

Structure Cristalline du Trimétaphosphate Mixte de Zinc–Potassium Tétrahydraté: $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR D. SEETHANEN, A. DURIF ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 21 juin 1977, accepté le 5 juillet 1977)

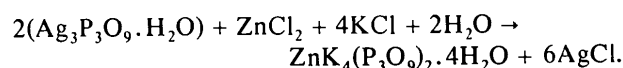
Zinc–potassium trimetaphosphate tetrahydrate, $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is monoclinic, $C2/m$, with $a = 12.444$ (4), $b = 10.978$ (2), $c = 9.624$ (3) Å, $\beta = 124.41$ (2)° and $Z = 2$. The crystal structure has been determined from 2620 independent reflexions. The final R value is 0.042. The atomic arrangement is characterized by a three-dimensional network of P_3O_9 ring anions linked by cations and water molecules.

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des trimétaphosphates hydratés.

Préparation chimique

Ce sel se prépare facilement suivant le schéma réactionnel:



Pratiquement, on introduit dans une suspension aqueuse de trimétaphosphate d'argent du chlorure de zinc et de potassium dans les proportions données ci-dessus, en maintenant durant une dizaine de minutes une forte agitation mécanique. Il se forme alors un précipité de chlorure d'argent que l'on élimine par filtration. La liqueur ainsi obtenue est abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques jours apparaissent les premiers cristaux de $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, des plaquettes épaisses pseudo-hexagonales.

Caractéristiques cristallines

L'étude préliminaire d'un monocristal par la méthode de Weissenberg montre que la maille est monoclinique et donne les valeurs approximatives des paramètres du réseau. Les extinctions observées ($h + k = 2n$) sont celles des groupes $C2$ et $C2/m$.

Un affinement des dimensions de la maille par la méthode des moindres carrés, effectué à partir de données angulaires d'un diagramme de poudre recueillies à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco opérant à vitesse lente ($\frac{1}{8}^\circ \theta \text{ min}^{-1}$) à la longueur d'onde $K\alpha_{1,2}$ du cuivre, conduit aux valeurs données dans le résumé. Le Tableau 1 donne le dépouillement de ce diagramme.

Tableau 1. *Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

Les intensités indiquées sont les hauteurs des pics, au dessus du fond continu, ramenées à 100 pour la réflexion la plus forte.

hkl	d_c	d_o	I	hkl	d_c	d_o	I
0 0 1	7,940	7,900	4	1 3 2	2,388	2,387	11
1 1 0	7,499	7,462	3	0 2 3	2,384		
1 1 1	7,110	7,081	14	3 3 3	2,370	2,366	8
2 0 1	6,192	6,172	100	2 4 2	2,366		
0 2 0	5,489	5,471	19	5 1 3	2,355		
2 0 0	5,133	5,126	4	2 0 4	2,352		
2 0 2	4,665			3 1 4	2,350		
1 1 1	4,588	4,582	17	4 0 4	2,333		
0 2 1	4,515	4,504	17	4 2 0	2,325		
1 1 2	4,323	4,316	14	1 3 3	2,323		
2 2 1	4,107	4,101	21	2 2 2	2,294		
0 0 2	3,970			5 1 1	2,282		
3 1 1	3,836			0 4 2	2,258		
2 2 0	3,749	3,746	11	1 1 3	2,224		
3 1 2	3,677	3,678	4	2 2 4	2,162		
2 2 2	3,555	3,553	8	2 4 1	2,160		
2 0 1	3,502	3,501	4	1 1 4	2,151		
1 3 0	3,447	3,443	17	1 5 0		2,147	7
1 3 1	3,407	3,401	23	4 2 4			
3 1 0	3,267	3,269	29	3 3 1	2,144		
0 2 2	3,217	3,215	16	1 5 1	2,137		
2 0 3	3,202	3,203	23	5 1 4	2,122		
4 0 2	3,096	3,095	17	4 0 1	2,117		
1 1 2	3,029	3,031	9	2 4 3	2,084		
3 1 3	2,993			6 0 3	2,064		
4 0 1	2,985	2,986	14	5 3 2	2,056		
1 3 1	2,963	2,962	37	4 4 2	2,054		
2 2 1	2,952			6 0 2	2,047		
1 1 3	2,899	2,900	30	3 1 2	2,040		
1 3 2	2,888			4 4 1	2,020		
4 0 3	2,793			5 1 0	2,018		
2 2 3	2,766			1 5 1	2,014		
0 4 0	2,745			5 3 3	2,014		
3 3 1	2,728	2,728	8	3 3 4	2,010		
4 2 2	2,697	2,694	11	1 5 2	1,989	1,990	9
3 3 2	2,670	2,669	22	0 0 4	1,985		
0 0 3	2,647			4 2 1	1,975		
4 2 1	2,623	2,625	4	5 3 1	1,967		
0 4 1	2,594			4 4 3	1,958		
3 1 1	2,572	2,573	5	6 0 4	1,951		
4 0 0	2,567			2 0 3	1,947		

Tableau 1 (suite)

<i>hkl</i>	d_c	d_o	<i>l</i>	<i>hkl</i>	d_c	d_o	<i>l</i>
2 0 2	2,525			3̄ 5 1	1,935	1,935	9
2̄ 4 1	2,509			6̄ 2 3	1,932		
3 3 0	2,500	2,500	15	1 3 3	1,930		
4 2 3	2,489			4 0 5	1,921		
5̄ 1 2	2,423			6̄ 2 2	1,918		
2 4 0	2,420			3̄ 5 2	1,914	1,914	4

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement cubique d'arête moyenne 0,12 mm. Les intensités de 2732 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde du molybdène. Le domaine angulaire exploré était compris entre 3° et 40° (θ). Chaque réflexion était balayée dans un domaine de 1,40° à la vitesse de 0,03° s⁻¹. Le fond continu était mesuré durant 10 s de part et d'autre de ce domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω seul. Aucune variation significative des intensités des trois réflexions de référence (888, 888 et 888) n'a été observée au cours des mesures. Aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Détermination de la structure

La solution a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. La considération des sections de Harker a facilité la localisation des sites des atomes de zinc, de potassium et de phosphore. Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions de ces atomes aux facteurs de structure confirment la détermination de ces sites en conformité avec le groupe spatial *C2/m* et révèlent la totalité de la structure, atomes d'hydrogène exceptés. On fait alors

Tableau 2. Paramètres de position atomiques ($\times 10^5$) pour $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et facteurs de température équivalents

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Zn	0	50000	50000	1,24
K(1)	17476 (12)	0	44082 (20)	3,37
K(2)	0	22364 (14)	0	3,49
P(1)	25694 (09)	0	9819 (10)	1,31
P(2)	34891 (06)	36524 (06)	21371 (07)	1,44
O(E11)	15297 (36)	0	12169 (48)	2,73
O(E12)	39431 (28)	0	24586 (31)	1,87
O(E21)	47712 (23)	32147 (23)	26227 (30)	2,46
O(E22)	27418 (24)	29506 (23)	26052 (30)	2,43
O(L12)	24469 (22)	11214 (17)	-1576 (22)	2,02
O(L22)	36668 (40)	50000	28719 (34)	5,81
O(W)	11654 (19)	36432 (17)	49168 (23)	1,72

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Tableau 3. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	<i>u</i>	θ/a	θ/b	θ/c
Zn	0,156 Å	168°	90°	43°
	0,118	90	0	90
	0,092	78	90	47
K(1)	0,254	97	90	28
	0,193	90	0	90
	0,159	7	90	118
K(2)	0,230	90	0	90
	0,222	50	90	75
	0,173	140	90	15
P(1)	0,165	7	90	132
	0,117	90	0	90
	0,093	83	90	42
P(2)	0,171	9	96	132
	0,127	81	34	70
	0,094	88	123	48
O(E11)	0,201	90	0	90
	0,186	86	90	39
	0,167	4	90	129
O(E12)	0,189	9	90	134
	0,160	90	0	90
	0,096	81	90	44
O(E21)	0,203	104	40	51
	0,184	154	114	50
	0,135	69	120	64
O(E22)	0,210	118	43	47
	0,173	32	79	95
	0,134	105	131	44
O(L12)	0,229	6	95	128
	0,119	85	18	79
	0,100	89	107	40
O(L22)	0,369	4	90	121
	0,216	90	0	90
	0,192	94	90	31
O(W)	0,180	11	83	133
	0,133	86	61	47
	0,122	100	30	107

une série d'affinements isotropes par la méthode des moindres carrés (Prewitt, 1966) qui conduit à une valeur du résidu cristallographique *R* de 15% avec un facteur de rejet $(F_o - F_c)/\sigma = 5$ (σ : écart standard). On fait ensuite une série d'affinements anisotropes qui aboutit à *R* = 5,1% pour 2432 réflexions. L'élimination de celles pour lesquelles $F_o < 20$ permet d'atteindre une valeur de *R* = 4,2%. A ce stade, une synthèse Fourier-différence a été faite qui a confirmé le nombre de molécules d'eau.

Le Tableau 2 donne les paramètres de position et les facteurs de température équivalents B_{eq} des atomes et le Tableau 3 les longueurs des axes principaux de leurs ellipsoïdes de vibration thermique ainsi que l'orientation de ces axes par rapport aux axes cristallographiques.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32893: 21 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

La projection de la structure parallèlement à c (Fig. 1) met en évidence la répartition des anions cycliques P_3O_9 dans la maille. Le Tableau 4 précise les principales caractéristiques du cycle qui se révèle en accord avec celles trouvées dans les autres trimetaphosphates déjà étudiés. Il est intéressant de souligner que le cycle est coupé par le miroir perpendiculaire m sur lequel se trouvent l'atome de phosphore P(1) et ses deux atomes d'oxygène extérieur O(E11) et O(E12) ainsi que l'atome d'oxygène O(L22) qui lie les deux autres atomes de phosphore P(2). Le Tableau 5 précise l'environnement des cations. Les atomes de zinc situés sur des centres de symétrie se trouvent au centre d'octaèdres formés par deux atomes d'oxygène extérieur O(E12) et quatre molécules d'eau. Les atomes de potassium se répartissent sur deux sites: les atomes K(1) situés sur le miroir m et les atomes K(2) situés sur l'axe binaire ont aussi une coordination octaédrique. Fait assez rare, l'atome d'oxygène de liaison O(L22) participe au voisinage du cation K(1). La position très décentrée de l'atome K(2) dans son polyèdre de coordination est aussi assez curieuse pour être signalée. La cohésion entre les cycles P_3O_9 est assurée par les cations par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Chaque atome de zinc est ainsi lié à deux cycles, chaque atome K(1), à trois cycles et chaque atome K(2), à quatre cycles.

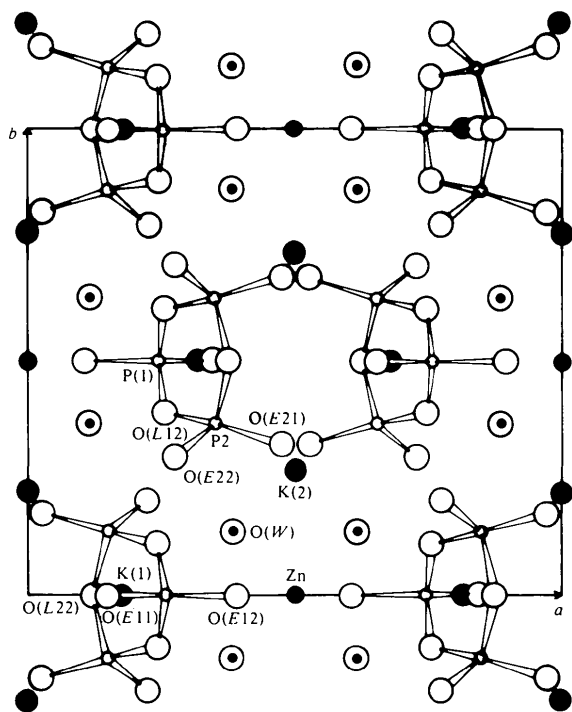


Fig. 1. Projection parallèlement à c de la structure de $ZnK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$.

Les polyèdres de coordination des cations ont des arêtes communes: entre Zn et K(1), l'arête O(W)–O(W), entre K(1) et K(2), l'arête O(E11)–O(E21).

Tableau 4. Principales caractéristiques du cycle P_3O_9 dans $ZnK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$

Les distances P–O (Å) sont soulignées, les angles O–P–O (°) sont inscrits dans les triangles supérieurs et les distances O–O (Å) dans les triangles inférieurs.

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	
O(E11)	<u>1,458 (6)</u>	120.1 (2)	111.8 (2)	
O(E12)	<u>2,552 (5)</u>	<u>1,486 (3)</u>	105.3 (1)	
O(L12)	<u>2,543 (6)</u>	<u>2,463 (3)</u>	<u>1,611 (2)</u>	
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L22)
O(E21)	<u>1,483 (3)</u>	120.3 (2)	110.4 (2)	108.2 (2)
O(E22)	<u>2,572 (5)</u>	<u>1,482 (4)</u>	107.1 (1)	107.2 (2)
O(L12)	<u>2,533 (3)</u>	<u>2,482 (4)</u>	<u>1,601 (2)</u>	102.2 (1)
O(L22)	<u>2,506 (5)</u>	<u>2,489 (3)</u>	<u>2,498 (3)</u>	<u>1,609 (2)</u>
P(1)–P(2)	2,929 (1)	P(1)–O(L12)–P(2)	131.6 (2)	
P(2)–P(2)	2,973 (1)	P(2)–O(L22)–P(2)	135.0 (2)	

Tableau 5. Distances interatomiques dans les environnements des cations

$2 \times Zn-O(E12)$	2,030 (3) Å	$4 \times Zn-O(W)$	2,134 (2) Å
$1 \times K(1)-O(L22)$	2,988 (5)	$2 \times K(2)-O(E22)$	2,991 (2)
$1 \times K(1)-O(E11)$	2,966 (6)	$2 \times K(2)-O(E11)$	2,931 (2)
$2 \times K(1)-O(E21)$	2,853 (3)	$2 \times K(2)-O(E21)$	2,782 (4)
$2 \times K(1)-O(W)$	2,762 (3)		

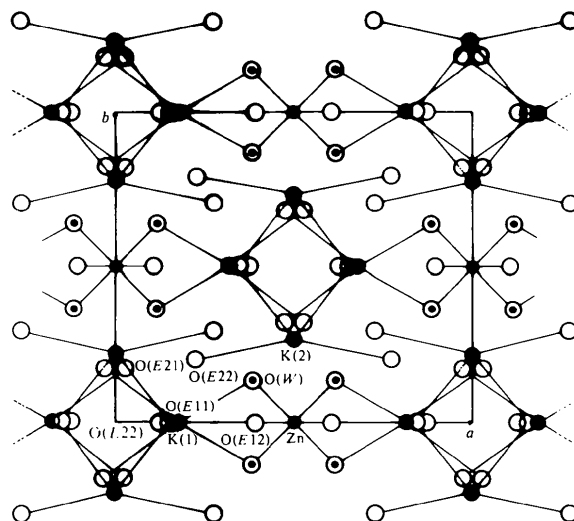


Fig. 2. Enchaînement des sites des cations dans $ZnK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$.

La Fig. 2 montre l'enchaînement qui se développe suivant la direction moyenne (**a**, **c**) avec une périodicité de cinq polyèdres, deux de coordination de l'atome de potassium du site K(1), deux du site K(2) et un de l'atome de zinc.

Référence

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*

Acta Cryst. (1978). B34, 17–20

Structure Cristalline d'un Monophosphate Acide Mixte de Nickel–Sodium Tétrahydraté $\text{NiNa}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR A. BOUDJADA, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 29 juin 1977, accepté le 13 juillet 1977)

Acid nickel–sodium monophosphate tetrahydrate, $\text{NiNa}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is monoclinic with $a = 11 \cdot 10$ (2), $b = 10 \cdot 71$ (2), $c = 7 \cdot 224$ (5) Å, $\beta = 100 \cdot 2$ (1)°, space group $P2_1/n$, $Z = 2$. The crystal structure has been determined from 2229 independent reflexions to a final R value of 0.036.

Préparation chimique et données cristallographiques

Si on maintient à température ambiante et à un pH compris entre 1,5 et 2 un mélange d'acide ortho-phosphorique dans lequel on a introduit du carbonate de nickel et du carbonate de sodium dans un rapport tel que $\text{Na}/\text{Ni} = 2$, on observe au bout de 5 à 6 jours l'apparition de cristaux de $\text{NiNa}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se présentant sous la forme de prismes trapus de couleur verte.

Tableau 1. *Diffractogramme de poudre de $\text{NiNa}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ effectué en utilisant la longueur d'onde $K\alpha_1, \alpha_2$ du cuivre*

hkl	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0
1 1 0	7,659	7,628	82	2 2 2	2,459	2,459	12
$\bar{1}$ 0 1	6,518			4 2 0	2,435		
0 1 1	5,932	5,922	55	4 2 1	2,425		
$\bar{1}$ 1 1	5,571			1 4 1	2,414		
1 0 1	5,532	5,525	79	$\bar{2}$ 3 2	2,409		
2 0 0	5,466	5,455	29	$\bar{1}$ 0 3	2,409	2,411	18
0 2 0	5,367	5,356	41	2 4 0	2,409		
1 1 1	4,917			1 3 2	2,393	2,395	11
2 1 0	4,871	4,864	60	4 0 2	2,381		
1 2 0	4,818	4,809	15	4 1 1	2,353		
$\bar{2}$ 1 1	4,354			$\bar{1}$ 1 3	2,351		
0 2 1	4,285	4,285	11	$\bar{2}$ 4 1	2,338		
$\bar{1}$ 2 1	4,143	4,143	8	4 1 2	2,325		
1 2 1	3,852	3,855	100	0 1 3	2,317		
2 2 0	3,830	3,831	40	3 3 1	2,313		
2 1 1	3,752	3,755	40	3 1 2	2,292		
$\bar{2}$ 2 1	3,562	3,563	73	$\bar{2}$ 1 3	2,280		
0 0 2	3,559			1 3 0	2,238		
$\bar{3}$ 0 1	3,506	3,507	22	2 4 1	2,229		
3 1 0	3,451			$\bar{3}$ 3 2	2,209		

Tableau 1 (suite)

hkl	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0
1 3 0	3,400	3,399	57	$\bar{5}$ 0 1	2,203		
$\bar{1}$ 1 2	3,393			4 2 1	2,200		
0 1 2	3,378			$\bar{1}$ 2 3	2,198		
$\bar{3}$ 1 1	3,333			1 1 3	2,191	2,191	14
2 0 2	3,259	3,261	10	2 3 2	2,188		
2 2 1	3,210	3,211	8	4 2 2	2,177		
0 3 1	3,197	3,196	11	$\bar{3}$ 0 3	2,173		
$\bar{1}$ 3 1	3,137	3,135	34	4 3 0	2,172		
$\bar{2}$ 1 2	3,119			0 2 3	2,170		
1 1 2	3,084	3,086	12	4 3 1	2,164		
3 0 1	3,032			3 4 0	2,161		
3 2 0	3,015	3,015	35	$\bar{5}$ 1 1	2,158		
1 3 1	3,004			3 2 2	2,150		
2 3 0	2,994	2,993	21	$\bar{1}$ 4 2	2,146		
$\bar{1}$ 2 2	2,976			0 4 2	2,143		
0 2 2	2,966	2,966	21	5 1 0	2,142		
$\bar{3}$ 2 1	2,935			$\bar{2}$ 2 3	2,140		
3 1 1	2,918	2,919	10	3 4 1	2,131		
2 3 1	2,861			$\bar{3}$ 1 3	2,130		
$\bar{2}$ 2 2	2,786	2,784	19	1 5 0	2,107		
2 0 2	2,766			$\bar{2}$ 4 2	2,072		
1 2 2	2,761			1 2 3	2,065		
4 0 0	2,733			1 4 2	2,061		
$\bar{3}$ 1 2	2,716			0 5 1	2,055		
0 4 0	2,684	2,684	51	$\bar{1}$ 5 1	2,039		
2 1 2	2,679	2,677	15	5 2 1	2,038		
2 3 1	2,668			5 2 0	2,025		
4 1 0	2,649			$\bar{3}$ 2 3	2,014		
3 2 1	2,640	2,639	34	2 1 3	2,011		
4 1 1	2,635	2,635	30	3 4 1	2,010		
1 4 0	2,606	2,607	11	4 0 2	2,002		
3 3 0	2,553	2,554	33	1 5 1	2,001		
$\bar{1}$ 3 2	2,530	2,529	8	4 3 1	2,000		
0 3 2	2,523	2,524	5	$\bar{1}$ 3 3	1,998	1,999	12
0 4 1	2,511			2 5 0	1,998		
$\bar{3}$ 3 1	2,504	2,505	7	5 1 2	1,996		
$\bar{3}$ 2 2	2,488	2,500	4	5 0 1	1,993		
$\bar{1}$ 4 1	2,481			4 3 2	1,983		