

Préparation et étude structurale de $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$

Emna Ben Zarkouna,^a Ahmed Driss^{a*} et Mokhtar Férid^b

^aLaboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences, Université Tunis-El Manar, 2092 El Manar, Tunis, Tunisie, and ^bLaboratoire des Matériaux, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie
Correspondence e-mail: ahmed.driss@fst.rnu.tn

Reçu le 10 mai 2006
Accepté le 5 juin 2006
Internet 30 juin 2006

Ammonium gadolinium polyphosphate, $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$, (I), and ammonium gadolinium cyclotetraphosphate, $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$, (II), were synthesized by flux growth with excess $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. In (I), the PO_4 tetrahedra share vertices to produce corrugated ribbons along the c direction, while in (II) they form P_4O_{12} rings arranged in layers perpendicular to the c axis. In both structures, isolated GdO_8 polyhedra link the phosphate anions into a three-dimensional framework with channels containing the NH_4^+ cations. The Gd and N atoms are located in general positions in (I) and on twofold axes in (II).

Commentaire

Ce travail s'inscrit dans un programme plus général de synthèse et de caractérisation de phosphates de terres rares en vue d'examiner leurs propriétés spectroscopiques. L'intérêt porté à ces composés est dû principalement à leurs performances dans le domaine de la luminescence (Otsuka *et al.*, 1975; Hashimoto *et al.*, 1991; Jouini *et al.*, 2003; Horchani-Naifer *et al.*, 2006). Dans la présente étude, nous décrivons les modes de préparation et les structures cristallines de deux phosphates doubles d'ammonium et gadolinium, $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$.

Dans le polyphosphate d'ammonium gadolinium, $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$, les anions phosphates sont formés de rubans ondulés $(\text{PO}_3)_n$, se développant le long de la direction c avec une période de huit tétraèdres, alors que dans le cyclotétraphosphate d'ammonium gadolinium, $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$, ils sont constitués de cycles centrosymétriques P_4O_{12} , disposés en couches perpendiculaires à l'axe c à $z = 0$ et $\frac{1}{2}$. Les cations Gd^{3+} sont coordonnés à huit atomes d'oxygène externes aussi bien dans $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ que dans $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$. Chaque polyèdre GdO_8 partage ses huit sommets avec quatre chaînes $(\text{PO}_3)_n$ dans le polyphosphate et six cycles P_4O_{12} dans le cyclotétraphosphate. Il en résulte pour chacun de ces composés une charpente tridimensionnelle délimitant des tunnels au sein desquels logent les groupements NH_4^+ . Ces tunnels sont

parallèles à la direction $[101]$ dans $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ (Fig. 1) et aux directions $[100]$ et $[101]$ dans $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 2). Notons que dans les deux structures, les polyèdres GdO_8 sont isolés les uns des autres et ne partagent par conséquent aucun atome d'oxygène.

La distance minimale $\text{Gd}\cdots\text{Gd}$ dans le polyphosphate mesure 5,739 (1) Å, alors que celle observée dans le cyclotétraphosphate est plus longue et vaut 6,079 (1) Å. En outre, l'examen des distances $\text{P}-\text{O}$ dans les tétraèdres PO_4 révèle que les liaisons $\text{P}-\text{O}$ correspondant aux atomes d'oxygène externes (O_e) sont plus courtes que celles mettant en jeu des atomes d'oxygène internes (O_i). Les moyennes des distances $\text{P}-\text{O}_e$ et $\text{P}-\text{O}_i$ sont respectivement de 1,489 (4) et 1,606 (3) Å dans $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$, et 1,490 (2) et 1,601 (2) Å dans $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$.

Quant aux groupements NH_4^+ , ils sont environnés d'atomes d'oxygène du type interne et externe avec une coordinence 8 et des distances $\text{N}-\text{O}$ comprises entre 2,911 (6) et 3,326 (7) Å dans le polyphosphate, et une coordinence 6 et des distances $\text{N}-\text{O}$ variant entre 2,840 (4) et 3,033 (4) Å dans le cyclotétraphosphate.

Les distances et angles interatomiques observés dans ces deux structures sont conformes à ceux rencontrés dans la littérature (Palkina *et al.*, 1977; Masse *et al.*, 1977; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968, Vol. III). La comparaison de la structure de $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ avec celle de la variété orthorhombique $\text{NH}_4\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ (Bagieu-Beucher & Guitel, 1988) montre que les chaînes $(\text{PO}_3)_n$ deviennent plus complexes dans cette dernière du fait de l'augmentation de la période de la chaîne qui passe de huit tétraèdres dans $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ à seize tétraèdres dans la variété orthorhombique. Ceci affecte surtout l'environnement des cations NH_4^+ qui deviennent heptacoordinés. Par ailleurs, la comparaison de la structure de $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$ avec celle de la variété cubique $\text{NH}_4\text{CeP}_4\text{O}_{12}$ (Rzaigui, 1983), montre que les cycles P_4O_{12}

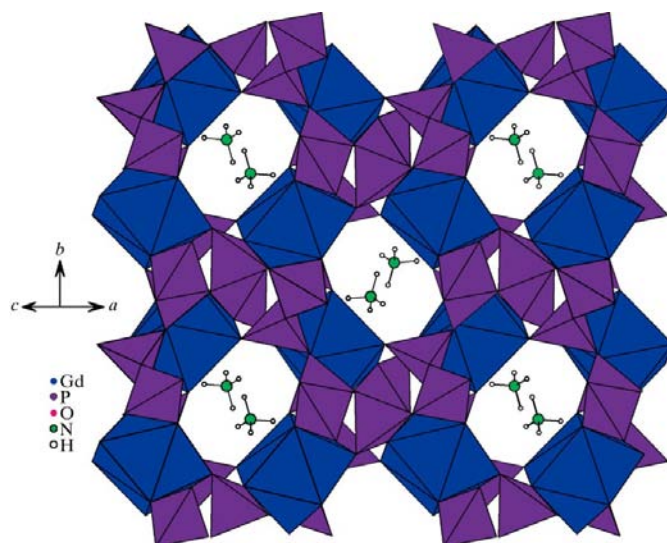


Figure 1
Projection de la structure de $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ selon $[101]$.

présentent la symétrie interne $\bar{1}$ dans le premier composé et $\bar{4}$ dans le second. Contrairement aux atomes Gd et N qui occupent le site (4e) dans $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$, les atomes Ce et N occupent respectivement les sites (12b) et (16c) dans la forme cubique $\text{NH}_4\text{CeP}_4\text{O}_{12}$.

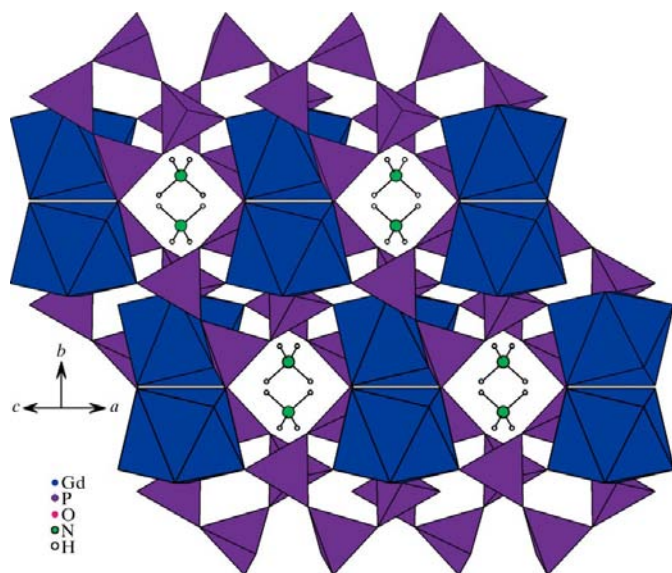


Figure 2
Projection de la structure de $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$ selon [101].

Partie expérimentale

Chacun des composés étudiés a été préparé par la méthode de flux à partir d'un mélange de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et Gd_2O_3 , pris dans les rapports molaires 15:1 pour $\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ et 13:1 pour $\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$. Ces mélanges ont été finement broyés, placés dans des creusets en carbone vitreux et portés respectivement à 573 et 553 K pendant 10 jours. Après refroidissement, les cristaux formés ont été extraits du mélange réactionnel par lavage avec de l'eau bouillante.

Composé (I)

Données cristallines

$\text{NH}_4\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$
 $M_r = 491,17$
 Monoclinique, $P2_1/c$
 $a = 10,951$ (3) Å
 $b = 8,998$ (1) Å
 $c = 12,803$ (5) Å
 $\beta = 128,94$ (2)°
 $V = 981,2$ (5) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 3,325$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 10,3$ – $15,0$ °
 $\mu = 7,48$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Prisme, incolore
 $0,21 \times 0,14 \times 0,12$ mm

Collection des données

Diffractionmètre Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,373$, $T_{\max} = 0,473$
 2364 réflexions mesurées
 2011 réflexions indépendantes
 1771 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,028$
 $\theta_{\max} = 27,0$ °
 $h = -13 \rightarrow 13$
 $k = -1 \rightarrow 11$
 $l = -13 \rightarrow 16$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 2%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,024$
 $wR(F^2) = 0,056$
 $S = 1,03$
 2011 réflexions
 176 paramètres
 Traitement des atomes H: voir ci-dessous

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,019P)^2 + 1,0728P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,81$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,65$ e Å⁻³
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,0005 (1)

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °) pour (I).

Gd—O4 ⁱ	2,328 (3)	P2—O9	1,488 (4)
Gd—O10	2,363 (3)	P2—O2	1,491 (4)
Gd—O9 ⁱⁱ	2,386 (4)	P2—O1	1,605 (4)
Gd—O2 ⁱⁱⁱ	2,402 (4)	P2—O5	1,606 (3)
Gd—O11 ^{iv}	2,405 (3)	P3—O4	1,481 (4)
Gd—O3	2,415 (3)	P3—O3	1,494 (4)
Gd—O7 ^v	2,416 (3)	P3—O8	1,602 (4)
Gd—O12 ⁱ	2,477 (3)	P3—O6	1,610 (3)
P1—O11	1,480 (4)	P4—O7	1,487 (3)
P1—O10	1,492 (4)	P4—O12	1,496 (4)
P1—O8	1,594 (3)	P4—O5 ^{vi}	1,610 (3)
P1—O1	1,607 (4)	P4—O6	1,612 (3)

Codes de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $x, y - 1, z$; (iii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (v) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vi) $x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

Tableau 2

Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) pour (I).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N—H2...O2 ⁱ	0,90 (2)	2,10 (3)	2,965 (7)	163 (8)
N—H4...O9	0,90 (2)	2,23 (4)	3,091 (6)	160 (8)

Code de symétrie: (i) $x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

Composé (II)

Données cristallines

$\text{NH}_4\text{GdP}_4\text{O}_{12}$
 $M_r = 491,17$
 Monoclinique, $C2/c$
 $a = 7,865$ (1) Å
 $b = 12,599$ (2) Å
 $c = 10,535$ (1) Å
 $\beta = 110,83$ (1)°
 $V = 975,7$ (2) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 3,344$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 10,4$ – $15,0$ °
 $\mu = 7,52$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Prisme, incolore
 $0,27 \times 0,16 \times 0,13$ mm

Collection des données

Diffractionmètre Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,332$, $T_{\max} = 0,469$
 1211 réflexions mesurées
 1040 réflexions indépendantes
 1021 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,013$
 $\theta_{\max} = 27,0$ °
 $h = 0 \rightarrow 10$
 $k = -1 \rightarrow 16$
 $l = -13 \rightarrow 12$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 2%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,017$
 $wR(F^2) = 0,044$
 $S = 1,08$
 1040 réflexions
 92 paramètres
 Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0275P)^2 + 1,3792P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1,62$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,79$ e Å⁻³
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,0039 (2)

Tableau 3

Paramètres géométriques (Å, °) pour (II).

Gd—O3 ⁱ	2,376 (2)	P1—O1	1,597 (2)
Gd—O4	2,394 (2)	P1—O2	1,605 (2)
Gd—O5 ⁱⁱ	2,425 (2)	P2—O6	1,491 (2)
Gd—O6	2,442 (2)	P2—O3	1,494 (2)
P1—O5	1,480 (2)	P2—O2	1,598 (2)
P1—O4	1,496 (2)	P2—O1 ⁱⁱⁱ	1,603 (3)

Codes de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (ii) $1 - x, 1 - y, -z$; (iii) $-x, 1 - y, -z$.

Tableau 4

Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) pour (II).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N—H1 \cdots O6	1,01 (6)	2,07 (7)	2,973 (3)	147 (5)
N—H2 \cdots O4 ⁱ	0,84 (6)	2,06 (6)	2,840 (4)	154 (6)

Code de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

Pour les deux composés, les positions des atomes H ont été déterminées par séries de Fourier-différence. Les distances N—H1, N—H2, N—H3 et N—H4 dans NH₄Gd(PO₃)₄ ont été fixées à 0,90 Å par l'option *DFIX* du programme *SHELXL97* (Sheldrick, 1997). Les U_{iso} de ces atomes H ont été fixés à 0,08 Å². Dans NH₄GdP₄O₁₂, les positions des atomes H ainsi que leurs U_{iso} ont été affinés sans contrainte.

Tous les deux composés, collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s)

pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: BC3007). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Bagieu-Beucher, M. & Guitel, J. C. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559**, 123–130.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hashimoto, N., Takada, Y., Sato, K. & Ibuki, S. (1991). *J. Lumin.* **48–49**, 893–897.
- Horchani-Naifer, K., Férid, M., Gâcon, J. C. & Trabelsi-Ayadi, M. (2006). Brevet Tunisien SN06088.
- Jouini, A., Férid, M., Gâcon, J. C., Grosvalet, L., Thozet, A. & Trabelsi-Ayadi, M. (2003). *Mater. Res. Bull.* **38**, 1613–1622.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Masse, R., Guitel, J. C. & Durif, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 630–632.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Otsuka, K., Yamada, T., Saruwatari, M. & Kimura, T. (1975). *IEEE. J. Quantum Electron.* **11**, 330–335.
- Palkina, K. K., Saifuddinov, V. Z., Kuznetsov, V. G. & Chudinova, N. N. (1977). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **237**, 837–839.
- Rzaigui, M. (1983). Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tunis, Tunisie.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Release 97-2. Université de Göttingen, Allemagne.