

PRÉPARATION CHIMIQUE ET ÉTUDE STRUCTURALE DU TÉTRAPHOSPHATE DE STRONTIUM $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$

M. GRAIA, A. DRISS, T. JOUINI *

* *Laboratoire de Cristalochimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie
e-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn*

(Soumis en juillet 2001, accepté en avril 2002)

RESUME: Le tétraphosphate de strontium $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ est préparé par réaction à l'état solide. Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1 avec des paramètres de maille $a = 6,9122(9) \text{ \AA}$, $b = 7,7190(8) \text{ \AA}$, $c = 5,525(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 104,22(2)^\circ$, $\beta = 109,46(2)^\circ$, $\gamma = 83,275(9)^\circ$ et $Z = 1$. La structure est à charpente tridimensionnelle. Elle présente des chaînes infinies de polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ partageant des arêtes. Chaque polyèdre $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ relie quatre de ces chaînes par partage de sommets et d'arêtes. La cohésion de la structure est assurée par des groupements centrosymétriques $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

Mots clés: Préparation, structure, tétraphosphate, strontium ; $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

ABSTRACT: The title compound, strontium tetraphosphate $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, was prepared by solid-state methods. This compound crystallizes in the triclinic system, space group P-1 with $a = 6.9122(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7190(8) \text{ \AA}$, $c = 5.525(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.22(2)^\circ$, $\beta = 109.46(2)^\circ$, $\gamma = 83.275(9)^\circ$ and $Z = 1$. Its structure is composed of infinite chains of edge-sharing $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ polyhedra. These chains are linked together by edge-sharing and corner-sharing $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ polyhedra. The structure cohesion is ensured by centrosymmetric $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ groups forming a three dimensional framework.

Key words: Preparation, structure, tetraphosphate, strontium, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$.

INTRODUCTION

Les polyphosphates de strontium $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ présentent quatre formes allotropiques, α , α' , β et γ . Leurs données radiocristallographiques ont été déterminées [1-3]. Nous avons décrit et comparé, dans un article précédant, les structures des formes β et γ de $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ [2].

Dans le but de poursuivre cette étude nous avons tenté de préparer le composé $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ α qui est la forme haute température et qui était considéré, jusqu'à présent, un composé à fusion congruente [4]. Mais la tentative de préparation par voie sèche et à partir d'un mélange initial correspondant à un rapport stœchiométrique ($\text{P}:\text{Sr} = 2:1$), a abouti à la formation de monocristaux du tétraphosphate de strontium $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

En plus de la mise en doute d'une fusion congruente de $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$, la préparation de ce composé nous a permis de contribuer à l'étude structurale des tétraphosphates.

Ces derniers sont peu étudiés. En effet, neuf composés renfermant cet anion ont déjà fait l'objet d'investigations structurales : $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ [5], $\text{Ca}(\text{Nb}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ [6], $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ [7], $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ [8], $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [9], $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [10], $(\text{NbO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [11], $\text{KV}_4(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ [12] et $\text{K}_2(\text{VO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [13]. Ceci est probablement dû à l'absence de méthode de préparation pour ces phosphates [8,14].

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation chimique et analyse par diffraction des rayons X

Des monocristaux de tétraphosphate de strontium $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ sont obtenus à partir d'un mélange de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et de SrCO_3 pris dans les rapports molaires P:Sr = 2:1. Le mélange initial est calciné au préalable à 350°C pendant 24 heures puis porté successivement à 650°C, 870°C et à 950°C pendant 72 heures pour chaque séjour. A la fin de chaque traitement thermique, un échantillon est prélevé. L'analyse aux rayons X de ces échantillons a montré qu'ils correspondent respectivement à $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ β , $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ α et $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$. Un refroidissement lent (2°/mn) suivi d'un lavage à l'eau bouillante, nous a permis de séparer les monocristaux de $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Détermination et affinement de la structure

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes [14] puis affinée par la méthode des moindres carrés [15].

L'affinement de la structure utilisant des facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes a montré que l'un des atomes, O(7) supposé occupé une position spéciale (i), est anormalement agité. En affinant cet atome en position générale (voisine de l'inversion), avec un taux d'occupation de 0,5, finalement il se place à 0,35 Å du centre d'inversion.

Les résultats de l'affinement et les conditions de la collecte sont rassemblés dans le tableau I, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques équivalents et les taux d'occupation des sites sont reportés au tableau II. Le tableau III présente les facteurs thermiques anisotropes.

Tableau I : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$

<u>Données cristallographiques :</u>	
Formule	$\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$
Masse molaire	594,74
Densité (calculée)	3,668
Température	293(2) K
forme du cristal	parallélépipède
Dimension du cristal	0,18 x 0,11 x 0,04 mm
Couleur	incolore
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de la maille	a = 6,9122(9) Å, α = 104,22(2)° b = 7,7190(8) Å, β = 109,46(2)° c = 5,525(1) Å, γ = 83,275(9)°
Volume / Z	269,23(7) Å ³ / 1
Coefficient d'absorption	15,475 mm ⁻¹
Longueur d'onde	0,71069 Å
<u>Mesures d'intensités :</u>	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Type de balayage	W-2 θ
Largeur de balayage	0,46 + 0,35 tg θ
Domaine angulaire	2,72 - 24,97 °
Variation des indices	-8 ≤ h ≤ 0, -9 ≤ k ≤ 9, -6 ≤ l ≤ 6
Nombre de réflexions mesurées	1040
Nombre de réflexions indépendantes	950 [R(int) = 0,019]

Tableau I (suite): Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de Sr₃P₄O₁₃

<u>Affinement:</u>	
Affinement basé sur F ²	
Réflexions indépendantes utilisées	950
Nombre de paramètres variables	98
Facteurs de reliabilité finaux [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,022, R _w = 0,048
Facteurs de pondération calculés	W = 1 / [σ ² (Fo ²) + (0,0213P) ² + 0,6317 P] avec P = (Fo ² +2Fc ²) / 3
Coefficient d'extinction	0,014(1)
S (F ²)	1,07
(Δρ) _{max} et (Δρ) _{min}	0,44 et -0,56 e.Å ⁻³

Tableau II : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques équivalents U_{éq}(Å²) de Sr₃P₄O₁₃
U_{éq} = (1/3)Σ_iΣ_jU_{ij}a_i^{*}a_j^{*}a_ia_j

Atomes	x/a	y/b	z/c	U _{éq}	occupation
Sr(1)	0	0	0	0,017(1)	1
Sr(2)	0,4195(1)	0,7767(1)	0,6566(1)	0,012(1)	1
P(1)	0,1901(1)	0,1907(1)	0,6564(2)	0,009(1)	1
P(2)	0,2153(1)	0,5383(1)	0,0094(2)	0,009(1)	1
O(1)	-0,0388(4)	0,1868(4)	0,5754(6)	0,024(1)	1
O(2)	0,2466(5)	0,4006(4)	0,7611(5)	0,016(1)	1
O(3)	0,2952(4)	0,1028(4)	0,8880(5)	0,014(1)	1
O(4)	-0,2818(5)	0,8778(4)	0,5638(5)	0,017(1)	1
O(5)	0,6404(6)	-0,5006(5)	0,7457(6)	0,034(1)	1
O(6)	0,2221(7)	0,7189(4)	0,9676(7)	0,042(1)	1
O(7)	0,0190(10)	0,4679(8)	0,0555(12)	0,015(1)	1/2

Tableau III : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes U_{ij} de Sr₃P₄O₁₃

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr(1)	0,010(1)	0,023(1)	0,017(1)	0,006(1)	0,002(1)	-0,004(1)
Sr(2)	0,012(1)	0,012(1)	0,011(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
P(1)	0,009(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
P(2)	0,009(1)	0,007(1)	0,010(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
O(1)	0,011(1)	0,0012(2)	0,036(2)	-0,005(1)	-0,002(1)	0,000(1)
O(2)	0,026(2)	0,009(1)	0,013(1)	0,000(1)	0,009(1)	-0,004(1)
O(3)	0,016(1)	0,015(2)	0,011(1)	0,005(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O(4)	0,026(2)	0,015(2)	0,012(1)	-0,003(1)	0,010(1)	-0,007(1)
O(5)	0,049(2)	0,022(2)	0,013(2)	0,000(1)	-0,003(1)	0,019(2)
O(6)	0,102(3)	0,007(2)	0,024(2)	0,003(1)	0,031(2)	0,002(2)
O(7)	0,014(3)	0,011(4)	0,021(4)	-0,003(2)	0,008(3)	-0,006(3)

Description et discussion de la structure

$\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ est à charpente tridimensionnelle formée de groupements tétraphosphates (P_4O_{13})⁶⁻ et de polyèdres $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ et $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ partageant des sommets et des arêtes.

Les polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ mettent en commun des arêtes pour former des chaînes en zigzag progressant selon [011] (figure 1). Chaque groupement $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ se place entre quatre de ces chaînes (figure 2a). Il partage respectivement, une paire d'arêtes adjacentes avec deux chaînes équivalentes par translation selon x (figure 2b), elles apparaissent confondues sur la projection de la structure selon l'axe a (figure 3), et partage deux autres sommets avec deux chaînes équivalentes par inversion située à l'origine. Il en résulte une charpente tridimensionnelle.

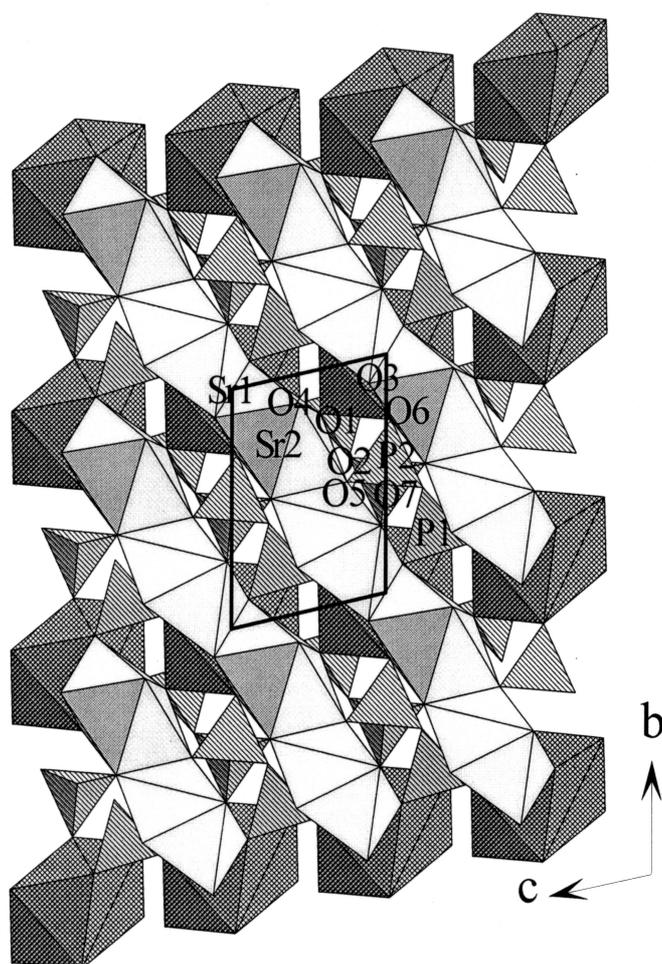


Figure 1 : Projection selon l'axe a de la structure de $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

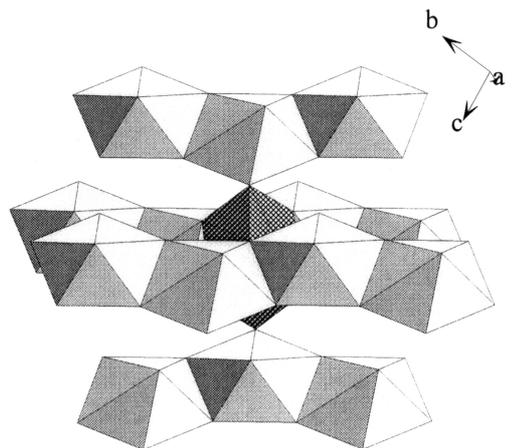


Figure 2a : connexion de quatre chaînes de polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ par l'intermédiaire d'un groupement $\text{Sr}(1)\text{O}_8$

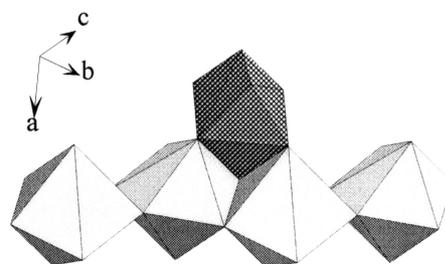


Figure 2b : mise en commun de deux arêtes adjacentes entre un polyèdre $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ et une chaîne de polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$

Figure 2 : Connexions des polyèdres de strontium dans la structure de $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Les anions tétraphosphates (P_4O_{13})⁶⁻ contribuent à la cohésion de la charpente en se connectant aux polyèdres de strontium : d'une part, chaque tétraèdre terminal $\text{P}(1)\text{O}_4$ partage une arête $\text{O}(1)\text{O}(3)$ et un sommet $\text{O}(4)$ avec deux polyèdres $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ différents et trois sommets oxygène $\text{O}(1)$, $\text{O}(3)$ et $\text{O}(4)$ avec quatre polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$. D'autre part, chaque tétraèdre $\text{P}(2)\text{O}_4$ partage deux sommets oxygène $\text{O}(5)$ et $\text{O}(6)$ avec trois polyèdres $\text{Sr}(2)\text{O}_7$ et un sommet $\text{O}(6)$ avec un polyèdre $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ (figures 1 et 3).

L'anion $(P_4O_{13})^{6-}$ est une chaîne courte formée par quatre tétraèdres PO_4 partageant des sommets. L'angle de distorsion $P(1)-P(2)-P(2)-P(1)$ est de 180° (figure 4).

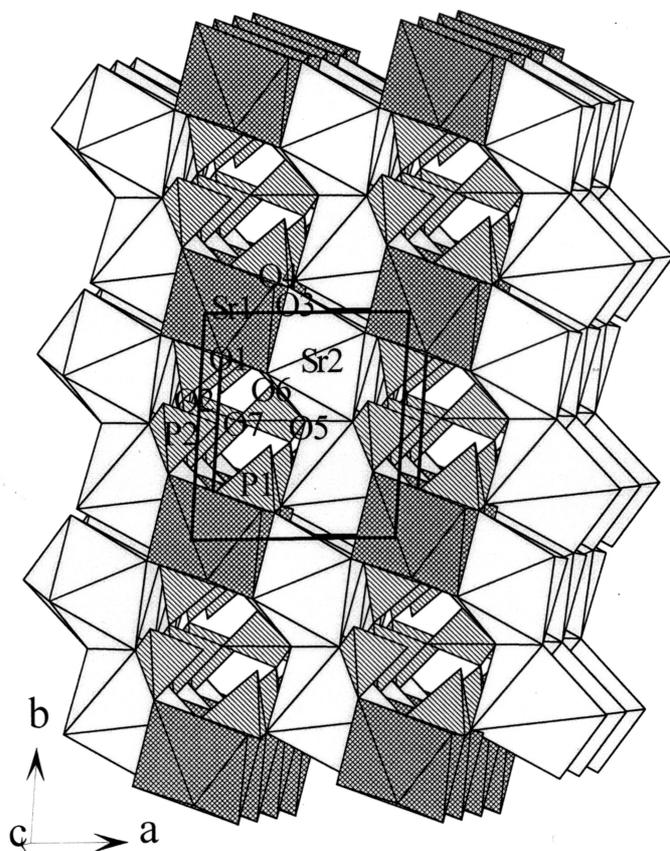


Figure 3: Vue perspective de la structure de $Sr_3P_4O_{13}$.

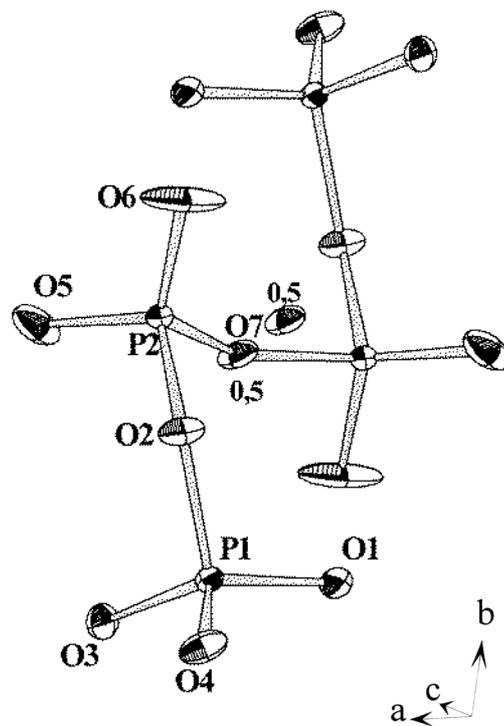


Figure 4: Représentation ORTEP d'une chaîne $P_4O_{13}^{6-}$ dans la structure de $Sr_3P_4O_{13}$.

Notons que les anions $(P_4O_{13})^{6-}$ et les cations Sr^{2+} se disposent en couches alternées parallèles à $(0 -1 1)$, comme le montre la figure 5.

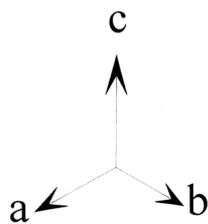
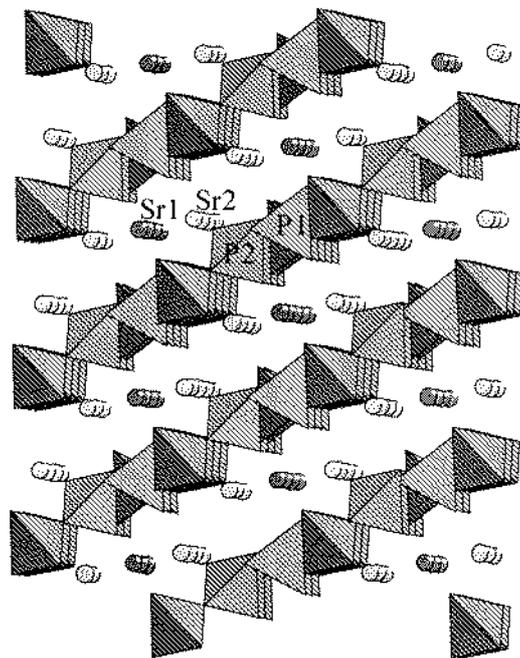


Figure 5: Projection montrant l'alternance des couches cationiques et anioniques dans la structure de $Sr_3P_4O_{13}$.



Le tableau IV rassemble les principales caractéristiques géométriques des polyèdres dans la structure de $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Les distances P-O dans les tétraèdres PO_4 des phases étudiées varient de 1.462(3) Å à 1.635(6) Å. La valeur moyenne des distances P-O externes (1.510(4) Å) et P-O liants (1.568(5) Å) sont en bon accord avec celles des tétraphosphates connus.

Le composé isoformulaire $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ [8] cristallise dans le même groupe d'espace (P-1) avec des paramètres de maille voisins, mais sans isotopie. En effet, Le groupement tétraphosphate (P_4O_{13})⁶⁻ de la structure étudiée est centrosymétrique contrairement à celui de $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Tableau IV : Distances interatomiques (Å)
et angles de liaison (°) dans $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$

Tétraèdre P(1)O₄		O(1)-P(1)-O(4)#2	115.2(2)
P(1)-O(1)	1.496(3)	O(1)-P(1)-O(3)	112.2(2)
P(1)-O(4)#2	1.510(3)	O(1)-P(1)-O(3)	111.6(2)
P(1)-O(3)	1.523(3)	O(1)-P(1)-O(2)	106.3(2)
P(1)-O(2)	1.627(3)	O(3)-P(1)-O(2)	104.6(2)
		O(3)-P(1)-O(2)	106.1(2)
Tétraèdre P(2)O₄		O(5)#7-P(2)-O(6)#3	115.7(2)
P(2)-O(5)#7	1.462(3)	O(5)#7-P(2)-O(7)#9	122.1(3)
P(2)-O(6)#3	1.476(3)	O(6)#3-P(2)-O(7)#9	98.1(3)
P(2)-O(7)#9	1.542(7)	O(5)#7-P(2)-O(2)#3	111.6(2)
P(2)-O(2)#3	1.577(3)	O(6)#3-P(2)-O(2)#3	106.9(2)
P(2)-O(7)	1.635(6)	O(7)#9-P(2)-O(2)#3	100.2(3)
		O(5)#7-P(2)-O(7)	93.4(3)
		O(6)#3-P(2)-O(7)	123.5(3)
		O(2)#3-P(2)-O(7)	105.0(3)
Polyèdre Sr(1)O₈		Polyèdre Sr(2)O₇	
Sr(1)-O(6)#1	2.512(4)	Sr(2)-O(5)#5	2.531(3)
Sr(1)-O(6)#2	2.512(4)	Sr(2)-O(1)#2	2.531(3)
Sr(1)-O(3)#3	2.576(3)	Sr(2)-O(4)#6	2.533(3)
Sr(1)-O(3)#4	2.576(3)	Sr(2)-O(5)#7	2.631(3)
Sr(1)-O(4)#2	2.584(3)	Sr(2)-O(3)#8	2.657(3)
Sr(1)-O(4)#1	2.584(3)	Sr(2)-O(6)	2.664(4)
Sr(1)-O(1)#4	2.967(4)	Sr(2)-O(3)#5	2.712(3)
Sr(1)-O(1)#3	2.967(4)		
P(2)#10-O(2)-P(1)	128.7(2)		
P(2)#9-O(7)-P(2)	149.6(4)		

Codes de symétrie :

#1 x,y-1,z-1	#3 x,y,z-1	#5 x,y+1,z	#8 -x+1,-y+1,-z+2
#2 -x,-y+1,-z+1	#4 -x,-y,-z+1	#6 x+1,y,z	#9 -x,-y+1,-z
		#7 -x+1,-y,-z+1	#10 x,y,z+1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Graia, A. Driss, T. Jouini, Journées d'études d'équilibres entre phases (XXIV JEEP) Nancy 2-3 Avril **1998**, 195.
- [2] M. Graia, A. Driss, T. Jouini, *Acta Crystallogr.*, **2000**, C55, 1395.
- [3] M. Graia, A. Driss, T. Jouini, Journées de calorimétrie et d'analyse thermique. Hammamet 12-14 mai **2000**, 57.
- [4] R. C. Ropp, M. A. Aia, C. W. W. Hoffman, T. J. Veleker, R. W. Mooney, *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 1163.
- [5] A. Durif, M.T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.*, **1976**, B32, 2957.
- [6] M-T. Averbuch-Pouchot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 545, 118.
- [7] M-T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Crystallogr.*, **1987**, C43, 631.
- [8] B. M. Gatehouse, S. N. Platts, R. S. Roth, *Acta Crystallogr.*, **1991**, C47, 2285.
- [9] K. H. Lii, Y. B. Chen, C. C. Su, S. L. Wang, *J. Solid. State. Chem.*, **1989**, 82, 156.
- [10] M. Bagieu-Beucher, M-T. Averbuch-Pouchot, *Z. Kristallogr.*, **1987**, 180, 165.
- [11] V. P. Nicolaev, G. G. Sadikov, A. V. Lavrov, M. A. Poraj-Koshits, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **1986**, 22, 8, 1364.
- [12] L. Benhamada, A. Grandin., M. M. Borel, A. Leclaire., B. Raveau, *J. Solid. State. Chem.*, **1993**, 104, 193.
- [13] M. M. Borel, A. Leclaire, A. Chardon, Provost, Rebbah, B. Raveau, *J. Solid. State. Chem.*, **1997**, 132, 41.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.
- [15] G. M. Sheldrick **1997**, SHELXL93. *Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Gottingen, Allemagne.