

Affinement de la Structure Cristalline du Tétramétaphosphate de Scandium: $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$

PAR M. BAGIEU-BEUCHER ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 28 octobre 1977, accepté le 16 novembre 1977)

$\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ is cubic with $a = 14.390(8) \text{ \AA}$, space group $I\bar{4}3d$ and $Z = 4$. It is isotypic with $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. The crystal structure has been investigated in order to confirm the model constructed by Pauling & Sherman [*Z. Kristallogr.* (1937), **96**, 481–487] and to obtain accurate values for bond lengths and angles in the $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ ion and in the ScO_6 coordination octahedra. The structure has been refined using 704 independent reflexions collected with an automatic diffractometer [$\lambda(\text{Ag K}\alpha)$]. The final R value was 0.034. The $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ ring has 4 symmetry, as expected. Comparisons of the geometry of $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ anions are made for various crystal structures. The ScO_6 octahedron is quite regular and shares its six corners with six ring anions with a mean Sc–O distance of 2.077 Å. The shortest Sc–Sc distance is 5.1596 (2) Å.

Introduction

Dans une étude de caractérisation cristallographique des phosphates de scandium (Bagieu-Beucher, 1976), nous avons signalé l'isotypie probable du sel de formule $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ avec le tétramétaphosphate d'aluminium $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. Pauling & Sherman (1937) ont construit le modèle structural de ce composé en s'appuyant uniquement sur des considérations de symétrie et d'encombrement stérique de tétraèdres PO_4 . Wappler (1958) essaya d'affiner la structure en utilisant 419 intensités mesurées sur films de Weissenberg. Le facteur R obtenu avec les $|F|$ observés précédents et les $|F|$ calculés à partir des paramètres de positions atomiques donnés par Pauling ne confirme que très grossièrement le modèle puisqu'il atteint 55%. Wappler a par ailleurs essayé de résoudre la structure en appliquant une méthode statistique. Celle-ci conduit à des coordonnées de position sensiblement différentes (cf. Tableau 2), mais l'édifice structural reste fondamentalement celui élaboré par Pauling et le résidu cristallographique reste aussi très élevé (53%).

L'application des méthodes actuelles de mesures et de calculs sur les données de diffraction obtenues avec un cristal de $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ nous a permis de confirmer

réellement le modèle de Pauling ainsi que l'isotypie du sel de scandium avec le tétramétaphosphate d'aluminium.

Mise au point sur les caractéristiques cristallographiques des composés $M_4^{\text{III}}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$

Les sels $M_4^{\text{III}}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (avec $M^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Cr, Ti et Sc}$) cristallisent tous au moins dans deux variétés différentes, appelées A et C selon la nomenclature de d'Yvoire (1962). La variété A correspond à une structure anionique en tétracycles $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$, la variété C à une structure en chaînes infinies $(\text{PO}_3)^-$. Ce dernier type de structure a été établi récemment par van der Meer (1976) sur le polyphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Un grand nombre de sels $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ en sont d'ailleurs isotypes (Bagieu-Beucher, à paraître).

La variété A , dont il sera question ici, possède une maille cubique de type I. Hendricks & Wyckoff (1927) ont été les premiers à déterminer le groupe d'espace de $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. Les conditions de réflexion sur hkl avec $h + k + l = 2n$ et sur hhl avec $2h + l = 4n$ les ont conduit au groupe d'espace $I\bar{4}3d (T_d^2)$. Ce résultat a été confirmé plus tard par l'examen des réflexions mesurées

Tableau 1. Caractéristiques cristallines des tétramétaphosphates $M_4^{\text{III}}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$

$M_4^{\text{III}}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	a (Å)	V_M (Å ³)	D_x (g cm ⁻³)	Références
Al	13,63 13,730	647,1	2,71	Pauling & Sherman (1937) <i>NBS Monograph</i> (1963), d'Yvoire (1962)
Cr	13,912	673,1	2,85	Rémy & Boullé (1972)
Fe	14,013	687,9	2,83	d'Yvoire (1962)
Ti	13,82			Liebau & Williams (1964)
	14,174	711,9	2,66	Notre étude (1976, non-publiée)
Sc	14,363	740,8	2,53	Bagieu-Beucher (1976)

sur films de Weissenberg ou par diffractométrie automatique.

La présence de tétracycles dans la structure anionique, mise en évidence par Pauling, a été vérifiée ensuite, d'une part, par spectroscopie infra-rouge et Raman (Steger, 1958; Steger & Simon, 1958), d'autre part, par analyse chromatographique (d'Yvoire, 1962).

Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques cristallographiques des cinq tétraméthaphosphates isotypes ainsi que les références correspondantes. La densité mesurée s'élevant à $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ pour le sel d'aluminium (Hendricks & Wyckoff, 1927; *NBS Monograph*, 1963) le nombre Z d'unités formulaires $M_4^{III}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ est de 4 dans la maille élémentaire.

Le paramètre de maille du sel de Ti^{III} a été affiné à partir de distances interréticulaires mesurées sur un diagramme de poudre ($\lambda K\alpha$ du fer, étalon Si). La valeur obtenue s'approche mieux de la loi de variation linéaire de volume moléculaire en fonction du cube du rayon ionique de M^{3+} , que celle donnée par Liebau & Williams (1964).

Détermination de la structure

Données expérimentales

3715 intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100, utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'argent, jusqu'à un angle θ maximum de 30° . Chaque réflexion a été mesurée par balayage ω d'un domaine angulaire de $1,80^\circ$ (θ) à une vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$, le fond continu étant évalué pendant 5 s, à chaque extrémité du domaine de mesure.

Après élimination des permutations de hkl propres au système cubique, 704 données ont pu finalement être exploitées pour l'affinement de la structure.

Le cristal utilisé avait la forme d'un tristétraèdre de $0,32 \text{ mm}$ d'arête. La correction d'absorption a pu être négligée ($\mu r < 0,2$).

Le paramètre de maille adopté pour ce travail a été

affiné à partir d'une vingtaine de mesures (θ) effectuées par le diffractomètre automatique. Sa valeur est de $14,390(8) \text{ \AA}$.

Affinement de la structure

Lors d'une première approche de la structure de $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, ont été introduits dans le programme d'affinement établi par Prewitt (1966) les coordonnées des positions atomiques définissant la structure de $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (cf. Tableau 2) et les facteurs de diffusion calculés par Cromer & Waber (1965) pour Sc, P et O.

Avec les coordonnées de Pauling et des facteurs de température isotropes, la valeur du facteur de confiance R a oscillé autour de 0,50 pendant quatre cycles d'affinement. Avec les coordonnées de Wappler la valeur de R est passée de 0,27 à 0,054 au quatrième cycle. Une autre série de quatre cycles d'affinement avec des facteurs de température anisotropes a fait converger le facteur R vers la valeur 0,034 (ou 0,027 en excluant les raies mal mesurées).*

Résultats et discussion

Le Tableau 3 donne les paramètres de position atomique et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Dans le Tableau 4 sont définis en grandeur et direction les axes des ellipsoïdes de vibration thermique. Seul, l'atome de scandium vibre de façon presque isotrope.

La comparaison des Tableaux 2 et 3 amène quelques remarques. Le modèle structural de Pauling est bien confirmé. Toutefois, les coordonnées des positions atomiques que Pauling a mesurées directement sur son modèle sont trop approchées pour être affinables. A l'aide d'une méthode statistique basée sur les signes des triples produits de facteurs de structure unitaires, Wappler a obtenu des coordonnées plus précises pour Al et P. Il a ensuite localisé les oxygènes en supposant les polyèdres de coordination de ces cations parfaite-

* 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 33262: 10 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. *Coordonnées des positions atomiques dans la structure de $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$*

(a) Description de Pauling & Sherman (1937).
(b) Description de Wappler (1958).

		x	y	z
Al	a	0,117	0,117	0,117
	b	0,106	0,106	0,106
P	a	0,340	0,063	0,124
	b	0,335	0,044	0,120
O(1)	a	0,090	0,110	0,800
	b	0,092	0,105	0,818
O(2)	a	0,095	0,141	0,245
	b	0,078	0,141	0,228
O(3)	a	0,137	0,096	0,986
	b	0,137	0,061	0,988

Tableau 3. *Coordonnées des positions atomiques ($\times 10^5$) et coefficients de température isotropes dans $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (les écarts standard sont donnés entre parenthèses)*

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Sc	10390 (2)	10390 (2)	10390 (2)	0,547
P	33298 (4)	4364 (4)	12454 (4)	0,552
O(1)	9239 (11)	9510 (12)	81249 (10)	1,033
O(2)	7228 (12)	15000 (12)	23733 (11)	1,140
O(3)	13710 (12)	5393 (13)	97305 (10)	1,289

Tableau 4. *Grandeurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques*

		$u(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$
Sc	1	0,0869	54,7	54,7	54,7
	2	0,0813	114,1	114,1	35,3
	3	0,0813	135,0	45,0	90,0
P	1	0,0955	62,4	28,0	85,4
	2	0,0846	36,4	112,4	117,1
	3	0,0686	68,2	106,0	27,5
O(1)	1	0,1373	67,8	27,9	73,9
	2	0,1178	32,3	101,9	119,5
	3	0,0806	67,8	114,8	34,4
O(2)	1	0,1479	24,4	89,2	65,6
	2	0,1275	85,6	12,6	101,8
	3	0,0721	113,9	77,5	27,4
O(3)	1	0,1611	64,1	26,3	94,1
	2	0,1323	29,1	113,8	74,3
	3	0,0743	102,4	79,6	16,3

ment réguliers. Le facteur R élevé (0,53) qu'il a obtenu avec des positions atomiques relativement correctes doit être dû simplement à une erreur dans le calcul des facteurs de structure ou de constante d'échelle.

Description de la structure

L'anion tétramétaphosphorique

Le cycle P_4O_{12} a la symétrie $\bar{4}$ (S_4) comme l'avait observé Steger (1958) sur le spectre IR de $Al_4(P_4O_{12})_3$. Les 12 cycles de la maille élémentaire sont centrés sur les centres d'inversion des axes 4 en positions 12(a). Les plans moyens des cycles sont donc parallèles aux plans cristallographiques.

La structure peut être considérée comme une succession de quatre couches perpendiculaires à c et situées aux cotes $z = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ et $\frac{7}{8}$. Chaque couche se déduit l'une de l'autre par l'opération de symétrie des axes 2₁ parallèles aux axes cristallographiques. Sur la Fig. 1 a été représentée la couche voisine de $z = \frac{5}{8}$. Le cycle P_4O_{12} centré en $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$ et projeté dans son plan reflète bien la symétrie $\bar{4}$.

Les caractéristiques du cycle du tétramétaphosphate

Tableau 5. *Distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans le cycle P_4O_{12}*

P—O(1)	1,594 (2)	O(1)—O(1')	2,499 (3)
P—O(1')	1,588	O(1)—O(2)	2,460
P—O(2)	1,483	O(1)—O(3)	2,507
P—O(3)	1,476	O(1')—O(2)	2,531
		O(1')—O(3)	2,471
P—P'	2,961 (1)	O(2)—O(3)	2,544
O(1)—P—O(1')	103,5 (1)	O(1')—P—O(2)	110,9
O(1)—P—O(2)	106,1	O(1')—P—O(3)	107,4
O(1)—P—O(3)	109,4	O(2)—P—O(3)	118,5
P—O(1)—P'	137,0 (1)		

de scandium sont rassemblées dans le Tableau 5. Elles sont comparables à celles d'autres anions P_4O_{12} connus, quelle que soit la symétrie du cycle (Fawcett, Kocman & Nyburg, 1974) et quel que soit l'environnement des cations (*cf.* Tableau 6). Les principales caractéristiques géométriques de quelques anions (P_4O_{12}) connus sont données dans le Tableau 7.

Environnement du scandium

L'environnement octaédrique du cation trivalent est confirmé par le Tableau 6. Comme pour l'aluminium, on voit que l'octaèdre présente une très grande régularité: les distances Sc—O variant de 2,071 à 2,082 Å, O—O de 2,891 à 3,006 Å.

Les atomes de scandium sont situés sur les axes 3 en position particulière 16(e). Les oxygènes extérieurs au cycle O(2'), O(2''), O(2''') et O(3'), O(3''), O(3''') qui constituent la coordination du cation, sont donc reliés par la symétrie ternaire. Ils assurent ainsi les liaisons avec six cycles P_4O_{12} dans les trois directions cristallographiques. En conséquence, chaque octaèdre est isolé de son voisin le plus proche [Sc—Sc = 5,1596 (2) Å]

Tableau 6. *Distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans l'environnement du scandium*

La symétrie ternaire doit être appliquée pour obtenir toutes les caractéristiques.

Sc—O(2')	2,082 (2)	Sc—O(3')	2,071 (2)
O(2')—O(2'')	2,911 (4)	O(2')—Sc—O(2'')	88,70 (7)
O(2')—O(3')	4,153 (3)	O(2')—Sc—O(3')	178,07
O(2')—O(3'')	3,006 (3)	O(2')—Sc—O(3'')	92,75
O(2')—O(3''')	2,938 (4)	O(2')—Sc—O(3''')	90,06
O(3')—O(3'')	2,891 (4)	O(3')—Sc—O(3'')	88,52
Sc—P	3,4215 (6)	Sc—O(2)—P	146,9 (1)
Sc—P'	3,5289 (6)	Sc—O(3)—P'	165,2 (1)

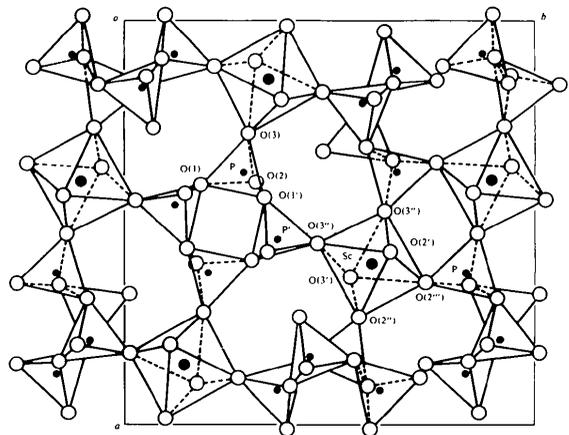
Fig. 1. Projection partielle, selon c , de la structure de $Sc_4(P_4O_{12})_3$ correspondant à z (cations) voisin de $\frac{5}{8}$.

Tableau 7. Principales caractéristiques géométriques de quelques anions (P_4O_{12}) connus

Dans le cas de valeurs moyennes, l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum est noté entre crochets.

Composés	Groupe d'espace	Symétrie du cycle	P—O(L) (Å) (cycle)	P—O(E) (Å) (extérieur)	O(L)—P—O(L) (°)(cycle)	O(E)—P—O(E) (°)(extérieur)	Références
$(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>Cmca</i>	$2/m$	1,607 (4) [13]	1,480 (4) [11]	102 (0,2) [6]	121 (0,3) [4]	Koster & Wagner (1970)
$\text{PrNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>C2/c</i>	$\bar{1}$	1,599 (7) [12]	1,486 (6) [20]	104 (0,3) [3]	119,4 (0,4) [0,8]	Masse, Guitel & Durif (1977)
$\text{Tl}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>P4̄2₁c</i>	$\bar{4}$	1,63 (3) [1]	1,48 (3) [7]	101 (2)	120 (2)	Fawcett <i>et al.</i> (1974)
$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>I4̄</i>	$\bar{4}$	1,616 (5) [1]	1,480 (5) [4]	102,0 (3)	120,5 (3)	Durif & Tordjman (1978)
$\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	<i>I4̄3d</i>	$\bar{4}$	1,591 (2) [6]	1,480 (2) [7]	103,5 (1)	118,5 (1)	Cette étude

par un tétraèdre PO_4 [$\text{Sc}-\text{P} = 3,42$ et $3,52$ Å par l'intermédiaire de O(2) et O(3) respectivement].

Dans une couche comme celle dessinée sur la Fig. 1, le cycle P_4O_{12} parallèle au plan de projection (001) est entouré de quatre cycles situés dans les plans perpendiculaires (100) et (001) alternant avec quatre octaèdres. Chacun de ces quatre cycles appartient également à une couche supérieure ou inférieure afin d'assurer une cohérence tridimensionnelle à l'ensemble de l'édifice structural.

Comparaison avec les structures du type $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$

La transformation du polyphosphate $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$ (C) en tétramétaphosphate $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ à 1045°C s'accompagne d'une réorganisation complète de l'anion avec une diminution de densité de 8,6%. Il faut appliquer une pression de 40 kbar à 600°C pour obtenir la transformation inverse. Il en est de même pour les phosphates d'aluminium $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ et $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (C). Les chaînes infinies du polyphosphate ont une période de six tétraèdres, les octaèdres de coordination sont séparés par des tétraèdres PO_4 (van der Meer, 1976).

Pour les autres phosphates de métaux trivalents du type $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$, la phase la plus stable thermiquement est toujours la plus dense, c'est-à-dire le polyphosphate C. Il est probable que cette différence de comportement soit due à la configuration électronique particulière des cations Al^{3+} et Sc^{3+} , analogue à celle des gaz rares les plus proches.

En ce qui concerne les sels d'aluminium, de fer et de chrome, il existe un troisième type de structure connue: celle de l'hexamétaphosphate $M_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ ou variété B de $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (Bagieu-Beucher & Guitel, 1977). Sous l'influence de la température, le cycle P_6O_{18} se transforme en cycle P_4O_{12} pour le sel d'aluminium

($\Delta D/D = +13,5\%$) (d'Yvoire, 1962) en chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ pour les sels de fer et de chrome ($\Delta D/D = +20\%$) (Rémy & Boullé, 1972). On constate encore ici la distinction entre les cations M^{3+} à couche 'd' vide et ceux à couche 'd' partiellement remplie.

Références

- BAGIEU-BEUCHER, M. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 368–369.
 BAGIEU-BEUCHER, M. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2529–2533.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DURIF, A. & TORDJMAN, I. (1978). A paraître.
 FAWCETT, J. K., KOCHAN, V. & NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1979–1982.
 HENDRICKS, S. B. & WYCKOFF, R. W. G. (1927). *Am. J. Sci.* **213** (13), 491–496.
 KOSTER, D. A. & WAGNER, A. J. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 435–441.
 LIEBAU, F. & WILLIAMS, H. P. (1964). *Angew. Chem.* **7**, 303.
 MASSE, R., GUITEL, J. C. & DURIF, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 630–632.
 MEER, H. VAN DER (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2423–2426.
NBS Monograph (1963). No. 25–2, pp. 3–4.
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 481–487.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A modification of ORFLS.* Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 RÉMY, P. & BOULLÉ, A. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2213–2221.
 STEGER, E. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **294**, 146–154.
 STEGER, E. & SIMON, A. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **294**, 1–9.
 WAPPLER, G. (1958). *Diplom-Arbeit Miner. Petr.* Instituts der Humboldt Univ., pp. 1–50.
 D'YVOIRE, F. (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1237–1243.