

Structure d'un Tétramétaphosphate de Sodium–Strontium: $\text{SrNa}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

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

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 15 octobre 1982, accepté le 14 février 1983)

Abstract. $M_r = 449.5$, tetragonal, $P4/nmb$, $a = 9.838$ (5), $c = 5.003$ (3) Å, $V = 484.2$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.083$ Mg m⁻³, $M_o K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 62.0$ cm⁻¹, $F(000) = 432$, $T = 293$ K, $R = 0.020$ for 428 independent reflexions. The atomic arrangement is made up of (001) layers of SrO_8 antiprisms and NaO_6 octahedra sharing edges. The three-dimensional cohesion of this framework is made up by the P_4O_{12} ring anions located between these layers. The symmetry of the P_4O_{12} ring is 4.

Introduction. Un grand nombre de tétramétaphosphates du type $M^I M^{II} \text{P}_4\text{O}_{12}$ est connu. Ils appartiennent tous au même type de structure décrit par Tordjman, Martin & Durif (1967) pour le sel de strontium–potassium. Ces sels sont connus pour $M^I = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ou Tl et $M^{II} = \text{Pb}, \text{Sr}$ ou Ba (Cavero-Ghersli & Durif, 1975).

Aucun tétramétaphosphate du type $\text{Na}_2 M^{II} \text{P}_4\text{O}_{12}$ n'était connu à ce jour.

Des essais systématiques de cristallisation par une méthode de flux dans le système P_2O_5 – SrO – Na_2O permettent, dans un domaine riche en sodium, d'observer la formation de prismes tétragonaux pouvant atteindre jusqu'à 2 mm de longueur. Un exemple typique de ces essais est donné ci-dessous.

Dans 8,6 cm³ d'acide orthophosphorique à 85% on ajoute 0,5 g de carbonate de strontium et 3,5 g de carbonate de sodium anhydre. Le liqueur résultante est portée à 623 K durant 24 h. L'excès de flux est alors lessivé par de l'eau chaude. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont les prismes tétragonaux décrits plus haut, dans une proportion supérieure à 80%. La détermination de la structure cristalline montrera qu'il s'agit du composé $\text{SrNa}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Partie expérimentale. Appareillage: Philips PW 1100; monochromateur: lame de graphite; type de balayage: ω ; limites angulaires: 5–35° (θ); taille du cristal: 0,14 × 0,14 × 0,17 mm; largeur de balayage: 1,20°; vitesse de balayage: 0,02° s⁻¹; nombre de réflexions mesurées: 767; durée de mesure du fond continu: 20 s; réflexions de référence: 222 et $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ (toutes les deux heures).

La structure cristalline a alors été résolue en utilisant des méthodes classiques: exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson et synthèses successives

de Fourier. Après quelques cycles d'affinement mettant en jeu les paramètres thermiques anisotropes $R = 0,020$.*

Compte tenu de la taille du cristal et de la longueur d'onde utilisée aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Durant tous les processus d'affinement des paramètres un schéma unitaire de pondération a été utilisé. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); les programmes *SDP* (Enraf–Nonius, 1979) ont été utilisés.

Discussion. Les paramètres définitifs et les facteurs thermiques $B_{\text{éq}}$ sont rapportés dans le Tableau 1.

La structure cristalline a été résolue en utilisant la deuxième description du groupe spatial $P4/nbm$, description qui correspond au choix de l'origine sur un centre de symétrie.

La totalité des cations associés est située dans le plan $z = 0$, le sodium sur la position 4(*e*) (2/*m*), le strontium sur la position 2(*a*) (42).

Les atomes de sodium occupent les centres d'octaèdres assez déformés possédant un pseudo-axe ternaire parallèle à la direction *c*.

Les atomes de strontium sont aux centres d'antiprismes à bases carrées. Chacun de ces antiprismes met en commun quatre de ses arêtes avec les quatre octaèdres NaO_6 qui l'entourent.

L'ensemble de ces polyèdres forme des couches bidimensionnelles perpendiculaires à l'axe *c*.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38434: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques finales et $B_{\text{éq}}$

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{éq}}$ (Å ²)
Sr	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,55 (1)
P	0,53755 (6)	$\frac{1}{2}$	0	0,51 (2)
Na	0	0	$\frac{1}{2}$	1,62 (4)
O(L)	–0,3602 (0)	0,3602 (3)	0,1301 (4)	0,68 (3)
O(E)	0,1892 (2)	0,0366 (2)	0,2279 (3)	0,83 (3)

Les anions cycliques P_4O_{12} situés autour des axes $\bar{4}$ se trouvent en $z = \frac{1}{2}$, exactement à mi-chemin entre les couches de polyèdres que nous venons de décrire assurant, de ce fait la cohésion tridimensionnelle de l'arrangement atomique.

La Fig. 1 donne une représentation de l'ensemble de cette structure en projection selon la direction c , tandis que le Tableau 2 rassemble les caractéristiques de l'anion P_4O_{12} et des polyèdres des cations associés.

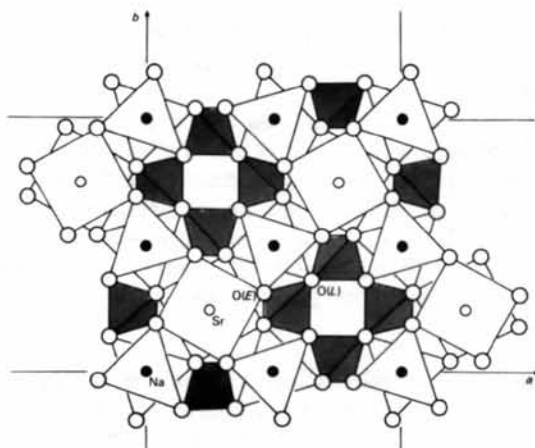


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de $SrNa_2P_4O_{12}$ sur le plan ab . Les faces des tétraèdres de l'anion cyclique P_4O_{12} sont hachurées.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $SrNa_2P_4O_{12}$

Le tétraèdre PO_4			
P—O(E)	1,480 (2)	O(L)—P—O(L)	102,98 (14)
P—O(L)	1,616 (2)	O(L)—P—O(E)	105,53 (10)
		O(L)—P—O(E)	110,27 (12)
		O(E)—P—O(E)	120,89 (13)
O(L)—O(L)	2,529 (6)		
O(L)—O(E)	2,541 (3)	P—P	2,956 (1)
O(L)—O(E)	2,466 (3)	P—O(L)—P	132,31 (4)
O(E)—O(E)	2,575 (3)		
L'octaèdre NaO_6			
Na—O(L)	2,685 (2) (× 2)		
Na—O(E)	2,334 (2) (× 4)		
L'antiprisme SrO_8			
Sr—O(E)	2,572 (2) (× 8)		

Références

- CAVERO-GHERSI, C. & DURIF, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 562–564.
 ENRAF-NONIUS (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography. (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 TORDJMAN, I., MARTIN, C. & DURIF, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 293–298.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 812–813

Structure of Disodium Strontium Tetrametaphosphate Hexahydrate, $SrNa_2P_4O_{12} \cdot 6H_2O$

BY A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT AND J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 11 November 1982; accepted 28 March 1983)

Abstract. $M_r = 557.6$, orthorhombic, $I2mm$, $a = 7.332$ (5), $b = 7.663$ (5), $c = 14.408$ (8) Å, $V = 809.5$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.287$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 4.0$ mm⁻¹, room temperature, $F(000) = 552$, $R = 0.033$ for 1033 independent reflexions. The structure comprises $P_4O_{12}^{4-}$ ring anions which show no unusual features, and SrO_8 antiprisms and NaO_6 octahedra which share a common face to form finite $SrNa_2O_8(H_2O)_6$ groups.

Introduction. Tetrametaphosphates corresponding to the general formula $M^{II}Na_2P_4O_{12} \cdot xH_2O$ are not well known. Anhydrous disodium strontium tetrametaphosphate, $SrNa_2P_4O_{12}$, has been described

previously (Averbuch-Pouchot & Durif, 1983). In the present study we describe the crystal structure of the hexahydrate of this salt. Crystals of $SrNa_2P_4O_{12} \cdot 6H_2O$ are readily prepared by mixing concentrated solutions of $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ and $Sr(NO_3)_2$ in an equimolar ratio. After some days, large prisms (up to 5 mm) of this salt appear in the solution.

Experimental. Cube-shaped crystal $0.28 \times 0.26 \times 0.19$ mm, Nonius CAD-4 diffractometer, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation, ω -scan mode, scan width 1.6° , scan speed $0.04\text{--}0.01^\circ$ s⁻¹ according to intensity, total background measurement 19–62s, 15 reflexions used for measuring lattice parameters, no