

Structure Cristalline de l'Ultraphosphate de Samarium $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$

PAR D. TRANQUI, M. BAGIEU ET A. DURIF

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. N° 166, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 19 octobre 1973, accepté le 12 mars 1974)

Samarium ultraphosphate, $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/b$ with unit-cell parameters $a = 8.750 \pm 0.004$, $b = 12.990 \pm 0.006$, $c = 8.944 \pm 0.004$ Å, $\gamma = 90.45^\circ \pm 0.1$, and four molecules per unit cell. The structure has been solved by three-dimensional Patterson synthesis and refined by least-squares analysis ($R = 0.05$). The anionic group P_5O_{14} is formed by two zigzag chains of PO_4 tetrahedra and two chains are linked together by the Sm cations which have been found to have eight oxygen neighbours.

Introduction

On attribue le nom ultraphosphate à la classe des phosphates condensés dans lesquels le rapport métal/phosphore est inférieur à l'unité. Il en résulte, du point de vue structural, que certains groupes PO_4 dans de tels composés partagent trois de leurs quatre oxygènes de coordination avec d'autres tétraèdres. Pour plus de concision, nous les appellerons tétraèdres 'ultra'. Bien que connus depuis longtemps, les ultraphosphates sont peu étudiés à cause de leur instabilité au contact de l'humidité; cette instabilité est attribuée à la présence des tétraèdres 'ultra' dans le cristal; cependant, dans certains cas, les effets stériques peuvent contrebalancer la destruction par l'hydrolyse du composé (Corbridge, 1971).

Hill, Faust & Reynolds (1944), en étudiant le système $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$, ont isolé les composés de formule $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ et $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$. Plus récemment, une forme orthorhombique ($Pnma$) et deux formes monocliniques ($P2_1/b$ et $C2/c$) d'un mono-ultraphosphate stable

TP_5O_{14} ont été mises en évidence dans notre laboratoire (Bagieu-Beucher & Tranqui, 1970) ($T = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$).

La structure de la forme orthorhombique ($\text{HoP}_5\text{O}_{14}$) est déjà connue (Tranqui, Bagieu-Beucher & Durif, 1972).

Le présent travail est consacré à la structure de la variété monoclinique ($P2_1/b$). $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ a été choisi pour cette étude à cause de la bonne qualité du cristal disponible.

Données cristallographiques et mesure des intensités

Le cristal utilisé est un prisme droit à base triangulaire de dimensions $0,32 \times 0,32 \times 0,35$ mm et de hauteur 0,34 mm; l'interprétation des clichés de précession et de Weissenberg confirme le groupe spatial déjà connu; les données cristallographiques du cristal sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Forme du cristal étudié: prisme

$0,32 \times 0,32 \times 0,35; 0,34$ (hauteur) mm

Groupe spatial $P2_1/b$

$a = 8,750 \pm 0,004$ Å
 $b = 12,990 \pm 0,006$
 $c = 8,944 \pm 0,004$
 $\gamma = 90,45^\circ$
 $Z = 4$

Coefficient d'absorption ($\lambda \text{ Mo } K\alpha$): 68 cm^{-1}
 $F(000) = 996$

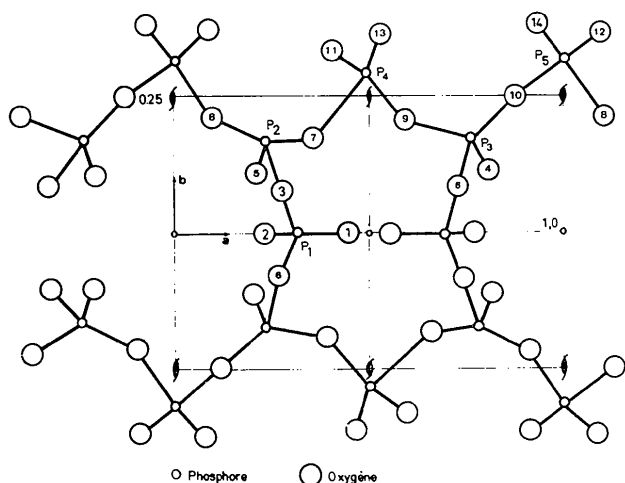


Fig. 1. Structure de $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ (projection suivant l'axe c).

L'enregistrement des intensités a été effectué sur le diffractomètre automatique Siemens de l'Institut von Laue-Paul Langevin: 3201 réflexions indépendantes contenues dans la sphère de réflexion ($\lambda \text{ Mo } K\alpha$, $2\theta_{\text{max}} = 90^\circ$) ont été mesurées par la méthode dite de cinq points. Ces réflexions sont corrigées de l'absorption anisotrope (méthode de l'intégrale de Gauss) et du facteur de Lorentz-polarisation.

Tableau 2 (suite)

Table with multiple columns of numerical data and labels (e.g., h, k, l, intensity). The table is organized into sections, each with a unique label in the top-left corner of the section. The data consists of rows of numbers, often with a single larger number at the start of each row, followed by several columns of smaller numbers. Some rows have a vertical label on the left side, such as 'h' or 'k'. The numbers represent diffraction data, including intensities and coordinates.

ont été localisés; les positions atomiques trouvées confirment l'analogie structurale entre les formes orthorhombique et monoclinique (Fig. 1).

A ce stade, nous avons entrepris une série d'affinements utilisant la méthode des moindres carrés dans l'approximation diatonale; après quatre cycles d'itéra-

tion sur les paramètres de positions atomiques et les coefficients thermiques isotropes, le facteur R est passé de 0,42 à 0,12 [$R = \sum w(|F_o| - |K|F_c)| / \sum w|F_o|$]. Une deuxième série d'affinements avec les facteurs thermiques anisotropes utilisant la 'matrice pleine' a ramené le facteur R conventionnel défini plus haut à 5% (sur l'ensemble des réflexions indépendantes mesurées).

Enfin pour éprouver le programme de correction d'absorption mis au point au cours de ce travail, nous avons effectué deux cycles supplémentaires utilisant les facteurs de structures non corrigés de l'absorption anisotrope; le résultat fut nettement moins bon. L'affinement a été effectué par le programme *CRYLSQ* de la bibliothèque X-RAY (Stewart, 1964).

Description de la structure

Les facteurs de structures observés et calculés sont consignés dans le Tableau 2. Les coordonnées atomiques, les coefficients thermiques anisotropes et leurs écarts-type sont groupés dans les Tableaux 3 et 4. Le Tableau 5 contient les distances et les angles relatifs aux coordinations des atomes de phosphore et de samarium. On constate que les tétraèdres PO₄ sont très déformés:

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et leurs écarts-type (entre parenthèses)*

	x	y	z
Sm	0,72264 (7)	0,00071 (4)	0,19043 (6)
P(1)	0,31387 (37)	0,00038 (21)	0,24480 (32)
P(2)	0,23104 (35)	0,16449 (21)	0,44990 (34)
P(3)	0,24168 (36)	0,16581 (21)	0,45211 (34)
P(4)	0,49556 (36)	0,29683 (21)	0,49662 (37)
P(5)	0,99574 (34)	0,32702 (21)	0,49824 (36)
O(1)	0,46726 (95)	0,50347 (65)	0,18765 (97)
O(2)	0,28706 (126)	0,00067 (70)	0,08197 (116)
O(3)	0,20948 (116)	0,08944 (66)	0,31236 (107)
O(4)	0,77514 (129)	0,11065 (70)	-0,59341 (106)
O(5)	0,23152 (131)	0,11432 (76)	0,59477 (72)
O(6)	0,22136 (101)	-0,09804 (61)	0,30949 (104)
O(7)	0,37692 (129)	0,22462 (83)	0,40578 (113)
O(8)	0,09896 (138)	0,24144 (78)	0,41738 (108)
O(9)	0,59682 (151)	0,21226 (92)	0,57422 (138)
O(10)	0,86992 (131)	0,25543 (74)	0,58067 (107)
O(11)	0,41169 (128)	0,34955 (62)	0,61579 (111)
O(12)	0,08156 (121)	0,38023 (68)	0,61555 (120)
O(13)	0,58608 (123)	0,35272 (69)	0,38173 (120)
O(14)	0,91874 (124)	0,38526 (69)	0,37725 (121)

Tableau 4. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et leurs écarts-type (entre parenthèses)*

$$T = \exp [-2\pi^2(U_{11}k^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sm	103 (2)	10 (2)	46 (2)	-20 (2)	1 (1)	1 (2)
P(1)	154 (12)	22 (11)	29 (10)	-25 (11)	-2 (10)	-14 (12)
P(2)	136 (12)	19 (10)	75 (12)	21 (8)	3 (9)	14 (9)
P(3)	128 (11)	25 (10)	72 (12)	-15 (8)	12 (9)	-13 (9)
P(4)	132 (11)	22 (10)	96 (8)	-17 (10)	18 (10)	8 (9)
P(5)	124 (11)	7 (10)	70 (11)	-16 (7)	4 (8)	16 (9)
O(1)	94 (26)	81 (32)	111 (35)	4 (27)	25 (28)	10 (28)
O(2)	240 (47)	120 (41)	87 (37)	45 (32)	50 (31)	-10 (33)
O(3)	201 (41)	98 (34)	126 (40)	88 (28)	-60 (33)	-69 (29)
O(4)	309 (49)	116 (36)	74 (41)	-34 (32)	-8 (32)	8 (30)
O(5)	231 (50)	160 (43)	123 (44)	-25 (35)	-11 (24)	94 (33)
O(6)	171 (34)	92 (30)	151 (39)	-55 (25)	-18 (31)	42 (28)
O(7)	251 (48)	169 (49)	111 (44)	-152 (41)	74 (35)	-62 (36)
O(8)	393 (56)	102 (45)	70 (38)	254 (40)	56 (34)	29 (33)
O(9)	309 (58)	270 (58)	199 (55)	164 (45)	114 (46)	148 (47)
O(10)	363 (54)	134 (38)	71 (38)	-171 (35)	29 (33)	-3 (33)
O(11)	200 (50)	115 (32)	187 (40)	-88 (28)	4 (34)	7 (29)
O(12)	187 (36)	100 (36)	198 (40)	92 (29)	40 (31)	-55 (31)
O(13)	198 (44)	104 (35)	196 (45)	-97 (35)	4 (33)	60 (33)
O(14)	209 (43)	87 (36)	154 (31)	23 (35)	-6 (34)	14 (33)

Tableau 5. *Distances (Å) et angles (°) interatomiques avec leurs écarts-type (entre parenthèses)*

Sm-O(4)	2,447 (9) Å	Sm-O(11)	2,369 (9) Å
Sm-O(5)	2,467 (8)	Sm-O(1)	2,487 (8)
Sm-O(2)	2,438 (2)	Sm-O(13)	2,354 (10)
Sm-O(12)	2,403 (10)	Sm-O(14)	2,358 (10)
P(1)-O(2)	1,475 (4)	P(2)-O(3)	1,581 (13)
P(1)-O(3)	1,593 (13)	P(2)-O(5)	1,450 (8)
P(1)-O(6)	1,620 (9)	P(2)-O(7)	1,548 (11)
P(1)-O(1)	1,472 (9)	P(2)-O(8)	1,555 (12)
P(3)-O(6)	1,560 (9)	P(4)-O(7)	1,618 (11)
P(3)-O(9)	1,554 (12)	P(4)-O(9)	1,573 (11)
P(3)-O(10)	1,548 (11)	P(4)-O(11)	1,464 (10)
P(3)-O(4)	1,460 (10)	P(4)-O(13)	1,487 (11)
P(5)-O(10)	1,619 (11)	P(5)-O(14)	1,482 (14)
P(5)-O(12)	1,464 (11)	P(5)-O(8)	1,605 (11)
O(1)-O(2)	2,595 (11)	O(3)-O(5)	2,554 (13)
O(1)-O(3)	2,517 (10)	O(3)-O(7)	2,435 (13)
O(1)-O(6)	2,524 (12)	O(3)-O(8)	2,391 (12)
O(2)-O(3)	2,457 (9)	O(5)-O(7)	2,555 (14)
O(2)-O(6)	2,473 (18)	O(5)-O(8)	2,567 (14)
O(3)-O(6)	2,438 (16)	O(7)-O(8)	2,555 (14)
O(4)-O(6)	2,546 (13)	O(7)-O(9)	2,449 (15)
O(4)-O(9)	2,535 (9)	O(7)-O(11)	2,501 (14)
O(4)-O(10)	2,579 (10)	O(7)-O(13)	2,483 (15)
O(6)-O(9)	2,411 (14)	O(9)-O(11)	2,438 (15)
O(6)-O(10)	2,405 (13)	O(9)-O(13)	2,510 (13)
O(9)-O(10)	2,455 (16)	O(11)-O(13)	2,591 (15)
O(8)-O(10)	2,486 (16)	O(10)-O(12)	2,481 (15)
O(8)-O(12)	2,533 (12)	O(10)-O(14)	2,517 (14)
O(8)-O(14)	2,471 (14)	O(12)-O(14)	2,564 (15)
O(1)-P(1)-O(2)	123 (1)	O(3)-P(2)-O(5)	115 (3)
O(1)-P(1)-O(3)	110 (1)	O(3)-P(2)-O(7)	102 (2)
O(1)-P(1)-O(6)	109 (1)	O(3)-P(2)-O(8)	99 (2)
O(2)-P(1)-O(3)	106 (3)	O(5)-P(2)-O(7)	117 (1)
O(2)-P(1)-O(6)	106 (3)	O(5)-P(2)-O(8)	117 (1)
O(3)-P(1)-O(6)	99 (3)	O(7)-P(2)-O(8)	104 (1)
O(4)-P(3)-O(6)	115 (1)	O(7)-P(4)-O(9)	100 (1)
O(4)-P(3)-O(9)	115 (1)	O(7)-P(4)-O(11)	108 (1)
O(4)-P(3)-O(10)	118 (1)	O(7)-P(4)-O(13)	106 (1)
O(6)-P(3)-O(9)	102 (1)	O(9)-P(4)-O(11)	107 (1)
O(6)-P(3)-O(10)	102 (1)	O(9)-P(4)-O(13)	110 (1)
O(9)-P(3)-O(10)	105 (1)	O(11)-P(4)-O(13)	123 (1)
O(8)-P(5)-O(10)	101 (1)	O(10)-P(5)-O(12)	107 (1)
O(8)-P(5)-O(12)	112 (1)	O(10)-P(5)-O(14)	108 (1)
O(8)-P(5)-O(14)	106 (1)	O(12)-P(5)-O(14)	121 (1)

les distances $P-O_L$ (comprises entre $1,45 \pm 0,008$ et $1,49 \pm 0,011$ Å) sont nettement inférieures aux distances $P-O_P$ (comprises entre $1,55$ et $1,61 \pm 0,008$ Å). Ici O_L désigne l'atome d'oxygène 'libre' relié uniquement à un seul tétraèdre PO_4 et O_P l'atome d'oxygène commun à plusieurs tétraèdres. La valeur moyenne des distances $P-O_L$ est égale à $1,46$ Å; cette valeur est de $1,56$ Å pour les distances $P-O_P$.

L'écart des angles $O-P-O$ de la valeur idéale ($\alpha = 109,47^\circ$) est notable (de 98 à 123°). Le sens de déformation des tétraèdres PO_4 est tel que les valeurs des angles $O-P-O$ obéissent à la relation $O_P-P-O_P < \alpha < O_P-P-O_L$.

La déviation des angles O_L-P-O_L vers des valeurs supérieures à α provient du fait que tous les atomes O_L appartiennent aussi à la coordination du samarium. Ce dernier est ainsi coordonné par huit atomes d'oxygènes de type O_L dont six forment un prisme droit à base triangulaire. Les autres atomes d'oxygène se trouvent dans le plan médiateur du prisme. Les distances $Sm-O_L$

relativement courtes sont comprises entre $2,36 \pm 0,01$ et $2,48 \pm 0,01$ Å (Fig. 2).

Il est intéressant de noter que la coordination de l'atome alcalin Sm joue un rôle important quant à la stabilité du cristal: en effet, chaque atome Sm est relié à l'anion P_5O_{14} par l'intermédiaire de deux oxygènes O_L , chaque groupement SmO_8 assure de cette façon la cohérence de quatre anions P_5O_{14} . Les tétraèdres 'ultra' ($[PO_4]_{II}$, $[PO_4]_{III}$) considérés comme points faibles dans les ultraphosphates sont particulièrement bien protégés dans un tel arrangement; (PO_4)_{II}, (PO_4)_{III} désignent respectivement les tétraèdres des atomes P(2) et P(3) (Fig. 1).

Conclusion

Nous avons étudié les structures de deux formes du composé TP_5O_{14} ; la différence essentielle entre la structure HoP_5O_{14} orthorhombique ($Pnma$) et SmP_5O_{14} monoclinique ($P2_1/b$) est que, dans cette dernière structure, le groupement anionique P_5O_{14} ne contient pas le plan de symétrie m .

Nous remettons à plus tard une comparaison plus détaillée des trois formes de TP_5O_{14} .

Les auteurs tiennent à remercier M. E. F. Bertaut, Directeur du Laboratoire des Rayons X, pour l'encouragement et l'intérêt qu'il porte à leurs travaux.

Références

- BAGIEU-BEUCHER, M. & TRANQUI, D. (1970). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **93**, 503-508.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1971). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **94**, 271-299.
 HILL, W. L., FAUST, G. T. & REYNOLDS, D. S. (1944). *Amer. J. Sci.* **242**, 457-542.
 STEWART, J. M. (1964). X-RAY 63 system. Technical Report TR-64-6 NSG-398, Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, U.S.A.
 TRANQUI, D., BAGIEU-BEUCHER, M. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **95**, 437-440.

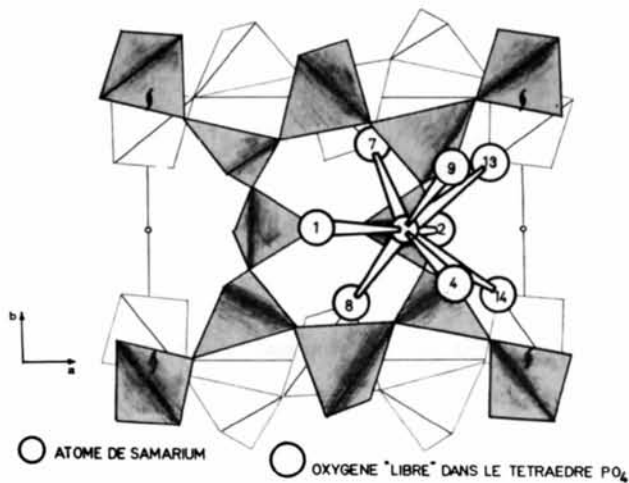


Fig. 2. Coordination du samarium dans le cristal SmP_5O_{14} .