

## Structure Cristalline du phosphoantimonate $K_3Sb_3P_2O_{14}$

Y. PIFFARD,\* A. LACHGAR, et M. TOURNOUX

*Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279, 2, rue de la Houssinière—44072  
Nantes Cédex, France*

Received October 26, 1984; in revised form December 27, 1984

$K_3Sb_3P_2O_{14}$  crystallizes in the rhombohedral system, space group  $R\bar{3}m$  with  $a = 7.147(1)$  Å,  $c = 30.936(6)$  Å,  $Z = 3$ . The structure was determined from 701 reflections collected on a Nonius CAD4 automatic diffractometer with  $MoK\alpha$  radiation. The final  $R$  index and the weighted  $R_w$  index are 0.033 and 0.042, respectively. The structure is built up from layers of  $SbO_6$  octahedra and  $PO_4$  tetrahedra sharing corners. The potassium ions are situated between the  $(Sb_3P_2O_{14})^{3-}$  covalent layers. © 1985 Academic Press, Inc.

### Introduction

La recherche de composés alcalins susceptibles de manifester une forte mobilité ionique nous a conduit à explorer une partie du système  $K-O-Sb^V-P^V$  et en particulier la zone où le rapport  $K/(Sb^V + P^V)$  est inférieur à 1 (1).

Nous décrivons ici la structure de l'un des composés obtenus:  $K_3Sb_3P_2O_{14}$ .

blocs quasi sphériques se clivant très facilement. Les constantes radiocristallographiques relatives au composé  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  sont rassemblées dans le Tableau I.

Le cristal retenu pour la détermination structurale est assimilable à une sphère de 0.08 mm de diamètre. Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène

### Partie Expérimentale

Les monocristaux de  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  sont préparés en creuset de platine à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de  $KNO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$ , et  $Sb_2O_3$ . La préparation est préchauffée pendant 4 hr à 300°C pour décomposer  $NH_4H_2PO_4$  puis elle est portée à 1000°C pendant 24 hr. Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes hexagonales incolores ou de

TABLEAU I  
CONSTANTES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES  
RELATIVES A  $K_3Sb_3P_2O_{14}$

Maille	Rhomboédrique avec: $a = 7,147(1)$ Å $c = 30,936(6)$ Å $V = 1368,6$ Å <sup>3</sup> $Z = 3$
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$
Masse volumique	2,798 g/cm <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 53,5$ cm <sup>-1</sup> ( $\lambda K\alpha = 0,71069$ Å)

\* Auquel toute correspondance doit être dirigée.

TABLEAU II

DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVE AUX MESURES D'INTENSITÉ ET A L'AFFINEMENT DE LA STRUCTURE<sup>a</sup>

Mesures d'intensité	$K_3Sb_3P_2O_{14}$
Appareillage	Diffractomètre automatique Nonius CAD4
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ $\lambda = 0,71069$
Mode de balayage	$\omega-2\theta$
Largeur de balayage (°)	$\Delta\omega = 1,5 + 0,35 \operatorname{tg} \theta$
Domaine angulaire ( $\theta$ )	1,5-35
Nombre de réflexions mesurées	4291
Nombre de réflexions indépendantes observées avec $\sigma(I)/I < 0,33$	701
<b>Affinement</b>	
Par moindres carrés à matrice complète, à l'aide du programme LSB (2)	
Nombre de variables	31
$R = \sum   F_0  -  F_c   / \sum  F_0 $	0,033
$R_w = [\sum_w ( F_0  -  F_c )^2 / \sum_w F_0^2]^{1/2}$	0,042
Pondération unitaire $w = 1$	

<sup>a</sup> La liste des facteurs de structure peut être obtenue sur demande aux auteurs.

(monochromateur à lame de graphite). Les conditions expérimentales de l'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau II. Les réflexions enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dus à l'absorption.

Les programmes de calcul utilisés à ce niveau et dans toute la suite de la détermination structurale font partie de la chaîne de programmes SDP-PLUS (version 1982) distribuée par Enfrac-Nonius et écrite par B. Frenz et coll. (2).

### Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par interprétation de la carte de Patterson tridimensionnelle qui permet de déterminer la position de l'antimoine. L'examen d'une synthèse de Fourier-différence réalisée en tenant compte de la participation de l'antimoine permet alors de localiser les deux positions indépendantes d'atomes de potassium, celle du phosphore, et les trois positions indépendantes d'atomes d'oxygène.

L'affinement de la structure a été effec-

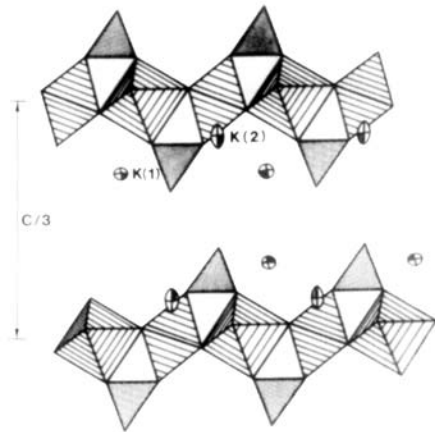


FIG. 1. Projection de la structure de  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  sur le plan (110).

tué dans le groupe spatial  $R\bar{3}m$  par la méthode des moindres carrés à matrice complète en considérant une agitation thermique anisotrope des atomes. Les résultats de ce calcul sont rapportés dans le Tableau II. Il convient de remarquer que la maille élémentaire contient neuf atomes de potassium répartis sur deux positions indépendantes à six équivalents. Le programme d'affinement a donc été modifié de manière à permettre une détermination de la répartition du potassium entre ces deux sites.

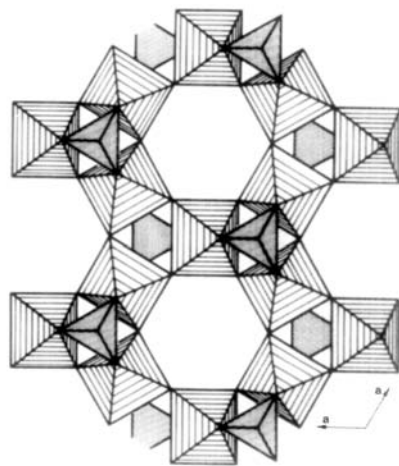


FIG. 2. Projection dans le plan (001) d'une couche  $(Sb_3P_2O_{14})^{3-}$ .

TABLEAU III  
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET D'AGITATION THERMIQUE<sup>a</sup>

Atome	Position	Taux d'occupation	x	y	z	$B_{eq}^b$ (Å <sup>2</sup> )
Sb	9e	1	$\frac{1}{2}$	0	0	0,571(7)
K(1)	6c	0,799(2)	0	0	0,4359(1)	2,86 (6)
K(2)	6c	0,701(2)	0	0	0,0522(4)	5,5 (2)
P	6c	1	0	0	0,25309(9)	0,80 (3)
O(1)	18h	1	0,4641(4)	-0,4641(4)	0,3174(1)	0,99 (5)
O(2)	18h	1	0,5488(4)	-0,5488(4)	0,0621(1)	1,07 (5)
O(3)	6c	1	0	0	0,2050(3)	1,5 (1)
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Sb(1)	0,00261(6)	0,00215(9)	0,00025(1)	0,00215(9)	-0,00001(3)	-0,00002(3)
K(1)	0,0215 (7)	0,0215 (7)	0,00052(3)	0,0215 (7)	0	0
K(2)	0,0154 (8)	0,0154 (8)	0,0031 (2)	0,0154 (8)	0	0
P(1)	0,0045 (3)	0,0045 (3)	0,00027(2)	0,0045 (3)	0	0
O(1)	0,0039 (4)	0,0039 (4)	0,00040(4)	0,0015 (9)	0,0005 (2)	-0,0005 (2)
O(2)	0,0079 (4)	0,0079 (4)	0,00028(3)	0,0108 (9)	-0,0001 (2)	0,0001 (2)
O(3)	0,012 (1)	0,012 (1)	9,00023(6)	0,012 (1)	0	0

<sup>a</sup> Le facteur de température est de la forme:  $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$ .

<sup>b</sup>  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$ .

L'extinction secondaire a été prise en compte et la valeur finale de son coefficient affiné est de  $0,67(1) \times 10^{-6}$ . Les paramètres atomiques et d'agitation thermique finals sont rassemblés dans le Tableau III.

### Description et discussion de la structure

Le composé  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  présente une structure en couches. Les feuillets cova-

lents sont constitués d'un assemblage d'octaèdres  $SbO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$  par mise en commun de sommets. Les atomes d'antimoine se situant en cote  $z = 0, \frac{1}{3}$ , et  $\frac{2}{3}$  l'association des octaèdres est bidimensionnelle. Elle est analogue à celle rencontrée dans le bronze hexagonal de tungstène. De part et d'autre de la couche d'octaèdres se situent les tétraèdres  $PO_4$  qui s'associent par trois de leurs sommets à trois octaèdres diffé-

TABLEAU IV

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTERATOMIQUES POUR LES DIFFÉRENTS POLYÈDRES DE COORDINATION

Sb-O(1)(×4)	1,944(2)	O(1)-Sb-O(1)(×2)	180,0(1)	O(1)-Sb-O(1)(×2)	92,3(1)
-O(2)(×2)	2,014(3)	O(1)-Sb-O(1)(×2)	87,7(1)	O(1)-Sb-O(2)(×4)	92,8(1)
Sb-P	3,227(2)	O(1)-Sb-O(2)(×4)	87,2(1)	O(2)-Sb-O(2)	180,0(1)
P-O(2)(×3)	1,563(2)	O(2)-P-O(2)(×3)	107,8(1)	O(2)-P-O(3)(×3)	111,0(1)
-O(3)	1,487(6)				
K(1)-O(1)(×3)	3,131(4)	K(1)-O(2)(×3)	2,947(2)	K(2)-O(1)(×3)	3,276(5)
K(2)-O(1)(×3)	2,748(5)	K(2)-O(2)(×6)	3,637(1)		
O(1)-O(1)	2,803(3)	O(1)-O(1)	2,695(3)	O(1)-O(2)	2,865(3)
O(1)-O(2)	2,731(3)	O(2)-O(2)	2,527(3)	O(2)-O(3)	2,515(6)
K(1)-K(1)	3,964(6)	K(1)-K(2)	4,411(3)	K(2)-K(2)	3,230(2)
K(1)-O(3)	4,202(5)	K(2)-O(3)	4,727(5)	K(2)-O(3)	4,751(5)

rents. Le quatrième sommet, qui est libre, pointe vers l'espace intercouche (Figs. 1 et 2). Des couches tout à fait similaires d'octaèdres et de tétraèdres ont déjà été observées dans les natro et ammoniojarosites  $M^I\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  (3, 4), et dans les alunites  $M^I\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  (5).

Les distances et angles relatifs aux différents polyèdres de coordination sont rassemblés dans le Tableau IV.

Les neuf ions potassium de la maille élémentaire sont répartis entre les couches sur deux positions cristallographiques susceptibles d'en accueillir douze (Fig. 1). Une telle répartition et la nature en couches de la

structure sont favorables à la mobilité de l'alcalin. L'étude des propriétés d'échanges de  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  et les mesures électriques sont actuellement en cours.

### References

1. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 101 (1985).
2. B. FRENZ, "Enraf-Nonius Structure Determination Package," Delft Univ. Press, Delft (1982).
3. G. P. BROPHY, E. S. SCOTT, ET R. A. SNELLGRORE, *Amer. Miner.* **47**, 112 (1962).
4. H. SABINA ET R. TRAIL, *Geol. Surv. Canada. Paper.* **60**, 4 (1960).
5. R. WANG, W. F. BRADLEY, ET H. STEINFINK, *Acta Crystallogr.* **18**, 249 (1965).