

Structure Cristalline du Polyphosphate de Cuivre-Sodium, $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$

PAR M. LAÜGT, I. TORDJMAN, J. C. GUITEL ET G. BASSI

Laboratoire de Rayons X, C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble-Gare, France

(Reçu le 14 avril 1972)

The crystal structure of $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is monoclinic with $a = 9.398 \pm 0.002$, $b = 13.304 \pm 0.005$, $c = 7.717 \pm 0.002$ Å, $\beta = 95.62 \pm 0.05^\circ$, and contains four formula units. The space group is $C2/c$. The crystal structure has been determined from single crystal diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.042. $(\text{PO}_3)_x$ chains cross the cell along the a direction. Their period is of four PO_4 tetrahedra. Cu and Na sites are linked by faces and edges. They build chains along the a axis.

Le polyphosphate mixte de cuivre-sodium $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ a été mis en évidence lors de l'établissement du diagramme de phase du système $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ - NaPO_3 (Laügt, Durif & Martin, 1968). Le composé $\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$ est isotype de ce sel (Laügt, 1968).

I. Préparation

Le polyphosphate de cuivre-sodium $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonate de cuivre et de carbonate de sodium en excès sur de l'acide phosphorique à 85%. Le mélange est porté à 430° pendant une heure. Les cristaux qui apparaissent sont en forme d'aiguilles à section en losange, terminées par des facettes formant une pointe.

II. Détermination de la maille

L'étude des cristaux par la méthode de Weissenberg conduit à leur attribuer une maille monoclinique de dimensions:

$$\begin{aligned} a &= 9,398 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 13,304 \pm 0,005 \\ c &= 7,717 \pm 0,002 \\ \beta &= 95,62 \pm 0,05^\circ \end{aligned}$$

Les règles d'extinction des réflexions observées:

$$\begin{aligned} hkl &\text{ existe pour } h+k=2n \\ h0l &\text{ existe pour } h=2n \text{ et } l=2n \\ 0k0 &\text{ existe pour } k=2n \end{aligned}$$

conduisent aux deux groupes spatiaux possibles: Cc ou $C2/c$. Chaque maille renferme quatre unités formulaires.

III. Mesures physiques sur $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$

$\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ fond à $710^\circ \pm 4^\circ\text{C}$. Cette mesure a été effectuée par analyse thermique différentielle en montée de température. La densité vaut $2,91 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité calculée est égale à $2,944 \text{ g.cm}^{-3}$. Le test de piézoélectricité pratiqué sur les cristaux de CuNa_2

$(\text{PO}_3)_4$ est négatif. La chromatographie sur couche mince de cellulose montre qu'il s'agit d'un polyphosphate à longues chaînes.

IV. Détermination de la structure

1. Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger-Watts piloté en temps réel par un ordinateur CII 510, à l'aide du langage LAMI (Bassi, Guitel & Geynet, 1972). La radiation utilisée était celle du molybdène, filtrée au zirconium. Le cristal avait la forme d'un prisme à base losange, de 0,06 mm d'arêtes, environ. La direction c du cristal était orientée suivant l'axe φ du goniomètre. Les réflexions telles que $\theta < 25^\circ$ ont été explorées par pas de 0.01° sur Ω , la position du compteur étant fixe pendant toute la durée de la mesure. Pour les réflexions telles que $25^\circ < \theta$, les mouvements Ω et 2θ du goniomètre étaient couplés. La durée des mesures était optimisée en fonction de l'intensité évaluée rapidement dans un premier temps. La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée point par point avant l'intégration. Trois réflexions de référence (202, 040, 002) ont été mesurées périodiquement. Aucune variation statistique notable n'a été observée.

1679 réflexions ont ainsi été mesurées, pour $0 < \theta < 32^\circ$. Ces réflexions se répartissent en trois groupes:

$$\begin{aligned} 145 &\text{ pour } 0 < \theta < 13,46^\circ \\ 707 &\text{ pour } 13,46^\circ < \theta < 25^\circ \\ 827 &\text{ pour } 25^\circ < \theta < 32^\circ \end{aligned}$$

Après élimination des raies nulles, nous avons conservé 1221 raies pour la détermination de la structure, réparties de la façon suivante:

$$\begin{aligned} 127 &\text{ pour } 0 < \theta < 13,46^\circ \\ 467 &\text{ pour } 13,46^\circ < \theta < 25^\circ \\ 727 &\text{ pour } 25^\circ < \theta < 32^\circ \end{aligned}$$

2. Détermination de la structure

Le sel étudié ici semblait présenter certaines analogies avec le polyphosphate de cuivre-potassium CuK_2

$(\text{PO}_3)_4$ (Tordjman, Tranqui & Laügt, 1970), car les mailles de ces composés ont une dimension commune, et les mêmes groupes d'espace possibles.

$\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ n'étant pas piézoélectrique, nous avons choisi, au départ, l'hypothèse du groupe centrosymétrique $C2/c$. Cette hypothèse a été confirmée par la suite.

L'examen des sections de Patterson a permis de localiser tous les atomes occupant des sites indépendants. Les positions ainsi trouvées ont été confirmées par une synthèse de Fourier. Après un premier affinement de la structure, avec des facteurs de température isotropes, effectué au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966), le résidu cristallographique valait 0,139. Une étude de la validité des mesures a alors montré que les réflexions d'intensité faible étaient mal mesurées, surtout aux grands angles. Les réflexions vérifiant les conditions:

$$\begin{aligned} f_c < 20 \text{ et } \sin \theta / \lambda < 0,4 \\ f_c < 30 \text{ et } 0,4 < \sin \theta / \lambda < 0,6 \\ f_c < 40 \text{ et } 0,6 < \sin \theta / \lambda \end{aligned}$$

ont été éliminées. La valeur de R calculée avec les réflexions conservées est 0,068.

La seconde série d'affinements a été effectuée sur 610 réflexions, avec des facteurs de température anisotropes. La valeur de R atteinte est 0,042. Le Tableau 1 donne les coordonnées de position de tous les atomes indépendants. Les facteurs de température anisotropes β_{ij} sont donnés dans le Tableau 2. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés, ramenés à l'échelle absolue, sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 1. *Coordonnées cristallographiques des atomes*

	x	y	z
Cu	0	0,86272 (14)	0,25
Na	0,3282 (4)	0,1442 (4)	0,8062 (6)
P(1)	0,3631 (2)	0,5738 (2)	0,3255 (3)
P(2)	0,1050 (2)	0,6552 (2)	0,1244 (3)
O(1)	0,5	0,6205 (6)	0,25
O(2)	0	0,6055 (7)	0,25
O(3)	0,2451 (7)	0,5903 (5)	0,1653 (8)
O(4)	0,3300 (7)	0,6342 (7)	0,4765 (9)
O(5)	0,3800 (7)	0,4630 (5)	0,3427 (10)
O(6)	0,1344 (8)	0,7614 (5)	0,1844 (10)
O(7)	0,0519 (7)	0,6365 (6)	-0,0563 (9)

Tableau 2. *Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^5$*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	220 (21)	91 (10)	727 (36)	0	172 (19)	0
Na	291 (38)	615 (33)	688 (70)	-21 (32)	18 (41)	238 (45)
P(1)	216 (21)	128 (13)	305 (35)	55 (13)	45 (19)	-8 (16)
P(2)	243 (23)	111 (13)	346 (36)	28 (12)	43 (21)	13 (15)
O(1)	350 (102)	0 (47)	1083 (199)	0	201 (117)	0
O(2)	460 (112)	210 (56)	771 (182)	0	438 (114)	0
O(3)	251 (63)	330 (41)	294 (96)	247 (41)	-108 (58)	-106 (53)
O(4)	484 (74)	275 (37)	626 (116)	97 (49)	65 (67)	-147 (57)
O(5)	283 (77)	135 (35)	839 (134)	27 (36)	229 (79)	75 (48)
O(6)	538 (76)	133 (33)	574 (117)	-19 (44)	150 (74)	29 (53)
O(7)	450 (68)	285 (33)	435 (102)	-28 (53)	48 (67)	-102 (57)

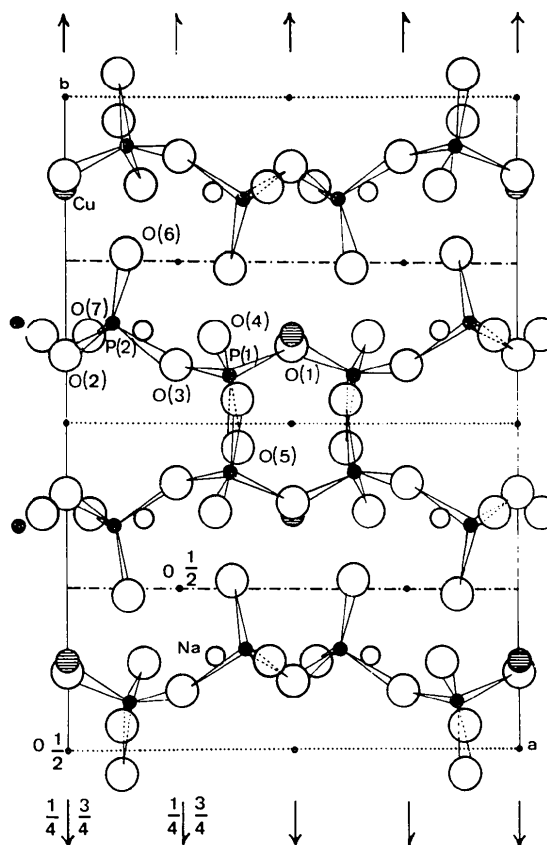


Fig. 1. Projection (001) de la structure.

Description de la structure

Les chaînes de tétraèdres PO_4 qui constituent l'anion polyphosphate se développent parallèlement à l'axe a et ont une périodicité de quatre tétraèdres, dont deux seulement sont indépendants. Quatre de ces chaînes traversent la maille. La Fig. 1 représente la projection (001) de l'ensemble de la structure. Les tétraèdres de coordination du phosphore sont irréguliers: les distances phosphore-oxygène de liaison sont de l'ordre de 1,59 Å alors que les distances phosphore-oxygène libre (participant à l'environnement des cations) sont comprises entre 1,45 et 1,50 Å. Les distances O-O entre

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés, ramenés à l'échelle absolue

H K L				F _{obs}				F _{calc}				H K L				F _{obs}				F _{calc}				H K L				F _{obs}				F _{calc}			
1	1	0	92.0	88.4	5	1	-3	75.9	73.1	0	14	1	48.5	-45.2	0	12	3	76.3	74.4	3	11	5	39.1	45.7	11	3	1	57.1	52.4	10	0	-0	96.7	-96.4	
1	3	0	63.9	67.4	3	5	3	120.0	129.3	0	2	2	93.2	-37.4	5	12	-3	67.5	-69.1	7	12	5	71.5	-69.9	11	3	-1	44.3	-45.9	12	0	-0	67.2	-73.6	
2	0	0	88.5	84.0	1	1	-4	53.7	61.9	0	0	-2	257.0	-256.3	1	13	-3	12.0	-80.2	2	12	-5	67.1	-68.5	11	2	1	65.8	-61.1	13	0	-0	34.8	-39.7	
2	2	0	33.9	-31.9	2	0	-4	74.0	-71.8	8	0	2	98.7	-102.1	3	13	-3	45.4	-47.5	2	12	-5	30.8	30.8	13	7	-1	37.8	25.2	11	1	-0	39.0	-39.7	
4	0	0	34.5	-34.0	1	1	-4	61.9	-62.1	8	0	-2	136.0	-136.1	2	4	4	73.3	-88.2	2	13	-5	54.2	46.8	9	9	1	78.2	61.9	8	2	0	42.3	31.6	
2	4	0	101.8	-106.4	1	3	-4	214.0	-212.4	10	0	2	64.0	-66.8	4	0	4	118.0	114.5	2	0	0	53.7	55.3	9	11	-1	44.3	-49.6	9	0	-0	39.0	42.3	
4	2	0	105.5	-91.9	2	0	-4	239.0	243.5	7	1	2	67.1	-68.7	6	0	4	122.2	76.2	2	0	0	107.5	-111.7	11	11	1	43.3	-49.6	11	3	0	38.4	37.1	
3	3	0	140.7	-141.2	1	3	-4	49.5	-54.9	7	1	-2	46.5	-46.2	6	0	-4	195.2	191.0	4	0	-0	139.1	-131.2	6	14	1	44.3	33.8	8	4	0	55.0	55.8	
4	0	0	84.8	-83.0	0	4	-4	81.7	-80.1	9	1	2	70.4	-63.8	8	0	-4	47.9	-49.2	4	0	0	39.5	-36.5	8	4	-1	44.3	-49.6	10	4	0	46.0	41.2	
2	0	0	35.1	38.1	2	4	-4	70.4	-67.0	5	3	2	62.8	67.1	5	1	-4	100.0	96.2	4	0	0	27.2	22.4	2	10	-1	69.5	-76.7	6	0	0	65.0	-71.2	
2	0	0	79.1	73.5	3	4	-4	34.4	-36.8	7	2	2	70.5	76.1	7	1	-4	115.2	111.7	3	0	0	69.4	70.4	4	10	1	66.9	73.1	10	0	-0	44.0	44.5	
4	4	0	104.2	-104.2	4	0	-4	195.5	194.7	9	3	2	60.1	60.0	6	2	4	40.2	-39.4	1	1	0	30.4	30.2	4	10	-1	69.5	-74.0	7	0	-0	37.0	-42.8	
1	7	0	48.6	-48.3	3	1	-4	69.2	63.0	3	-2	50.3	51.4	5	3	-4	31.2	30.9	3	1	0	165.9	-163.8	6	10	1	47.3	34.0	9	7	0	48.7	-54.6		
5	3	0	141.2	-139.0	1	5	-4	32.2	-31.0	6	4	-2	51.5	-50.9	6	4	-2	115.2	115.0	3	0	0	114.5	113.8	3	12	1	69.5	70.4	7	0	-0	44.0	-44.8	
8	0	0	116.0	116.7	1	1	-5	53.9	-50.6	6	4	-2	109.0	111.5	9	3	4	92.3	-91.0	3	1	0	60.4	-60.3	3	17	-1	66.2	-70.5	7	0	-0	33.1	-31.8	
7	7	0	161.3	159.4	0	4	-2	52.1	-51.7	9	3	-4	62.1	-61.0	9	3	-4	67.1	-65.9	3	0	0	114.5	113.8	3	12	1	69.5	70.4	7	0	-0	44.0	-44.8	
2	8	0	84.8	15.4	10	4	-2	54.9	63.2	4	4	4	64.2	63.2	4	4	4	64.2	63.2	3	0	0	73.8	73.4	1	19	1	54.7	56.2	3	11	0	47.7	47.0	
6	0	0	122.8	122.6	5	5	2	34.3	-28.2	4	4	4	100.4	-96.0	3	3	0	100.4	-96.0	3	3	0	39.1	-40.1	12	4	0	45.3	-45.8	7	11	0	44.1	37.9	
1	1	1	117.7	116.5	7	1	0	114.8	115.6	4	0	2	69.2	-67.0	4	4	4	68.6	-66.0	4	0	4	45.4	44.9	13	1	-2	57.1	-61.7	10	12	0	51.3	53.5	
0	1	1	30.4	-32.9	7	3	0	47.0	-50.1	8	0	2	62.3	64.1	3	5	4	45.4	-48.3	2	4	0	74.4	72.4	11	3	-2	49.0	46.4	12	0	-0	30.9	36.0	
2	2	-1	199.3	-197.3	4	4	0	100.5	-91.3	10	0	-2	60.4	-59.5	5	5	-4	121.8	-124.0	4	0	4	58.6	-57.3	5	12	1	50.2	-49.5	11	0	-0	40.2	40.2	
1	3	1	45.8	-43.1	10	4	0	46.7	-47.0	3	7	2	80.4	-88.4	2	6	0	60.4	-68.4	4	0	4	111.0	110.7	4	4	-2	63.1	60.4	4	12	0	57.2	-57.0	
0	4	1	86.2	-83.4	7	5	0	50.6	-53.3	3	7	-2	258.7	-252.9	2	6	0	39.9	40.2	3	5	0	56.2	57.1	12	0	0	67.8	-74.5	4	10	0	36.7	-37.9	
0	4	1	120.8	-118.1	8	0	4	61.7	-61.2	5	7	2	130.9	-130.8	4	6	0	65.3	62.3	4	0	4	58.6	-57.3	11	1	-2	50.2	-49.5	10	2	7	38.4	19.7	
0	1	1	147.5	151.0	10	0	0	73.2	74.9	5	7	-2	271.7	274.8	4	6	0	38.4	41.2	2	0	0	53.4	50.0	10	0	-2	79.1	-76.6	4	10	0	46.2	-46.9	
1	4	3	43.3	33.6	5	7	0	141.7	139.3	3	7	2	41.7	-38.1	6	0	4	95.9	99.0	4	0	0	55.6	-56.1	12	8	-2	59.0	-52.0	1	7	0	38.4	44.5	
3	3	-1	150.9	-147.6	6	8	0	88.5	87.1	9	7	-2	260.8	-260.6	8	0	4	115.9	-116.0	3	3	-1	144.9	-143.9	4	4	-2	60.2	55.4	11	1	7	38.4	44.5	
1	5	-1	75.5	70.8	6	8	0	68.4	67.1	9	7	-2	70.9	-72.6	3	7	4	81.5	77.2	6	0	0	30.8	-24.3	9	11	-2	41.2	38.4	4	7	0	40.0	36.4	
3	3	1	129.6	130.1	10	0	0	153.3	-152.9	8	-2	8	46.5	-46.1	5	7	4	70.9	70.5	5	7	0	114.9	-114.0	4	4	-2	50.2	-49.5	8	7	0	44.5	44.5	
4	2	-1	106.4	106.1	4	10	0	60.1	63.3	4	8	2	63.2	-67.0	7	7	-4	92.0	93.0	1	7	0	71.7	74.9	-60.4	6	14	-2	54.7	-55.8	11	5	-7	25.1	-26.4
4	2	1	28.4	-31.4	11	0	0	69.1	-66.4	9	7	2	26.8	-24.8	8	7	-4	20.2	19.8	8	0	0	58.6	-57.3	5	12	1	60.2	56.4	10	2	7	38.4	19.7	
4	2	1	39.8	42.3	3	11	0	58.7	-55.1	6	8	-2	60.1	-62.1	0	8	4	90.9	90.1	0	0	0	71.5	71.5	3	15	-2	51.4	-50.6	0	-7	44.1	49.6		
5	2	-1	33.1	34.9	5	11	0	64.6	-62.3	8	8	-2	50.6	-49.7	2	8	4	67.1	66.8	2	0	0	54.2	-54.4	5	13	-2	46.7	-50.8	5	9	7	36.7	-35.9	
0	6	1	101.5	-101.5	11	0	0	61.7	-61.7	7	2	5	67.8	-67.2	6	8	0	47.7	47.2	6	0	0	58.6	-57.3	4	12	-2	41.2	38.4	8	7	0	41.0	41.0	
3	2	0	103.7	-100.4	2	12	0	53.1	-52.4	2	10	2	99.4	-104.5	6	8	4	87.4	87.7	4	8	0	44.5	-44.5	4	10	-2	46.5	-46.5	1	11	7	40.5	-40.3	
3	2	1	30.8	35.3	4	12	0	78.0	-77.7	2	10	-2	64.9	-62.6	8	8	4	53.1	47.4	2	16	0	49.1	-49.1	1	19	2	42.3	41.1	11	7	0	50.5	-44.1	
4	1	1	78.4	63.1	9	1	0	124.0	-126.3	6	12	0	62.7	-62.1	9	8	0	67.4	67.7	4	16	0	63.1	63.2	9	12	0	47.3	34.4	12	7	0	44.5	-44.5	
5	1	-1	70.8	68.0	10	14	0	94.2	93.0	8	10	-2	38.3	43.1	5	9	4	38.7	39.3	1	1	-7	101.0	100.3	10	0	-3	46.4	-43.4	6	12	7	34.7	-37.0	
5	1	1	40.5	41.4	1	15	0	52.9	56.2	1	11	2	70.3	73.4	2	10	4	40.9	-39.9	4	2	-7	58.4	57.0	12	2	3	44.3	41.7	13	7	0	41.7	42.6	
5	3	-1	33.1	31.5	5	5	-1	38.4	-37.1	1	11	-2	55.6	57.4	2	10	-4	30.4	34.3	0	2	-7	36.0	34.0	12	4	-3	54.9	-53.8	1	12	1	34.1	34.0	
5	3	1	121.2	118.1	7	1	0	89.4	-89.4	3	11	2	72.4	75.8	4	10	4	61.1	-54.5	4	3	7	64.8	-59.1	9	7	3	49.4	48.1	0	0	0	40.3	47.8	
0	6	1	114.2	105.3	9	1	1	77.8	68.2	3	11	-2	103.6	-99.5	4	10	-4	77.1	-79.9	1	3	-7	94.1	92.0	11	8	3	41.2	-42.0	10	0	-0	118.6	111.0	
4	0	1	103.5	95.9	9	1	1	92.7	93.9	5	11	-2	94.2	90.5	5	10	-4	74.7	-74.9	4	7	7	74.7	-74.3	10	0	-3	44.5	-43.7	5	8	4	44.0	44.0	
4	0	-1	78.9	82.2	6	2	1	121.5	122.0	2	12	-2	47.8	100.1	1	11	4	60.3	-50.7	4	4	7	53.1	54.9	14	0	3	44.0	-55.4	3	3	0	64.7	-62.4	
4	0	1	37.9	-32.8	6	2	-1	80.2	-89.9	4	12	2	31.2	40.8	1	11	-4	67.5	-70.2	4	4	7	53.1	54.9	14	0	3	44.0	-55.4	7	3	0	60.7	-51.2	
2	8	-1	37.9	-42.6	7	3	1	51.7	-52.6	4	12	-2	47.8	100.1																					

oxygènes appartenant au même tétraèdre varient de 2,45 à 2,56 Å. Le Tableau 4 donne les valeurs des distances entre les différents atomes de la chaîne phosphorée, dont une période est représentée sur la Fig. 2. Le Tableau 5 indique les angles entre vecteurs interatomiques, à l'intérieur de la chaîne.

Tableau 4. Distances interatomiques à l'intérieur de la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$

P(1)-P(1')	2,926 (5) Å	O(1)-O(3)	2,454 (6) Å
P(2)-P(2')	2,899 (4)	O(1)-O(4)	2,485 (6)
P(1)-P(2)	2,956 (3)	O(1)-O(5)	2,516 (9)
		O(3)-O(4)	2,525 (9)
P(1)-O(1)	1,589 (3)	O(3)-O(5)	2,452 (9)
P(1)-O(3)	1,594 (6)	O(4)-O(5)	2,562 (10)
P(2)-O(2)	1,592 (4)		
P(2)-O(3)	1,580 (6)	O(2)-O(3)	2,463 (6)
		O(2)-O(6)	2,505 (10)
P(1)-O(4)	1,473 (7)	O(2)-O(7)	2,493 (6)
P(1)-O(5)	1,487 (7)	O(3)-O(6)	2,512 (9)
P(2)-O(6)	1,504 (7)	O(3)-O(7)	2,450 (8)
P(2)-O(7)	1,456 (6)	O(6)-O(7)	2,557 (9)

Tableau 5. Angles entre vecteurs interatomiques, à l'intérieur de la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$

P(1)-O(1)-P(1')	133,9 (1)°
P(2)-O(2)-P(2')	130,9 (2)
P(1)-O(3)-P(2)	137,2 (2)
O(1)-P(1)-O(3)	100,9 (3)
O(1)-P(1)-O(4)	108,5 (3)
O(1)-P(1)-O(5)	109,7 (3)
O(3)-P(1)-O(4)	110,7 (4)
O(3)-P(1)-O(5)	105,4 (4)
O(4)-P(1)-O(5)	119,9 (4)
O(2)-P(2)-O(3)	101,8 (3)
O(2)-P(2)-O(6)	108,0 (3)
O(2)-P(2)-O(7)	109,6 (3)
O(3)-P(2)-O(6)	109,0 (4)
O(3)-P(2)-O(7)	107,5 (4)
O(6)-P(2)-O(7)	119,5 (4)

Les ions Cu^{2+} sont en position spéciale, sur les axes binaires. Ils ont un environnement octaédrique déformé d'oxygènes. Quatre oxygènes se trouvent à courte distance du cuivre (1,93 à 1,95 Å), formant une figure approximativement carrée. Deux autres, à plus longue distance, complètent l'octaèdre. Cette figure de coordination est représentée sur la Fig. 3. Les Tableaux 6 et 7 donnent, respectivement, les valeurs des distances interatomiques relatives à ce site, et les principaux angles entre vecteurs interatomiques.

Tableau 6. Distances interatomiques dans les octaèdres CuO_6

Cu-O(4)	2,519 (7) Å	O(5)-O(5')	2,787 (14) Å
Cu-O(5)	1,929 (7)	O(6)-O(6')	2,812 (14)
Cu-O(6)	1,947 (7)	O(5)-O(6)	2,692 (9)
		O(4)-O(5)	3,101 (10)
		O(4)-O(5')	3,208 (10)
		O(4)-O(6)	2,952 (9)
		O(4)-O(6')	3,433 (10)

Tableau 7. Angles entre vecteurs interatomiques dans les octaèdres CuO_6

O(5)-Cu-O(6)	87,9 (3)°
O(5)-Cu-O(5')	92,5 (4)
O(6)-Cu-O(6')	92,4 (4)
O(4)-Cu-O(5)	87,3 (3)
O(4)-Cu-O(6)	81,6 (3)
O(4)-Cu-O(4')	178,1 (17)
O(4)-Cu-O(5')	91,3 (3)
O(4)-Cu-O(6')	99,7 (3)

Les ions Na^+ sont environnés de cinq atomes d'oxygène. Trois d'entre eux O(7'), O(5) et O(6) forment un triangle dans le plan duquel se trouve l'atome de sodium. Les deux autres, O(7) et O(4) complètent la bipyramide triangulaire dans une direction peu inclinée par rapport à la normale au triangle. La Fig. 4 représente cet environnement.

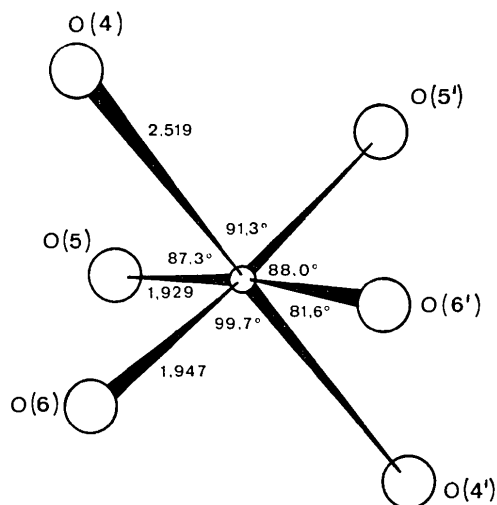


Fig. 3. Environnement du cuivre: projection (011).

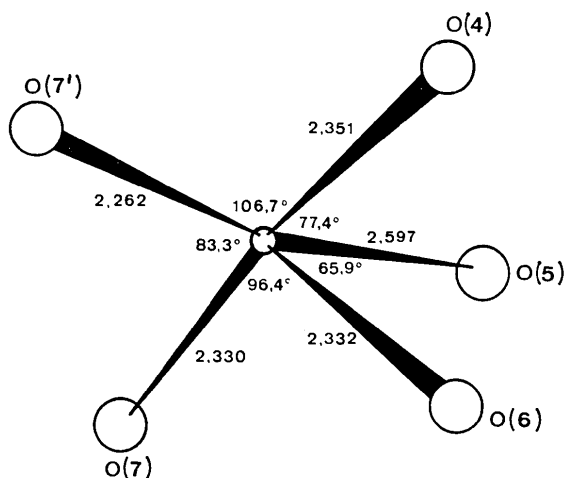


Fig. 4. Environnement du sodium: projection (011).

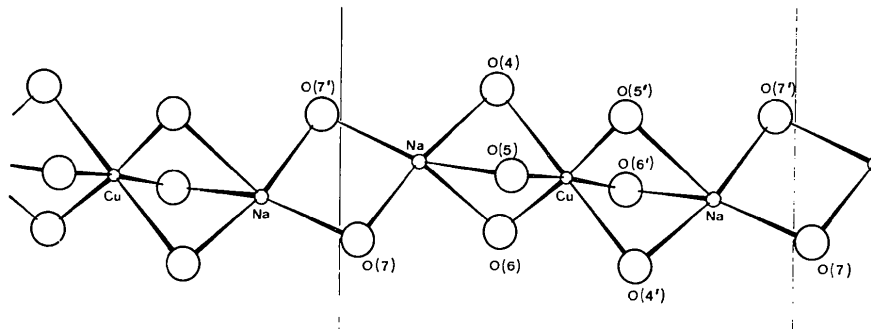


Fig. 5. Projection (011) de l'enchaînement des sites de cations.

Le Tableau 8 donne les distances interatomiques dans la bipyramide triangulaire NaO_5 , et le Tableau 9, les angles entre vecteurs interatomiques.

Tableau 8. Distances interatomiques dans l'environnement du sodium

Na-O(4)	2,351 (7) Å	O(5)-O(7)	3,512 (9) Å
Na-O(5)	2,597 (8)	O(6)-O(7)	3,476 (9)
Na-O(6)	2,332 (8)	O(7)-O(7')	3,052 (13)
Na-O(7)	2,330 (7)	O(5)-O(7')	4,620 (9)
Na-O(7')	2,262 (8)	O(6)-O(7')	4,438 (10)
		O(4)-O(7')	3,700 (9)

Tableau 9. Angles entre vecteurs interatomiques, dans l'environnement du sodium

O(4)-Na-O(5)	77,4 (3)°
O(4)-Na-O(6)	78,1 (3)
O(4)-Na-O(7)	168,2 (3)
O(4)-Na-O(7')	106,7 (3)
O(5)-Na-O(6)	65,9 (2)
O(5)-Na-O(7)	90,8 (3)
O(5)-Na-O(7')	143,9 (3)
O(6)-Na-O(7)	96,4 (3)
O(6)-Na-O(7')	150,0 (3)
O(7)-Na-O(7')	83,3 (3)

Les sites de cuivre et de sodium forment des chaînes parallèles à l'axe a de la maille, alternant avec les chaînes phosphorées. Les ions se trouvent dans l'ordre Cu-Na-Na-Cu.

Les figures de coordination du sodium ont trois atomes d'oxygène en commun avec l'octaèdre de coordination du cuivre voisin: chaque octaèdre CuO_6 partage

deux de ses faces O(4)-O(5)-O(6) avec des bipyramides NaO_5 . Les sites de sodium consécutifs s'enchaînent par l'intermédiaire d'une arête O(7)-O(7'). La Fig. 5 représente la projection (011) de l'enchaînement des sites de cations.

VI. Comparaison avec $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$

Bien que les coordonnées cristallographiques des atomes Cu, Na, et P dans $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ soient très voisines de celles de leurs homologues Cu, K et P dans $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ (Tordjman *et al.*, 1970), ces structures présentent des différences fondamentales. Les chaînes phosphorées dans $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ ont une périodicité de quatre tétraèdres, alors que dans $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$, la période est de huit tétraèdres, et la direction moyenne des chaînes est $a+c$. L'autre différence fondamentale est la figure de coordination des cations monovalents: cinq oxygènes environnent le sodium alors que les deux sites de potassium dans $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ sont entourés, l'un de huit oxygènes, l'autre de onze.

Références

- BASSI, G., GUITEL, J. C. & GEYNET, M. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 230.
 LAÛGT, M., DURIF, A. & MARTIN, C. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **266 C**, 1700.
 LAÛGT, M. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **267 C**, 1489.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 TORDJMAN, I., TRANQUI, D. & LAÛGT, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **93**, 160.