

Acta Cryst. (1974). B30, 697

Etudes Structurales de Composés Oxyfluorés du P^V. I. Structure Cristalline de LiKPO₃F.H₂O

PAR J. L. GALIGNÉ

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place Eugène Bataillon, 34060-Montpellier Cedex, France*

ET J. DURAND ET L. COT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux ERA 314,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060-Montpellier Cedex, France*

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 5 novembre 1973)

The crystal structure of lithium potassium monofluorophosphate monohydrate, LiKPO₃F.H₂O, has been determined by direct methods and refined by a least-squares procedure using anisotropic thermal parameters for the non-hydrogen atoms and isotropic thermal parameters for the hydrogen atoms. The final *R* index is 0.056 for 776 observed reflexions. The space group is *P*2₁/*c*; *a* = 5.426 ± 0.005, *b* = 7.474 ± 0.007, *c* = 12.540 ± 0.011 Å, β = 109.55 ± 0.05° and *Z* = 4. The dimensions and configuration of the monofluorophosphate ion have been determined.

Introduction

Une étude systématique des composés oxyfluorés du P^V nous a permis d'isoler les sels doubles du type LiM^IPO₃F.xH₂O avec *x* = 0 ou 3 si M^I = Na, *x* = 0 ou 1 si M^I = K et *x* = 0 si M^I = NH₄, Rb, Cs et N₂H₅ (Durand, Granier, Cot & Avinens, 1974).

La présente étude concerne la structure cristalline de la phase LiKPO₃F.H₂O. L'un des buts poursuivis était la détermination des dimensions exactes de l'ion PO₃F²⁻ pour lequel nous n'avions que des résultats très peu précis rapportés par Robinson (1958) sur K₂PO₃F. Alors que ce travail était en cours de réalisation, deux publications (Perloff, 1972; Berndt & Sylvester, 1972) ont paru sur les structures de CaPO₃F.2H₂O et (NH₄)₂PO₃F.H₂O. Nous comparons nos résultats aux leurs.

Partie expérimentale

Par cristallisation vers 20°C de solutions aqueuses contenant des quantités équimoléculaires des monofluorophosphates de lithium et de potassium, il se forme des monocristaux transparents en forme de bâtonnets. Ils sont parfaitement stables à la température du laboratoire; ils ne se deshydratent que vers 75°C. Le groupe d'espace et les dimensions de la maille ont été déterminés par enregistrement en chambre de Weissenberg. L'utilisation d'un programme d'affinement (Norbert & Maurin, 1969) à partir des données des diffractogrammes Debye-Scherrer enregistrés avec une précision de ± 1/100 de degré θ nous a permis d'atteindre les valeurs des paramètres de maille. La densité observée ρ_{obs} a été mesurée par pycnométrie dans le benzène à 20,0 ± 0,1°C.

a = 5,426 ± 0,005 Å *V* = 479,5 ± 1,5 Å³
b = 7,474 ± 0,007 ρ_x = 2,248 ± 0,006 g cm⁻³
c = 12,540 ± 0,011 ρ_{obs} = 2,253 ± 0,006 g cm⁻³
β = 109,55° ± 0,05° *Z* = 4
Axe d'allongement: *a*; groupe d'espace: *P*2₁/*c*.

Un monocristal a été sélectionné puis transformé en une sphère de 0,43 mm de diamètre (μ*R* = 4,25). Les mesures d'intensités diffractées ont été faites à la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD3. Un balayage θ/2θ a été utilisé avec le rayonnement Cu Kα monochromatisé. Le cristal est totalement noyé dans le faisceau. 776 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle de Bragg θ = 68°. La réflexion de référence était repérée à intervalles réguliers de 50 réflexions; elle n'a pas montré de variation supérieure à 2%. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption au moyen de programmes permettant de traiter des cristaux sphériques.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) au moyen des programmes SIGMA 2 et LSAM (Germain, Main & Woolfson, 1970). Les 168 réflexions ayant des facteurs normalisés *E* > 1,35 ont été retenues. La solution a pu être obtenue en utilisant le programme en mode automatique; les réflexions de départ choisies par le programme étaient:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>E</i>		Signe ou symbole
3	1	$\bar{8}$	2,77	+	} Réflexions fixant l'origine
2	1	$\bar{6}$	2,67	+	
0	$\bar{8}$	5	2,69	+	
4	2	$\bar{2}$	2,63	<i>A</i>	
1	1	2	1,83	<i>B</i>	
0	$\bar{2}$	10	2,68	<i>C</i>	

La solution correspondant aux meilleurs critères d'exactitude attribue aux symboles *A*, *B*, *C* respectivement les signes -, + et +. 157 signes sur 168 sont alors déterminés. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle effectuée avec les *E* de ces 157 réflexions permet d'identifier les atomes de potassium et l'anion, sans pouvoir distinguer O et F. Une nouvelle synthèse de Fourier effectuée après un calcul de facteurs de

structure correspondant à cette hypothèse fait apparaître l'oxygène de la molécule d'eau. Un affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope de ces atomes permet d'identifier l'atome de fluor et conduit à

$$R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o} = 0,09$$

pour les réflexions de $\sin \theta/\lambda < 0,4$. Une série différence tridimensionnelle fait apparaître l'atome de lithium dans un site tétraédrique; l'affinement s'est poursuivi en utilisant l'ensemble des données et en affectant chaque atome d'une agitation thermique anisotrope. Il a également été tenu compte de la diffusion anormale des atomes de phosphore et de potassium (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Le facteur R a été abaissé à 0,056.

Il restait à positionner les atomes d'hydrogène. Un calcul de distance montre l'existence de deux longueurs oxygène-oxygène voisines de 2,80 Å avec un angle O-P-O = 109°, suggérant deux liaisons hydrogène dans ces directions. Cependant la considération de l'environnement de l'oxygène de la molécule d'eau montre que au moins un des atomes d'hydrogène doit être fortement écarté de la direction prévue car il se trouverait beaucoup trop près d'un atome de potassium; de plus l'oxygène est entouré par trois cations (voir plus loin) et prend certainement une configuration sp^2 (Hamilton & Ibers, 1968). Effectivement une série différence montre deux pics dans un plan perpendiculaire au plan formé par l'oxygène et les trois cations. Bien que sphériques ces pics sont assez faibles (0,3 e Å⁻³) et élargis, ce qui semblerait indiquer une grande agita-

Tableau 1. LiKPO₃F.H₂O: positions atomiques et coefficients d'agitation thermique (10⁴β_{ij})

Expression du facteur de température: $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Li	0,1863 (32)	0,0432 (20)	0,8651 (12)	236 (65)	58 (26)	16 (10)	19 (34)	26 (21)	0,2 (13)
K	0,3422 (4)	0,2264 (2)	0,1546 (1)	201 (8)	67 (4)	26 (1)	9 (4)	18 (3)	-7 (1)
P	0,7411 (4)	0,2753 (2)	0,4483 (2)	167 (9)	30 (4)	19 (1)	-0,6 (4)	20 (30)	-2 (1)
O(1)	0,9996 (11)	0,2896 (8)	0,4253 (5)	102 (23)	67 (11)	23 (4)	-4 (13)	15 (8)	-0,7 (5)
O(2)	0,5157 (11)	0,3763 (8)	0,3660 (5)	128 (23)	67 (11)	21 (24)	25 (14)	-0,6 (8)	1 (5)
O(3)	0,7703 (12)	0,2992 (8)	0,5718 (4)	246 (27)	54 (11)	12 (4)	-7 (14)	25 (9)	-2 (5)
F	0,6615 (10)	0,0702 (6)	0,4239 (4)	219 (22)	27 (8)	45 (4)	-46 (11)	28 (8)	-17 (4)
W(H ₂ O)	0,9464 (15)	0,9969 (9)	0,7093 (5)	239 (30)	84 (12)	21 (4)	40 (15)	10 (10)	0,5 (6)
H(1)	0,805	1,075	0,670	B=4,0					
H(2)	0,975	0,898	0,656	B=4,0					

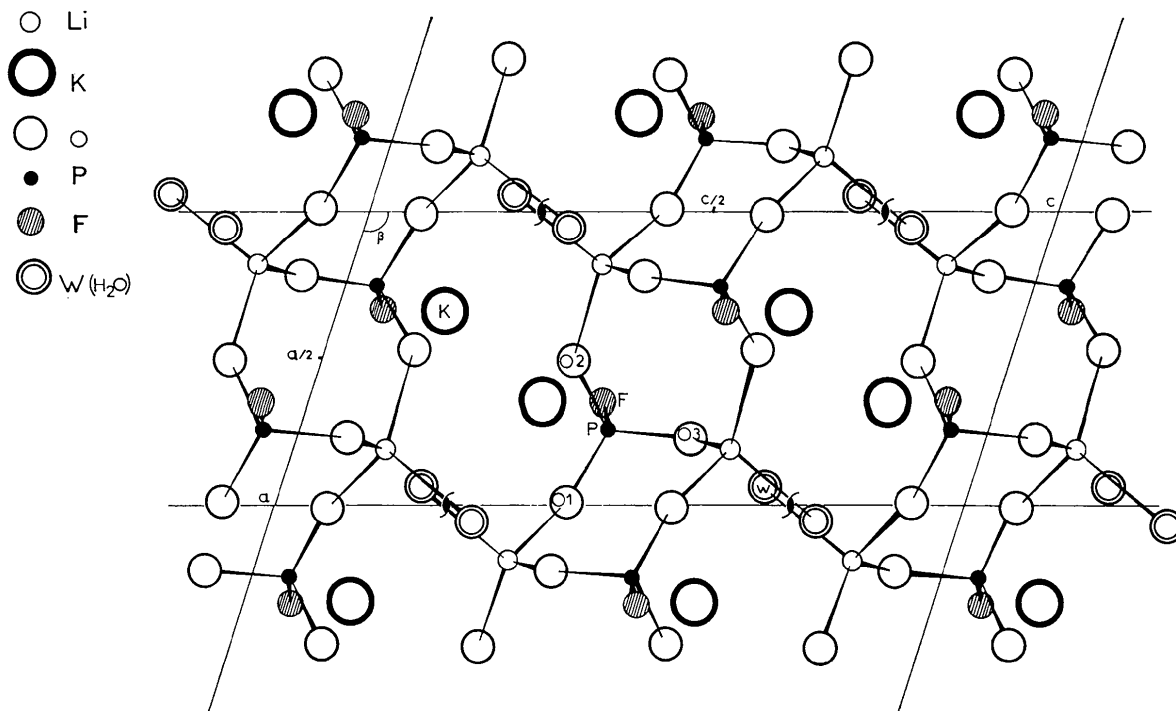


Fig. 1. Projection sur le plan xOz .

tion des atomes d'hydrogène. Effectivement un essai d'affinement ne donne pas de résultat; nous avons alors conservé pour les atomes d'hydrogène les paramètres de position relevés sur la série différence. L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes non-hydrogène a été poursuivi. Les atomes d'hydrogène sont affectés du coefficient d'agitation thermique isotrope $B=4 \text{ \AA}^2$. Le facteur R final est égal à 0,056 pour les 776 réflexions indépendantes observées.

Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour P, O, F, Li^+ et K^+ et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H.

Le Tableau 1 contient les paramètres de position et d'agitation thermique, ainsi que leurs écarts types.*

Description et discussion de la structure

Les Figs. 1 et 2 illustrent les projections de cette structure sur les plans xOz parallèlement à b et yOz parallèlement à a .

Cette structure est caractérisée par des ensembles de deux tétraèdres PO_3F^{2-} et deux tétraèdres LiO_4 for-

mant des chaînes dont la direction de développement est parallèle à l'axe a . L'environnement du lithium est assuré par trois atomes d'oxygène de trois tétraèdres PO_3F^{2-} différents et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Un tétraèdre PO_3F^{2-} partage ses trois atomes d'oxygène avec trois groupes LiO_4 distincts; seul l'atome de fluor constituant le quatrième sommet ne fait pas partie de ces chaînes: il est lié au potassium.

Les canaux ainsi formés se développent parallèlement aux axes a et b . La cohésion est assurée par des liaisons électrostatiques autour du potassium et par un système de liaison hydrogène.

Tableau 2. $\text{LiKPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$: distances et angles interatomiques, tétraèdre PO_3F^{2-}

P—O(1)	1,511 (6) Å
P—O(2)	1,506 (6)
P—O(3)	1,506 (6)
P—F	1,589 (5)
O(1)—O(2)	2,546 (8)
O(1)—O(3)	2,513 (8)
O(2)—O(3)	2,543 (8)
O(1)—F	2,441 (8)
O(2)—F	2,442 (8)
O(3)—F	2,437 (8)
O(1)—P—O(2)	115,11 (35)°
O(1)—P—O(3)	112,85 (37)
O(2)—P—O(3)	115,17 (36)
O(1)—P—F	103,84 (33)
O(2)—P—F	104,14 (33)
O(3)—P—F	103,87 (33)

* Les facteurs de structure observés et calculés sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30273, 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

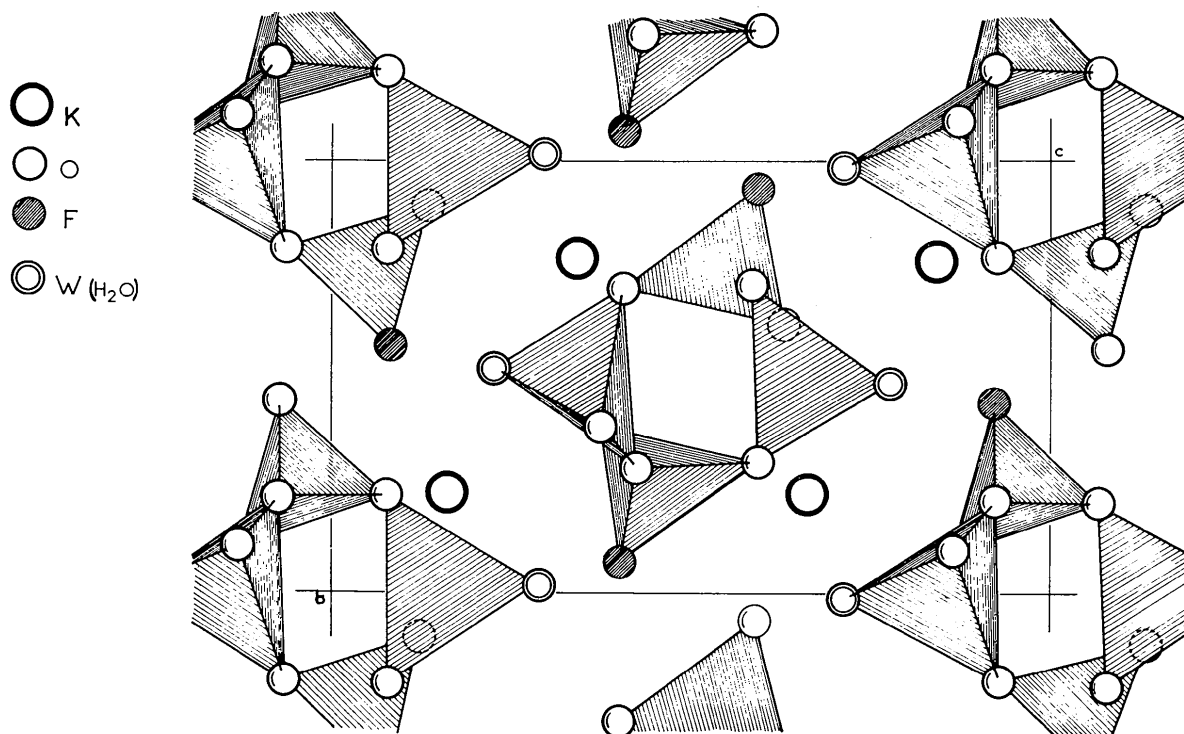


Fig. 2. Enchaînement des tétraèdres PO_3F et LiO_4 vu suivant l'axe Ox .

(1) L'ion PO₃F²⁻

Les angles et longueurs de liaisons de cet ion sont mentionnés dans le Tableau 2.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles récemment publiées pour (NH₄)₂PO₃F.H₂O et CaPO₃F.2H₂O (Perloff, 1972). Il est net que la distance P-F (1,589 Å) est la plus grande (P-O=1,506 à 1,511 Å). Les angles du type F-P-O (103,84° à 104,14°) sont inférieurs de 10° environ aux angles du type O-P-O (112,85° à 115,17°). Les arêtes O-O du tétraèdre sont les plus longues (O-O=2,513 à 2,546 Å et O-F=2,437 à 2,442 Å). La symétrie du tétraèdre est approximativement 3*m* (C_{3*v*}).

Bien que l'écart à cette symétrie idéale soit moins important ici que dans le cas de CaPO₃F.2H₂O, la plus courte distance O(1)-O(3) et le plus petit angle O(1)-P-O(3) correspondent également à la seule arête commune entre le tétraèdre PO₃F²⁻ et le polyèdre du potassium.

(2) Environnement du lithium

Le lithium est tétracoordiné. Il est en contact avec trois oxygènes de trois groupements PO₃F²⁻ différents mais appartenant à une même chaîne et avec un oxygène d'une molécule d'eau. Les distances et les angles de liaison du tétraèdre ainsi constitué sont rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3. LiKPO₃F.H₂O: distances et angles interatomiques, tétraèdre LiO₄

Les positions équivalentes de la position générale *x, y, z* sont définies par:

i	-x	-y	-z
ii	-x	½+y	½-z
iii	x	½-y	½+z
iv	x-1	y	z
v	x-1	½-y	z-½
vi	-x	y-½	½-z
vii	x	½-y	z-½
viii	x+1	y+1	z
ix	x+1	-y+½	z+½

Li—O(1 ⁱⁱⁱ)	1,913 (17) Å
Li—O(2 ⁱⁱⁱ)	1,870 (17)
Li—O(3 ⁱⁱⁱ)	1,964 (17)
Li—W ^(iv)	1,975 (16)
O(1 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,180 (8)
O(1 ⁱⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,302 (9)
O(2 ⁱⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,102 (9)
O(1 ⁱⁱⁱ)—W ^(iv)	3,071 (9)
O(2 ⁱⁱⁱ)—W ^(iv)	3,185 (10)
O(3 ⁱⁱⁱ)—W ^(iv)	3,032 (9)

O(1 ⁱⁱⁱ)—Li—O(2 ⁱⁱⁱ)	114,39 (81)°
O(1 ⁱⁱⁱ)—Li—O(3 ⁱⁱⁱ)	116,80 (80)
O(2 ⁱⁱⁱ)—Li—O(3 ⁱⁱⁱ)	107,95 (82)
O(1 ⁱⁱⁱ)—Li—W ^(iv)	104,32 (80)
O(2 ⁱⁱⁱ)—Li—W ^(iv)	111,83 (78)
O(3 ⁱⁱⁱ)—Li—W ^(iv)	100,67 (72)

(3) Environnement du potassium

Alors que cinq distances K-O et une distance K-W varient entre 2,73 et 2,91 Å (Tableau 4) (valeurs com-

patibles avec les distances généralement adoptées pour l'environnement d'un atome de potassium hexacoordiné), il apparaît deux distances K-W plus longues (3,134 et 3,199 Å) faisant intervenir les atomes d'oxygène des molécules d'eau Wⁱ et W^v. Des considérations liées à l'environnement de la molécule d'eau obligent à prendre ces deux atomes dans l'environnement du potassium.

Tableau 4. LiKPO₃F.H₂O: distances interatomiques, environnement du potassium

Le symbolisme utilisé dans ce tableau est le même que celui employé dans le Tableau 3.

K-O(1 ^v)	2,837 (6) Å
K-O(2)	2,728 (6)
K-O(2 ^{vi})	2,755 (7)
K-O(3 ^v)	2,914 (7)
K-O(3 ^{vii})	2,831 (7)
K-F ⁽ⁱⁱ⁾	2,740 (5)
K-W ⁽ⁱ⁾	3,134 (7)
K-W ^(v)	3,199 (8)

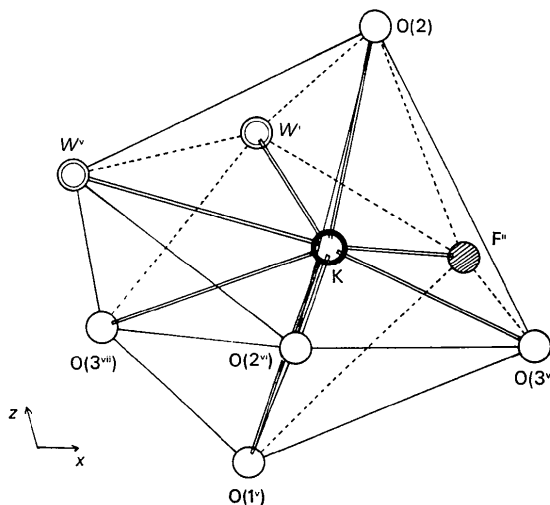


Fig. 3. Environnement du potassium.

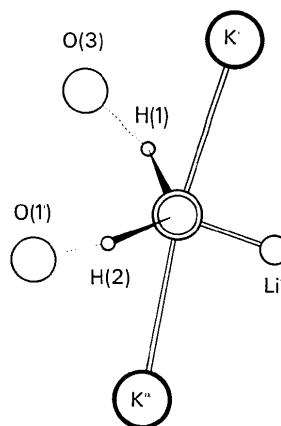


Fig. 4. Environnement de la molécule d'eau.

Un atome de potassium est donc entouré par sept atomes d'oxygène (dont deux appartenant à deux molécules d'eau) et un atome de fluor. Cinq d'entre eux (Fig. 3) (les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau, deux oxygènes de deux tétraèdres PO_3F^{2-} et un atome de fluor) et l'atome de potassium sont pratiquement dans un même plan. De part et d'autre de ce plan, nous avons respectivement un atome puis deux atomes d'oxygène.

Un tel arrangement, mais mettant en jeu uniquement des atomes d'oxygène a été signalé par Dumas, Galigné & Falgueirettes (1973) dans la structure de $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

(4) Molécule d'eau - liaison hydrogène

La position des hydrogènes a été décrite dans la détermination de la structure.

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau W et trois cations (deux atomes de potassium et un de lithium) sont coplanaires (Fig. 4 et Tableau 5). Les atomes d'hydrogène se situent dans un plan approximativement perpendiculaire au plan défini ci-dessus. L'environnement de cet atome d'oxygène par un atome de lithium et deux atomes d'hydrogène résulte de l'hybridation sp^2 de l'oxygène. En effet, d'une part ces quatre atomes sont coplanaires et l'angle de leurs directions est voisin de 120° , d'autre part la longueur de la liaison $\text{Li}-W$ est inférieure à la somme des rayons ioniques ($0,60 \text{ \AA}$ pour Li^+ et $1,40 \text{ \AA}$ pour O^{2-}).

L'un des atomes d'hydrogène ne s'écarte que de 5° de la direction $W \cdots \text{O}(1^i)$. Dans ce cas il s'établit une liaison hydrogène normale $\text{O} \cdots \text{H}-W$. Le deuxième hydrogène $\text{H}(1)$ s'écarte de 31° de la direction $W \cdots \text{O}(3)$. Ce déplacement rapproche $\text{H}(1)$ de l'atome de fluor F et l'éloigne du potassium. Bien que cette position suggère l'existence d'une liaison bifurquée avec un atome d'oxygène et un atome de fluor, la valeur beaucoup trop grande de la distance $\text{H}(1) \cdots \text{F} = 2,629 \text{ \AA}$ exclu cette hypothèse. Le déplacement de $\text{H}(1)$ semble lié à la configuration sp^2 de l'oxygène de la molécule d'eau.

References

References

- BERNDT, A. F. & SYLVESTER, J. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2191-2193.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1623-1629.
 DURAND, J., GRANIER, W., COT, L. & AVINENS, C. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **277**, 13-14.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 204-221. New York: Benjamin.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
 NORBERT, A. & MAURIN, M. (1969). *Rev. Chim. Min.* **6**, 687-702.
 PERLOFF, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2183-2191.
 ROBINSON, M. T. (1958). *J. Phys. Chem.* **62**, 925-928.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Tableau 5. $\text{LiKPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$: distances et angles interatomiques, environnement de la molécule d'eau

$W-H(1)$	0,955 Å
$W-H(2)$	1,038
$W \cdots O(3)$	2,799 (9)
$W \cdots O(1^i)$	2,799 (9)
$W \cdots F(1)$	3,183 (9)
$\text{Li}^{(viii)}-W-K(1)$	80,79 (50)°
$\text{Li}^{(viii)}-W-K(1^x)$	80,37 (51)
$K(1)-W-K(1^x)$	160,70 (24)
$\text{Li}^{(viii)}-W-H(1)$	123 (8)
$\text{Li}^{(viii)}-W-H(2)$	124 (8)
$K(1)-W-H(1)$	98 (8)
$K(1^x)-W-H(1)$	88 (8)
$K(1)-W-H(2)$	100 (8)
$K(1^x)-W-H(2)$	93 (8)
$H(1)-W-H(2)$	111 (11)
$H(1)-W \cdots O(3)$	31 (8)
$H(2)-W \cdots O(1^i)$	5 (8)
$O(3) \cdots W \cdots O(1^i)$	108,94 (28)