

LETTER TO THE EDITOR

Un nouvel ultraphosphate: $\text{CaYp}_7\text{O}_{20}$ —préparation et structure cristalline

Aliou Hamady et Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Communicated by P. Hagemuller, May 5, 1994; accepted May 16, 1994

The general formula of the unambiguously characterized ultraphosphate anions is $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$. Such anions are well known for $n = 2, 3, 4$, and 6 . The member corresponding to $n = 5$ with calcium and yttrium cations has been just prepared. Calcium yttrium ultraphosphate, $\text{CaYp}_7\text{O}_{20}$, crystallizes in the monoclinic space group system $C2/c$ with the following cell parameters: $a = 24.666(11) \text{ \AA}$, $b = 6.850(3) \text{ \AA}$, $c = 10.698(6) \text{ \AA}$, $\beta = 107.40(4)^\circ$, $V = 1725(1) \text{ \AA}^3$, and $Z = 4$. The structure has been solved by using 1074 independent reflections ($F > 3\sigma(F)$) to final R and R_w values of 0.041 and 0.039, respectively. The $[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$ anion is an infinite ribbon containing centrosymmetrical 10-member rings sharing three PO_4 tetrahedra. Two of them are connected via three oxygen vertices to respectively three PO_4 tetrahedra. The $(\text{Ca}, \text{Y})\text{O}_6$ octahedra are located in the tunnels running in the same direction as the anion ribbons; they share all their corners with PO_4 tetrahedra. © 1994 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Les anions ultraphosphate caractérisés sans ambiguïté actuellement répondent à la formule générale $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$.

De tels anions sont bien connus pour $n = 2, 3, 4$, et 6 . Le terme correspondant à $n = 5$, qui était inconnu jusqu'à présent, vient d'être préparé et sa structure établie.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude de la zone riche en P_2O_5 du système $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Y}_2\text{O}_3$ a permis d'isoler des cristaux de $\text{CaYp}_7\text{O}_{20}$. Un mélange de CaCO_3 , Y_2O_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pris dans les proportions $\text{Ca} : \text{Y} : \text{P} = 1 : 2 : 17$, est porté à 450°C pendant douze heures dans un creuset en platine. Il est refroidi lentement ensuite. Les cristaux formés sont séparés par lavage à l'eau bouillante. Ils se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.

La structure a été déterminée par les méthodes directes

mises en œuvre par MULTAN (1). Les atomes Ca et Y se répartissent statistiquement dans deux sites: $(\text{Ca}, \text{Y})(1)$ et $(\text{Ca}, \text{Y})(2)$. Il suffit de déterminer par affinement le taux d'occupation de l'un des cations pour déduire celui des trois autres au moyen des relations vérifiant la neutralité électrique et la multiplicité dans chaque site (égale à 0,5 dans ce cas). On trouve respectivement $(\text{Ca}_{0,363}, \text{Y}_{0,137})(1)$ et $(\text{Ca}_{0,137}, \text{Y}_{0,363})(2)$. On remarque que les taux d'occupation correspondant à Ca et Y sont échangés en passant d'un site à l'autre. La formule du composé s'écrit finalement $\text{CaYp}_7\text{O}_{20}$.

Les principales données cristallographiques, les conditions de la collecte ainsi que les principaux résultats de l'affinement sont rassemblés au tableau 1.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents sont reportés au tableau 2. Au tableau 3, sont donnés les facteurs thermiques anisotropes.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

Cette structure renferme l'anion ultraphosphate $[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$. C'est un ruban infini pouvant être décomposé en cycles centrosymétriques à dix maillons, mettant trois tétraèdres en commun (Fig. 1).

Les octaèdres $(\text{Ca}, \text{Y})\text{O}_6$, empilés dans des tunnels de même direction Oz que les rubans, partagent tous leurs sommets avec des tétraèdres PO_4 : $(\text{Ca}, \text{Y})(1)\text{O}_6$ sont placés entre deux rubans et $(\text{Ca}, \text{Y})(2)\text{O}_6$ aux carrefours de quatre rubans (Fig. 2).

Parmi les structures connues d'ultraphosphates, celles de type TP_5O_{14} ($T = \text{Y}, \text{Bi}$ ou Ln) formes I et III renferment également des anions en forme de rubans mais formés de cycles à huit maillons (2).

Les principales distances interatomiques et angles de liaison dans l'anion $[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$ sont donnés au tableau 4. Ils sont conformes à ceux rencontrés dans les autres types de phosphates condensés.

TABLEAU 1
Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement relatifs à CaYP₇O₂₀

1. Données cristallographiques	
Formule	CaYP ₇ O ₂₀
Masse molaire	666
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c(n° 15)
Paramètres de maille	$a = 24,666(11) \text{ \AA}$ $b = 6,850(3) \text{ \AA}$ $c = 10,698(6) \text{ \AA}$ $\beta = 107,40(4)^\circ$
Volume/Z	1725(1) \AA^3 ; Z = 4
Affinement des paramètres de maille	25 réflexions ($10,09 < \theta < 15,67^\circ$)
Densité calculée	2,56 g/cm ³
Morphologie: plaquette hexagonale	Dimensions: 0,2 × 0,1 × 0,05 mm
2. Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius CAD4
Longueur d'onde	MoK α $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Mode de balayage	$\omega-2\theta$
Domaine angulaire	1–25°
Largeur de balayage (°)	0,90 + 0,35 tg θ
Largeur fente détecteur variable (mm)	2,70 + 0,40 tg θ
Réflexion de contrôle (-6 2 4)	pas de variation significative
Réflexions mesurées ($\pm h, +k, +l$)	1755
Réflexions observées	1325
Réflexions indépendantes	1252 ($R_{\text{int}} = 0,016$)
3. Affinement	
Correction de Lorentz et polarisation	
Programme utilisé: ORXFLS4 (4)	Affinement basé sur F
Ordinateur utilisé	VAX/VMS 11/785
Réflexions indépendantes ($F > 3\sigma(F)$)	1074
Nombre de paramètres variables	135
$R = \sum(F_0 - F_c)/ F_0 $	0,041
$R_w = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum w F_0 ^2]^{1/2}$	0,039
$S = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / (N_0 - N_{\text{var}})]^{1/2}$	0,74
Schéma de pondération	$w = 1/\sigma(F)^2$
Shift max/erreur	0,01
$R_0 \text{ min}; R_0 \text{ max}$	-0,27 et 0,18 e. \AA^{-3}

TABLEAU 2
Coordonnées atomiques et facteurs thermiques équivalents dans CaYP₇O₂₀

Atome	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^a$
(Ca, Y)(1)	0	0	0	1,23(7)
(Ca, Y)(2)	1/4	3/4	0	1,18(5)
P(1)	0,0868(1)	0,6361(4)	0,2409(2)	1,12(9)
P(2)	0,1389(1)	0,1190(3)	0,9635(2)	0,98(8)
P(3)	0,1776(1)	0,4293(3)	0,1702(2)	0,99(9)
P(4)	0	0,3568(5)	1/4	1,2(1)
O(L12)	0,1377(2)	0,2898(8)	0,8580(5)	1,4(2)
O(L13)	0,1155(2)	0,493(1)	0,1667(6)	2,7(3)
O(L14)	0,0524(2)	0,5073(8)	0,3097(5)	1,2(2)
O(E1)	0,0527(3)	-0,2138(9)	0,1571(5)	2,3(3)
O(L23)	0,1651(3)	0,2271(9)	0,0974(5)	2,9(3)
O(E21)	0,0805(3)	0,065(1)	0,0477(6)	3,0(3)
O(E22)	0,1811(2)	0,9760(9)	0,0481(5)	2,3(3)
O(E31)	0,1983(3)	0,568(1)	0,0920(6)	2,8(3)
O(E32)	0,2889(3)	0,8929(9)	0,1925(5)	2,1(3)
O(E4)	0,0101(2)	0,2564(9)	0,1388(5)	2,1(2)

$$^a B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

TABLEAU 3
Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) dans CaYP₇O₂₀

Atome	$\beta(1, 1)$	$\beta(2, 2)$	$\beta(3, 3)$	$\beta(1, 2)$	$\beta(1, 3)$	$\beta(2, 3)$
(Ca, Y)(1)	6	48(4)	29(2)	-2(1)	2(1)	-1(2)
(Ca, Y)(2)	6	47(3)	27(1)	-1(1)	2	2(2)
P(1)	4	71(6)	24(2)	0(1)	-1(1)	-6(3)
P(2)	5	33(5)	28(2)	3(1)	2(1)	6(3)
P(3)	6	42(5)	22(2)	1(1)	3(1)	3(3)
P(4)	7(1)	14(7)	37(3)	0	-1(1)	0
O(L12)	5(1)	63(16)	40(6)	-2(4)	0(2)	25(8)
O(L13)	5(1)	249(21)	53(7)	-2(4)	2(2)	-77(11)
O(L14)	5(1)	59(14)	31(6)	-1(3)	-1(2)	-4(8)
O(E1)	13(1)	77(17)	44(7)	3(4)	-5(3)	25(9)
O(L23)	31(2)	46(15)	10(6)	8(5)	2(3)	-9(8)
O(E21)	9(1)	189(20)	83(8)	-9(4)	6(3)	66(11)
O(E22)	11(1)	132(18)	49(7)	22(4)	9(3)	-2(10)
O(E31)	14(2)	161(19)	60(8)	-24(5)	12(3)	13(10)
O(E32)	16(2)	81(15)	17(6)	-9(4)	-3(2)	-9(8)
O(E4)	11(1)	83(15)	51(6)	2(5)	4(2)	-43(10)

$$^a \text{Exp}[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}kl)]$$

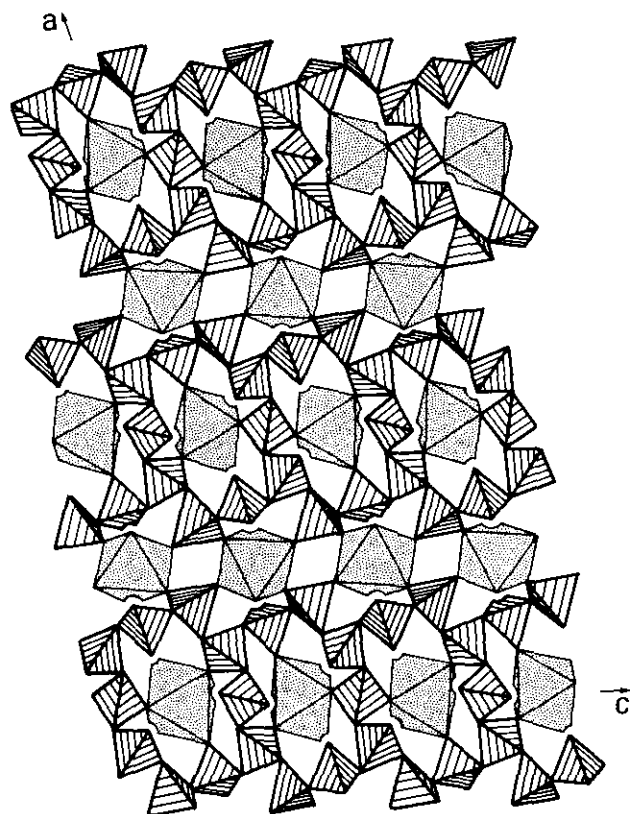
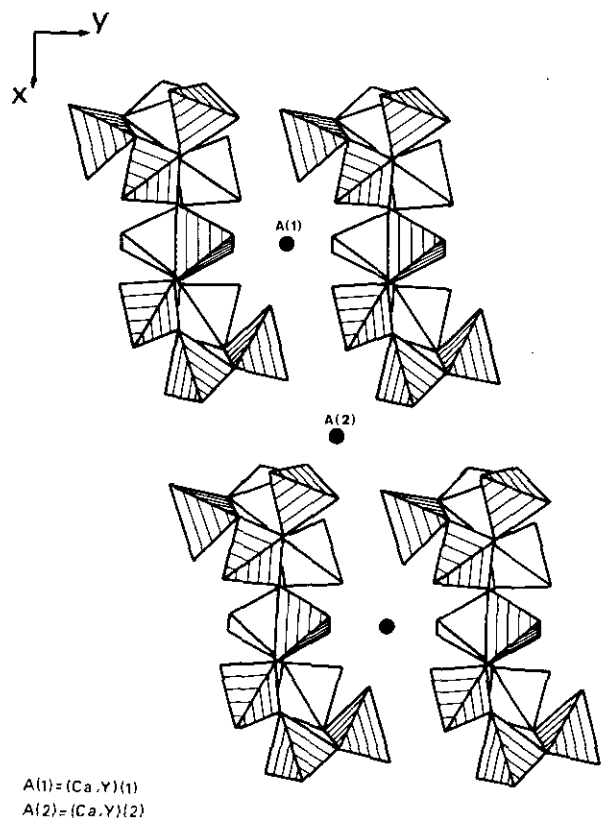
FIG. 1. Projection de la structure de $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$ sur le plan (010).FIG. 2. Projection de la structure de $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$ sur le plan (001).

TABLEAU 4
Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans le groupement $[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$

Tétraèdre P(1)O ₄ ; P(1)-O = 1,537				
P(1)	O(L12)	O(L13)	O(L14)	O(E1)
O(L12)	<u>1,569(5)</u>	2,456(8)	2,444(8)	2,566(8)
O(L13)	103,4(3)	<u>1,559(6)</u>	2,488(8)	2,519(9)
O(L14)	103,0(3)	106,2(4)	<u>1,552(6)</u>	2,514(8)
O(E1)	116,1(4)	113,4(4)	113,5(3)	<u>1,454(6)</u>
Tétraèdre P(2)O ₄ ; P(2)-O = 1,527				
P(2)	O(L12)	O(L23)	O(E21)	O(E22)
O(L12)	<u>1,620(5)</u>	2,483(8)	2,497(8)	2,476(8)
O(L23)	102,2(3)	<u>1,569(6)</u>	2,461(9)	2,429(8)
O(E21)	108,4(3)	108,8(4)	<u>1,456(6)</u>	2,554(9)
O(E22)	106,9(3)	106,5(4)	122,2(4)	<u>1,461(6)</u>
Tétraèdre P(3)O ₄ ; P(3)-O = 1,522				
P(3)	O(L13)	O(L23)	O(E31)	O(E32)
O(L13)	<u>1,583(6)</u>	2,430(9)	2,461(8)	2,485(8)
O(L23)	100,7(4)	<u>1,574(6)</u>	2,482(9)	2,471(8)
O(E31)	108,1(4)	109,9(4)	<u>1,456(6)</u>	2,535(8)
O(E32)	108,6(4)	108,2(3)	119,7(4)	<u>1,475(5)</u>
Tétraèdre P(4)O ₄ ; P(4)-O = 1,543				
P(4)	O(L14)	O(L14)	O(E4)	O(E4)
O(L14)	<u>1,627(6)</u>	2,52(1)	2,498(8)	2,479(8)
O(L14)	101,4(4)	<u>1,627(6)</u>	2,479(8)	2,498(8)
O(E4)	108,0(3)	106,8(3)	<u>1,459(6)</u>	2,57(1)
O(E4)	106,8(3)	108,0(3)	123,8(6)	<u>1,459(6)</u>
P(1)-P(2)	2,881(3)	P(1)-O(L12)-P(2)	129,2(4)	
P(1)-P(3)	2,936(3)	P(1)-O(L13)-P(3)	138,2(4)	
P(1)-P(4)	2,894(3)	P(1)-O(L14)-P(4)	131,0(3)	
P(2)-P(3)	3,009(3)	P(2)-O(L23)-P(3)	146,4(4)	
P(2)-P(1)-P(3)	107,9(1)			
P(2)-P(1)-P(4)	120,6(1)			
P(3)-P(1)-P(4)	108,6(1)			
P(1)-P(2)-P(3)	99,3(1)			
P(1)-P(3)-P(2)	115,5(1)			
P(1)-P(4)-P(1)	97,2(1)			

Les cations (Ca, Y) étant situés sur des centres d'inversion, les octaèdres (Ca, Y)O₆ sont assez réguliers (tableau 5). La plus petite distance entre ces cations est de 5,349 Å. Elle est supérieure à la distance Nd-Nd dans NdP₅O₁₄ (5,194 Å) qui est responsable grâce à l'isolement des polyèdres NdO₈, de la spécificité de ses propriétés optiques (3).

TABEAU 5
Principales distances interatomiques (Å) et
angles de liaison (°) dans les octaèdres (Ca, Y)O₆

Octaèdre (Ca, Y)(1)O ₆ ; (Ca, Y)(1)-O = 2,272		
(Ca, Y)(1)-O(E1)	2,314(6)	(×2)
(Ca, Y)(1)-O(E21)	2,238(6)	(×2)
(Ca, Y)(1)-O(E4)	2,265(6)	(×2)
O(E1)-(Ca, Y)(1)-O(E21)	86,9(2)	(×2)
O(E1)-(Ca, Y)(1)-O(E21)	93,1(2)	(×2)
O(E1)-(Ca, Y)(1)-O(E4)	95,0(2)	(×2)
O(E1)-(Ca, Y)(1)-O(E4)	85,0(2)	(×2)
O(E21)-(Ca, Y)(1)-O(E4)	93,7(2)	(×2)
O(E21)-(Ca, Y)(1)-O(E4)	86,3(2)	(×2)
Octaèdre (Ca, Y)(2)O ₆ ; (Ca, Y)(2)-O = 2,226		
(Ca, Y)(2)-O(E22)	2,242(6)	(×2)
(Ca, Y)(2)-O(E31)	2,213(6)	(×2)
(Ca, Y)(2)-O(E32)	2,222(5)	(×2)
O(E22)-(Ca, Y)(2)-O(E31)	89,6(2)	(×2)
O(E22)-(Ca, Y)(2)-O(E31)	90,4(2)	(×2)
O(E22)-(Ca, Y)(2)-O(E32)	89,8(2)	(×2)
O(E22)-(Ca, Y)(2)-O(E32)	90,2(2)	(×2)
O(E31)-(Ca, Y)(2)-O(E32)	89,0(2)	(×2)
O(E31)-(Ca, Y)(2)-O(E32)	91,0(2)	(×2)
Distances entre cations (Ca, Y) ^a		
(Ca, Y)(1)-(Ca, Y)(1)	5,349	
(Ca, Y)(1)-(Ca, Y)(1)	6,850	
(Ca, Y)(1)-(Ca, Y)(2)	6,400	
(Ca, Y)(1)-(Ca, Y)(2)	7,059	
(Ca, Y)(1)-(Ca, Y)(2)	8,026	
(Ca, Y)(2)-(Ca, Y)(2)	6,352	
(Ca, Y)(2)-(Ca, Y)(2)	6,850	

^a Les écarts types sont nuls car les cations (Ca, Y) se trouvent sur des centres d'inversion.

RÉFÉRENCES

1. P. Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq, et Woolfson, "MULTAN" Department of Physics, University of New York, 1980.
2. M. T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, *Z. Kristallogr.* **201**, 69 (1992).
3. B. C. Tofield, H. P. Weber, T. C. Damen, et P. F. Liao, *J. Solid State Chem.* **12**, 207 (1975).
4. W. R. Busing, K. O. Martin, et H. A. Levy, "ORXFLS4, Crystallographic Structure—Factor Least-Squares Program" Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1979.
5. D. Tranqui, M. Bagieu, et A. Durif, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1751 (1974).
6. B. Jezowska-Trzebiatowska et Z. Mazurak, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1639 (1980).
7. M. Rzaigui, N. Kbir Ariguib, M. T. Averbuch-Pouchot, et A. Durif, *J. Solid State Chem.* **52**, 61 (1984).
8. H. Y-P. Hong, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 468 (1974).