

Structure Cristalline du Polyphosphate de Lithium–Plomb: $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$

PAR J. C. GUITEL ET M. BRUNEL-LAÜGT

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

(Reçu le 11 février 1977, accepté le 21 février 1977)

Lead lithium polyphosphate, $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$, is triclinic ($P\bar{1}$) with $a = 7.245$ (3), $b = 7.409$ (3), $c = 6.795$ (3) Å, $\alpha = 100.76$ (5), $\beta = 97.96$ (5), $\gamma = 83.74$ (5)°. There are two molecules in the unit cell. The crystal structure has been solved with 3546 independent reflexions. The final R value is 0.032. $(\text{PO}_3)_n$ chains run in the c direction with a period of three tetrahedra.

Introduction

La détermination des diagrammes d'équilibre $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2\text{--LiPO}_3$ (Martin & Durif, 1969), $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{--LiPO}_3$ (Henry & Durif, 1970a), $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2\text{--NaPO}_3$ (Martin & Durif, 1972), $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{--NaPO}_3$ (Grenier, Martin & Durif, 1970), et $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{--AgPO}_3$ (Henry & Durif, 1970b) montre l'existence d'une série de polyphosphates isotypes de formule $M^{II}M^I(\text{PO}_3)_3$. Le polyphosphate de lithium–plomb appartient à cette série mais paradoxalement n'apparaît pas dans le diagramme d'équilibre $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{--LiPO}_3$ (Grenier & Mahama, 1972); il se forme occasionnellement lors de certaines préparations du seul composé défini mis en évidence lors de la détermination de ce diagramme d'équilibre: $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$.

Nous avons choisi le polyphosphate $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$ pour déterminer l'arrangement atomique de ce type de structure.

Sa maille triclinique [$a = 7,245$ (3), $b = 7,409$ (3), $c = 6,795$ (3) Å, $\alpha = 100,76$ (5), $\beta = 97,96$ (5), $\gamma = 83,74$ (5)°] renferme deux unités formulaires.

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé pour les mesures était un prisme de dimensions $0,13 \times 0,14 \times 0,17$ mm. 3737 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent. Les mesures ont été effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire $3^\circ < \theta < 30^\circ$. Chaque réflexion était mesurée dans un domaine de $1,5^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Aucune variation significative des trois réflexions de référence utilisées (404, $40\bar{4}$ et 444) n'a été observée durant les mesures. Compte tenu de la longueur d'onde utilisée (0,5608 Å) et des dimensions du cristal aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par les méthodes classiques: interprétation de la fonction de Patterson, suivie de synthèses de Fourier. Une série d'affinements (Prewitt, 1966) conduit rapidement à un facteur R de 0,032 dans le groupe spatial centrosymétrique $P\bar{1}$ pour les 3546 réflexions dont le facteur de structure observé est supérieur à 10. Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes.* Le Tableau 2 donne les grandeurs et les orientations des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique.

* 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 32556: 38 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.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et coefficients de température isotropes dans $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$

Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Pb	0,23034 (3)	0,15337 (3)	−0,02518 (3)	0,87
Li	0,1670 (15)	0,1688 (14)	0,4575 (15)	1,74
P(1)	0,8433 (2)	0,4412 (2)	0,2342 (2)	0,61
P(2)	0,6145 (2)	0,2193 (2)	0,4150 (2)	0,58
P(3)	0,7177 (2)	0,2299 (2)	0,8482 (2)	0,57
O(L31)	0,7738 (7)	0,4179 (7)	−0,0074 (8)	0,91
O(L12)	0,6690 (7)	0,3867 (7)	0,3221 (8)	0,96
O(L23)	0,6491 (7)	0,3099 (7)	0,6499 (8)	1,13
O(E11)	0,8529 (8)	0,6449 (8)	0,2967 (8)	1,14
O(E12)	0,0097 (8)	0,3116 (8)	0,2657 (8)	1,13
O(E21)	0,4112 (8)	0,2044 (8)	0,3577 (9)	1,22
O(E22)	0,7486 (8)	0,0520 (7)	0,3740 (8)	1,01
O(E31)	0,5649 (8)	0,1613 (8)	0,9304 (9)	1,33
O(E32)	0,8839 (8)	0,0927 (8)	0,8233 (8)	1,11

Tableau 2. *Grandeurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques*

U^2 : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes. θ_a , θ_b , θ_c : angles (en degrés) des axes principaux avec les axes cristallographiques a , b , c .

	U (Å)	θ_a	θ_b	θ_c
Pb	0,119	79,2	59,6	43,8
	0,103	11,8	84,9	109,3
	0,905	94,7	30,9	127,5
P(1)	0,099	3,4	82,2	101,2
	0,089	88,3	54,0	46,8
	0,073	86,9	142,9	45,3
P(2)	0,096	15,5	71,5	90,6
	0,083	105,1	54,7	48,6
	0,076	86,5	138,8	41,4
P(3)	0,093	91,6	46,9	53,8
	0,088	4,6	79,4	100,4
	0,071	85,6	135,0	38,1
O(L31)	0,132	17,9	98,2	105,5
	0,100	72,0	46,4	64,9
	0,083	90,9	127,2	30,1
O(L12)	0,140	61,9	65,1	49,3
	0,102	143,4	62,2	77,1
	0,080	68,5	38,8	136,4
O(L23)	0,166	23,0	60,8	103,9
	0,098	109,6	36,7	71,8
	0,075	78,2	110,3	23,2
O(E11)	0,153	11,6	94,1	90,9
	0,114	94,9	88,7	12,1
	0,081	79,5	4,2	102,0
O(E12)	0,142	68,5	43,8	63,6
	0,123	131,7	110,5	35,4
	0,086	49,4	126,6	68,2
O(E21)	0,145	101,0	24,1	114,4
	0,126	99,1	76,1	24,9
	0,097	14,4	70,6	94,3
O(E22)	0,141	22,0	68,7	85,0
	0,110	98,8	113,3	12,6
	0,083	109,9	32,4	78,4
O(E31)	0,159	52,5	126,4	63,0
	0,124	97,1	63,6	37,3
	0,097	38,3	47,8	113,7
O(E32)	0,146	102,2	83,6	18,1
	0,122	37,7	46,5	97,3
	0,078	54,9	135,8	73,4

Description de la structure

Deux chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ de période trois tétraèdres se développent parallèlement à la direction c . Dans ces chaînes les distances interatomiques et les angles des liaisons (Tableau 3) confirment les valeurs déjà observées dans les autres polyphosphates à longues chaînes. La Fig. 1 représente cet arrangement des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ en projection sur le plan ac . Selon la même direction de projection et à la même échelle, la Fig. 2 représente l'arrangement des cations associés Pb et Li ainsi que leurs environnements qui forment un enchaînement plan assurant la cohésion entre les anions phosphatés. L'atome de lithium a un voisinage tétraédrique régulier formé par des atomes d'oxygène

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$*

Pour chacun des tétraèdres PO_4 , les distances P–O sont soulignées; les angles O–P–O sont indiqués dans les triangles supérieurs à droite; les distances O–O dans les triangles inférieurs à gauche. Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses.

	O(E11)	O(L12)	O(L31)	O(E12)
P(1)				
O(E11)	<u>1,496 (6)</u>	107,6 (3)	103,1 (3)	121,1 (3)
O(L12)	2,491 (8)	<u>1,588 (6)</u>	102,9 (3)	111,7 (3)
O(L31)	2,452 (7)	2,519 (8)	<u>1,632 (5)</u>	108,4 (3)
O(E12)	2,587 (7)	2,536 (8)	2,522 (7)	<u>1,474 (5)</u>
P(2)				
O(E21)	<u>1,481 (6)</u>	107,3 (3)	108,4 (3)	119,6 (3)
O(L12)	2,483 (8)	<u>1,600 (6)</u>	98,2 (3)	111,5 (3)
O(L23)	2,508 (7)	2,426 (8)	<u>1,608 (5)</u>	109,3 (3)
O(E22)	2,575 (7)	2,562 (8)	2,533 (7)	<u>1,497 (5)</u>
P(3)				
O(E31)	<u>1,481 (7)</u>	108,0 (3)	112,9 (3)	113,5 (3)
O(L31)	2,497 (8)	<u>1,603 (5)</u>	98,2 (3)	111,5 (3)
O(L23)	2,542 (9)	2,399 (7)	<u>1,569 (6)</u>	111,5 (3)
O(E32)	2,489 (8)	2,562 (7)	2,534 (8)	<u>1,495 (5)</u>
P(1)–P(2)	2,978 (2)		P(1)–O(L12)–P(2)	138,1 (3)
P(2)–P(3)	2,923 (2)		P(2)–O(L23)–P(3)	133,8 (3)
P(3)–P(1)	2,876 (2)		P(3)–O(L31)–P(1)	125,4 (3)

Tableau 4. *Distances (Å) et angles (°) dans l'environnement des cations Pb et Li*

Pb–O(E11)	2,553 (6)	Pb–O(E21)	2,725 (5)
Pb–O(E12)	2,727 (5)	Pb–O(E22)	2,581 (5)
Pb–O(E32)	2,630 (5)	Pb–O(E31)	2,492 (6)
Pb–O(E32)	2,734 (6)	Pb–O(E31)	2,756 (6)
O(E12)–Pb–O(E32)	73,3 (1)	O(E22)–Pb–O(E31)	77,9 (2)
O(E32)–Pb–O(E32)	72,6 (1)	O(E31)–Pb–O(E31)	69,8 (2)
O(E32)–Pb–O(E12)	66,1 (1)	O(E31)–Pb–O(E22)	77,0 (2)
O(E11)–Pb–O(E21)	134,5 (2)		
Li–O(E11)	1,97 (1)	Li–O(E21)	2,04 (1)
Li–O(E12)	1,99 (1)	Li–O(E22)	2,15 (1)
O(E11)–Li–O(E21)	105,7 (5)	O(E21)–Li–O(E22)	101,9 (5)
O(E11)–Li–O(E12)	97,2 (5)	O(E11)–Li–O(E22)	92,9 (5)
O(E12)–Li–O(E21)	93,8 (5)	O(E12)–Li–O(E22)	158,0 (6)

extérieurs aux chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, la distance moyenne Li–O étant 2,015 Å. Deux des arêtes de ce tétraèdre LiO_4 sont communes avec le polyèdre d'environnement de l'atome de plomb formé de huit atomes d'oxygène. Le Tableau 4 résume l'ensemble des distances interatomiques et des angles des liaisons dans les polyèdres LiO_4 et PbO_8 .

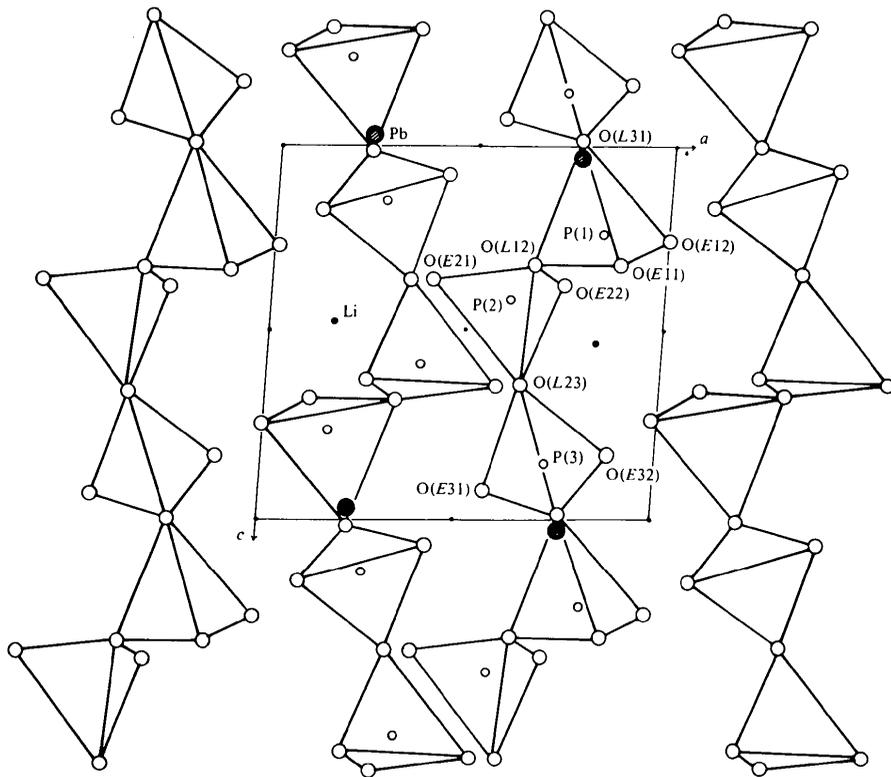


Fig. 1. Projection sur le plan ac des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ de $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$.

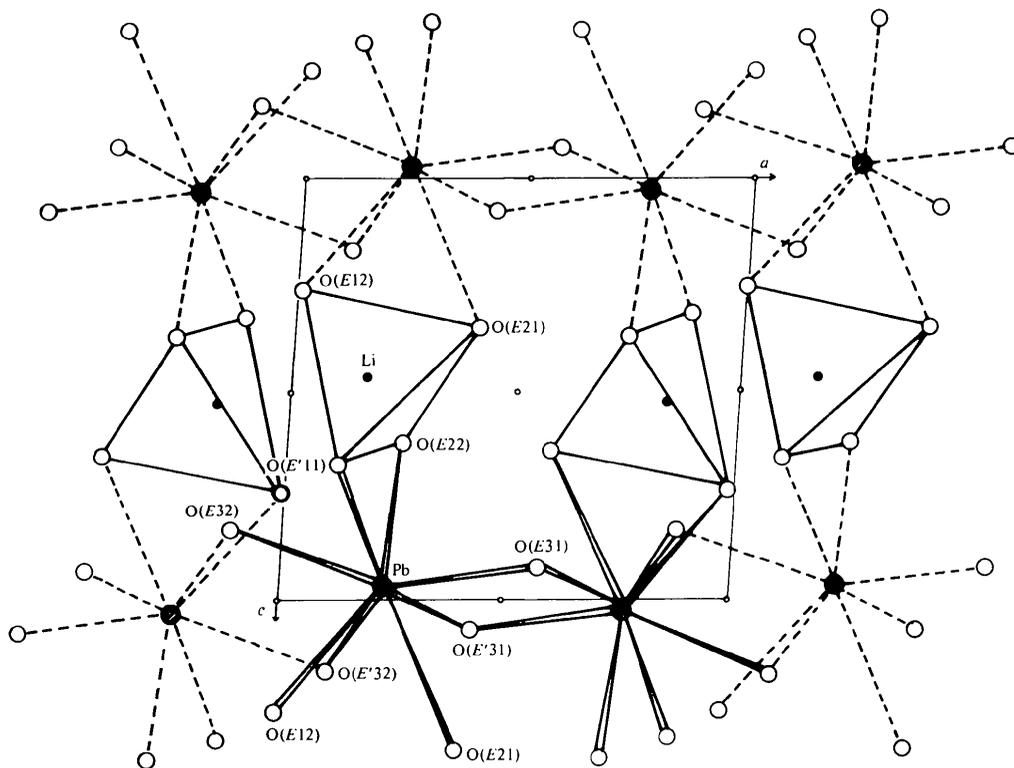


Fig. 2. Projection sur le plan ac de l'environnement des cations Pb et Li et de leur enchaînement.

Références

- GRENIER, J. C. & MAHAMA, I. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1063–1065.
- GRENIER, J. C., MARTIN, C. & DURIF, A. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 52–55.
- HENRY, Y. & DURIF, A. (1970a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 423–425.
- HENRY, Y. & DURIF, A. (1970b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 1984–1986.
- MARTIN, C. & DURIF, A. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 489–490.
- MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 149–153.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2716–2719

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Argent Tétrahydraté: $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR D. SEETHANEN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 15 février 1977, accepté le 21 février 1977)

Barium silver trimetaphosphate tetrahydrate, $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 21.35$ (3), $b = 7.163$ (3), $c = 18.35$ (2) Å, $\beta = 121.72$ (5)°, $Z = 8$. The crystal structure has been solved with 2400 independent reflexions to give a final R value of 0.035. The atomic arrangement is a three-dimensional network of P_3O_9 ring anions linked by the associated cations and water molecules.

Introduction

Les données cristallographiques concernant le trimétaphosphate de baryum–argent tétrahydraté, $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et la préparation chimique de ce composé ont déjà été publiées (Durif & Averbuch-Pouchot, 1976); nous rappellerons simplement que sa maille monoclinique [$a = 21,35$ (3), $b = 7,163$ (3), $c = 18,35$ (2) Å, $\beta = 121,72$ (5)°] renferme huit unités formulaires et que le groupe spatial est $C2/c$.

Un sel de baryum–sodium, $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isotype, a été caractérisé par Martin & Durif (1972).

Détermination de la structure

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était approximativement un cube de 0,1 mm d'arête. Les intensités de 2552 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Les mesures ont été effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire de 4 à 24° (θ). Chaque réflexion était mesurée sur un domaine de 1,0° à la vitesse de 0,02° s⁻¹. A chaque extrémité de ce domaine le fond continu était mesuré durant 5 s. Aucune variation significative des trois réflexions de référence (352, 352 et 808) n'a été observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination de la structure

L'arrangement atomique a été déterminé par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle immédiatement les atomes de baryum et d'argent. Quelques synthèses de Fourier effectuées à partir de ces données révèlent alors la totalité de la structure. Quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques isotropes conduisent à un facteur R de 0,055. A ce stade 148 réflexions très faibles et mal mesurées ont été éliminées. Une série d'affinements avec des facteurs thermiques anisotropes conduit alors à un facteur R de 0,035. Les affinements ont été effectués à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966).

Tous les atomes sont situés sur la position générale $8(f)$ du groupe spatial $C2/c$.

Le Tableau 1 donne les paramètres de positions atomiques et les facteurs thermiques B équivalents.* Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques sont données dans le Tableau 2.

* 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 32557: 27 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.