

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Sodium: BaNaP₃O₉

PAR CLAUDE MARTIN

Laboratoire de Rayons X, C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble-Gare, France

ET ANDRÉ MITSCHLER

Institut de Chimie, Université de Strasbourg, B.P. 296/R 8, Strasbourg-67, France

(Reçu le 8 mars 1972)

BaNaP₃O₉ is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with cell constants $a=11.055$ (5), $b=12.278$ (5), $c=5.785$ (2) Å and $Z=4$. The crystal structure has been determined from Picker automatic diffractometer data using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.072. The P₃O₉ rings are in the 'chair' configuration.

Introduction

Le trimétaphosphate de baryum a été mis en évidence lors de l'étude du système Ba(PO₃)₂-NaPO₃ (Martin & Durif, 1972).

Ce sel cristallise avec une maille orthorhombique

$$\begin{aligned} a &= 11,055 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 12,278 \pm 0,005 \\ c &= 5,785 \pm 0,002 \end{aligned}$$

renfermant quatre unités BaNaP₃O₉. Le groupe spatial est $P2_12_12_1$.

Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Picker utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène et un balayage $\theta/2\theta$. La matrice d'orientation et les valeurs des paramètres de la maille et de leurs écarts type, ont été calculées à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles 2θ , ω et χ de 12 réflexions indépendantes.

Le diffractomètre était équipé d'un monochromateur à lame de graphite assurant un rendement de 73% et d'une gamme d'atténuateurs limitant à 10^4 par sec le nombre d'impulsions reçues par le compteur à scintillation placé à 25 cm du cristal. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. La vitesse de balayage en 2θ était de deux degrés par min. L'angle de balayage était fixé à $2,8^\circ$.

La mesure de l'intensité de trois taches de référence (400, 040, 004), effectuées toutes les 100 réflexions, a permis de contrôler la stabilité de l'enregistrement. Aucune variation statistique significative n'a été observée durant la mesure.

Le cristal choisi, pratiquement cubique, d'arête 0,08 mm, était délimité par les faces {101}, {10 $\bar{1}$ }, { $\bar{1}$ 01}, { $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ }, {010}, {0 $\bar{1}$ 0}. Ce cristal, sous capillaire de verre de Lindemann, était fixé sur une tête goniométrique sans mouvement de rotation.

1679 réflexions indépendantes, répondant au critère: $\sigma(I)/I \leq 0,4$ ont été retenues sur un total de 2400 mesures. Les intensités ont été corrigées des facteurs de

Lorentz et de polarisation. En dépit du coefficient d'absorption linéaire élevé ($\mu = 57 \text{ cm}^{-1}$), nous n'avons pas, compte tenu de la très petite taille de cristal, effectué de correction d'absorption.

Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965) en ce qui concerne le baryum et le sodium.

Pour le phosphore et l'oxygène, nous avons adopté des facteurs de diffusion correspondant à f_{O^-} et $f_{P^{2+}}$, compte tenu de la nature des liaisons interanioniques. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de baryum, phosphore et sodium avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de situer les atomes de Ba, Na et deux phosphores: P(1) et P(3). La fonction de densité électronique, calculée en introduisant les phases déterminées par la contribution aux facteurs de structure, des seuls atomes de baryum, permet de vérifier la position des atomes P(1), P(3) et Na, puis de déterminer celle de P(2) et de la presque totalité des atomes d'oxygène [sauf O(13) et O(31)_e].

La fonction de densité électronique, cette fois calculée en introduisant les phases déterminées par la contribution de tous ces atomes, permet de situer O(13) et O(31)_e sans ambiguïté.

Les affinements par moindres carrés, ont été réalisés à l'aide du programme *SFL5* (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ a été déterminée par Corfield, Doedens & Ibers (1967). Dans un premier stade, nous avons affiné les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope. Après six cycles d'affinement (trois cycles ne portant que sur les coordonnées et trois cycles permettant d'affiner coordonnées et facteurs thermiques) les indices de véracité, portant

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^5$) et leurs écarts type (entre parenthèses, $\times 10^5$)

Tous les atomes occupent la position 4(a) du groupe spatial $P2_12_12_1$.

| | x | y | z | B |
|--------------------|------------|------------|-------------|------|
| Ba | 10795 (7) | 08274 (6) | 09851 (15) | 1,17 |
| P(1) | 41337 (26) | 27096 (24) | 38484 (67) | 0,95 |
| P(2) | 29921 (28) | 18628 (24) | 59047 (72) | 1,02 |
| P(3) | 15261 (29) | 35757 (24) | 39566 (76) | 1,06 |
| Na | 47643 (56) | 13571 (44) | 10160 (130) | 1,99 |
| O(1) _i | 27942 (76) | 42092 (78) | 38862 (197) | 1,47 |
| O(2) _i | 18040 (85) | 26217 (75) | 57988 (197) | 1,49 |
| O(3) _i | 40432 (84) | 27687 (61) | 58503 (189) | 1,13 |
| O(11) _e | 49922 (90) | 45220 (76) | 47843 (215) | 1,60 |
| O(12) _e | 44052 (91) | 31929 (80) | 15479 (176) | 1,43 |
| O(21) _e | 30272 (95) | 11538 (77) | 38318 (212) | 1,54 |
| O(22) _e | 30708 (94) | 13062 (87) | 82003 (185) | 1,37 |
| O(31) _e | 12975 (90) | 30633 (84) | 16216 (198) | 1,64 |
| O(32) _e | 06234 (90) | 43027 (82) | 50692 (204) | 1,70 |

sur l'ensemble des mesures, sont respectivement: $R=0,09$ et $R\omega=0,094$. Après trois autres cycles d'affinement introduisant les facteurs thermiques anisotropes, les indices de véracité sont $R=0,072$ et $R\omega=0,083$. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{e2} sont les facteurs thermiques isotropes équivalents, calculés à partir des β_{ij} . Le Tableau 3 rassemble les facteurs de structure observés et calculés.

Description de la structure

La structure de $BaNaP_3O_9$ est bien celle d'un trimétaphosphate, caractérisée par l'existence d'un anion cyc-

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) et leurs écarts type (entre parenthèses)

| | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ba | 263 (4) | 143 (3) | 1017 (16) | -13 (4) | -31 (10) | 14 (9) |
| P(1) | 193 (20) | 118 (14) | 891 (80) | -16 (13) | 12 (38) | -29 (34) |
| P(2) | 263 (21) | 117 (14) | 795 (77) | -18 (14) | -41 (46) | 62 (39) |
| P(3) | 239 (20) | 123 (15) | 951 (80) | 30 (14) | -23 (46) | -29 (40) |
| Na | 530 (47) | 195 (28) | 1647 (173) | 7 (31) | 202 (101) | 107 (86) |
| O(1) _i | 245 (54) | 159 (42) | 1673 (272) | -24 (48) | 81 (48) | 6 (146) |
| O(2) _i | 298 (64) | 182 (47) | 1436 (294) | 32 (45) | 184 (135) | 27 (118) |
| O(3) _i | 297 (65) | 102 (37) | 992 (229) | -70 (42) | -42 (135) | 51 (95) |
| O(11) _e | 228 (66) | 209 (51) | 1814 (333) | -62 (51) | -110 (128) | -73 (116) |
| O(12) _e | 370 (73) | 182 (51) | 1036 (283) | 61 (52) | 186 (116) | 136 (99) |
| O(21) _e | 363 (74) | 166 (47) | 1379 (310) | -30 (48) | -197 (150) | 38 (119) |
| O(22) _e | 324 (74) | 253 (59) | 744 (232) | -20 (57) | -39 (114) | 163 (106) |
| O(31) _e | 366 (82) | 229 (54) | 1318 (298) | -27 (53) | -197 (121) | 12 (108) |
| O(32) _e | 335 (70) | 225 (59) | 1576 (292) | 106 (54) | 318 (126) | -34 (115) |

Tableau 3. Distances interatomiques dans un cycle P_3O_9

| | | | |
|---------------------------------------|-------------|--|--------------|
| P(1)-P(2) | 2,856 (4) Å | O(1) _i -O(2) _i | 2,496 (13) Å |
| P(2)-P(3) | 2,886 (4) | O(1) _i -O(3) _i | 2,516 (13) |
| P(1)-P(3) | 2,890 (4) | O(2) _i -O(3) _i | 2,484 (13) |
| P(1)-O(1) _i | 1,604 (10) | P(1)-O(11) _e | 1,480 (10) |
| P(1)-O(3) _i | 1,640 (10) | P(1)-O(12) _e | 1,505 (10) |
| P(2)-O(2) _i | 1,613 (10) | P(2)-O(21) _e | 1,483 (10) |
| P(2)-O(3) _i | 1,610 (10) | P(2)-O(22) _e | 1,497 (10) |
| P(3)-O(2) _i | 1,605 (10) | P(3)-O(31) _e | 1,512 (10) |
| P(3)-O(1) _i | 1,614 (10) | P(3)-O(32) _e | 1,486 (10) |
| O(1) _i -O(21) _e | 2,516 (13) | O(2) _i -O(31) _e | 2,540 (13) |
| O(1) _i -O(12) _e | 2,562 (13) | O(2) _i -O(32) _e | 2,480 (13) |
| O(1) _i -O(31) _e | 2,538 (13) | O(2) _i -O(21) _e | 2,526 (13) |
| O(1) _i -O(32) _e | 2,500 (13) | O(2) _i -O(22) _e | 2,551 (13) |
| O(3) _i -O(11) _e | 2,474 (13) | O(11) _e -O(12) _e | 2,568 (15) |
| O(3) _i -O(12) _e | 2,575 (13) | O(31) _e -O(32) _e | 2,618 (15) |
| O(3) _i -O(21) _e | 2,562 (13) | O(21) _e -O(22) _e | 2,535 (15) |
| O(3) _i -O(22) _e | 2,497 (13) | | |

lique d'ordre trois comme cela était prévisible d'après les résultats de l'analyse chromatographique. La Fig. 1 représente la maille élémentaire projetée sur le plan *ab*. L'anion cyclique P_3O_9 , dont les détails géométriques sont donnés dans la Fig. 2, possède la configuration *trans* ou chaise. Les caractéristiques détaillées de cet anion (distances interatomiques et angles de liaisons) sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. On peut remarquer que les liaisons phosphore - oxygène extérieur dont la valeur moyenne est de 1,49 Å sont toujours inférieures aux liaisons phosphore - oxygène intérieur dont la valeur moyenne est de 1,61 Å. De même, les angles des liaisons O-P-O sont différents selon que le phosphore est lié à des oxygènes intérieurs (*i*) ou extérieurs (*e*).

Tableau 4. Angles des liaisons dans un cycle P_3O_9

| | | | |
|--|--------------|---|-------------|
| P(1)-O(1) _i -P(3) | 128,48 (10)° | P(1)-P(2)-P(3) | 60,43 (10)° |
| P(1)-O(3) _i -P(2) | 123,04 (10) | P(2)-P(3)-P(1) | 59,27 (10) |
| P(3)-O(2) _i -P(2) | 126,89 (10) | P(3)-P(1)-P(2) | 60,30 (10) |
| O(1) _i -P(1)-O(3) _i | 101,76 (20) | O(1) _i -P(1)-O(11) _e | 109,25 (20) |
| O(2) _i -P(2)-O(2) _i | 100,85 (20) | O(1) _i -P(1)-O(12) _e | 110,96 (20) |
| O(1) _i -P(3)-O(2) _i | 101,63 (20) | O(3) _i -P(1)-O(11) _e | 104,83 (20) |
| O(3) _i -P(1)-O(12) _e | 109,87 (20) | O(3) _i -P(2)-O(21) _e | 111,80 (20) |
| O(2) _i -P(2)-O(21) _e | 109,28 (20) | O(3) _i -P(2)-O(22) _e | 106,93 (20) |
| O(2) _i -P(2)-O(22) _e | 110,20 (20) | O(1) _i -P(3)-O(31) _e | 108,99 (20) |
| O(1) _i -P(3)-O(32) _e | 107,87 (20) | O(11) _e -P(1)-O(12) _e | 118,68 (40) |
| O(2) _i -P(3)-O(31) _e | 108,66 (20) | O(21) _e -P(2)-O(22) _e | 116,63 (40) |
| O(2) _i -P(3)-O(32) _e | 106,15 (20) | O(31) _e -P(3)-O(32) _e | 121,67 (40) |

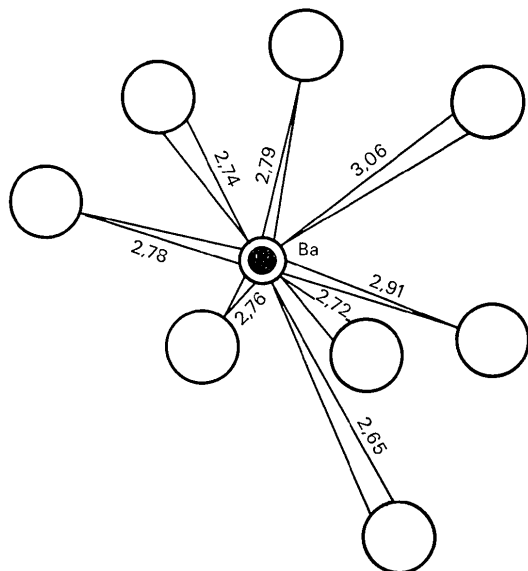


Fig.4. La coordination d'un atome de baryum.

sodium-oxygène sont comprises entre 2,309 et 2,586 Å. La Fig. 3 et le Tableau 5 précisent cette coordination.

Les atomes de baryum sont entourés de huit atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,65 et 3,064 Å. La Fig. 4 et le Tableau 5 donnent les détails de ce voisinage.

On peut remarquer que les oxygènes de liaison (O_i) ne participent pas aux figures de coordination des cations associés (Ba et Na).

Références

- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
International Tables for X-ray Crystallography, (1968). Vol III. Birmingham: Kynoch Press.
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* A paraître.
 PREWITT, C. T. (1966). SFLS-5. A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program.

Acta Cryst. (1972). B28, 2352

Structure Cristalline du Polyphosphate de Cuivre-Lithium CuLi(PO₃)₃

PAR M. LAÜGT, I. TORDJMAN, J. C. GUITEL ET M. ROUDAUT

Laboratoire de Rayons X - C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble Gare, France

(Reçu le 21 décembre 1971, revu le 17 mars 1972)

The crystal structure of CuLi (PO₃)₃ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is orthorhombic with $a=8.703 \pm 0.003$, $b=8.197 \pm 0.003$, $c=8.613 \pm 0.003$ Å and contains four formula units. The space group is $P2_12_12_1$. The crystal structure has been determined from single-crystal diffractometer measurements, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.080. (PO₃)_∞ chains twist around 2₁ axes along the a direction. Their period is of six PO₄ tetrahedra. LiO₆ and CuO₆ octahedra are connected so as to build a three-dimensional framework.

Le polyphosphate mixte de cuivre lithium CuLi (PO₃)₃ a été mis en évidence lors de l'établissement du diagramme de phases Cu(PO₃)₂-LiPO₃ (Laügt, 1969). Il fait partie d'une série de composés isotypes de formule M^{II}Li (PO₃)₃ où M^{II}=Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Cd (Averbuch-Pouchot & Rakotomahanina Ralaisoa, 1970).

C'est le sel de cuivre-lithium qui a été choisi pour la détermination de la structure des composés de cette série.

I. Préparation

Le polyphosphate de cuivre-lithium CuLi (PO₃)₃ cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonate de cuivre et de carbonate de lithium en excès sur le l'acide phosphorique à 85%. Le mélange est porté à 460°C pendant trois heures. Les cristaux qui apparaissent sont tétraédriques.

II. Détermination de la maille

L'étude des cristaux, par la méthode de Weissenberg, conduit à leur attribuer une maille orthorhombique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 8,703 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 8,197 \pm 0,003 \\ c &= 8,613 \pm 0,003 \end{aligned}$$

Les règles d'extinction des réflexions observées:

$$\begin{aligned} h \ 0 \ 0 &\text{ existe pour } h = 2n \\ 0 \ k \ 0 &\text{ existe pour } k = 2n \\ 0 \ 0 \ l &\text{ existe pour } l = 2n \end{aligned}$$

conduisent au groupe d'espace $P2_12_12_1$.