

Structure Cristalline du Polyphosphate de Manganèse Trivalent $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$

PAR M. BAGIEU-BEUCHER

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 16 novembre 1977, accepté le 7 décembre 1977)

Manganese(III) polyphosphate is orthorhombic, space group $Pnaa$ (D_{2h}^{10}). Unit-cell parameters are $a = 9.703$ (3), $b = 10.667$ (3), $c = 6.362$ (2) Å and $Z = 4$. The crystal structure has been solved from 756 independent reflexions. The final R value is 0.051. Four $(\text{PO}_3)_\alpha$ chains cross the cell in the c direction; their period is three PO_4 tetrahedra, two of which are independent. The chains are interconnected by MnO_6 octahedra which are elongate square bipyramids, consistent with Jahn–Teller tetragonal distortions in an octahedral crystal field. These polyhedra do not share O atoms. The mean Mn–O distance is 1.985 Å and the shortest Mn–Mn distance is 5.800 Å.

Introduction

Le polyphosphate de manganèse trivalent, $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$, a été préparé par de nombreux auteurs depuis le siècle dernier (Pascal, 1960). Son étude cristallographique complète fait l'objet du présent article. Contrairement à la plupart des polyphosphates de métaux trivalents $M^{III}(\text{PO}_3)_3$, avec $M^{III} = \text{Al, Cr, Ga, V, Fe, Rh, Ti, Mo, Sc, In}$ ou Tl , sa structure n'est pas isotype de celle du polyphosphate d'aluminium établie par van der Meer (1976). Aucune ressemblance structurale n'apparaît non plus avec les polyphosphates des autres cations bivalents: terres rares (Hong, 1974*a,b*) ou bismuth (Palkina & Jost, 1975).

Préparation chimique

La méthode de préparation utilisée consiste à chauffer, vers 450–500°C, un mélange de carbonate de manganèse dans un excès d'acide orthophosphorique, pendant un à trois jours selon la concentration (1 mol de MnCO_3 pour 5 à 15 mol de H_3PO_4).

Les cristaux ont une couleur caractéristique rouge-violet qui les distingue nettement du tétramétaphosphate de manganèse bivalent de couleur rose pâle (Beucher & Grenier, 1968). Les deux types de composés peuvent d'ailleurs cristalliser en même temps. Leur morphologie cristalline est également différente: les sels manganiques apparaissent sous forme d'octaèdres ou d'aiguilles poussant en dendrites, les sels manganés sous forme de prismes. (Il est à noter que si l'acide orthophosphorique est remplacé par du phosphate biammonique seuls les derniers cristallisent, le milieu n'étant pas suffisamment acide pour stabiliser les sels manganés.)

Evolution thermique

A partir de 700°C, le polyphosphate de manganèse trivalent, $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$, se décompose lentement en tétramétaphosphate de manganèse bivalent, $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, isotype des sels de structure connue $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Laügt, Guitel, Tordjman & Bassi, 1972) et $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Nord & Lindberg, 1975).

Une micro-analyse thermique différentielle effectuée en montée rapide de température révèle une fusion incongruente du composé à $793 \pm 5^\circ\text{C}$.

Paramètres de maille

L'étude sur monocristal indique que $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ cristallise dans le système orthorhombique et qu'il appartient au groupe d'espace centrosymétrique $Pnaa$ (D_{2h}^{10}). Cette désignation est compatible avec la convention adoptée pour les paramètres de maille: $c < a < b$.

L'étude du diagramme de poudre, réalisé sur chambre à focalisation à la longueur d'onde du fer (avec Si comme étalon), a permis l'affinement des paramètres.

La maille élémentaire contenant quatre unités $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ les caractéristiques cristallines sont les suivantes: $a = 9,703$ (3), $b = 10,667$ (3), $c = 6,362$ (2) Å, $V_m = 164,6$ Å³, $D_x = 2,94$ g cm⁻³.

Le Tableau 1 donne les distances interréticulaires observées et calculées ainsi que les intensités mesurées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente avec la longueur d'onde du cuivre.

Tableau 1. *Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Mn(PO_3)_3$*

<i>hkl</i>	<i>d_o</i>	<i>d_c</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d_o</i>	<i>d_c</i>	<i>I</i>
1 1 0	—	7,18	—	2 4 0	2,337	2,337	18
0 1 1	—	5,46	—	1 3 2	—	2,303	—
0 2 0	—	5,33	—	4 0 1	2,267	2,266	<1
2 0 0	—	4,85	—	3 3 1	2,240	2,239	5
1 1 1	4,76	4,76	90	3 1 2	—	2,218	—
2 1 0	4,42	4,42	100	4 1 1	2,218	2,217	4
2 0 1	—	3,86	—	4 2 0	—	2,208	—
1 2 1	3,77	3,77	70	2 4 1	2,193	2,194	20
2 1 1	3,63	3,63	52	2 3 2	—	2,130	—
2 2 0	3,59	3,59	48	3 2 2	—	2,087	—
0 0 2	3,18	3,18	<1	4 2 1	2,086	2,086	4
2 2 1	3,13	3,13	13	0 1 3	—	2,080	—
0 3 1	3,11	3,10	41	0 4 2	2,043	2,044	—
1 3 1	2,957	2,956	26	1 1 3	2,034	2,034	5
1 1 2	2,909	2,908	17	0 5 1	—	2,023	—
2 3 0	—	2,868	—	4 3 0	—	2,004	—
3 1 1	2,785	2,783	24	1 4 2	—	1,9997	—
0 2 2	2,734	2,732	15	1 5 1	1,9801	1,9801	8
0 4 0	—	2,667	—	3 4 1	—	1,9576	—
2 0 2	—	2,660	—	2 5 0	1,9528	1,9528	2
1 2 2	2,631	2,630	4	2 0 3	1,9425	1,9432	<1
2 3 1	—	2,614	—	1 2 3	—	1,9312	—
2 1 2	2,583	2,581	3	4 0 2	1,9300	1,9289	9
3 2 1	2,536	2,536	9	3 3 2	—	1,9121	—
0 4 1	—	2,459	—	2 1 3	1,9113	1,9117	3
4 0 0	2,426	2,426	20	4 3 1	—	1,9112	—
3 3 0	—	2,392	—	4 1 2	1,8973	1,8980	7
1 4 1	—	2,384	—	2 4 2	1,8835	1,8833	4
2 2 2	2,382	2,381	11	2 5 1	—	1,8669	—
4 1 0	—	2,365	—				

Techniques expérimentales

Le diffractomètre Philips PW 1100, qui a servi à l'enregistrement de 756 intensités diffractées par un cristal de forme octaédrique, a été utilisé dans les conditions suivantes:

Longueur d'onde	Mo <i>K</i> β
Vitesse de balayage	0,045° s ⁻¹
Domaine de balayage	1,80°
Mode de balayage	ω
Durée totale de balayage du fond continu	10 s
Domaine de mesure	3–25° (θ)
Dimensions du cristal	0,24 × 0,24 × 0,20 mm.

Le coefficient μ_r calculé à partir de ces conditions atteint la valeur de 0,25. En conséquence, aucune correction d'absorption n'a été apportée aux intensités.

La maille utilisée pour l'établissement de la structure a été affinée à partir de données du diffractomètre automatique. Elle diffère peu de celle décrite précédemment: $a = 9,698$, $b = 10,671$, $c = 6,366$ Å.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par des méthodes directes. Le programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) a permis de calculer une première synthèse de

Fourier. L'examen des sections de Fourier et des sections de Patterson, à titre de vérification, a conduit à la localisation des atomes de manganèse et de phosphore. Les quatre atomes de manganèse de la maille occupent les centres de symétrie situés aux sommets et aux centres des faces. Quatre atomes de phosphore se situent également en position particulière sur les axes binaires parallèles à *a* en $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, les huit autres se plaçant en position générale.

Après affinement (Prewitt, 1966) des paramètres de position et des facteurs de température de ces trois sites, une deuxième synthèse de Fourier a révélé l'emplacement des atomes d'oxygène. Quatre sites sont des positions générales, le cinquième correspond à la position particulière sur les deux autres axes binaires en

Tableau 2. *Coordonnées des positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs isotropes de température dans $Mn(PO_3)_3$*

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Mn	0	0	0	0,93
P(1)	5836 (2)	7500 (—)	7500 (—)	0,77
P(2)	2141 (1)	6350 (1)	1329 (2)	0,80
P(<i>E</i> 11)	34 (3)	1525 (3)	1483 (5)	1,47
O(<i>E</i> 21)	837 (3)	9007 (3)	2670 (5)	1,51
O(<i>E</i> 22)	3204 (3)	9655 (3)	3904 (5)	1,20
O(<i>L</i> 21)	3101 (3)	3088 (3)	4062 (5)	1,65
O(<i>L</i> 22)	2852 (4)	7500 (—)	2500 (—)	1,60

Tableau 3. *Longueurs des axes principaux ($\times 10^2$) des ellipsoïdes de vibration des atomes et orientation (°) par rapport aux axes cristallographiques*

	<i>u</i> (Å)	θ(°)/ <i>a</i>	θ(°)/ <i>b</i>	θ(°)/ <i>c</i>
Mn	12	52	116	49
	11	38	73	123
	9	87	32	58
P(1)	11	0	90	90
	10	90	8	98
	9	90	82	8
P(2)	11	17	74	84
	10	107	22	77
	9	92	104	14
O(<i>E</i> 11)	17	82	125	36
	12	10	90	100
	11	85	35	56
O(<i>E</i> 21)	16	113	58	41
	14	48	44	100
	11	50	116	51
O(<i>E</i> 22)	14	55	122	128
	13	49	98	43
	10	61	33	106
O(<i>L</i> 21)	18	70	26	105
	13	34	100	58
	10	116	66	36
O(<i>L</i> 22)	18	90	130	40
	14	0	90	90
	10	90	40	50

$\pm(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$. Quelques cycles d'affinement effectués avec des facteurs de température d'abord isotropes, puis anisotropes, ont amené le facteur de confiance R à une valeur de 0,051.*

Enfin, une synthèse de Fourier-différence a permis de confirmer la formule chimique de ce nouveau composé et en particulier la valence (+3) du manganèse.

Le Tableau 2 précise les coordonnées des positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes. Le Tableau 3 décrit les ellipsoïdes de vibration thermique.

Description de la structure

L'anion phosphorique

La Fig. 1 représente la projection de deux chaînes centrosymétriques de $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ sur le plan bc , les deux autres chaînes s'en déduisent par symétrie autour d'un

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33287: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$

Les valeurs soulignées sont les distances P—O et Mn—O.

P(1)	O(E11)	O(L21)	O(L21')	O(E11')
O(E11)	<u>1,488 (5)</u>	111,7 (3)	112,2 (3)	110,9 (3)
O(L21)	2,526 (4)	<u>1,564 (7)</u>	97,5 (3)	112,2 (3)
O(L21')	2,534 (4)	2,352 (7)	<u>1,564 (7)</u>	111,7 (3)
O(E11')	2,451 (6)	2,534 (4)	2,526 (4)	<u>1,488 (5)</u>
P(2)	O(E21)	O(L21)	O(L22)	O(E22)
O(E21)	<u>1,466 (3)</u>	111,6 (2)	111,7 (2)	116,9 (2)
O(L21)	2,520 (5)	<u>1,580 (3)</u>	101,5 (1)	106,5 (2)
O(L22)	2,533 (5)	2,457 (4)	<u>1,593 (2)</u>	107,5 (1)
O(E22)	2,523 (4)	2,464 (4)	2,490 (3)	<u>1,495 (3)</u>
P(1)—P(2)	3,008 (8)	P(1)—O(L21)—P(2)	146,2 (3)	
P(2)—P(2)	2,872 (2)	P(2)—O(L22)—P(2)	128,7 (2)	

miroir a . Les chaînes se développent le long du miroir de glissement a parallèlement à la plus petite dimension c . L'unité de base d'une chaîne est constituée par trois tétraèdres PO_4 dont deux sont indépendants: le tétraèdre [P(1)] centré sur l'axe 2 en $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, le tétraèdre [P(2)] et son symétrique [P(2')] par rapport à l'axe 2 en $\pm(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ où se trouve leur oxygène de liaison O(L22). Les axes binaires parallèles à a et distants de 3,18 Å selon c servent donc de pivots à la chaîne.

Ce type de chaîne est tout à fait nouveau. Dans le domaine des polyphosphates de cations trivalents, seule la période six était rencontrée jusqu'à présent. Le polyphosphate de néodyme (Hong, 1974a) présente une pseudo-période trois du type P(1)—P(2)—P(2'), mais les axes 2 impliqués dans ce maillon de chaîne sont orthogonaux.

Les caractéristiques géométriques de l'anion sont rassemblées dans le Tableau 4. Si elles sont analogues en moyenne à celles rencontrées dans les autres phosphates condensés pour le tétraèdre [P(2)], il n'en est pas de même en ce qui concerne le tétraèdre [P(1)]. La distance P—O(L21) de 1,56 Å et surtout l'angle O(E11)—P—O(E11') de 110,9° sont inférieurs aux moyennes habituelles de 1,59 Å et de 117–120°. Ces écarts sont dus sans doute à la présence des deux axes de symétrie dans la chaîne et du centre de symétrie dans l'environnement du cation, ces éléments entraînant

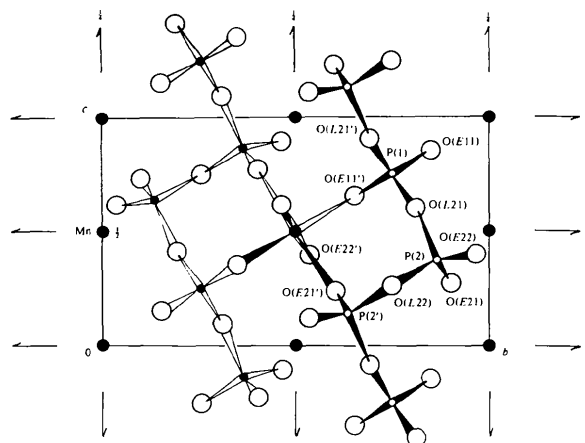


Fig. 1. Projection d'une moitié de la maille de $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ selon a .

Tableau 4 (suite)

Mn	O(E11)	O(E21)	O(E22)	O(E22')	O(E21')	O(E11')
O(E11)	<u>1,881 (6)</u>	91,3 (3)	90,0 (3)	90,0 (3)	88,7 (3)	180,0 (—)
O(E21)	2,898 (4)	<u>2,162 (9)</u>	87,7 (3)	92,3 (3)	180,0 (—)	88,7 (3)
O(E22)	2,682 (4)	2,829 (4)	<u>1,912 (8)</u>	180,0 (—)	92,3 (3)	90,0 (3)
O(E22')	2,683 (4)	2,942 (4)	3,824 (6)	<u>1,912 (8)</u>	87,7 (3)	90,0 (3)
O(E21')	2,833 (4)	4,323 (6)	2,942 (4)	2,829 (4)	<u>2,162 (9)</u>	91,3 (3)
O(E11')	3,763 (6)	2,833 (4)	2,683 (4)	2,682 (4)	2,898 (4)	<u>1,881 (6)</u>

des contraintes stériques qui limitent les possibilités de positionnement des atomes P(1), O(E11) et O(L21) du tétraèdre en question. On observe la même déformation angulaire dans le tétraèdre P(1) de $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$.

Environnement du manganèse

Le manganèse possède un environnement octaédrique déformé d'oxygène: quatre liaisons Mn—O coplanaires de 1,90 Å environ et deux liaisons plus longues opposées de 2,16 Å perpendiculaires à leur plan (Tableau 4); l'ensemble forme en fait une bipyramide à base carrée de 2,68 Å de côté.

La distorsion tétragonale de l'octaèdre de coordination est due à l'effet Jahn—Teller. Dans le cas d'un champ cristallin octaédrique, ce phénomène agit uniquement sur les énergies des orbitales $3d^4$ ou $3d^9$. Il confirme donc encore la valence (+3) du manganèse ($3d^4$) dans notre composé.

Les octaèdres MnO_6 relient les quatre chaînes de la maille entre elles. Comme dans les autres polyphosphates du type $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ou $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ (Hong, 1974*b*) les octaèdres sont isolés. La plus courte distance Mn—Mn est de 5,800 Å, ce qui explique l'absence d'ordre magnétique révélée par une étude des susceptibilités magnétiques χ fonction de la température T de 6 K à

l'ambiante. La pente de la droite ($1/\chi, T$) conduit à une valeur du moment magnétique par ion Mn^{3+} de $4,98 \mu_B$ (à 2,5% près). Cette valeur est proche de celle calculée pour l'ion libre d^4 ($4,90 \mu_B$).

Références

- BEUCHER, M. & GRENIER, J. C. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 643–647.
 HONG, H. Y-P. (1974*a*). *Acta Cryst.* **B30**, 468–474.
 HONG, H. Y-P. (1974*b*). *Acta Cryst.* **B30**, 1857–1861.
 LAÜGT, M., GUITEL, J. C., TORDJMAN, I. & BASSI, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 201–208.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*. Univ. of York.
 MEER, H. VAN DER (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2423–2426.
 NORD, A. G. & LINDBERG, K. B. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 1–6.
 PALKINA, K. & JOST, K. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2281–2285.
 PASCAL, P. (1960). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Tome XVI, pp. 989–990. Paris: Masson.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Une modification de *ORFLS*: Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1446–1449

The Crystal Structure of $\text{LaKFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

BY G. W. BEALL, D. F. MULLICA AND W. O. MILLIGAN

Department of Chemistry, Baylor University, Waco, Texas 76703, USA

AND J. KORP AND I. BERNAL

Department of Chemistry, University of Houston, Houston, Texas 77004, USA

(Received 4 April 1977; accepted 25 November 1977)

The crystal structure of $\text{LaKFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been determined from single-crystal X-ray diffraction data and refined by the least-squares method to give $R = 2.96$ and $R_w = 3.32\%$. The space group is $P6_3/m$, with $a = 7.412$ (2) and $c = 13.943$ (2) Å. Cyanide bridges link octahedral FeC_6 groups to nine-coordinated $\text{LaN}_6(\text{O}_3)$ groups. K ions occupy holes in the structure along the threefold axis. Important bond lengths are: Fe—C = 1.896 (9); La—N = 2.599 (10); La—O = 2.730 (9); C≡N = 1.154 (10) Å.

Introduction

As a continuation of a general study of a series of isomorphous hexagonal complex metal cyanides of the lanthanides, the structure of $\text{LaKFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been determined.

Prandtl & Mohr (1938) first reported the preparation

of ferri- and ferrocyanides of the lanthanides in an attempt to purify the rare-earth oxides. A single-crystal X-ray investigation of $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was carried out by Bailey, Williams & Milligan (1973), in which it was found that La and Fe are linked by non-linear cyanide bridges. The water coordination can be divided into two types. Three water molecules are coordinated