

Structure cristalline de NaBaPO₄

A. W. KOLSI, M. QUARTON, ET W. FREUNDLICH

Université Pierre et Marie Curie, E.R. n°9 CNRS, Laboratoire de Chimie Minérale, Tour 54, 2e étage, 4, place Jussieu 75230 Paris Cedex 05, France

Received December 7, 1979; in revised form April 7, 1980

The crystal preparation of NaBaPO₄ is discussed. The space group and cell dimensions are $C2/m$; $a = 9.743(3)$, $b = 5.622(1)$, $c = 7.260(1)$ Å, $\beta = 90.10(3)^\circ$, $Z = 4$. The main characteristic of the NaBaPO₄ structure consists in a statistical occupation of some special positions (4i) by Na or Ba atoms. The network is built up with PO₄ tetrahedra, NaO₆ octahedra, BaO₁₂ and MO₁₀ polyhedra ($M = \text{Na or Ba}$). The final R value is 0.058.

Les structures des composés $ABXO_4$ s'apparentent pour la plupart à celles des composés A_2XO_4 (1, 2). Les phosphates doubles $A^I B^II PO_4$ connus ($A^I = \text{Na, K; } B^II = \text{Ca, Sr, Ba, Co, Fe, Mn, Cd}$) appartiennent à cette famille. Sur la base des diagrammes X de poudre, des mesures de densité et de données spectroscopiques, il a été proposé pour ces composés un type structural apparenté à celui de Na₂SO₄ III ou K₂SO₄ β (3-8).

Lors de l'étude du système Na₂MoO₄-NaBaPO₄, nous avons pu isoler des monocristaux de NaBaPO₄ par fusion à 800°C d'un mélange équimoléculaire et réaliser leur détermination structurale.

La symétrie et les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des clichés de Laüe, Bragg, Weissenberg et précession. Les paramètres cristallins sont affinés à partir des diffractogrammes étalonnés à 25°C, par traitement sur ordinateur:

$a = 9.743(3)$, $b = 5.622(1)$, $c = 7.260(1)$ Å,
 $\beta = 90.10(3)^\circ$, $Z = 4$;

Groupe spatial: $C2$, Cm ou $C2/m$.

En comparant nos résultats avec ceux donnés par la littérature, on constate que NaBaPO₄, donné comme orthorhombique (1, 3, 4), cristallise en réalité dans le système monoclinique.

Le monocristal choisi est parallélépipédique, allongé selon l'axe b et aplati perpendiculairement à l'axe a ; ses dimensions sont $50 \times 200 \times 125$ μm.

Techniques expérimentales

Les intensités de 789 réflexions indépendantes sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène et muni d'un monochromateur de graphite. Les mesures sont effectuées de 2 à 40° (Θ), en balayage Θ/2Θ dans des domaines de largeur $1,3 + 0,5 \text{ tg } \Theta$, à la vitesse de 0,05° s⁻¹; le fond continu est estimé par interpolation entre des points situés hors des réflexions du cristal. Le domaine de mesure est limité au quart de l'espace réciproque défini par $17 \geq h \geq -17$, $10 \geq k \geq 0$, $9 \geq l \geq$

0. Aucune variation significative ne fut enregistrée sur les trois taches de référence ($\bar{2}01$, $1\bar{1}3$, $11\bar{2}$) mesurées toutes les deux heures.

Les dimensions du cristal, compte-tenu du coefficient linéaire d'absorption $\mu(\text{MoK}\alpha) = 103,51 \text{ cm}^{-1}$, conduiront à effectuer une correction en fonction de sa morphologie selon la méthode analytique décrite par de Meulenaer et Tompa (9); les coefficients correcteurs ont pour valeurs extrêmes 1,224 et 1,572. Les intensités observées sont simultanément corrigées des effets de Lorentz et de polarisation.

Détermination et affinement de la structure

L'étude de la répartition des intensités diffractées selon la méthode de Howells *et al.* (10) conduit à des positions atomiques centrosymétriques. Ce résultat est en accord avec la fonction tridimensionnelle de Patterson dans laquelle la plupart des pics sont situés dans les plans $(u, 0, w)$ et $(u, \frac{1}{2}, w)$, notamment les pics les plus intenses.

Cette dernière constatation limite le nombre de positions possibles pour l'atome le plus lourd. L'occupation de positions de multiplicité 2 par deux baryum indépendants n'est pas possible car elle entraînerait l'existence d'un pic de Patterson très in-

tense en $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou $(0, 0, \frac{1}{2})$ ou $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. De même l'occupation d'une position de multiplicité 4, à l'exception de $4i$, est à rejeter car elle entraînerait l'existence d'un pic très intense en $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou en section $(0, v, 0)$. De plus, la présence d'un miroir perpendiculaire au petit axe b placerait les ions Ba^{2+} trop près les uns des autres compte-tenu de leur rayon ionique: 1,35 à 1,61 Å selon la coordinence.

Cependant la présence du baryum en position de Wyckoff $4i$ ne permet pas d'interpréter la fonction de Patterson car les intensités des pics observés ne sont pas compatibles avec cette hypothèse. En effet, l'identité des contributions électroniques des ions Na^+ , P^{5+} , O^{2-} (10 électrons), très faible devant celle de Ba^{2+} (54 électrons), entraîne un nombre de superpositions trop important pour déconvoluer valablement la fonction de Patterson.

Dès lors nous envisageons un désordre sur les atomes de baryum et de sodium. Il peut être de deux types:

—Total: huit atomes moyens $M = (\text{Ba} + \text{Na})/2$ doivent être placés à l'intérieur de la maille;

—Partiel: deux atomes de baryum et de sodium sont ordonnés, il existe quatre pseudo-atomes M . Les sections de Patterson sont alors parfaitement interprétées si l'on place: Ba en $2d$, Na en $2b$, 1 a position

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES ($\times 10^4$)^a ET FACTEURS ANISOTROPES DE TEMPÉRATURE ($\times 10^4$)^{a,b}

		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	($2b$) ^c	0	5000	0	27(4)	57(14)	75(13)	0	11(7)	0
Ba	($2d$)	0	5000	5000	19(1)	58(2)	48(2)	0	1(1)	0
M	($4i$)	3332(1)	5000	1580(2)	33(1)	105(3)	79(3)	0	-2(1)	0
P	($4i$)	1659(3)	0	2823(4)	44(3)	97(7)	36(6)	0	10(3)	0
O(1)	($4i$)	1687(8)	0	4855(10)	21(5)	90(19)	174(24)	0	1(2)	0
O(2)	($4i$)	3136(8)	0	2109(10)	66(9)	107(22)	118(22)	0	6(8)	0
O(3)	($8j$)	937(6)	2233(8)	2060(7)	77(7)	125(17)	80(13)	-10(9)	-17(8)	16(14)

^a Ecart type entre parenthèses.

^b $T = \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23})]$.

^c Position de Wyckoff.

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES ENTRE VECTEURS ATOMIQUES (°) DANS LE TÉTRAÈDRE PO₄^a

(×1) ^b	P-O(1,1)	1.475(5)	(×1)	O(1,1)-O(2,1)	2.445(12)
(×1)	P-O(2,1)	1.530(6)	(×1)	O(3,1)-O(3,2)	2.510(7)
(×2)	P-O(3,1)	1.541(3)	(×2)	O(1,1)-O(3,1)	2.494(9)
			(×2)	O(2,1)-O(3,1)	2.483(10)
(×1)	O(1,1)-P-O(2,1)	108.84(5)			
(×1)	O(3,1)-P-O(3,2)	109.05(2)			
(×2)	O(1,1)-P-O(3,1)	111.52(5)			
(×2)	O(2,1)-P-O(3,1)	107.88(3)			

^a Ecart type entre parenthèses.^b Multiplicité.

4i étant occupée indifféremment par Na ou Ba (nous y plaçons un pseudo-atome *M* dont la table de diffusion est la moyenne de celles relatives à Na et Ba).

Cette hypothèse d'un désordre partiel est confirmée par des affinements simultanés des positions atomiques de Na, Ba et *M* et surtout des degrés de remplissage électronique de chaque site; la valeur de *R* obtenue est de 0,23. Des synthèses de Fourier et de séries-différences permettent alors de localiser les atomes de phosphore et d'oxygène en tenant compte de la géométrie de l'édifice "PO₄" obtenue par spectroscopie infra-rouge et des rayons ioniques des différentes espèces.

L'affinement par moindres carrés (11) du modèle obtenu utilise 761 réflexions telles que *F*₀ < 5 et les facteurs de diffusion atomique corrigés de la dispersion anormale (12); dans ces conditions la valeur finale du facteur conventionnel *R* est de 0,058.

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES ENTRE VECTEURS ATOMIQUES (°) DANS L'OCTAÈDRE NaO₆^a

(×2) ^b	Na-O(2,2)	2.377(8)	(×2)	O(3,1)-O(3,4)	3.502(12)
(×4)	Na-O(3,1)	2.342(5)	(×2)	O(3,1)-O(3,2)	3.111(9)
			(×4)	O(3,1)-O(2,2)	3.522(13)
			(×4)	O(3,1)-O(2,3)	3.142(13)
(×2)	O(3,1)-Na-O(3,4)	96.76(2)			
(×2)	O(3,1)-Na-O(3,2)	83.24(2)			
(×4)	O(3,1)-Na-O(2,2)	96.54(2)			
(×4)	O(3,1)-Na-O(2,3)	83.46(2)			

^a Ecart type entre parenthèses.^b Multiplicité.

Le Tableau I rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs anisotropes de température.

Description de la structure

Cette structure est caractérisée par l'existence de tétraèdres irréguliers PO₄ qui admettent un miroir (*a*, *c*) et ont une face presque parallèle au plan (*a*, *b*). Le Tableau II donne les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs dans ces tétraèdres.

Un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène entoure le sodium qui est situé sur un centre de symétrie dans le miroir *m*; les valeurs numériques correspondantes sont rassemblées dans le Tableau III.

Le baryum est dodéca-coordiné. Les six oxygènes équivalents à O(1) sont dans un plan moyen parallèle à (*a*, *b*), de même cote *z* = 0,5 que l'atome central; ils lui sont faiblement liés. Au contraire les six autres oxygènes sont fortement liés au baryum; ils occupent les sommets de deux triangles isocèles inversés, parallèles à (*a*, *b*), respectivement au-dessus et en-dessous du baryum. Le Tableau IV comporte les distances interatomiques dans ce polyèdre à 20 faces triangulaires.

Le pseudo-atome *M* est décacoordiné: six oxygènes sont dans un plan moyen parallèle à (*a*, *b*), trois oxygènes faiblement

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS L'ENVIRONNEMENT DU BARYUM^a

(×2) ^b	Ba-O(2,2)	2.773(9)	(×2)	O(1,3)-O(2,2)	2.445(12)
(×4)	Ba-O(3,1)	2.795(6)	(×4)	O(1,1)-O(3,1)	2.494(9)
(×2)	Ba-O(1,3)	3.229(8)	(×4)	O(1,3)-O(3,1)	3.574(13)
			(×4)	Ba-O(1,1)	3.258(4)
(×2)	O(1,1)-O(1,4)	3.294(12)	(×4)	O(1,4)-O(3,1)	3.626(14)
(×4)	O(1,1)-O(1,3)	3.233(6)	(×4)	O(1,4)-O(2,3)	3.576(11)
(×2)	O(3,1)-O(3,2)	3.111(9)			
(×4)	O(3,1)-O(2,3)	3.142(13)			

^a Ecart type entre parenthèses.^b Multiplicité.

TABLEAU V
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS
L'ENVIRONNEMENT DE L'ATOME MOYEN M^a

(×1) ^b	$M-O(1,2)$	2.588(9)	(×2)	$O(2,4)-O(3,5)$	3.142(13)
(×1)	$M-O(2,3)$	3.034(10)	(×2)	$O(3,5)-O(3,6)$	2.510(7)
(×2)	$M-O(2,4)$	2.844(1)	(×2)	$O(3,5)-O(3,8)$	3.502(12)
(×2)	$M-O(3,4)$	2.826(7)	(×4)	$O(2,3)-O(3,4)$	3.522(13)
(×2)	$M-O(3,5)$	2.852(7)	(×4)	$O(2,4)-O(3,4)$	2.483(10)
(×2)	$M-O(3,7)$	3.012(7)			
(×1)	$O(3,4)-O(3,3)$	3.111(9)			
(×2)	$O(1,2)-O(2,4)$	3.576(11)			
(×2)	$O(1,2)-O(3,4)$	3.574(13)			
(×2)	$O(1,2)-O(3,5)$	3.626(14)			

^a Ecart entre parenthèses.

^b Multiplicité.

liés au cation occupent les sommets d'un triangle isocèle parallèle à (a, b) , un oxygène fortement lié à M est diamétralement opposé au triangle précédent. Le Tableau V rassemble les distances interatomiques dans ce polyèdre à 13 faces (10 triangulaires et 3 rectangulaires) qui admet le plan de symétrie (a, c) .

Chaque octaèdre NaO_6 met en commun ses 2 faces triangulaires parallèles au plan (a, b) avec 2 polyèdres BaO_{12} , formant ainsi un enchaînement selon l'axe c . Les 6

autres faces de ces octaèdres sont communes aux polyèdres MO_{10} . Les tétraèdres PO_4 , assez peu déformés, constituent véritablement la charpente de cet édifice en assurant la cohésion tridimensionnelle entre les différents polyèdres d'une façon remarquable. Ceci apparaît sur la Fig. 1 qui est une projection selon O_z sur le plan $xy0$; seuls les polyèdres BaO_{12} ne sont pas représentés afin de préserver une certaine clarté à la représentation.

Conclusion

Cette structure est comparable aux structures de K_2WO_4 , Rb_2WO_4 , $(NH_4)_2CrO_4$, Rb_2MoO_4 si l'on ne tient pas compte de l'ordonnancement partiel des atomes Na et Ba. On peut noter que cet ordonnancement partiel ne provoque aucune surstructure décelable par diffraction X alors que le phénomène est observé par doublement de certains paramètres sur des composés analogues: chromates, manganates (13), vanadates, phosphates et arsénates (2).

A notre connaissance, $NaBaPO_4$ est le

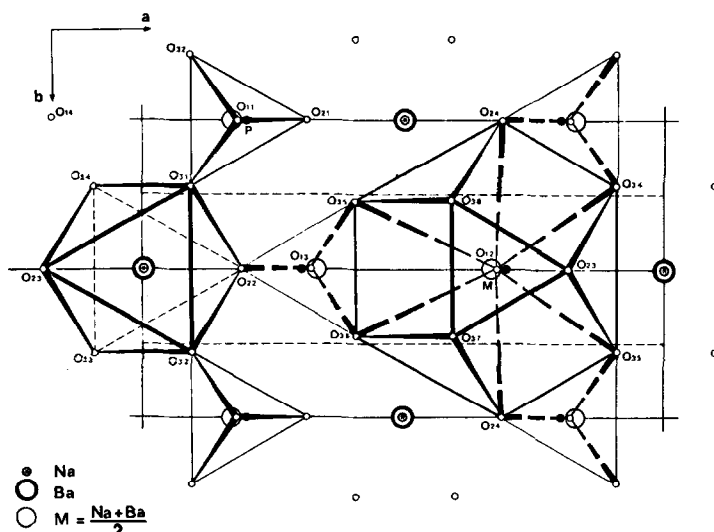


FIG. 1. Projection de la structure de $NaBaPO_4$ sur le plan $xy0$, parallèlement à z .

premier phosphate connu de type $A'B''PO_4$ qui cristallise dans le système monoclinique et qui présente un désordre cationique, ce qui renforce l'originalité de sa détermination structurale.

Références

1. M. T. PAQUES-LEDENT, *C.R. Acad. Sci Paris Ser. C* **274**, 1998 (1972).
2. O. MULLER ET R. ROY, "The Major Ternary Structural Families", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1974).
3. M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.* **46**, 747 (1942).
4. R. KLEMENT ET P. KRESSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310**, 53 (1961).
5. W. L. WANMAKER ET H. L. SPIER, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 109 (1962).
6. C. W. STRUCK ET J. G. WHITE, *Acta Crystallogr.* **15**, 290 (1962).
7. M. T. PAQUES-LEDENT, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 786 (1973).
8. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1 (1973).
9. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).
10. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, ET D. ROGERS, *Acta Crystallogr.* **3**, 210 (1950).
11. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORXFLS3, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-59-4-37 (1971).
12. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vols. III, IV, Kynoch Press, Birmingham (1959, 1974).
13. J. Y. BARRAUD, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci Paris Ser. C* **270**, 1175 (1970).