

## Étude à Basse Température du Trimétaphosphate de Cadmium Tétradécahydraté $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET J. C. GUITEL

*Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France*

(Reçu le 3 novembre 1975, accepté le 18 novembre 1975)

Cadmium trimetaphosphate tétradécahydrate,  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , is trigonal ( $P\bar{3}$ ). A refinement of a room-temperature data collection permits the location of six zeolitic water molecules not observed during an earlier investigation of this structure. The final  $R$  value for the room-temperature study is 0.039. A data collection made at  $-180^\circ\text{C}$  shows there is no change in the atomic arrangement and that the last two water molecules are still not visible. The  $R$  value for the low-temperature refinement is 0.039. The observed unit cells are:  $a = 12.285$  (3),  $c = 5.494$  (1) Å at  $20^\circ\text{C}$ ; and  $a = 12.197$  (2),  $c = 5.470$  (1) at  $-180^\circ\text{C}$ . Variations of unit-cell parameters as a function of temperature are almost linear.

### Introduction

La préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques du trimétaphosphate de cad-

mium tétradécahydraté:  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ont déjà été publiées par les auteurs (Averbuch-Pouchot & Durif, 1972). Nous rappelons simplement que la maille trigonale ( $P\bar{3}$ ),  $a = 12,285$  (3),  $c = 5,494$  (1) Å renferme une seule unité formulaire.

Des études physico-chimiques de ce composé ont montré que huit des quatorze molécules d'eau sont de nature zéolithique (Simonot, 1976).

Une première étude structurale effectuée par les auteurs (Averbuch-Pouchot, Durif & Tordjman, 1973) avait permis de préciser l'arrangement atomique formé par les anions  $\text{P}_3\text{O}_9$ , les atomes de cadmium et les six molécules d'eau de constitution. Il n'avait pas été possible de localiser les molécules d'eau de nature zéolithique. Le but du présent travail était à l'origine de vérifier si à basse température il était possible de localiser tout ou partie des molécules d'eau zéolithiques situées dans le canal centré sur l'axe  $\bar{3}$ .

Avant de décrire les techniques expérimentales utilisées et les résultats obtenus, nous donnons une brève description de cet arrangement atomique.

### Description de la structure

La Fig. 1 donne une projection selon  $c$  de l'ensemble de l'arrangement. Les atomes de cadmium sont situés sur les centres de symétrie, les cycles  $\text{P}_3\text{O}_9$  sont centrés sur les axes 3 de la maille.

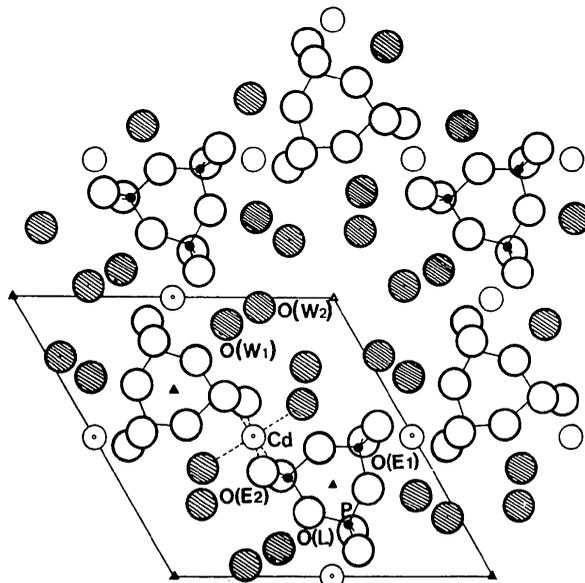


Fig. 1. Projection selon  $c$  de l'arrangement atomique de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 1. Paramètres de position atomique et paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$ ) observés à température ambiante

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cd	0,5	0,5	0,0	1,21	346 (3)	291 (2)	802 (9)	198 (2)	-33 (3)	-4 (3)
P	0,54217 (7)	0,35524 (7)	0,49038 (14)	1,03	236 (5)	241 (5)	907 (20)	145 (4)	22 (7)	-4 (7)
O(L)	0,5413 (2)	0,2267 (2)	0,5338 (6)	1,98	268 (16)	242 (16)	2966 (107)	121 (13)	31 (32)	89 (31)
O(E1)	0,6456 (2)	0,1580 (3)	0,2220 (5)	2,22	516 (22)	481 (21)	1261 (65)	143 (17)	17 (30)	-136 (31)
O(E2)	0,0918 (3)	0,4633 (3)	0,3318 (5)	2,16	471 (20)	345 (18)	1576 (76)	143 (16)	-271 (31)	-73 (30)
O(W1)	0,8973 (2)	0,2815 (2)	-0,0073 (6)	2,21	452 (20)	431 (20)	2146 (87)	126 (16)	-23 (33)	24 (31)
O(W2)	0,2454 (4)	0,0408 (4)	0,5248 (10)	4,27	682 (33)	804 (36)	5252 (214)	412 (29)	42 (68)	-335 (69)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaisons observés à température ambiante

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

P—O(L)	1,591 (3)	Cd—O(E1)	2,233 (4) × 2
P—O'(L)	1,592 (3)	Cd—O(E2)	2,304 (3) × 2
P—O(E1)	1,518 (3)	Cd—O(W1)	2,327 (3) × 2
P—O(E2)	1,459 (4)		
P—P	2,911 (2)	P—O(L)—P	132,2 (2)
O(L)—O'(L)	2,493 (6)	O(L)—P—O'(L)	103,1 (2)
O(L)—O(E1)	2,465 (5)	O(L)—P—O(E1)	104,9 (2)
O'(L)—O(E1)	2,524 (5)	O'(L)—P—O(E1)	108,5 (2)
O(L)—O(E2)	2,517 (6)	O(L)—P—O(E2)	111,1 (2)
O'(L)—O(E2)	2,494 (6)	O'(L)—P—O(E2)	109,6 (2)
O(E1)—O(E2)	2,558 (4)	O(E1)—P—O(E2)	118,5 (2)

Tableau 3. Paramètres de position atomique et paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$ ) observés à  $-180^\circ\text{C}$ 

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cd	0,5	0,5	0,0	0,40	117 (2)	97 (2)	286 (10)	71 (1)	-14 (2)	1 (2)
P	0,54076 (6)	0,35413 (6)	0,48836 (15)	0,42	80 (4)	74 (4)	543 (23)	52 (4)	24 (7)	6 (7)
O(L)	0,5405 (2)	0,2251 (2)	0,5383 (5)	1,07	145 (15)	121 (14)	1752 (97)	76 (12)	6 (28)	28 (27)
O(E1)	0,6469 (2)	0,1596 (2)	0,2180 (5)	1,04	265 (17)	210 (16)	689 (67)	90 (13)	-5 (26)	-47 (26)
O(E2)	0,0896 (2)	0,4601 (2)	0,3326 (5)	1,07	229 (17)	240 (17)	815 (74)	91 (13)	-61 (26)	-24 (26)
O(W1)	0,8985 (2)	0,2803 (2)	-0,0072 (5)	0,89	171 (15)	137 (14)	937 (72)	48 (12)	1 (25)	25 (24)
O(W2)	0,2445 (3)	0,0386 (3)	0,5309 (8)	2,20	272 (20)	305 (20)	3521 (160)	173 (17)	-86 (42)	-152 (43)

Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaisons observés à  $-180^\circ\text{C}$ 

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

P—O(L)	1,597 (3)	Cd—O(E1)	2,221 (3) × 2
P—O'(L)	1,598 (3)	Cd—O(E2)	2,294 (3) × 2
P—O(E1)	1,514 (3)	Cd—O(W1)	2,325 (2) × 2
P—O(E2)	1,470 (3)		
P—P	2,906 (2)	P—O(L)—P	131,0 (2)
O(L)—O'(L)	2,499 (6)	O(L)—P—O'(L)	103,0 (2)
O(L)—O(E1)	2,478 (4)	O(L)—P—O(E1)	105,6 (2)
O'(L)—O(E1)	2,534 (4)	O'(L)—P—O(E1)	109,1 (2)
O(L)—O(E2)	2,520 (5)	O(L)—P—O(E2)	110,4 (2)
O'(L)—O(E2)	2,492 (5)	O'(L)—P—O(E2)	108,6 (2)
O(E1)—O(E2)	2,571 (4)	O(E1)—P—O(E2)	119,0 (2)

Les atomes de cadmium possèdent un voisinage octaédrique formé par quatre atomes d'oxygène et deux molécules d'eau de constitution O(W1). Ces molécules d'eau O(W1) sont les seules qui avaient pu être localisées lors de la première étude structurale. L'axe  $\bar{3}$  est le centre d'un gros canal dans lequel sont situées les molécules d'eau zéolithiques.

Avant de procéder à l'étude structurale à basse température, nous avons effectué une nouvelle étude de ce composé à la température ambiante à l'aide de données de diffraction plus nombreuses et plus précises.

#### Etude à température ambiante

Le cristal utilisé était un prisme de section hexagonale d'environ 10/100 mm de hauteur. La plus grande dimension de sa section était un peu inférieure à 10/100 mm. 2124 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la longueur

du molybdène  $K\alpha_{1,2}$ . 1898 réflexions indépendantes ont été conservées après la mesure. Les réflexions étaient mesurées jusqu'à  $35^\circ$  ( $\theta$ ) en balayage  $\omega$ . La vitesse de balayage était de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ , le domaine de balayage étant de  $1,20^\circ$ . Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Les intensités de trois réflexions de référence (006, 00 $\bar{6}$  et 12,  $\bar{1}\bar{2}$ , 1) mesurées toutes les deux heures sont restées sans variations significatives. Une série d'affinements par moindres carrés effectuée à partir des positions obtenues lors de l'étude antérieure suivie d'une synthèse de Fourier-différence montre que six des huit molécules d'eau zéolithiques sont parfaitement loca-

lisables à la température ambiante. La qualité et la quantité des mesures utilisées lors de la première étude structurale n'avaient pas permis de les localiser. Ces six molécules dénotées O(W2) tapissent les parois du canal centré sur l'axe  $\bar{3}$  (Fig. 1).

Tableau 5. Angles des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les axes du réseau et valeurs de U le long des axes principaux

	$T = -180^\circ\text{C}$				$T = 20^\circ\text{C}$			
	U (Å)	$\theta^\circ/a$	$\theta^\circ/b$	$\theta^\circ/c$	U (Å)	$\theta^\circ/a$	$\theta^\circ/b$	$\theta^\circ/c$
Cd	0,083	46	74	97	0,143	44	76	96
	0,067	109	56	34	0,117	127	26	66
	0,060	130	38	123	0,109	69	112	25
P	0,091	81	91	10	0,122	60	63	71
	0,069	57	64	99	0,118	88	111	23
	0,053	146	26	85	0,102	150	35	77
O(L)	0,163	91	88	2	0,213	91	85	5
	0,091	37	83	91	0,126	1	119	89
	0,077	127	8	92	0,117	91	29	95
O(E1)	0,132	14	131	83	0,204	150	34	101
	0,111	76	53	120	0,159	60	63	108
	0,098	90	64	31	0,133	91	71	21
O(E2)	0,128	147	33	76	0,197	150	51	64
	0,117	103	121	49	0,163	87	139	57
	0,103	60	80	44	0,130	60	79	45
O(W1)	0,120	103	76	16	0,184	128	63	39
	0,110	159	47	105	0,177	41	121	51
	0,085	74	46	95	0,138	76	44	92
O(W2)	0,232	91	96	7	0,290	82	107	17
	0,131	71	49	83	0,210	75	47	78
	0,113	161	41	88	0,185	17	132	101

Tableau 6. Evolution des paramètres de réseau et du volume de maille en fonction de la température

Température (°C)	0	-20	-40	-60	-80	-100	-120	-140	-180	-180
<i>a</i> (Å)	12,257 (3)	12,251 (2)	12,242 (3)	12,235 (3)	12,225 (1)	12,222 (2)	12,214 (2)	12,207 (2)	12,200 (1)	12,197 (2)
<i>c</i> (Å)	5,484 (1)	5,482 (1)	5,479 (1)	5,477 (1)	5,475 (1)	5,473 (1)	5,471 (1)	5,469 (1)	5,469 (1)	5,470 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	713,2	712,5	711,1	710,0	708,6	708,0	706,8	705,8	704,9	704,7

Le Tableau 1 donne les coordonnées de position et les facteurs thermiques anisotropes pour cet arrangement. La valeur finale du facteur *R* est de 0,039. Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons obtenus à température ambiante.

#### Etude à basse température

Le même cristal a été mesuré à  $-180 \pm 5^\circ\text{C}$  dans des conditions expérimentales de diffraction identiques à celles décrites pour la mesure à température ambiante. 1876 réflexions indépendantes ont été utilisées pour cette étude.

Les résultats obtenus à partir de ces mesures montrent qu'il n'y a aucune variation dans l'arrangement atomique par rapport aux observations faites à température ambiante. Les coordonnées finales et les paramètres thermiques obtenus à cette température sont rassemblés dans le Tableau 3. Comme dans le cas de l'étude à température ambiante, la valeur finale de *R* est 0,039.

Le Tableau 4 rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaisons observés à  $-180^\circ\text{C}$ . Les longueurs et les directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique observées à l'ambiante et à  $-180^\circ\text{C}$  sont rassemblées dans le Tableau 5.\*

\* La liste des facteurs de structure (à  $20^\circ\text{C}$  et  $-180^\circ\text{C}$ ) a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31520: 77 pp., 2 microfiches). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

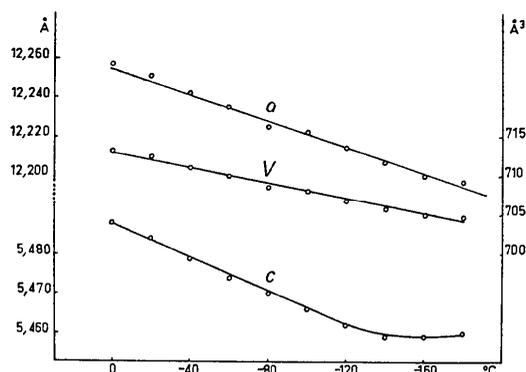


Fig. 2. Evolution des paramètres de maille et du volume de maille de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  entre 0 et  $-180^\circ\text{C}$ .

#### Etude dilatométrique

Les mesures de paramètres de maille effectuées entre  $0^\circ\text{C}$  et  $-180^\circ\text{C}$  sont consignées dans le Tableau 6 illustré par la Fig. 2. La décroissance des paramètres en fonction de l'abaissement de la température est quasi linéaire jusqu'à  $-140^\circ\text{C}$ . A partir de cette température la variation du paramètre *a* reste linéaire tandis que *c* se stabilise. La variation du volume de la maille reste cependant linéaire dans tout l'intervalle de température examiné compte tenu de l'importance relativement faible de *c* dans l'expression de ce volume.

#### Etude des molécules d'eau zéolithiques

Nous avons signalé plus haut que la présente étude n'avait permis de localiser que six des huit molécules d'eau zéolithiques O(*W*2). Ces six molécules forment un hexagone presque plat, centré sur l'axe  $\bar{3}$  à des cotes très voisines de  $z=0,5$ . Les deux dernières molécules d'eau sont très probablement situées sur l'axe  $\bar{3}$  qui centre le canal.

Du point de vue environnement, les molécules d'eau O(*W*2) se trouvent dans des cavités formées par deux atomes d'oxygène du cycle: O(*E*2) et O(*L*) et quatre molécules d'eau: O(*W*2)  $\times$  2 et O(*W*1)  $\times$  2. Le Tableau 7 donne les distances de ces molécules d'eau O(*W*2) à leurs six voisins, à la température ambiante et à  $-180^\circ\text{C}$ .

Tableau 7. Voisinages à température ambiante et à  $-180^\circ\text{C}$  des molécules d'eau O(*W*2)

	$20^\circ\text{C}$	$-180^\circ\text{C}$
O( <i>W</i> 2)-O( <i>L</i> )	3,183 (4)	3,164 (3)
O( <i>W</i> 2)-O( <i>E</i> 2)	2,950 (7)	2,897 (6)
O( <i>W</i> 2)-O( <i>W</i> 1)	3,276 (6)	3,277 (5)
O( <i>W</i> 2)-O( <i>W</i> 1)	2,966 (6)	2,910 (5)
O( <i>W</i> 2)-O( <i>W</i> 2)	2,812 (11) $\times$ 2	2,799 (8) $\times$ 2

Une étude ultérieure sera consacrée aux liaisons hydrogène de cet arrangement et à une tentative de localisation des atomes d'hydrogène.

#### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 318-319.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & TORDJMAN, I. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 89-90.  
 SIMONOT, M. H. (1976). *Phosphorus*, à paraître.