Phosphate hydrogénophosphate hydrate de manganèse

Y Gerault, A Riou, Yannick Cudennec

► To cite this version:

Y Gerault, A Riou, Yannick Cudennec. Phosphate hydrogénophosphate hydrate de manganèse. Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications [1968-2013], 1987, 43, pp.1829 - 1830. 10.1107/s0108270187090000 . hal-03226039

HAL Id: hal-03226039

<https://hal.science/hal-03226039>

Submitted on 13 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Phosphate Hydrogénophosphate Hydrate de Manganèse

Par Y. Grault, A. Riou et Y. Cudennec

*Laboratoire de Chimie des Matriaux Inorganiques et de Cristallographie, 20 avenue des Buttes de Cosmes,
35043 Rennes CEDEX, France.*

(Reu le 8 dcembre 1986, accept le 10 avril 1987)

Abstract. $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 728.6$, monoclinic, $C2/c$, $a = 17.587(4)$, $b = 9.127(3)$, $c = 9.497(5)$ Å, $\beta = 96.68(3)^\circ$, $V = 1514(1)$ Å³, $D_m = 3.19(1)$, $D_x = 3.19$ Mg.m⁻³, $Z = 4$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 4.47$ mm⁻¹, $F(000) = 1420$, $T = 130$ K, $R = 0.023$ for 1581 reflections. The structure is isotypic with hureaulite. Apart from alkaline-earth metals which are often found in weak concentrations in natural minerals, it appears that compounds of general formula: $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ probably exist for all x in the range 0-1.

Partie exprimentale. Une tude rcente de phosphates de mtaux divalents (Cudennec, Riou & Gerault, 1986) a permis, entre autre, la prparation du compos $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les monocristaux obtenus se prsentent sous la forme d'aiguilles pratiquement incolores. Les paramtres cristallins ont t dtermins et affins sur un diffractomtre automatique partir de 25 rflexions et la masse volumique mesure par la mthode de la pousse d'Archimde. La similitude des rsultats obtenus avec ceux observs dans l'tude du minral naturel la hureaulite nous a conduit envisager l'hypothse d'une isotypie structurale. Cette famille aurait donc comme formulation gnrale $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La dtermination structurale sur monocristal de tels composs a t ralise pour $x = 0.26$ (Moore & Araki, 1973) et $x = 0.11$ (Menchetti & Sabelli, 1973). Il nous a sembl intressant de dterminer la structure de $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui pourrait alors tre considre comme une hureaulite de manganse pur.

Les 1866 intensits indpendantes ($2\theta < 56^\circ$; h 0 --- 23, k 0 --- 12, l -11 --- 11) utilises dans cette dtermination structurale ont t collectes sur un diffractomtre automatique CAD-4 Enraf-Nonius. La stabilit dans le temps a t contrle priodiquement par le suivi de l'volution de trois rflexions standards, la variation d'intensit pendant les 23 heures d'enregistrement est de 0.5 %. Afin de diminuer les valeurs des coefficients d'agitation thermique, et, ainsi mieux positionner les hydrognes, l'enregistrement a t effectu basse temprature (130 K). Les intensits brutes ont t corriges des facteurs de Lorentz et de polarisation, par contre, aucune correction d'absorption n'a t ncessaire compte tenu des dimensions du cristal (0.650 x 0.050 x 0.075 mm). La dtermination structurale a t faite sur la base de l'isotypie avec la hureaulite naturelle. Les calculs ont t effectus sur un ordinateur PDP 11/60 avec la chane de programme *Enraf-Nonius SDP* (Frenz, 1978). Pour l'affinement final des 148 variables, bas sur une mthode de moindres carrs

matrice totale, 1581 observations ont été retenues comme significatives. Les valeurs des coefficients de confiance se stabilisent à $R(F) = 0,023$ et $wR = 0,036$ ($p = 0,06$, $\Delta/\sigma < 0,37$, $\Delta\rho < 0,387 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique sont consignées au Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43957: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Littérature associée. Les faibles écarts observés entre nos résultats et ceux de Moore & Araki (1973) et Menchetti & Sabelli (1973) confirment le bien fondé de notre hypothèse d'isotypie. Le domaine d'existence des minéraux naturels se situerait pour des valeurs de x comprises entre 0,09 et 0,26 (Menchetti & Sabelli, 1973). Un récent travail (Corbin, Whitney, Fultz, Stucky, Eddy & Cheetham, 1986) a permis la mise en évidence par voie de synthèse d'un composé du même type pour lequel $x = 1$.

Références

- CORBIN, D. R., WHITNEY, J. F., FULTZ, W. C., STUCKY, G. D., EDDY, M. M. & CHEETHAM, A. K. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 2279–2280.
- CUDENNEC, Y., RIOU, A. & GERAULT, Y. (1986). *C.R. Acad. Sci. Ser. II*, **302**, 1149–1154.
- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, éditée par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2541–2548.
- MOORE, P. B. & ARAKI, T. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 302–307.

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Mn(1)	0,000	0,89716 (5)	0,250	0,404 (8)
Mn(2)	0,18207 (2)	0,41117 (4)	0,31526 (4)	0,452 (6)
Mn(3)	0,17439 (2)	0,02784 (4)	0,36531 (4)	0,440 (6)
P(1)	0,08274 (3)	0,17952 (6)	0,08980 (6)	0,338 (9)
P(2)	0,33943 (3)	0,23913 (6)	0,37197 (6)	0,311 (9)
O(1)	0,0118 (1)	0,2851 (2)	0,0808 (2)	0,67 (3)
O(2)	0,07703 (9)	0,0674 (2)	0,2068 (2)	0,58 (3)
O(3)	0,1547 (1)	0,2714 (2)	0,1326 (2)	0,59 (3)
O(4)	0,4161 (1)	0,3919 (2)	0,0555 (2)	0,57 (3)
O(5)	0,1638 (1)	0,2366 (2)	0,4673 (2)	0,50 (3)
O(6)	0,2982 (1)	0,0959 (2)	0,3265 (2)	0,53 (3)
O(7)	0,29857 (9)	0,3666 (2)	0,2888 (2)	0,58 (3)
O(8)	0,4244 (1)	0,2332 (2)	0,3425 (2)	0,48 (3)
O(9)	0,2590 (1)	0,0806 (2)	0,0304 (2)	0,64 (3)
O(10)	0,4228 (1)	0,0122 (2)	0,1507 (2)	0,95 (3)
H(1)	0,481 (3)	0,224 (5)	0,505 (5)	*
H(2)	0,743 (3)	0,349 (5)	0,578 (5)	*
H(3)	0,712 (3)	0,123 (5)	0,508 (5)	*
H(4)	0,560 (3)	0,089 (5)	0,279 (5)	*
H(5)	0,461 (3)	0,032 (5)	0,631 (5)	*

* Atomes affinés isotropiquement: $B = 4,0 \text{ \AA}^2$.