

Structure cristalline du cyclotétraphosphate triple de lithium sodium et d'éthylène diammonium trihydrate

$\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

MOHAMED BDIRI ET AMOR JOUINI

Laboratoire de l'Etat Solide, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

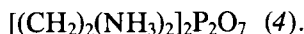
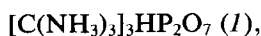
Received April 14, 1989; in revised form July 20, 1989

Classical methods extensively used for the synthesis of inorganic condensed phosphates are known to give compounds that are intermediate between inorganic and organic. We prepared the title compound to examine the possibility of using, in this new field, the ion exchange resin method. The cyclotetraphosphate is the first condensed phosphate associated with the ethylenediammonium ion and mixed monovalent cations. We describe its chemical preparation and crystal structure. The orthorhombic unit cell has the following dimensions: $a = 13.135(3) \text{ \AA}$, $b = 7.737(2) \text{ \AA}$, $c = 15.478(4) \text{ \AA}$, $V = 1573(2) \text{ \AA}^3$, $D_m = 2.020 \text{ g/cm}^3$, $D_x = 1.951 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.297 \text{ mm}^{-1}$, space group is $Pcca$ with $Z = 4$. The crystal structure has been solved by using 2005 unique reflections with a final R value of 0.043 ($R_w = 0.045$). The principal feature of this compound lies in its linear atomic arrangement of the monovalent cations with different coordination polyhedra. The lithium cation is statistically distributed on two general positions with 0.5 occupancy, or moves very rapidly between these two positions. The $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ring anion is located around the twofold axis. The cohesiveness and the stability of the crystal result from two kinds of weak hydrogen bonds: $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{O}(\text{W})-\text{H}\cdots\text{O}$. The structure of this compound is compared to that of $\text{Na}_2[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; half the sodium positions are occupied by lithium cations. © 1989 Academic Press, Inc.

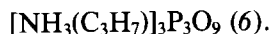
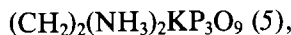
I. Introduction

Les phosphates de cations organiques se préparent par interaction entre les acides des phosphates condensés ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$) et des molécules organiques dont l'un des atomes, au moins, est porteur d'un doublet libre. Une analyse bibliographique montre que la majorité de ces composés connus résulte de l'interaction de l'acide monophosphorique avec des amines aliphatiques. On ne peut citer, dans le domaine des phosphates condensés, que:

—Quatre diphosphates organiques:



—Deux cyclotriphosphates d'éthylène diamine et d'isopropyle-amine:



—Douze cyclotétraphosphates correspondant à cinq types de structure caractérisés dans le système: $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}-M^{\text{II}}\text{O}-\text{Amine}-\text{H}_2\text{O}$ et un cyclotétraphosphate d'isopropyle-amine (7-9).

Aucun sel dans le système: $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}-M^{\text{I}}\text{O}-\text{Amine}-\text{H}_2\text{O}$ n'est connu jusqu'ici.

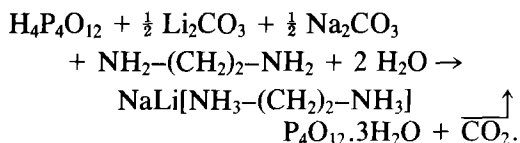
Dans le cadre d'une étude systématique des

cyclotétraphosphates organiques associés à un cation monovalent, nous avons décrit récemment l'existence de deux sels isotypes $M\frac{1}{2}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10, 11). Dans le présent travail, nous décrivons la préparation d'un nouveau cyclotétraphosphate de cations monovalents mixtes et d'éthyle diamine obtenu par une méthode souvent utilisée pour la synthèse des phosphates inorganiques, ainsi que sa structure cristalline que nous comparons à celle de $\text{Na}_2[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II. Cristallochimie

II.1. Préparation et analyse chimique

Le cyclotétraphosphate trihydraté de sodium-lithium éthylène diammonium est préparé en utilisant des résines échangeuses d'ions de type « Amberlite IR120 » (12): On fait écouler, à travers une colonne de cette résine, une solution concentrée de cyclotétraphosphate de sodium $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ préparé selon la méthode de ONDIK (13, 14). L'acide cyclotétraphosphorique ainsi obtenu est d'abord partiellement neutralisé par un mélange stœchiométrique de carbonate de lithium et de carbonate de sodium, ensuite, la solution est ramenée à $\text{pH} = 7$ en ajoutant 2 ml d'éthylène diamine. La réaction de synthèse est:



La solution obtenue est évaporée à la température ambiante et donne naissance à des monocristaux de formes prismatiques et de taille pouvant atteindre quelques millimètres.

Les résultats de l'analyse chimique par absorptiométrie à 445 nm pour le phosphore, par spectrophotométrie de flamme pour le sodium et le lithium et par protométrie volumétrique pour les protons de l'éthylène diammonium (15), confirment la formule chimique. L'analyse thermogravimétrique effectuée sur ce sel montre qu'il cristallise avec trois molécules d'eau. Ces dernières quittent le réseau en deux étapes: Une molécule part à $(220 \pm 2)^\circ\text{C}$, les deux autres à $(247 \pm 2)^\circ\text{C}$ (fig. 1). L'amine commence à se dégrader à partir de 295°C pour aboutir à la destruction totale de la structure à $(485 \pm 2)^\circ\text{C}$. La nature des produits de dégradation n'a pas encore été étudiée.

II.2. Etude cristallographique

Les spectres d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre montrent une maille orthorhombique dont les dimensions sont $a = 13,135(3) \text{ \AA}$; $b = 7,737(2) \text{ \AA}$; $c = 15,478(4) \text{ \AA}$. Ces paramè-

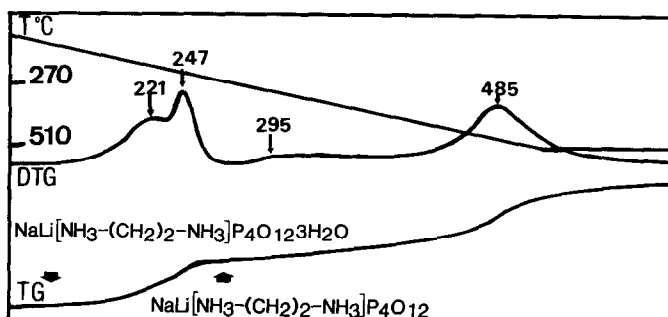


FIG. 1. Analyse thermique gravimétrique de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

TABLEAU I
 DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$h k l$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 2	7,75	7,74	100	4 0 4	2,504	2,504	10
1 0 2	6,68	6,67	99	4 2 0		2,503	
1 1 2	5,05	5,05	31	1 3 1	2,488	2,498	8
0 0 4	3,868	3,870	31	5 0 2		2,488	
0 2 0		3,869		1 1 6	2,406		
3 0 2	3,812	3,811	14	1 3 2	2,405	2,405	8
1 0 4	3,710	3,712	65	3 1 5		2,403	
2 1 3	3,594	3,593	4	2 0 6	2,401	2,401	11
0 2 2	3,460	3,460	15	2 3 0		2,401	
1 1 4	3,349	3,347	100	2 3 3	2,174	2,177	16
1 2 2		3,346		5 0 4		2,173	
4 0 0	3,283	3,284	22	5 2 1	2,146	2,152	11
2 2 1	3,259	3,259	17	0 2 6		2,146	
3 1 3	3,065	3,065	9	6 0 2	2,106	2,107	6
2 1 4		3,062		6 1 0		2,107	
2 2 2		3,061		4 2 4		2,102	
4 0 2	3,023	3,023	47	1 1 7	2,092	2,099	4
4 1 0		3,023		5 1 4		2,093	
4 1 1	2,966	2,967	12	5 2 2	2,092	2,092	4
3 0 4	2,899	2,899	5	6 1 1		2,087	
0 0 6	2,579	2,580	16				

tres ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à partir des données angulaires relevées sur le diffractogramme de poudre. Les conditions de présence des taches observées sur les cristaux de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

$$0 k l \quad \text{n'existe qu'avec} \quad k = 2n$$

$$h 0 l \quad \text{n'existe qu'avec} \quad l = 2n$$

$$h k 0 \quad \text{n'existe qu'avec} \quad h = 2n$$

conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $Pcca$.

La mesure de la densité de ce sel est effectuée à la température ambiante par pycnométrie en utilisant le toluène comme liquide surnageant. La valeur moyenne mesurée $D_m = 2,020 \text{ g/cm}^3$ est en bon accord avec celle calculée $D_x = 1,951 \text{ g/cm}^3$. La maille renferme quatre unités formulaires.

Le diagramme de poudre indexé de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est

fourni au tableau I. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon en rotation (montage en réflexion) à la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt, à l'aide d'un diffractomètre à deux cercles « STOE/CSS », avec une largeur de pas de $0,04^\circ$ en 2θ et un temps de comptage de 30 s sur chaque pas. Les intensités reportées dans ce tableau sont les hauteurs relatives au dessus du fond continu.

III. Structure cristalline

III.1. Conditions expérimentales

Le cristal retenu pour la collecte des données a une forme cubique de dimensions $0,15 \times 0,15 \times 0,15 \text{ mm}^3$. La variation des intensités et des positions des trois raies de référence mesurées toutes les deux heures est inférieure à 3,8% et $0,06^\circ$ (θ). La correction de Lorentz-polarisation a été faite, mais en raison de la petite taille du cristal et de l'absence d'atomes lourds dans la for-

TABLEAU II
CARACTÉRISTIQUES D'ENREGISTREMENT ET DE
TRAITEMENT DES INTENSITÉS

Caractéristiques cristallographiques:	$a = 13,135(3) \text{ \AA}$ $b = 7,737(2) \text{ \AA}$ $c = 15,478(4) \text{ \AA}$ $V = 1,573(2) \text{ \AA}^3$
Volume de la maille	$Pcca$
Groupe d'espace	Philips PW 1100
Diffractomètre	Graphite
Monochromateur	$AgK\alpha (0,5608)$
Longueur d'onde (Å)	ω
Type de balayage	0,03
Vitesse de balayage (°/sec)	10
Temps de mesure du fond continu (sec)	(1,2 + 0,2 tg θ)
Domaine de balayage (°)	3 à 31
Domaine de mesure (°)	5 2 8; 5 2 8; 5 2 8
Réflexions de référence	4315 ($h, \pm k, l$)
Nombre des réflexions mesurées	24, 14, 27
$h_{\max}, k_{\max}, l_{\max}$	2228
Nombre des réflexions indépendantes	2005
Nombre des réflexions retenues	$F_o > 3\sigma_F$
Critère de sélection	$R = 0,043 (R_w = 0,045)$
Facteurs de reliabilité finale	$\mu (\text{mm}^{-1})$
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0,297

mule, aucune correction d'absorption n'a été faite. Les caractéristiques d'enregistrement et de traitement des intensités sont données dans le tableau II.

Les 4315 réflexions mesurées conduisent, après moyenne sur l'ensemble des deux raies équivalentes hkl et $\bar{h}\bar{k}l$, à 2228 raies indépendantes et à un facteur de consistance interne égal à 0,035. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les carrés des pics formés par les atomes de phosphore selon un modèle centrosymétrique. Des synthèses de Fourier alternées avec des affinements par moindres carrés, à matrice complète, basés sur les facteurs de structure ont fait apparaître la totalité de la structure, atomes de lithium et d'hydrogène exceptés. Une série d'affinements anisotropes conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,071$. Une Fourier "différence" faite avec 2005 réflexions retenues telles que $F_o > 3\sigma_F$ et après élimination de 12 raies fortes et mal mesurées, telles que $|F_o - F_c| > 40$ dans une échelle de 0 à 2275, a fourni la totalité des protons et un pic résiduel proche de l'axe binaire en position 4(e).

À la suite de ces résultats, deux séries d'affinements ont été réalisées: L'une avec l'atome de lithium sur l'axe binaire, l'autre avec l'atome de lithium placé en position générale 8(f) affecté d'un taux d'occupation 0,5. Les résidus obtenus à fin des deux essais sont de 0,059 [Li en 4(e)] et 0,045 [Li en 8(f)]. Les positions et les facteurs anisotropes (isotropes pour les protons) des atomes autres que le lithium restent inchangés selon le modèle choisi. En revanche, le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium diffère d'un cas à l'autre: 11,13 Å² pour Li sur le site 4(e) et 2,69 Å² pour Li sur le site 8(f). L'affinement de la totalité des atomes avec des coefficients anisotropes, isotropes pour les atomes d'hydrogène, abaisse le facteur R à 0,043 ($R_w = 0,045$). Les facteurs de diffusion et les coefficients de dispersion f' et f'' sont relevés des tables internationales de cristallographie (16). Les programmes SDP (17) sont utilisés pour le calcul.

III.2. Description de la structure

III.2.a. L'anion cyclotétraphosphate.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le tableau III, les facteurs de température anisotrope dans le tableau IV.

Les seize atomes du cycle P_4O_{12} sont en position générale 8(f). La moitié P_2O_6 de ces atomes se déduit de l'autre moitié par la symétrie due à l'axe binaire placé en $x = \frac{1}{4}$. L'anion $P_4O_{12}^{4-}$ est, alors, situé autour de l'axe 2 et l'admet pour symétrie locale (fig. 2). Les groupements P_4O_{12} parallèles au plan (a, b) se déduisent les uns des autres par une translation $c/2$ suivie d'une rotation d'angle 23° autour de l'axe binaire. Une représentation de P_4O_{12} , où seules les distances P—P du carré P_4 sont tracées, est donnée sur la figure 3. Les valeurs des distances interatomiques et des angles des liaisons dans ces cycles sont signalées dans le tableau V. Elles sont en accord avec celles

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES ET COEFFICIENTS
D'AGITATION THERMIQUE

Atome	x	y	z	B_{eq}
P(1)	0,12336(5)	0,1534(1)	0,42106(5)	1,37(1)
P(2)	0,34115(5)	0,21688(9)	0,40160(5)	1,26(1)
Na	0,0000(0)	0,5000(0)	0,0000(0)	1,96(5)
O(E11)	0,1191(2)	0,2596(3)	0,5002(2)	2,17(6)
O(E12)	0,4580(2)	0,8358(3)	0,3562(2)	2,29(6)
O(L21)	0,7268(1)	0,8111(3)	0,1303(1)	1,51(5)
O(E21)	0,3467(2)	0,3551(3)	0,4661(1)	1,80(5)
O(E22)	0,4042(2)	0,7729(3)	0,8228(1)	1,99(6)
O(L12)	0,1372(2)	0,9593(2)	0,4529(1)	1,50(5)
O(W1)	0,0417(2)	0,4904(4)	0,1544(2)	2,59(7)
O(W2)	0,2500(0)	0,5000(0)	0,1394(3)	5,8(2)
N	0,1136(2)	0,9296(4)	0,1612(2)	1,91(6)
C	0,2992(2)	0,9502(4)	0,1620(2)	1,81(7)
Li	0,2325(9)	0,534(2)	0,0210(7)	2,6(4)
H(1W)	0,981(5)	0,399(8)	0,331(4)	10(2) ^a
H(2W)	0,500(4)	0,447(6)	0,176(3)	5(1) ^a
H(1N)	0,383(3)	0,144(4)	0,117(2)	1,4(7) ^a
N(2N)	0,388(3)	0,134(6)	0,209(3)	4(1) ^a
H(3N)	0,440(3)	0,014(7)	0,158(3)	5(1) ^a
H(1C)	0,307(2)	0,878(4)	0,111(2)	1,3(7) ^a
H(2C)	0,200(3)	0,124(5)	0,213(2)	2,2(8) ^a
H(W2)	0,210(3)	0,504(9)	0,173(3)	6(1) ^a

Note. B_{eq} , (Å^2) ou β_{iso} , (Å^2) de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3] \text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum a_i a_j \beta_{ij}$.
^a B isotope.

déjà observées dans les phosphates organiques (18, 19).

III.2.b. Environnement des cations associés. L'atome de sodium est placé sur le

TABLEAU IV
COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPES
 $\beta_{ij} \times 10^3$

Atome	$\beta(1,1)$	$\beta(2,2)$	$\beta(3,3)$	$\beta(1,2)$	$\beta(1,3)$	$\beta(2,3)$
P(1)	1,71(2)	5,11(7)	1,79(2)	0,8(1)	-0,30(5)	0,12(9)
P(2)	1,74(2)	4,51(7)	1,56(2)	-0,9(1)	0,15(5)	-0,50(9)
Na	2,54(8)	7,7(2)	2,38(7)	0,8(3)	0,7(1)	-0,8(3)
O(E11)	3,9(1)	6,7(3)	2,31(8)	3,3(3)	0,5(2)	-1,6(3)
O(E12)	2,28(9)	8,6(3)	3,4(1)	-0,1(1)	2,1(2)	-1,3(3)
O(L21)	1,83(8)	6,0(3)	1,91(7)	1,2(3)	0,3(1)	0,7(2)
O(E21)	2,22(9)	5,7(2)	2,60(8)	-0,4(3)	0,1(2)	-2,8(3)
O(E22)	2,9(1)	7,8(3)	2,21(8)	2,1(3)	1,5(2)	0,0(3)
O(L12)	2,31(9)	4,9(2)	1,80(7)	0,2(3)	0,3(1)	0,3(2)
O(W1)	3,3(1)	10,7(4)	3,1(1)	0,2(4)	0,4(2)	-0,8(4)
O(W2)	4,3(2)	50(2)	2,6(2)	-6(1)	0,0(0)	0,0(0)
N	2,0(1)	10,0(4)	1,99(9)	-0,4(4)	-0,5(2)	0,8(3)
C	2,4(1)	7,9(4)	2,0(1)	-0,4(4)	0,3(2)	0,4(4)
Li	3,3(7)	12(2)	2,7(4)	-3(3)	0,2(9)	2(2)

Note. La formule utilisée pour le calcul est: $T = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl$.

centre de symétrie en position 4(b). Il se trouve dans un environnement octaédrique déformé constitué de deux molécules d'eau OW1 et de quatre atomes d'oxygène extérieurs à quatre cycles P_4O_{12} (cf. fig. 2) à des distances comprises entre 2,364(2) Å et 2,453(3) Å (tableau VI). Etant donnée sa position décalée par rapport à l'axe binaire, l'atome de lithium ne possède que quatre voisins oxygénés au lieu de six: Une molécule d'eau OW2 et trois atomes d'oxygène extérieurs appartenant au même cycle P_4O_{12} . Les distances Li—O sont comprises entre 1,87(1) Å et 2,21(1) Å (cf. tableau VI). Il est à signaler que dans ce site, le lithium peut avoir deux comportements:

— Soit il se distribue statistiquement avec un taux d'occupation égal à 0,5 entre les deux positions symétriques 8(f) distantes de 0,70 Å;

— Soit il se déplace très rapidement entre ces deux positions de part et d'autre de l'axe binaire.

TABLEAU V
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET
ANGLES DES LIAISONS (°)

Tétraèdre P(1)O ₄				
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L21)
O(E11)	1,476(3)	120,5(1)	105,9(1)	110,5(1)
O(E12)	2,556(4)	1,468(2)	110,4(1)	105,6(1)
O(L12)	2,448(3)	2,513(3)	1,591(2)	102,6(1)
O(L21)	2,525(3)	2,443(3)	2,489(3)	1,593(2)
Tétraèdre P(2)O ₄				
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L21)	O(L12)
O(E21)	1,465(2)	119,7(1)	110,9(1)	106,0(1)
O(E22)	2,543(3)	1,476(2)	106,2(1)	110,8(1)
O(L21)	2,521(3)	2,458(3)	1,596(2)	101,8(1)
O(L12)	2,451(3)	2,535(3)	2,482(3)	1,603(2)
P(1)—P(2)	2,918(1)		(×2)	
P(2)—P(1)	2,919(1)		(×2)	
P(2)—P(1)—P(2)	89,89(3)		(×2)	
P(1)—P(2)—P(1)	88,89(3)		(×2)	
P(1)—O(L12)—P(2)	132,1(5)			
P(2)—O(L21)—P(1)	132,1(5)			

Note. Les distances P—O sont soulignées, les angles O—P—O sont indiqués dans les triangles supérieurs, les distances O—O dans les triangles inférieurs. Sont aussi données dans ce tableau: Les distances P—P et les angles P—P—P et P—O—P.

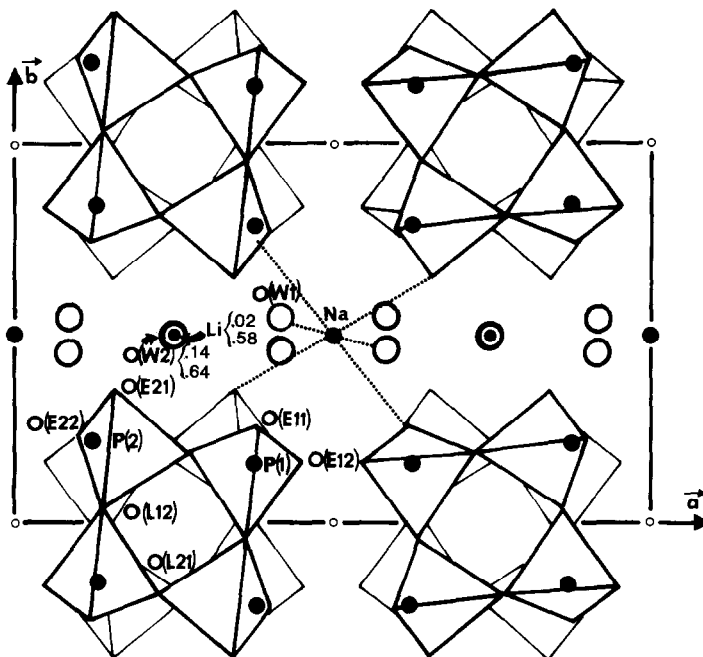


FIG. 2. Projection le long de l'axe c de l'arrangement atomique de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La molécule organique n'est pas représentée.

TABLEAU VI

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LES POLYÈDRES DE COORDINATION DES CATIONS ASSOCIÉS DE $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tétraèdre LiO_4						
Li	O(E11)	O(E21)	O'(E21)	O(W2)		
O(11)	<u>2,21(1)</u>	95,2(5)	97,9(5)	109,1(6)		
O(E21)	3,061(3)	<u>1,93(1)</u>	123,1(6)	113,5(6)		
O'(E21)	3,124(3)	3,387(4)	<u>1,93(1)</u>	113,6(6)		
O(W2)	3,327(4)	3,173(4)	3,173(4)	<u>1,87(1)</u>		
Li-P(1)	3,21(1)					
Li-P(2)	3,03(1)					
Octaèdre NaO_6						
Na	O(E11)	O'(E11)	O(E21)	O'(E21)	O(W1)	O'(W1)
O(E11)	<u>2,430(2)</u>	179,19(8)	79,35(8)	100,65(8)	96,97(8)	83,03(8)
O'(E11)	4,861(5)	<u>2,430(2)</u>	100,65(8)	79,35(8)	83,03(8)	96,97(8)
O(E21)	3,061(3)	3,690(4)	<u>2,364(2)</u>	179,19(7)	89,31(8)	<u>90,69(8)</u>
O'(E21)	3,690(4)	3,061(3)	4,728(5)	<u>2,364(2)</u>	90,69(8)	89,31(8)
O(W1)	3,656(4)	3,236(4)	3,386(3)	3,427(3)	<u>2,453(3)</u>	179,19(9)
O'(W1)	3,236(4)	<u>3,656(4)</u>	3,427(3)	3,386(3)	4,905(5)	<u>2,453(3)</u>
Na-P(1)	2,351(1)		Na-Li	3,08(1)		
Na-P(2)	3,080(1)		Na-Li'	3,54(1)		

Note. Les distances M^1-O sont soulignées, les angles $O-M^1-O$ sont indiqués dans les triangles supérieurs, les distances $O-O$ dans les triangles inférieurs. Figurent aussi dans ce tableau: les plus courtes distances $\text{Na}-\text{P}$ et $\text{Na}-\text{Li}$.

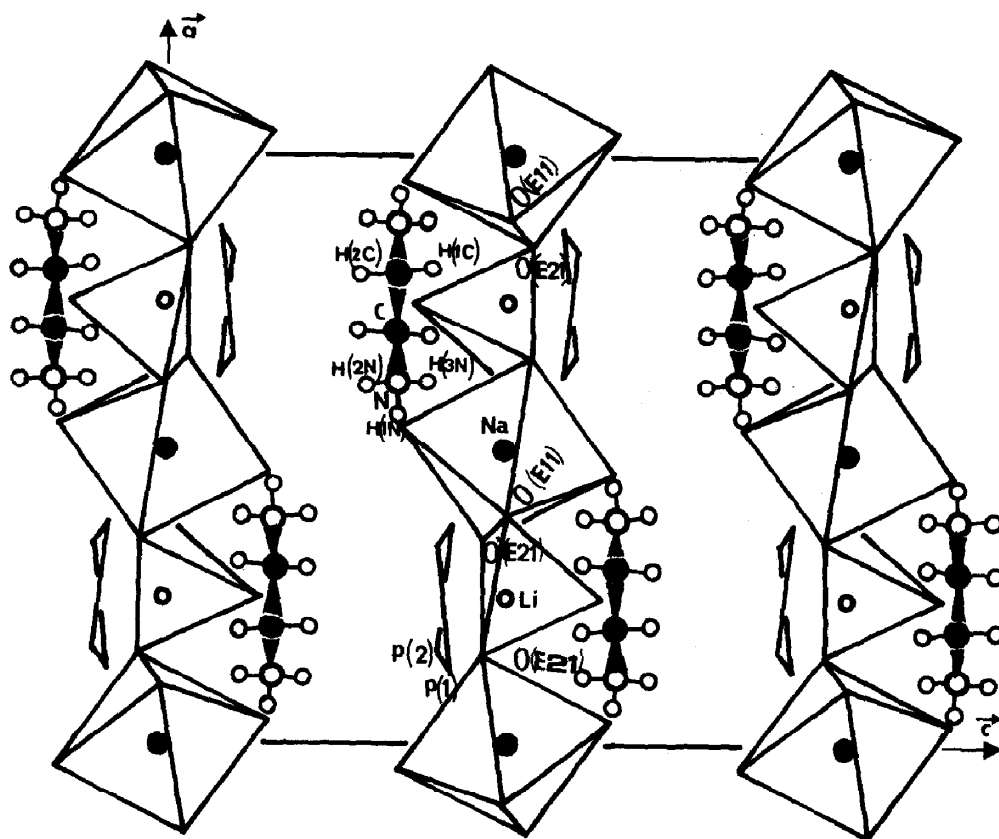


FIG. 3. Projection le long de l'axe b de la molécule organique, des polyèdres de coordination des cations associés et représentation schématique du cycle P_4O_{12} dans $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$ (seules les distances P—P sont figurées).

La diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer ces deux types de désordre statistique et dynamique.

L'environnement tétraédrique du lithium est aussi déformé que celui du phosphore du cycle P_4O_{12} . Une telle coordination est présente dans la structure du polyphosphate de lithium $LiPO_3$ (20).

Les tétraèdres LiO_4 et les octaèdres NaO_6 partagent soit le sommet $O(E21)$ soit l'arête $O(E11)-O'(E21)$ pour former une chaîne monodimensionnelle infinie qui se développe parallèlement à la direction a (fig. 3). Aucun atome d'oxygène de liaison entre les phosphores des cycles P_4O_{12} ne participe à cet enchaînement.

III.2.c. Les liaisons hydrogène. La protonation de l'éthylène diamine conduit au zwitterion $(CH_2)_2(NH_3)_2^+$ qui admet la même symétrie locale C_2 que le groupement P_4O_{12} (cf. fig. 3). Les atomes d'azote et de carbone se situent dans des plans, parallèles au plan (a, b) , placés aux cotes $z = .16$ et $z = .66$. Les deux atomes d'azote partagent, au moyen de leurs protons, six liaisons par pont hydrogène du type $N-H \cdots O$ avec les atomes d'oxygène extérieur à quatre cycles P_4O_{12} formant ainsi un réseau tridimensionnel. Il est à remarquer, comme dans le cas des polyèdres de coordination des cations associés, que les atomes d'oxygène de liaison ne jouent aucun rôle de don-

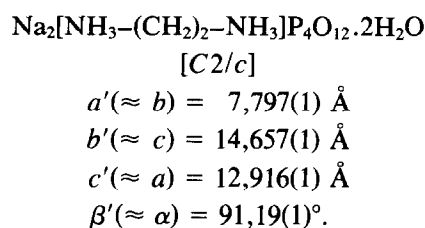
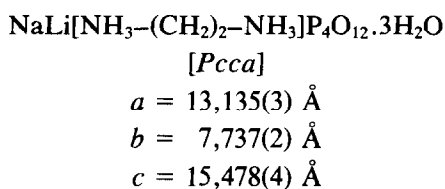
TABLEAU VII
 PRINCIPALES DISTANCES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LE GROUPEMENT ORGANIQUE
 $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3$ ET CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES LIAISONS PAR PONT HYDROGÈNE
 DANS $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Groupelement $\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3$					
N—C	1,475(4)	C—H(1C)	0,97(3)	H(1N)—N—H(2N)	106(4)
C—C	1,506(6)	C—H(2C)	0,98(4)	H(1N)—N—H(3N)	110(4)
N—C—C	110,1(3)	H(1C)—C—H(2C)	109(3)	H(2N)—N—H(3N)	109(4)
Liaisons hydrogène					
		N—H	H—O	N—O	N—H—O
		O—H		O—O	O—H—O
N—H(1N) —O(E11)	0,89(3)	2,02(3)		2,892(4)	166(3)
N—H(2N) —O(E22)	0,89(4)	1,92(4)		2,789(4)	168(4)
N—H(3N) —O(E12)	0,83(5)	1,94(5)		2,747(4)	166(5)
O(W1)—H(1W)—O(E12)	0,80(6)	2,03(6)		2,758(4)	152(6)
O(W1)—H(2W)—O(E22)	0,80(5)	2,12(5)		2,857(4)	153(5)
O(W2)—H(W2)—O(W1)	0,73(4)	2,23(4)		2,747(2)	128(5)

neur ou d'accepteur dans toutes les liaisons hydrogène. Tout en engageant ses deux protons dans des liaisons par pont hydrogène du type O(W1)—H—O, l'oxygène de la molécule d'eau OW1 intervient comme accepteur dans les liaisons du type O(W2)—H—O(W1). Toutes les liaisons par pont hydrogène du type N—H—O et O(W)—H—O (tableau VII) sont faibles selon le critère portant sur les distances N—O et O—O qui sont supérieures à 2,72 Å (21, 22). Ces liaisons hydrogène assurent, avec les cations associés, la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

IV. Comparaison avec la structure de $\text{Na}_2[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Certaines analogies cristallographiques sont à signaler entre le composé étudié et les cyclotétraphosphates dihydratés $M_2^1[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M^1 = \text{Na}, \text{K}$) (11). Bien que cristallisant dans deux systèmes cristallins différents, les paramètres des mailles sont assez voisins, moyennant une déformation monoclinique et un réarrangement des directions cristallographiques principales:



L'examen de l'ensemble de la structure de $\text{Na}_2[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 4) montre que seule la moitié des cycles P_4O_{12} se développe autour de l'axe binaire placé

en $x = \frac{1}{4}$; ce changement impose une translation de $\mathbf{a}'/2$ ($\approx \mathbf{b}/2$) de l'autre moitié des cycles. A coté de ce mouvement, il y a une substitution des atomes de sodium placés

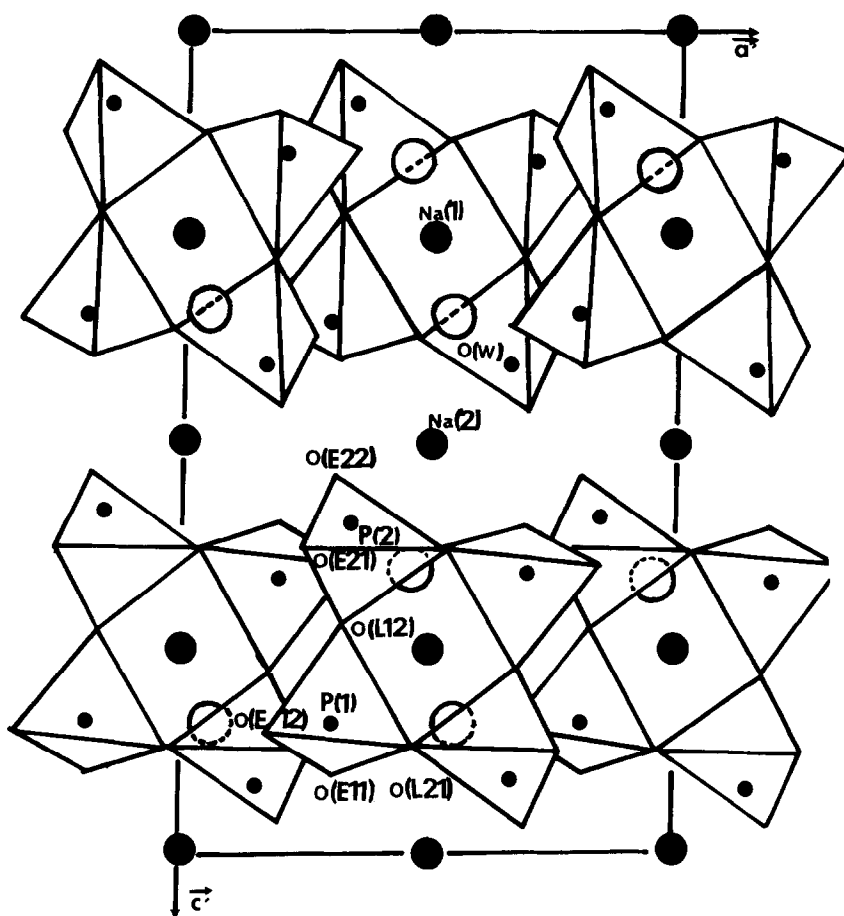


FIG. 4. Projection le long de l'axe b' ($\approx c$) de l'arrangement atomique de $\text{Na}_2[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

en position spéciale $4(e)$ [$C2/c$] par des atomes de lithium en position proche du site $4(e)$ [$Pcca$]. Les atomes de sodium du site $4(a)$ subissent, avec la moitié des cycles P_4O_{12} la translation $a'/2$ ($\approx b'/2$) pour venir se placer dans le site $4(b)$. Ces différences entraînent des divergences dans l'environnement des cations associés et de la manière dont ils s'enchaînent dans les deux structures. Les atomes de sodium présentent des environnements analogues dans les deux sels (deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de quatre cycles P_4O_{12}): Dans le cas du sel de sodium, il y a forma-

tion d'un enchaînement monodimensionnel d'octaèdres déformés à face commune (fig. 5); alors que la structure du sel de lithium-sodium présente une chaîne d'octaèdres NaO_6 et de tétraèdres LiO_4 ayant en commun soit un sommet soit une arête (cf. fig. 3). Compte tenu du réarrangement $c' \approx a$, la direction des deux chaînes est la même. Les molécules organiques de la maille conservent leur axe de symétrie C_2 , mais la moitié des groupements zwitterion subit la translation $b'/2$ suivie d'une rotation de Π dans le plan de base (a', c'). Au total, si les deux types de structures peuvent avoir des

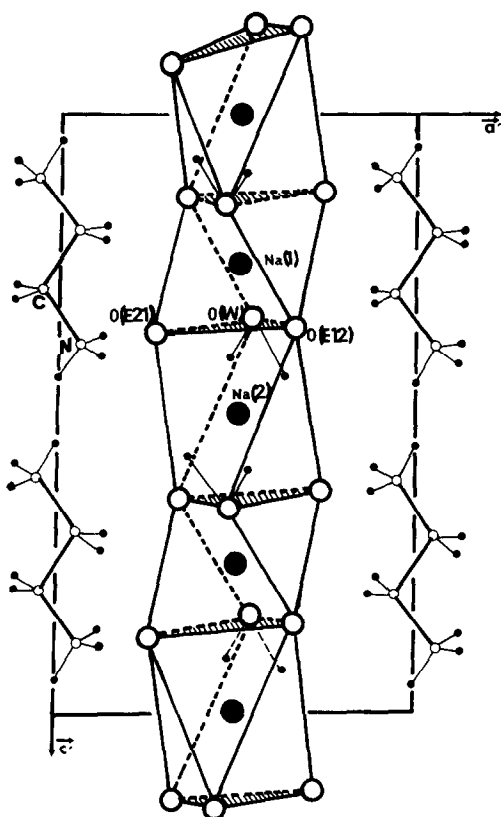


FIG. 5. Projection le long de l'axe b' ($\approx c$) de l'enchaînement des octaèdres NaO_6 dans $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

analogies moyennant le rearrangement structural, il faut être prudent pour étendre cette similitude à l'arrangement structural complet, compte tenu de la différence des systèmes cristallins, des groupes spatiaux et, en particulier, du nombre de molécules d'eau de cristallisation.

V. Conclusion

Les tétraèdres LiO_4 sont isolés les uns des autres [$\text{Li}-\text{Li}$: 6,16(2) Å] par les octaèdres NaO_6 . La liaison avec ces octaèdres est assurée par un sommet ou par une arête. L'occupation partielle du site de lithium pourrait être le signe d'une conduction

ionique par les cations mobiles dans la structure de $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Etant donné le type de structure, il est fort probable que le transport d'ions soit assuré en grande partie par les cations Li^+ et Na^+ . Un examen plus approfondi de la structure fait apparaître un canal de direction a qui pourrait éventuellement permettre le passage des ions Li^+ et Na^+ . Cependant, deux goulots d'étranglement assez étroits se présentent au niveau des atomes $\text{O}(\text{E11})-\text{O}'(\text{E21})$ et $\text{O}(\text{E11})-\text{O}(\text{E21})$. Leurs diamètres de 3,124(3) Å et 3,061(3) Å sont inférieurs à deux fois la somme des rayons de l'ion Li^+ et de l'oxygène (4 Å) d'une part, et de l'ion Na^+ et de l'oxygène (4,7 Å) d'autre part. Aussi, le chemin de passage des ions Li^+ et Na^+ étant unidimensionnel, le déplacement de ces ions et par suite les propriétés de conduction du composé seraient plus affectés par la présence d'imperfections que dans le cas d'une migration bi- ou tridimensionnelle (23). Des investigations par la méthode des impédances complexes se poursuivent pour vérifier ces hypothèses, et, par diffraction des neutrons pour confirmer la position du lithium écarté de l'axe binaire. Mais la diffraction neutronique ne sera pas suffisante pour définir le type de désordre.

References

1. J. M. ADAMS ET V. RAMDAS, *Acta Crystallogr. B* **32**, 3224 (1976).
2. J. M. ADAMS ET V. RAMDAS, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3654 (1977).
3. S. KAMOUN, A. JOUINI, M. DABBABI, ET A. DAUD, *Acta Crystallogr.* (1989) (à paraître).
4. S. KAMOUN, A. JOUINI, ET A. DAUD, *Acta Crystallogr.* (1989) (à publier).
5. M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1909 (1988).
6. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1907 (1988).
7. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1189 (1988).

8. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1416 (1988).
9. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. C* **44**, 888 (1988).
10. M. BDIRI ET A. JOUINI, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **308**, 1345 (1989).
11. A. JOUINI, *Acta Crystallogr.* (1989) (à paraître).
12. A. JOUINI ET A. DURIF, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **297**, 573 (1983).
13. H. M. ONDIK, S. BLOK, ET C. H. MACGILLAVRY, *Acta Crystallogr.* **14**, 555 (1961).
14. H. M. ONDIK, *Acta Crystallogr.* **17**, 1139 (1964).
15. G. CHARLOT, "Chimie analytique quantitative," Vol. II, Paris (1974).
16. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974) (Present distributor: Reidel, Dordrecht).
17. Enraf-Nonius, "Structure Determination Package," Enraf-Nonius (1980).
18. A. JOUINI, M. DABBABI, ET A. DURIF, *J. Solid State Chem.* **60**, 6 (1985).
19. A. JOUINI, M. SOUA, ET M. DABBABI, *J. Solid State Chem.* **69**, 135 (1987).
20. J. C. GUITEL ET I. TORDJMAN, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2960 (1976).
21. I. D. BROWN, *Acta Crystallogr. A* **32**, 24 (1976).
22. R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr. B* **42**, 613 (1986).
23. J. J. AUBERT, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Grenoble (1978).