19
	160	61	28	92
	124	29	98	109
O(E13)	224	40	65	74
	150	122	55	78
	135	111	134	20
O(L12)	174	55	50	75
	157	97	137	25
	119	36	104	109
O(E21)	197	27	50	121
	147	85	78	38
	123	116	43	110
O(E22)	197	115	105	17
	170	85	16	101
	128	26	85	77
O(L23)	178	41	34	118
	134	55	122	104
	126	71	100	32
O(E31)	189	100	67	48
	167	42	107	66
	125	130	151	51
O(E32)	181	62	135	70
	146	29	46	110
	124	96	85	29
O(E33)	188	3	73	101
	137	92	104	14
	116	91	22	97
O(W1)	242	69	24	92
	199	21	95	97
	156	95	113	8
O(W2)	270	75	121	32
	191	36	94	122
	157	58	31	91
O(W3)	434	119	102	22
	361	82	13	103
	206	30	88	73
O(W4)	371	28	71	80
	194	115	64	58
	25	101	147	34
O(W5)	396	79	143	48
	235	70	57	61
	199	23	75	124
O(W6)	253	85	41	74
	203	5	78	106
	187	89	128	23

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) Zn-O et Zn-H₂O

2 × Zn(1)-O(E21)	2,101 (5)	Zn(3)-O(E11)	1,924 (5)
2 × Zn(1)-O(E33)	2,043 (5)	Zn(3)-O(E13)	1,930 (6)
2 × Zn(1)-O(W2)	2,182 (8)	Zn(3)-O(E31)	1,941 (7)
		Zn(3)-O(E32)	1,936 (5)
2 × Zn(2)-O(E12)	2,063 (6)		
2 × Zn(2)-O(E22)	2,075 (5)		
2 × Zn(2)-O(W1)	2,134 (7)		

L'anion tripolyphosphate représenté sur la Fig. 2, par sa projection sur le plan (*b, c*), montre les mêmes caractéristiques que ceux précédemment décrits dans la littérature (Corbridge, 1974; Averbuch-Pouchot *et al.*, 1975). En se référant au Tableau 5, on peut remarquer que les distances interatomiques P(2)-O(*L_{ij}*) correspondant à l'atome de phosphore qui se trouve au milieu de la chaîne sont plus courtes (1,59-1,60 Å) que les distances P(1)-O(*L_{ij}*) et P(3)-O(*L_{ij}*) correspondant aux atomes de phosphore des extrémités du groupement P₃O₁₀.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) de liaison dans l'anion P₃O₁₀

P(1)-O(E11)	1,510 (5)	P(1)-O(E13)	1,501 (8)
P(1)-O(E12)	1,501 (5)	P(1)-O(L12)	1,622 (5)
O(L12)-O(E11)	2,487 (7)	O(L12)-P(1)-O(E11)	105,0 (3)
O(L12)-O(E12)	2,551 (6)	O(L12)-P(1)-O(E12)	109,4 (3)
O(L12)-O(E13)	2,458 (10)	O(L12)-P(1)-O(E13)	103,7 (3)
O(E11)-O(E12)	2,501 (7)	O(E11)-P(1)-O(E12)	112,3 (3)
O(E11)-O(E13)	2,505 (8)	O(E11)-P(1)-O(E13)	112,6 (3)
O(E12)-O(E13)	2,504 (9)	O(E12)-P(1)-O(E13)	113,0 (3)
P(2)-O(E21)	1,481 (5)	P(2)-O(L12)	1,604 (7)
P(2)-O(E22)	1,481 (5)	P(2)-O(L23)	1,592 (5)
O(L23)-O(E21)	2,531 (6)	O(L23)-P(2)-O(L12)	103,3 (3)
O(L23)-O(E22)	2,466 (7)	O(L23)-P(2)-O(E21)	110,8 (3)
O(L23)-O(L12)	2,507 (9)	O(L23)-P(2)-O(E22)	106,7 (3)
O(E21)-O(E22)	2,543 (7)	O(E21)-P(2)-O(E22)	118,3 (3)
O(E21)-O(L12)	2,471 (8)	O(L12)-P(2)-O(E21)	106,4 (3)
O(E22)-O(L12)	2,531 (9)	O(L12)-P(2)-O(E22)	110,2 (3)
P(3)-O(E31)	1,509 (7)	P(3)-O(E33)	1,491 (5)
P(3)-O(E32)	1,519 (6)	P(3)-O(L23)	1,622 (5)
O(L23)-O(E31)	2,516 (7)	O(L23)-P(3)-O(E31)	106,9 (3)
O(L23)-O(E32)	2,460 (7)	O(L23)-P(3)-O(E32)	103,1 (3)
O(L23)-O(E33)	2,523 (7)	O(L23)-P(3)-O(E33)	108,2 (3)
O(E31)-O(E32)	2,519 (9)	O(E31)-P(3)-O(E32)	112,6 (3)
O(E31)-O(E33)	2,500 (9)	O(E31)-P(3)-O(E33)	112,9 (3)
O(E32)-O(E33)	2,501 (6)	O(E32)-P(3)-O(E33)	112,4 (3)
P(1)-P(2)	2,912 (3)	P(1)-O(L12)-P(2)	129,0 (4)
P(2)-P(3)	2,915 (2)	P(2)-O(L23)-P(3)	130,2 (4)
P(1)-P(3)	4,399 (.)		

Il faut noter l'existence dans cette structure de 4 molécules d'eau non liées à des cations [O(W3), O(W4), O(W5), O(W6)]. Le Tableau 6 donne les distances de ces molécules d'eau avec leurs plus proches voisins.

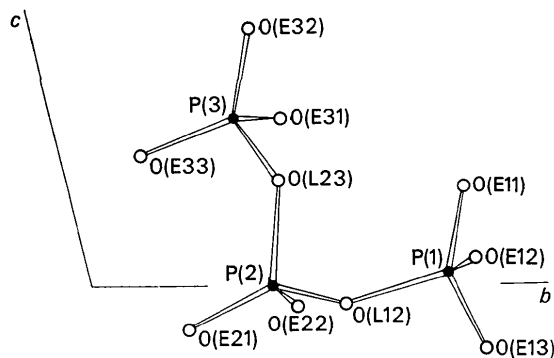
Fig. 2. Détail de l'anion tripolyphosphate P₃O₁₀ dans Zn₂HP₃O₁₀·6H₂O.

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) des molécules d'eau non liées à leurs plus proches voisins

O(W3)-O(E31)	2,90 (1)	O(W5)-O(E32)	2,79 (1)
O(W3)-O(W1)	2,85 (1)	O(W5)-O(W5)	2,76 (1)
O(W3)-O(W6)	2,98 (2)	O(W5)-O(W6)	2,92 (1)
O(W4)-O(E21)	3,00 (1)	O(W6)-O(E12)	2,95 (1)
O(W4)-O(E32)	3,00 (1)	O(W6)-O(W1)	2,86 (1)
O(W4)-O(E33)	2,282 (1)	O(W6)-O(W3)	2,98 (2)
O(W4)-O(W2)	2,93 (1)	O(W6)-O(W5)	2,92 (1)
O(W4)-O(W4)	2,45 (1)		

Un autre fait caractéristique de cet arrangement atomique est la présence de trois canaux communiquant entre eux et se développant dans les trois directions **a**, **b** et **c** de la maille. Le canal dirigé parallèlement à

l'axe **c** a ses parois tapissées par les 12 molécules d'eau contenues dans une maille (Fig. 1) mais son centre demeure vide de matière.

Les canaux parallèles aux directions **a** et **b** sont légèrement plus petits que le précédent et voient leurs centres occupés par des molécules d'eau.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2482-2486.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Amsterdam: Elsevier.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5 Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program*.

Acta Cryst. (1976). B32, 1673

The Crystal Structure of the Orthorhombic Form of Hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I): Successful Location of the Hydride Hydrogen Atom from X-ray Data

BY MARIA CIECHANOWICZ, A. C. SKAPSKI AND P. G. H. TROUGHTON

Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London S.W.7, England

(Received 7 October 1971; accepted 26 March 1973)

The crystal and molecular structure of the orthorhombic form of hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. The complex crystallizes in space group $Pna2_1$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a = 17.759$, $b = 10.001$, $c = 18.389$ Å. The structure was refined by least-squares methods using all 2518 measured independent reflexions to give $R = 0.0187$. The complex is monomeric and the coordination about the iridium atom can best be described as a distorted trigonal bipyramid in which one of the phosphorus atoms and the hydride hydrogen occupy the axial positions. The Ir-P distances are nearly identical, 2.375 and 2.370 Å, but the phosphorus atoms are differently oriented with respect to the two carbonyl groups: P(1)-Ir-C *ca* 95°, P(2)-Ir-C *ca* 115°; mean Ir-C(carbonyl) distance is 1.850 Å. The hydride hydrogen has been located and the estimated Ir-H distance is 1.64 (5) Å.

Introduction

The complex hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) was prepared by Yagupsky & Wilkinson (1969) and found to have unusual spectroscopic behaviour indicating fluxional isomers in thermal equilibrium in solution. The iridium complex is the more thermally stable and chemically less reactive analogue of a rhodium complex, which appears to be the main catalytic species in the hydroformylation reaction of alkenes using $RhH(CO)(PPh_3)_3$ as catalyst (Evans, Osborn & Wilkinson, 1968).

A structural study of the iridium complex was undertaken in order to compare the spatial arrangement of the ligands in the solid state with those suggested by Yagupsky & Wilkinson for this complex in solution.

Since one of the ligands is a hydride hydrogen atom the determination of its position was important. In

recent years hydride hydrogens have been located from X-ray data in second-row transition-metal complexes (*cf.* La Placa & Ibers, 1965*b*; Skapski & Troughton, 1968). This encouraged us to try to see whether this could be done for a complex of a third-row transition metal such as iridium ($Z = 77$).

A preliminary account of this work has already been published (Ciechanowicz, Skapski & Troughton, 1969).

Experimental

Hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) is obtained by the action of sodium borohydride on an ethanolic suspension of *trans*-chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) saturated with carbon monoxide at atmospheric pressure. It can be recrystallized from toluene, cyclohexane or benzene, with or without addition of ethanol. Crystals were kindly provided by