

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Cadmium Caesium CdCsP_3O_9 ,

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

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

(Reçu le 28 février 1977, accepté le 1 avril 1977)

Cadmium caesium trimetaphosphate, CdCsP_3O_9 , is orthorhombic, *Pmcn*, with a unit cell: $a = 7.508$ (1), $b = 12.684$ (2), $c = 9.530$ (2) Å and $Z = 4$. The crystal structure of this salt is described and compared with the atomic arrangement of the benitoite-like trimetaphosphates. The final R value is 0.032.

Introduction

Le trimétaphosphate de cadmium caesium, CdCsP_3O_9 , a été mis en évidence lors de l'étude du système $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{--CsPO}_3$ (Averbuch-Pouchot, 1969). Dans cette même étude on décrivait une méthode de préparation de monocristaux de ce sel et l'on signalait qu'il était difficile de préciser si ce composé était isotype de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ (Grenier & Masse, 1968) ou de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ (Masse, Durif & Guitel, 1975), deux trimétaphosphates mixtes possédant des mailles très voisines mais des arrangements atomiques très différents. L'objet de cette étude est de lever cette ambiguïté.

Le cristal utilisé était un prisme bipyramidal, de section pseudo-hexagonale et dont la hauteur était de 13/100 mm. Les extinctions observées, $hk0$ n'existant qu'avec $h + k = 2n$, $h0l$ n'existant qu'avec $l = 2n$, conduisaient à deux groupes spatiaux possibles *Pmcn* et *P2₁cn*.

La maille orthorhombique, $a = 7,508$ (1), $b = 12,684$ (2), $c = 9,530$ (2) Å, renferme quatre unités formulaires.

Près de 2000 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Hilger & Watts en utilisant la longueur d'onde du molybdène. La méthode utilisée était une intégration pas à pas, par pas de $1/100^\circ$, en opérant avec un domaine d'intégration constant ($1,20^\circ$) dans tout le domaine angulaire étudié ($0 < \theta < 35^\circ$). Le balayage utilisé pour la mesure correspondait au couplage $\omega/2\theta$. Toutes les réflexions faibles, correspondant à des fréquences au sommet inférieures à 20 chocs par seconde ont été rejetées. Au total 917 réflexions indépendantes ont été conservées pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure

Un examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser sans ambiguïté les atomes de caesium, de cadmium et de phosphore. A ce stade, toutes les positions atomiques déterminées sont des positions du groupe centrosymétrique *Pmcn*.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et paramètres thermiques isotropes pour CdCsP_3O_9 ,

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B (Å ²)
Cd	25000	72113 (4)	48572 (6)	0,59 (2)
Cs	25000	8322 (4)	11753 (6)	1,29 (2)
P(1)	5193 (18)	14885 (12)	74665 (12)	0,51 (3)
P(2)	25000	95884 (16)	70205 (22)	0,51 (5)
O(L11)	25000	31801 (50)	29322 (66)	0,82 (14)
O(L12)	8583 (59)	3756 (35)	67198 (45)	0,80 (10)
O(E11)	95073 (68)	13140 (36)	87650 (51)	1,18 (11)
O(E12)	98741 (66)	22488 (38)	64229 (57)	1,42 (11)
O(E21)	25000	87655 (56)	59414 (74)	1,69 (17)
O(E22)	25000	93155 (51)	85445 (76)	1,28 (16)

Une synthèse de Fourier effectuée avec la totalité des réflexions, en utilisant les contributions des atomes déjà localisés révèle alors la totalité de l'arrangement atomique et confirme que le groupe spatial est bien *Pmcn*. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) effectués à partir des positions atomiques obtenues à l'aide de la synthèse de Fourier conduisent rapidement à une valeur finale de R de 0,032.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées cristallographiques et les facteurs de température isotropes.* Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans cet arrangement et le Tableau 3 les paramètres de vibration thermique.

Description de la structure

La Fig. 1 donne une projection ab de l'arrangement atomique de CdCsP_3O_9 . Sur cette projection, nous avons tracé le contour de la maille pseudo-hexagonale qui nous permettra de comparer cet arrangement avec celui des trimétaphosphates de type benitoïte. On peut

* 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 32637: 12 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 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Tétraèdres PO_4

P(1)—O(L11)	1,608 (3)	(2×) P(2)—O(L12)	1,612 (5)
P(1)—O(L12)	1,601 (5)	P(2)—O(E21)	1,465 (7)
P(1)—O(E11)	1,469 (5)	P(2)—O(E22)	1,493 (7)
P(1)—O(E12)	1,468 (5)		
O(L11)—O(L12)	2,492 (7)	O(L12)—O(L12)	2,465 (9)
O(L11)—O(E11)	2,466 (6)	O(L12)—O(E21)	2,498 (8)
O(L11)—O(E12)	2,500 (6)	O(E12)—O(E22)	2,520 (7)
O(L12)—O(E11)	2,499 (6)	O(E21)—O(E22)	2,577 (10)
O(L12)—O(E12)	2,504 (7)		
O(L12)—O(E12)	2,542 (7)		
O(L11)—P(1)—O(L12)	101,9 (2)	O(L12)—P(2)—O(L12)	99,7 (2)
O(L12)—P(1)—O(E11)	108,9 (3)	O(L12)—P(2)—O(E21)	108,4 (3)
O(L12)—P(1)—O(E12)	109,3 (3)	O(L12)—P(2)—O(E22)	108,5 (3)
O(L11)—P(1)—O(E11)	106,6 (3)	O(E21)—P(2)—O(E22)	121,2 (3)
O(L11)—P(1)—O(E12)	108,7 (3)		
O(E11)—P(1)—O(E12)	119,9 (3)		
P(1)—P(2)	2,864 (2)	P(1)—O(L12)—P(2)	126,1 (3)
P(1)—P(1)	2,974 (3)	P(1)—O(L11)—P(1)	135,3 (3)

Coordination du caesium

Cs—O(L11)	3,416 (6)
(2×) Cs—O(L12)	3,567 (4)
(2×) Cs—O(E11)	3,112 (5)
(2×) Cs—O(E12)	3,141 (5)
Cs—O(L11)	3,335 (6)
(2×) Cs—O(E11)	3,271 (5)
Cs—O(E22)	3,160 (7)

Coordination du cadmium

(2×) Cd—O(E11)	2,300 (5)
(2×) Cd—O(E12)	2,266 (5)
Cd—O(E21)	2,226 (7)
Cd—O(E22)	2,305 (7)

considérer cet arrangement comme formé de deux sortes de rangées parallèles à l'axe c : des rangées homogènes formées par les cations Cd, des rangées sur

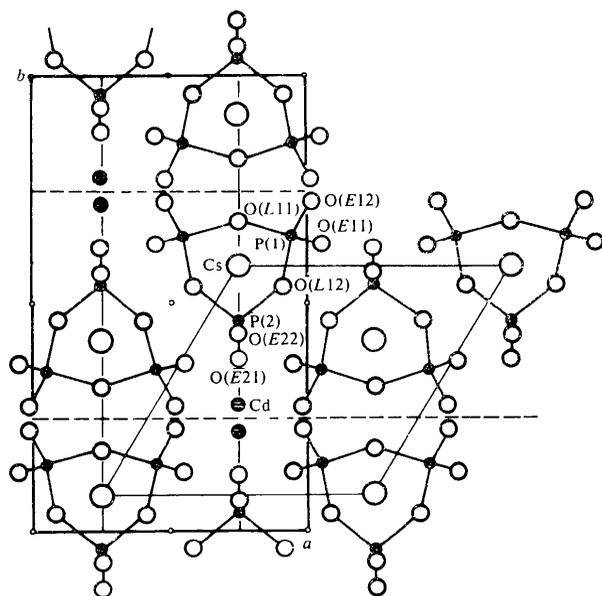


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de $CdCsP_3O_9$ le long de l'axe c . En plus des contours de la maille réelle orthorhombique, on donne les contours de la pseudo-maille hexagonale en prenant comme origine un atome de caesium pour faciliter la comparaison avec les composés similaires de type benitoïte.

lesquelles alternent les anions P_3O_9 et les cations Cs séparés les uns des autres par une distance $c/2$.

Tous les cations associés Cd et Cs se trouvent sur les miroirs [positions $4(c)$ du groupe spatial].

Les cycles P_3O_9 possèdent eux-mêmes la symétrie m . La Fig. 2 donne les détails de la géométrie d'un de ces anions, mettant en évidence la configuration *cis* du cycle.

Les atomes de cadmium se trouvent dans une coordination octaédrique formée par des atomes d'oxygène extérieurs des cycles P_3O_9 . Les atomes de caesium se trouvent dans de grosses cavités délimitées par 11 atomes d'oxygène; les distances Cs—O

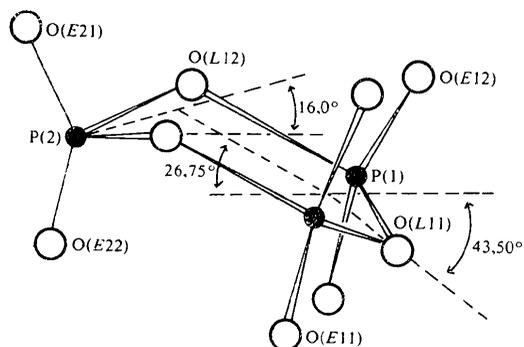


Fig. 2. Détails d'un cycle P_3O_9 montrant en perspective la symétrie m et la configuration *cis* de celui-ci.

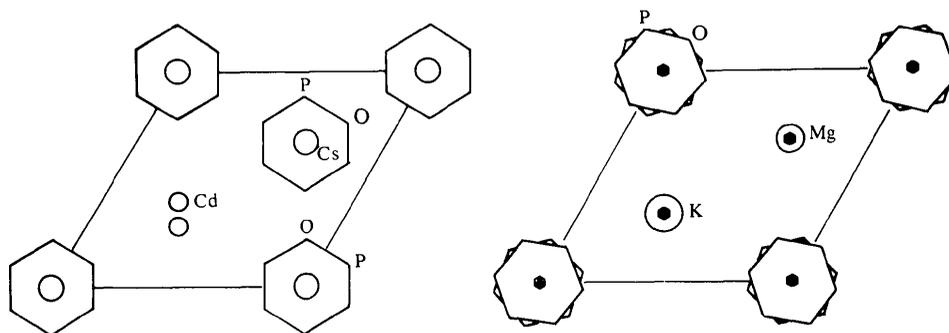


Fig. 3. Schémas des arrangements cycles-cations dans le cas de CdCsP_3O_9 et dans le cas d'un trimétaphosphate de type benitoïte (MgKP_3O_9). On représente à gauche la pseudo-maille hexagonale de CdCsP_3O_9 , à droite un arrangement de type benitoïte. Les cycles P_3O_9 sont schématisés par des hexagones réguliers.

s'échelonnant entre 3,11 et 3,57 Å. A ce voisinage participent non seulement les atomes d'oxygène

Tableau 3. Les paramètres de vibration thermique

θ_a° , θ_b° , θ_c° sont les angles des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les axes du réseau. U^2 est le carré moyen des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes.

	$U(\text{Å})$	θ_a°	θ_b°	θ_c°
Cd	0,092	90	104	14
	0,087	0	90	90
	0,082	90	14	75
Cs	0,143	90	98	8
	0,138	0	90	90
	0,102	90	8	82
P(1)	0,102	86	91	4
	0,083	87	3	89
	0,055	5	93	94
P(2)	0,099	90	112	22
	0,091	0	90	90
	0,059	90	22	68
O(L11)	0,132	90	63	27
	0,097	0	90	90
	0,084	90	27	117
O(L12)	0,123	109	122	38
	0,103	56	56	52
	0,089	41	130	96
O(E11)	0,177	51	93	40
	0,117	72	20	100
	0,054	45	110	128
O(E12)	0,176	117	88	27
	0,135	69	23	82
	0,084	35	112	64
O(E21)	0,174	0	90	90
	0,140	90	41	130
	0,084	90	49	41
O(E22)	0,180	0	90	90
	0,113	90	78	12
	0,083	90	12	102

extérieurs des cycles mais également les atomes d'oxygène de liaison de ces cycles.

Toutes les caractéristiques géométriques des cycles P_3O_9 , mesurées dans ce type de structure sont très voisines de celles observées habituellement pour de tels anions.

La détermination de cet arrangement montre que ce sel est isotype de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ et non de $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$.

Compte tenu de la très forte pseudo-hexagonalité de ce type d'arrangement, il est intéressant de le comparer avec celui des trimétaphosphates $M^I M^{II} \text{P}_3\text{O}_9$ de type benitoïte (Masse, Grenier, Averbuch-Pouchot, Tranqui & Durif, 1967), compte tenu, d'une part, de l'analogie des formules chimiques et d'autre part, du fait que la pseudo-maille hexagonale de CdCsP_3O_9 est très voisine de celle des phosphates de type benitoïte.

La Fig. 3 fournit les projections très schématiques de ces deux types d'arrangements où les cycles P_3O_9 sont simplement représentés par des hexagones réguliers.

Dans le cas d'un trimétaphosphate de type benitoïte (ici, nous avons choisi MgKP_3O_9) on remarque que sur les axes 6 on a des files homogènes de cations ou d'anions (P_3O_9) séparés par des distances $c/2$, les deux cycles P_3O_9 , situés en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ étant décalés de 60° l'un par rapport à l'autre.

Les choses sont très différentes dans le cas de CdCsP_3O_9 où l'on observe l'alternance $\text{P}_3\text{O}_9\text{—Cs—P}_3\text{O}_9\text{—Cs}\dots$ sur l'un des types de rangée parallèle à c , tandis que le deuxième type de rangée ne comporte que des cations Cd.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **269**, 26–29.
- GRENIER, J. C. & MASSE, R. (1968). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **91**, 428–439.
- MASSE, R., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1975). *Z. Kristallogr.* **141**, 113–125.
- MASSE, R., GRENIER, J. C., AVERBUCH-POUCHOT, M. T., TRANQUI, D. & DURIF, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 158–161.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.