

Structure d'un Polyphosphate Mixte de Lithium et de Césium:  $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$ 

PAR N. EL-HORR\* ET M. BAGIEU

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 25 avril 1986, accepté le 27 octobre 1986)

**Abstract.**  $M_r = 297.8$ , orthorhombic,  $Fdd2$ ,  $a = 19.440(5)$ ,  $b = 19.027(5)$ ,  $c = 13.222(5)$  Å,  $V = 4891(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 32$ ,  $D_x = 3.235$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Ag } K\bar{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.5608$  Å,  $\mu = 3.417$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4352$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.042$  for 2027 independent reflexions. The  $(\text{PO}_3)_\infty$  chains run along the  $c$  direction with a period of eight tetrahedra. The  $\text{Cs}(1)\text{O}_8$  polyhedra alternate with the  $\text{Cs}(2)\text{O}_8$  polyhedra through corner-sharing and face-sharing and form chains running along  $c$ . Such chains are connected together by sharing common edges of  $\text{Cs}(1)\text{O}_8$  polyhedra in such a way that they form layers perpendicular to the  $b$  axis. These layers are linked together by the  $\text{LiO}_4$  tetrahedra.

**Introduction.** Les phosphates mixtes césium-cation monovalent sont peu nombreux dans la littérature. Dans le domaine des métaphosphates, deux composés sont actuellement connus:  $\text{CsNa}_3\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CsNa}_3\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Averbuch-Pouchot & Durif, 1985). Dans le domaine des polyphosphates, il existe  $\text{Li}_2\text{Cs}(\text{PO}_3)_3$  (El-Horr, Cavero-Gherzi, Rzaïgui & Bagieu, 1987) isotype du composé  $\text{Li}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_3$  (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1976) et  $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$  mis en évidence lors de l'établissement du diagramme d'équilibre  $\text{LiPO}_3\text{--CsPO}_3$  (Cavero-Gherzi, 1975).

La préparation chimique et la structure cristalline du polyphosphate  $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$  seront décrites dans le présent article.

**Partie expérimentale.** Les monocristaux ont été préparés en chauffant à 623 K durant 24 h un mélange de 0,56 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de 5,60 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dans 4 cm<sup>3</sup> de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Les cristaux apparaissent sous forme de prismes épais tronqués à section carrée et peuvent atteindre 2 mm de longueur.  $D_m$  non mesurée. Chambre de Weissenberg. Condition d'existence des réflexions:  $hkl$ ,  $h+k$  et  $k+l = 2n$ ;  $0kl$ ,  $k+l = 4n$ ;  $h0l$ ,  $h+l = 4n$ . Dimensions du cristal: 0,24 × 0,16 × 0,18 mm. Diffractomètre Philips PW 1100. Paramètres de maille affinés à l'aide de 24 réflexions ( $9 < \theta < 13^\circ$ ). 5344 réflexions mesurées,  $2 < \theta < 25^\circ$ ,  $h_{\max} = 30$ ,  $k_{\max} = 30$ ,  $l_{\max} = 21$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,754$  Å<sup>-1</sup>. Mode de balayage  $\theta/2\theta$ , domaine de balayage  $(1,1 + 0,6\text{tg}\theta)^\circ$ , vitesse de

balayage  $0,06^\circ \text{ s}^{-1}$ ; temps de mesure du fond continu égal à la moitié du temps de balayage. Variation d'intensité des réflexions de référence 448, 884 et 884 inférieure à 5%. Correction de Lorentz-polarisation sur les 2027 réflexions indépendantes. Correction d'absorption: coefficients de transmission minimum 0,43, maximum 0,46. Pour une première approche structurale, 1941 réflexions telles que  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées. L'étude de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de césium. Des synthèses de Fourier 'différence' alternées avec des affinements isotropes (moindres carrés, matrice complète, basés sur  $F$ ) ont fait apparaître les atomes de phosphore, d'oxygène et de lithium. Une nouvelle série d'affinements a été entreprise en utilisant les facteurs thermiques anisotropes pour les atomes de césium, de phosphore et d'oxygène et les facteurs thermiques isotropes pour les atomes de lithium. Après élimination de 109 réflexions telles que  $I < 3\sigma(I)$  et telles que  $|F_o - F_c| > 0,1F_o$ ,  $R = 0,040$  ( $wR = 0,046$ ) pour les 1832 réflexions conservées. Schéma de pondération unitaire,  $S = 3,00$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00$ ,  $R = 0,050$  pour la totalité des réflexions indépendantes (2027  $hkl$ ).  $\Delta\rho < 0,19$  e Å<sup>-3</sup>. Le paramètre d'extinction secondaire a été affiné;  $g = 36 \times 10^{-9}$  (Stout & Jensen, 1968). Facteurs de diffusion des atomes neutres et  $f'$ ,  $f''$  relevés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les calculs ont été réalisés à l'aide d'un ordinateur PDP 11/70 sous système RSX 11M+ en utilisant les programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1979).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique équivalents ( $B_{\text{eq}}$ ) sont rassemblés dans le Tableau 1.†

*L'anion polyphosphate.* Huit chaînes  $(\text{PO}_3)_\infty$  traversent la maille élémentaire parallèlement à la plus petite dimension  $c$ . Chaque chaîne possède: une période de huit tétraèdres dont quatre sont indépendants et un axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 2, en  $x = 0$ ,  $y = \frac{1}{4}$  (Fig. 1).

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43569: 15 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.

\* CNRS, BP 11-8281 Beyrouth, Liban.

Les principales caractéristiques de ces chaînes sont données dans le Tableau 2. Les valeurs des distances P—O et des angles O—P—O et P—O—P sont en accord avec celles ordinairement rencontrées dans les polyphosphates à longues chaînes (El-Horr & Bagieu, 1985; Averbuch-Pouchot, Tordjman & Guitel, 1976; El-Horr, Bagieu, Guitel & Tordjman, 1984).

**Environnement du césium.** Les deux sites de césium possèdent un environnement très irrégulier comme le montre le Tableau 2. Le nombre d'atomes d'oxygène extérieurs ou intérieurs aux chaînes (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> situés à une distance Cs—O inférieure à 3,5 Å est de huit.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et  $B_{eq}$

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cs(1)	0,12802 (4)	-0,00132 (5)	0,00000 (0)	1,86 (1)
Cs(2)	-0,01702 (4)	0,12560 (5)	0,48215 (8)	2,22 (2)
P(1)	0,1581 (1)	0,5094 (1)	0,0010 (2)	1,22 (6)
P(2)	0,4736 (1)	0,3810 (1)	0,7810 (2)	1,15 (6)
P(3)	0,2470 (1)	0,4200 (1)	0,2454 (3)	1,13 (5)
P(4)	0,1135 (1)	0,0205 (2)	0,2837 (2)	1,18 (6)
O(L12)	0,3208 (5)	0,0695 (5)	0,9782 (7)	2,3 (2)
O(L23)	0,2439 (5)	0,0887 (5)	0,1256 (6)	2,0 (2)
O(L34)	0,3054 (4)	0,4787 (4)	0,2588 (6)	1,7 (2)
O(L41)	0,3896 (4)	0,4727 (5)	0,4040 (7)	2,0 (2)
O(E11)	0,0294 (4)	0,3032 (4)	0,7522 (8)	1,9 (2)
O(E12)	0,3901 (5)	0,9872 (6)	0,0877 (6)	2,7 (3)
O(E21)	0,3241 (5)	0,1871 (4)	0,0612 (7)	2,1 (2)
O(E22)	0,2835 (5)	0,3496 (5)	0,9659 (6)	2,3 (2)
O(E31)	0,0695 (4)	0,2046 (5)	0,0188 (7)	2,1 (2)
O(E32)	0,4841 (5)	0,1030 (5)	0,5484 (6)	1,9 (2)
O(E41)	0,1702 (4)	0,3349 (5)	0,4959 (8)	2,1 (2)
O(E42)	0,0889 (5)	0,4493 (5)	0,7559 (8)	2,7 (3)
Li(1)	0,408 (1)	0,021 (1)	0,223 (2)	1,4 (3)*
Li(2)	0,514 (1)	0,400 (1)	0,198 (2)	1,6 (3)*

\* B isotrope.

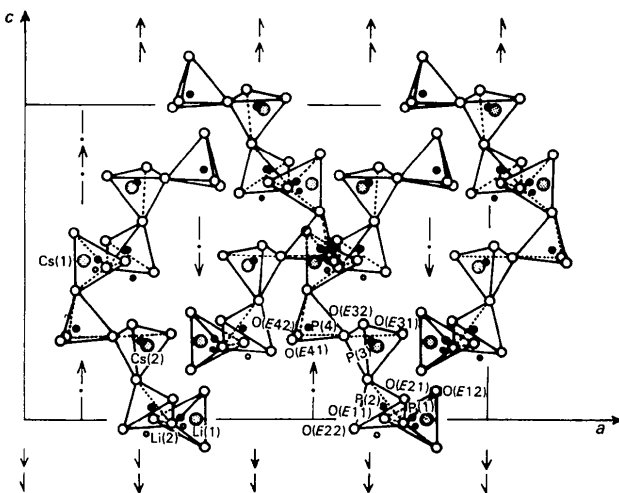


Fig. 1. Projection d'une moitié de la structure sur le plan *ac*. Mise en évidence des chaînes (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>.

Les polyèdres de césium s'étalent sur des couches de direction moyenne perpendiculaire à l'axe *b* en  $y=0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$  et  $\frac{2}{3}$ . La Fig. 2 représente une projection sur le plan *ac* de l'enchaînement dans le plan moyen d'une couche des polyèdres de césium. Les polyèdres Cs(1)O<sub>8</sub> alternent avec les polyèdres Cs(2)O<sub>8</sub> en mettant en commun une face ou un sommet et forment ainsi des chaînes qui s'enroulent autour des axes hélicoïdaux 2<sub>1</sub> parallèles à l'axe *c*. Les chaînes d'une même couche sont reliées

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans la chaîne (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> et dans les environnements cationiques

Anion polyphosphate				
P(1)	O(E11)	O(L12)	O(L41)	O(E12)
O(E11)	1,474 (5)	108,9 (3)	111,3 (3)	119,3 (4)
O(L12)	2,491 (8)	1,587 (5)	101,3 (3)	110,5 (4)
O(L41)	2,555 (8)	2,479 (8)	1,618 (6)	104,0 (3)
O(E12)	2,550 (8)	2,522 (8)	2,444 (7)	1,482 (6)
P(2)	O(E21)	O(L12)	O(L23)	O(E22)
O(E21)	1,469 (5)	107,9 (3)	113,5 (3)	117,9 (4)
O(L12)	2,491 (8)	1,612 (5)	100,6 (3)	110,4 (3)
O(L23)	2,581 (7)	2,484 (7)	1,616 (5)	105,3 (3)
O(E22)	2,539 (8)	2,551 (8)	2,474 (7)	1,495 (6)
P(3)	O(E31)	O(L23)	O(L34)	O(E32)
O(E31)	1,482 (5)	110,4 (3)	106,6 (3)	119,6 (3)
O(L23)	2,535 (8)	1,603 (5)	95,9 (3)	110,3 (3)
O(L34)	2,475 (7)	2,380 (7)	1,604 (5)	111,5 (3)
O(E32)	2,577 (8)	2,547 (7)	2,567 (7)	1,500 (5)
P(4)	O(E41)	O(L34)	O(L41)	O(E42)
O(E41)	1,476 (5)	111,0 (3)	104,7 (3)	122,1 (3)
O(L34)	2,544 (7)	1,610 (5)	103,9 (3)	105,9 (3)
O(L41)	2,434 (8)	2,526 (7)	1,597 (6)	107,9 (4)
O(E42)	2,588 (8)	2,469 (7)	2,491 (8)	1,483 (5)
P(1)—P(2)	2,986 (2)	P(1)—O(L12)—P(2)	138,0 (4)	
P(2)—P(3)	3,031 (2)	P(2)—O(L23)—P(3)	140,6 (4)	
P(3)—P(4)	2,982 (2)	P(3)—O(L34)—P(4)	136,2 (3)	
P(4)—P(1)	3,008 (2)	P(1)—O(L41)—P(4)	138,6 (4)	
Environnement du lithium				
Li(1)	O(E12)	O(E21)	O(E22)	O(E31)
O(E12)	1,93 (1)	107,4 (6)	109,3 (7)	102,7 (7)
O(E21)	3,183 (8)	2,02 (1)	123,5 (7)	99,5 (6)
O(E22)	3,106 (8)	2,539 (8)	1,88 (1)	112,3 (7)
O(E31)	2,975 (8)	2,974 (7)	3,118 (8)	1,88 (1)
Li(2)	O(E11)	O(E32)	O(E41)	O(E42)
O(E11)	1,99 (1)	109,6 (7)	99,2 (6)	101,6 (7)
O(E32)	3,243 (8)	1,98 (1)	110,0 (7)	113,9 (7)
O(E41)	3,007 (7)	3,224 (7)	1,96 (1)	120,6 (7)
O(E42)	3,012 (7)	3,246 (8)	2,588 (8)	1,89 (1)
Li(1)—P(1)	3,25 (1)	Li(1)—Li(1)	3,68 (3)	
Li(1)—P(2)	3,06 (1)	Li(2)—Li(2)	3,86 (3)	
Li(1)—P(3)	3,22 (1)	Li(1)—Cs(1)	3,75 (1)	
Li(2)—P(1)	3,14 (1)	Li(1)—Cs(2)	3,90 (1)	
Li(2)—P(3)	3,01 (1)	Li(2)—Cs(1)	3,91 (1)	
Li(2)—P(4)	3,13 (1)	Li(2)—Cs(2)	3,79 (1)	
Environnement du césium				
Cs(1)—O(E11)	3,103 (5)	Cs(2)—O(E11)	3,337 (6)	
Cs(1)—O(E21)	2,971 (5)	Cs(2)—O(E12)	3,484 (8)	
Cs(1)—O(E22)	3,391 (6)	Cs(2)—O(E21)	3,464 (6)	
Cs(1)—O(E31)	3,330 (5)	Cs(2)—O(E22)	3,146 (5)	
Cs(1)—O(E32)	3,489 (6)	Cs(2)—O(E31)	3,423 (6)	
Cs(1)—O(E32)	2,984 (6)	Cs(2)—O(L12)	3,328 (6)	
Cs(1)—O(E41)	3,223 (5)	Cs(2)—O(L34)	3,129 (5)	
Cs(1)—O(L23)	3,281 (5)	Cs(2)—O(L41)	3,271 (6)	
Cs(1)—P(1)	4,161 (2)	Cs(2)—P(1)	3,766 (2)	
Cs(1)—P(2)	3,851 (2)	Cs(2)—P(2)	4,042 (2)	
Cs(1)—P(3)	4,066 (2)	Cs(2)—P(3)	3,903 (2)	
Cs(1)—P(4)	3,784 (2)	Cs(2)—P(4)	4,120 (2)	
Cs(1)—Cs(1)	4,978 (1)	Cs(2)—Cs(2)	4,825 (1)	
Cs(1)—Cs(2)	4,712 (1)			

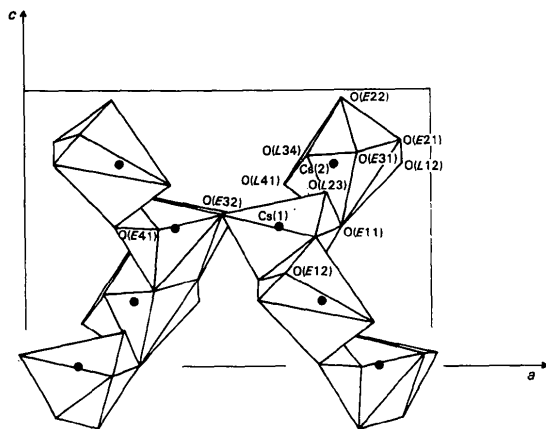


Fig. 2. Projection sur le plan  $ac$  mettant en évidence l'enchaînement dans une couche des polyèdres de césium.

entre elles selon  $a$  par des arêtes communes au niveau des polyèdres  $Cs(1)O_8$ .

La plus petite distance  $Cs-Cs$  est de 4,712 (1) Å.

**Environnement du lithium.** Quatre atomes d'oxygène extérieurs aux chaînes  $(PO_3)_\infty$  participent à la coordination de chaque site de lithium. Comme le montre le Tableau 2, les tétraèdres de lithium sont déformés. Les distances  $Li-O$  varient de 1,88 à 2,02 Å et les angles  $O-Li-O$  varient de 99,2 à 123,5°. Les tétraèdres  $LiO_4$  sont tous isolés les uns des autres par l'intermédiaire des tétraèdres  $PO_4$  et des polyèdres de coordination du césium.

Le tétraèdre  $Li(1)O_4$  met en commun les deux arêtes  $O(E22)-O(E12)$  et  $O(E31)-O(E21)$  avec deux polyèdres  $Cs(2)O_8$ . Le tétraèdre  $Li(2)O_4$  partage le sommet  $O(E32)$  avec deux polyèdres  $Cs(1)O_8$ , l'arête  $O(E11)-O(E41)$  avec un troisième polyèdre  $Cs(1)O_8$  et le sommet  $O(E11)$  avec un polyèdre  $Cs(2)O_8$ .

Les tétraèdres  $LiO_4$  relient donc d'une part les différentes couches de polyèdres de césium entre elles et d'autre part les différentes chaînes  $(PO_3)_\infty$  du polyphosphate. Ils assurent ainsi une cohésion tridimensionnelle à l'ensemble de la structure cristalline.

#### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1985). *J. Solid State Chem.* 60, 13–19.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2440–2443.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., TORDJMAN, I. & GUITEL, J. C. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2953–2956.
- CAVERO-GHERSI, C. (1975). Thèse 3e cycle, Grenoble.
- EL-HORR, N. & BAGIEU, M. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1157–1159.
- EL-HORR, N., BAGIEU, M., GUITEL, J. C. & TORDJMAN, I. (1984). *Z. Kristallogr.* 169, 73–82.
- EL-HORR, N., CAVERO-GHERSI, C., RZAÏGUI, M. & BAGIEU, M. (1987). En preparation.
- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. London: Macmillan.

*Acta Cryst.* (1987). C43, 605–607

## Refinement of the Structure of Manganese Sodium Dimetasilicate

BY HARUO OHASHI AND TOSHIKAZU OSAWA

National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki 1, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305, Japan

AND KATSUHIRO TSUKIMURA

Geological Survey of Japan, Higashi 1, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305, Japan

(Received 8 July 1986; accepted 3 November 1986)

**Abstract.**  $MnNaSi_2O_6$ ,  $M_r = 230.11$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 9.513$  (1),  $b = 8.621$  (1),  $c = 5.354$  (1) Å,  $\beta = 105.14$  (1)°,  $V = 423.9$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.61$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 38.6$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 448$ ,  $T = 302$  K,  $R = 0.034$  for 1522 independent reflections. The structure is isomorphous with other Na pyroxenes. Mn occupies a strongly distorted octahedral ( $M1$ ) site. The distortion shows that there is Jahn-Teller stabilization of  $Mn^{3+}$  in this

pyroxene structure. The short  $Mn-Mn$  distance of 3.131 (1) Å is correlated with the small  $Mn-O1-Mn$  angle of 97.1 (1)° reflecting the repulsions between the O1 atoms and the non-bonding  $3d$  electrons of the Mn ion.

**Introduction.** The  $M1-M1$  distance of the Na pyroxenes increases smoothly with an increase of the  $M1$  cation radius, except for  $CrNaSi_2O_6$ , the  $Cr-Cr$