

References

- CRUICKSHANK, D. W. J. & SPARKS, R. A. (1960). *Proc. Roy. Soc. A* **258**, 270–285.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 390–397.
- GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 380–386.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MAZHAR-UL-HAQUE & CAUGHLAN, C. N. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 1528–1534.
- SKAPSKI, A. C. & TROUGHTON, P. G. H. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 716–722.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUTHERLAND, H. H. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 1217–1224.
- TAVALE, S. S. & PANT, L. M. (1973). *Acta Cryst. B* **29**, 2979–2980.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.
- YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & SUTHERLAND, H. H. (1968). *Acta Cryst. B* **24**, 161–167.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1565

Etudes Structurales de Composés Oxyfluorés du P^V. II. Structure Cristalline de Na₂PO₃F β

PAR 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

ET J. L. GALIGNÉ

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

(Reçu le 19 décembre 1973, accepté le 18 février 1974)

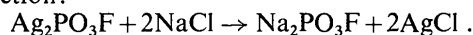
The crystal structure of Na₂PO₃F β has been studied by X-ray diffraction. This compound is orthorhombic, space group *P*2₁2₁. The cell dimensions are $a = 5.416 \pm 0.003$, $b = 6.929 \pm 0.004$, $c = 19.079 \pm 0.010$ Å and $Z = 8$. Data were measured on an automatic diffractometer using Cu *K*α radiation, $\lambda = 1.5418$ Å. The structure was established by statistical methods and refined by least-squares analysis using anisotropic thermal parameters. The structure is characterized by two kinds of PO₃F²⁻ tetrahedron. The environments of oxygen and fluorine atoms are described. The final *R* index is 0.052 for 712 observed reflexions.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique de la stéréochimie de l'ion PO₃F²⁻ nous avons déjà publié la structure de LiKPO₃F·H₂O (Galigné, Durand & Cot, 1974). La présente étude concerne la structure détaillée de Na₂PO₃F β dans laquelle n'intervient aucune liaison hydrogène.

Partie expérimentale

Le monofluorophosphate de sodium est préparé suivant la réaction:



Par cristallisation entre 20 et 40°C d'une solution aqueuse il se forme des monocristaux de monofluorophosphate de sodium anhydre que nous appelons Na₂PO₃F β (Durand, Granier & Cot, 1973).

Une étude au rétigraphe de Rimsky nous a permis de préciser le système cristallographique, le groupe d'espace et les paramètres de la maille. Ces derniers

sont affinés à partir des diagrammes de poudre. Les résultats sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5,416 \pm 0,003 \text{ \AA} & \rho_x &= 2,676 \pm 0,005 \text{ g cm}^{-3} \\ b &= 6,929 \pm 0,004 & \rho_{\text{obs}} &= 2,674 \pm 0,006 \text{ g cm}^{-3} \\ c &= 19,079 \pm 0,010 \\ V &= 716,1 \pm 1,3 \text{ \AA}^3 & Z &= 8 \end{aligned}$$

Système orthorhombique, groupe d'espace *P*2₁2₁. Axe d'allongement: *a*. La masse volumique ρ_{obs} est mesurée par pycnométrie dans le benzène à 20,0 ± 0,1°C

Un monocristal a été sélectionné puis transformé en sphère ($R = 0,35\text{mm}$). Les mesures d'intensité ont été effectuées à la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD 3. Un balayage $\theta/2\theta$ est utilisé avec le rayonnement Cu *K*α monochromatisé. 712 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle $\theta = 68^\circ$. La réflexion de référence 2 $\bar{1}$ 2 était repérée à intervalles réguliers de 50 réflexions et n'a pas montré de variations supérieures à 3%. Les intensités ont été corrigées des effets

de Lorentz-polarisation et d'absorption ($\mu R=2,3$) au moyen de programmes permettant de traiter des cristaux sphériques.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par utilisation des méthodes statistiques.

Le groupe spatial étant non centrosymétrique, nous avons utilisé le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

Nous avons retenu les 168 réflexions ayant les facteurs normalisés $E > 1,20$. La partie Σ_2 du programme établit les relations de phases existant entre les réflexions h , h' , et $h-h'$. Les 1000 relations les plus probables sont conservées. Le programme a été employé en version entièrement automatique.

Les facteurs normalisés E et les phases obtenues pour les trois solutions ayant les meilleurs critères de probabilité ont été utilisés pour effectuer des synthèses de Fourier tridimensionnelles. Deux d'entre elles donnent sensiblement la même solution, la troisième est décalée de $b/2$.

L'étude de la synthèse la plus exploitable permet d'identifier quatre atomes de sodium et deux atomes de phosphore au niveau $x=0,250$. De plus, au même niveau, deux atomes d'oxygène ou de fluor sont observés autour de l'atome de phosphore à des distances compatibles avec les liaisons P-O ou P-F.

Les deux autres atomes de chacun des tétraèdres PO_3F^{2-} sont beaucoup plus difficiles à placer avec précision. Pour cette raison, nous les avons placés théoriquement d'après les positions relevées pour l'atome de phosphore et les deux pics observés au niveau $x=0,250$. Tous les atomes liés au phosphore sont pour l'instant supposés être des oxygènes. Cette hypothèse a donné une valeur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,44$.

Une nouvelle synthèse de Fourier effectuée cette fois avec les valeurs observées des facteurs de structure et les phases obtenues pour cette hypothèse, permet de préciser les positions de tous les atomes.

Un affinement des paramètres de position des divers atomes en utilisant les réflexions correspondant à $\sin \theta/\lambda < 0,4$ permet d'améliorer l'hypothèse. Un essai d'affinement sur l'agitation thermique montre que les phénomènes d'extinction sont ici très importants. Afin de pouvoir poursuivre l'affinement et identifier O et F, nous avons éliminé provisoirement toutes les réflexions les plus intenses (55 sur 712). L'affinement peut alors se poursuivre normalement; un atome de chaque tétraèdre voit son agitation thermique prendre une valeur nettement inférieure à celle des autres atomes: il s'agit des atomes de fluor ($Z=9$), auxquels jusqu'à présent nous avons attribué 8 électrons. Un calcul de distances montre que la distance de cet atome au phosphore est supérieure à celle des trois autres atomes à ce même phosphore.

Tous les atomes étant maintenant identifiés, l'affinement des coordonnées atomiques x, y, z et du fac-

teur d'agitation thermique B se poursuit sans limite pour $\sin \theta/\lambda$ (les 55 réflexions les plus intenses sont toujours supprimées).

Les intensités étant affectées par de l'extinction secondaire, une correction a été faite selon une méthode (Galigné, Mouvet & Falgueirettes, 1970) qui consiste à répartir les facteurs de structure calculés, dont les valeurs sont comprises entre 0 et $F_{c,max}$, en groupe définis au moyen d'un pas égal à $F_{c,max}/n$. Les valeurs $F_{c,max}$ et n sont choisies de façon que chaque groupe contienne un nombre suffisant de termes. Un facteur échelle est affecté à chacun de ces groupes: les n facteurs échelle égaux au départ sont affinés avec les autres paramètres par la méthode des moindres carrés. Dans le cas présent, nous avons défini 5 groupes dans lesquels se répartissent les 712 réflexions conservées pour l'affinement final.

Après trois cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope, l'indice R se stabilise à 0,052 pour les 712 réflexions observées.

En fin d'affinement, les variations des paramètres de position sont inférieurs à 0,5 fois l'écart type (Tableau 1). Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour P, O, F et Na⁺. Il a également été tenu compte de la dif-

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique ($10^4\beta_{ij}$)

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
Na(1)	0,2459 (13)	0,4219 (8)	0,0470 (2)
Na(2)	0,2837 (11)	0,0601 (7)	0,1924 (2)
Na(3)	0,2627 (13)	0,7769 (7)	0,3679 (2)
Na(4)	0,2547 (13)	0,2851 (7)	0,3772 (2)
P(1)	0,1958 (6)	0,5276 (4)	0,2118 (1)
P(2)	0,2427 (7)	-0,0203 (4)	0,0316 (1)
O(1)	0,2749 (18)	0,5216 (12)	0,2865 (4)
O(2)	0,3114 (20)	0,3816 (12)	0,1637 (4)
O(3)	-0,0780 (16)	0,5505 (16)	0,2004 (5)
O(4)	0,0234 (20)	0,0581 (26)	0,0702 (6)
O(5)	0,2322 (26)	-0,0073 (14)	-0,0455 (4)
O(6)	0,4808 (18)	0,0326 (19)	0,0661 (5)
F(1)	0,3112 (18)	0,7298 (10)	0,1847 (4)
F(2)	0,2237 (28)	-0,2470 (11)	0,0446 (4)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na(1)	269 (20)	119 (9)	16 (1)	-6 (16)	-3 (4)	2 (3)
Na(2)	232 (17)	83 (8)	16 (1)	2 (13)	8 (4)	-1 (3)
Na(3)	205 (19)	100 (9)	13 (1)	5 (14)	1 (4)	-5 (2)
Na(4)	219 (21)	102 (9)	14 (1)	-30 (15)	-1 (4)	4 (2)
P(1)	133 (9)	58 (5)	9 (1)	-1 (6)	0,4 (2)	-1 (1)
P(2)	135 (9)	66 (5)	11 (1)	-2 (7)	1 (2)	-2 (1)
O(1)	229 (28)	71 (14)	12 (1)	-13 (22)	-12 (7)	-3 (4)
O(2)	218 (32)	71 (15)	15 (2)	9 (21)	10 (7)	-5 (4)
O(3)	131 (25)	125 (18)	22 (2)	16 (22)	-13 (6)	-1 (6)
O(4)	144 (31)	288 (33)	46 (4)	4 (33)	13 (10)	-71 (11)
O(5)	433 (41)	126 (17)	14 (2)	-1 (30)	-9 (8)	8 (5)
O(6)	144 (27)	159 (24)	22 (2)	-14 (24)	-9 (7)	-23 (7)
F(1)	287 (31)	57 (12)	20 (2)	-23 (19)	9 (7)	3 (4)
F(2)	679 (58)	88 (14)	27 (2)	-85 (31)	-34 (12)	13 (4)

fusion anormale de l'atome de phosphore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).*

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 illustre la projection de cette structure sur le plan yOz . L'arrangement peut être décrit à partir de polyèdres déformés autour du sodium et de tétraèdres PO_3F individualisés.

Les atomes de sodium se répartissent approximativement aux niveaux $x=0,250$ et $x=0,750$. Une chaîne de polyèdres centrés à ces niveaux se développent parallèlement à l'axe b en mettant alternativement des faces puis des arêtes en commun. Les tétraèdres PO_3F^{2-} relient ces chaînes entre elles. Deux types de tétraèdres existent dans cette structure. Le Tableau 2 rassemble les longueurs et les angles de liaisons caractéristiques de chacun d'eux.

Pour expliquer ces résultats, considérons tout d'abord l'environnement des atomes d'oxygène et de fluor des deux types de tétraèdres.

A - Environnement des atomes d'oxygène et de fluor des tétraèdres PO_3F^{2-}

Tétraèdre type I

Chacun des trois oxygènes de ce type de tétraèdre est lié à l'atome de phosphore P(1) et est environné par trois atomes de sodium (Fig. 2). On constate que pour ces trois atomes d'oxygène, l'environnement est du type tétraédrique: ce qui correspond à une hybridation sp^3 de l'oxygène. Dans les trois cas, deux distances Na-O sont voisines et plus courtes que la troisième. Les distances Na-O(1) sont cependant plus régulières que les distances Na-O(2) et Na-O(3).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30383: 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.

Tableau 2. Distances et angles interatomiques: tétraèdres PO_3F^{2-}

Type I			
P(1)-O(1)	1,487 (9) Å	O(1)-P(1)-O(2)	116,46 (56)°
P(1)-O(2)	1,502 (10)	O(1)-P(1)-O(3)	115,07 (58)
P(1)-O(3)	1,506 (10)	O(2)-P(1)-O(3)	113,15 (61)
P(1)-F(1)	1,618 (9)	F(1)-P(1)-O(1)	102,65 (50)
O(1)-O(2)	2,541 (13)	F(1)-P(1)-O(2)	103,11 (52)
O(1)-O(3)	2,526 (13)	F(1)-P(1)-O(3)	104,06 (58)
O(2)-O(3)	2,511 (14)		
F(1)-O(1)	2,426 (12)		
F(1)-O(2)	2,445 (12)		
F(1)-O(3)	2,464 (14)		
Type II			
P(2)-O(4)	1,498 (13) Å	O(4)-P(2)-O(5)	115,92 (77)°
P(2)-O(5)	1,474 (10)	O(4)-P(2)-O(6)	112,28 (70)
P(2)-O(6)	1,493 (11)	O(5)-P(2)-O(6)	117,20 (72)
P(2)-F(2)	1,593 (9)	F(2)-P(2)-O(4)	103,31 (85)
O(4)-O(5)	2,519 (17)	F(2)-P(2)-O(5)	102,24 (55)
O(4)-O(6)	2,484 (15)	F(2)-P(2)-O(6)	103,28 (74)
O(5)-O(6)	2,532 (15)		
F(2)-O(4)	2,425 (20)		
F(2)-O(5)	2,389 (13)		
F(2)-O(6)	2,421 (17)		

Le fluor F(1) lié au phosphore P(1) est environné par deux atomes de sodium. Les quatre atomes sont dans un même plan: la somme des angles ayant pour sommet F(1) est de $358,85^\circ$.

Tétraèdre type II

Chaque oxygène est environné par cinq atomes: un atome de phosphore auquel il est lié et deux atomes de sodium dans un même plan puis deux autres atomes de sodium dans une direction sensiblement perpendiculaire à ce plan (Fig. 3).

Les distances équatoriales sont en général beaucoup plus courtes que les distances axiales, sauf pour O(4) où les distances Na-O équatoriales sont de 2,467 et 2,617 Å, tandis que les distances axiales sont de 2,597 et 2,722 Å: les atomes Na forment ainsi, autour de l'atome O, une bipyramide trigonale.

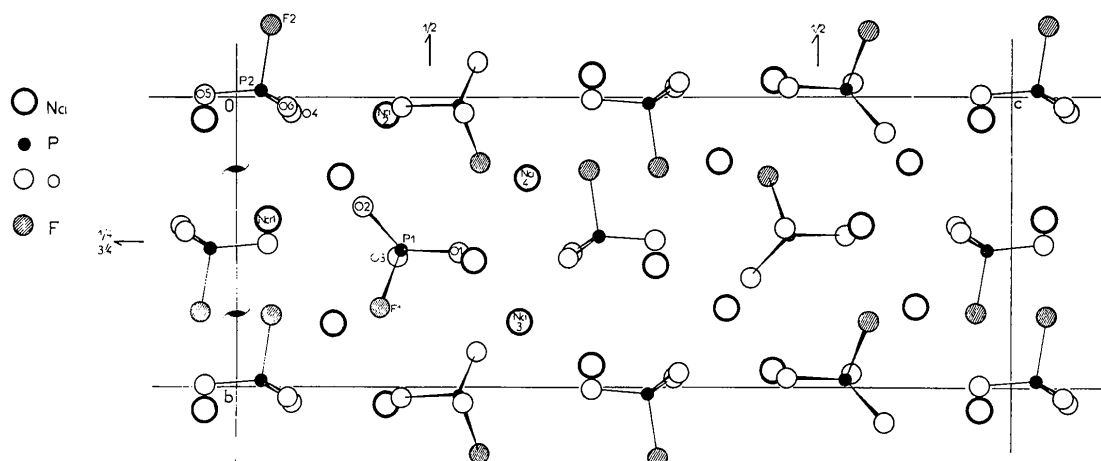


Fig. 1. Projection de la structure de $Na_2PO_3F_\beta$ sur le plan yOz .

Un type analogue de configuration de l'oxygène est signalé par Hamilton & Ibers (1968) dans certains composés hydratés: les trois atomes de la molécule d'eau et un cation sont coplanaires et les directions de liaison font entre elles un angle voisin de 120°. Deux autres cations sont sur la perpendiculaire à ce plan passant par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Ces auteurs considèrent cependant qu'une telle configuration n'est possible qu'en présence de métaux alcalins où la configuration n'est pas gouvernée par des directions privilégiées.

Le fluor a comme proche voisin le phosphore, auquel il est lié, et un atome de sodium. Ces trois atomes sont pratiquement alignés: P(2)-F(2)-Na(1) = 167,34°. Nous signalerons cependant que dans le plan perpendiculaire à cette direction se trouvent trois atomes de sodium à des distances de 2,99 à 3,20 Å. Les angles entre ces trois directions sont de l'ordre de 120°, mais nous ne pouvons considérer ces atomes de sodium pour l'environnement du fluor: les distances sont beaucoup trop longues.

B - Les tétraèdres PO₃F²⁻ PO₃F²⁻ type I

Les valeurs des distances et angles trouvées sont très proches de celles déjà signalées par Perloff (1972). La distance P-F (1,618 Å) est la plus longue (P-O varie de 1,487 à 1,506 Å). Les angles du type F-P-O sont inférieurs d'environ 10° à ceux du type O-P-O. Ceci entraîne un allongement des arêtes O-O par rapport aux arêtes O-F. Ce tétraèdre n'a ni face ni arête commune avec un polyèdre sodium.

PO₃F²⁻ type II

Les angles et longueurs de liaison de ce tétraèdre sont comparables à ceux du tétraèdre précédent. Nous notons cependant que la longueur de la liaison P-F est légèrement plus courte que celle rencontrée dans le type I (0,025 Å): cette différence est d'environ trois fois l'écart-type sur P-F.

En effet, comme nous venons de le présenter dans le paragraphe précédent, alors que le fluor du tétraèdre type I est au centre d'un triangle dont l'un des sommets est le phosphore et les autres le sodium, celui du tétraèdre de type II est situé sur la droite P-F...Na: ceci entraîne un raccourcissement de la liaison P-F dans ce dernier cas.

La distance P-F est plus longue (1,593 Å) que les distances P-O (1,474 à 1,498 Å).

Les angles O-P-O sont supérieurs d'environ 10° aux angles O-P-F. Les longueurs des arêtes O-O sont voisines: l'une des trois O(6)-O(4) est inférieure aux deux autres: elle est commune à deux polyèdres de coordination du sodium: Na(1) et Na(2).

C - Environnement des atomes de sodium

Dans le Tableau 4 sont rapportés les résultats concernant l'environnement des quatre atomes de sodium du motif de base.

Tableau 3. Liste des positions équivalentes utilisées dans le Tableau 4

i	$\frac{1}{2}-x$	$-y$	$\frac{1}{2}+z$
ii	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$
iii	$-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
iv	$x-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$
v	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
vi	$-x$	$y-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$
vii	x	$\frac{1}{2}-y$	z
viii	$\frac{1}{2}-x$	$1-y$	$\frac{1}{2}+z$
ix	$1-x$	$y-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$
x	x	$1+y$	z
xi	$1-x$	$1-y$	$\frac{1}{2}-z$
xii	x	$y-1$	z

Les distances Na-O compatibles avec celles généralement admises dans la bibliographie sembleraient exclure un environnement 8 pour Na(1). Or, des considérations d'ordre géométrique et d'environnement des oxygènes nous obligent à considérer Na(1) comme entouré par 8 proches voisins. En effet, cinq d'entre

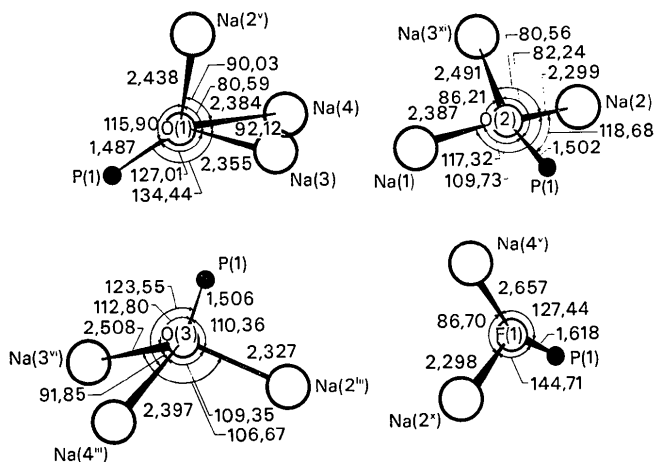


Fig. 2. Environnement des atomes oxygène et fluor du tétraèdre PO₃F²⁻, type I.

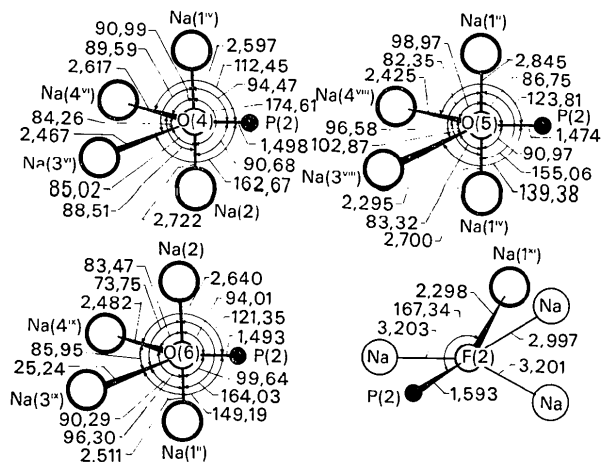


Fig. 3. Environnement des atomes oxygène et fluor du tétraèdre PO₃F²⁻, type II.

Tableau 4. Distances et angles interatomiques: environnement des atomes de sodium

Pour les positions équivalentes voir Tableau 3.

(a) Atome Na(1)			
Na(1)—O(2)	2,387 (11) Å	Na(1)—O(5 ⁱⁱ)	2,700 (16) Å
Na(1)—O(4)	2,850 (18)	Na(1)—O(6)	3,021 (14)
Na(1)—O(4 ⁱⁱ)	2,597 (14)	Na(1)—O(6 ^{iv})	2,511 (12)
Na(1)—O(5 ^{iv})	2,845 (16)	Na(1)—F(2 ^x)	2,298 (10)
O(2)—Na(1)—O(4)	76,4 (4)°	O(4 ⁱⁱ)—Na(1)—O(5 ^{iv})	125,5 (4)°
O(2)—Na(1)—O(4 ⁱⁱ)	136,0 (4)	O(4 ⁱⁱ)—Na(1)—O(5 ⁱⁱ)	56,7 (4)
O(2)—Na(1)—O(5 ^{iv})	97,9 (4)	O(4 ⁱⁱ)—Na(1)—O(6)	86,2 (4)
O(2)—Na(1)—O(5 ⁱⁱ)	81,2 (4)	O(4 ⁱⁱ)—Na(1)—O(6 ^{iv})	70,4 (4)
O(2)—Na(1)—O(6)	71,1 (4)	O(4 ⁱⁱ)—Na(1)—F(2 ^x)	90,2 (4)
O(2)—Na(1)—O(6 ^{iv})	153,6 (4)	O(5 ^{iv})—Na(1)—O(6 ^{iv})	56,0 (4)
O(2)—Na(1)—F(2 ^x)	95,3 (4)	O(5 ^{iv})—Na(1)—F(2 ^x)	74,9 (4)
O(4)—Na(1)—O(4 ⁱⁱ)	116,9 (4)	O(5 ⁱⁱ)—Na(1)—O(6)	77,3 (4)
O(4)—Na(1)—O(5 ^{iv})	76,4 (4)	O(5 ⁱⁱ)—Na(1)—O(6 ^{iv})	123,9 (4)
O(4)—Na(1)—O(6)	49,9 (4)	O(5 ⁱⁱ)—Na(1)—F(2 ^x)	80,3 (4)
O(4)—Na(1)—O(6 ^{iv})	91,7 (4)	O(6)—Na(1)—O(6 ^{iv})	118,8 (4)
O(6 ^{iv})—Na(1)—F(2 ^x)		82,6 (4)	
(b) Atome Na(2)			
Na(2)—O(1 ^v)	2,438 (12) Å	Na(2)—O(4)	2,722 (14) Å
Na(2)—O(2)	2,299 (11)	Na(2)—O(6)	2,640 (12)
Na(2)—O(3 ^{vi})	2,327 (11)	Na(2)—F(1 ^{viii})	2,298 (9)
O(1 ^v)—Na(2)—O(2)	94,6 (4)°	O(2)—Na(2)—O(6)	79,9 (4)
O(1 ^v)—Na(2)—O(3 ^{vi})	108,7 (4)	O(3 ^{vi})—Na(2)—O(4)	120,2 (4)
O(1 ^v)—Na(2)—O(6)	75,2 (4)	O(3 ^{vi})—Na(2)—O(1 ^{viii})	93,3 (4)
O(1 ^v)—Na(2)—F(1 ^{viii})	80,6 (4)	O(4)—Na(2)—O(6)	55,1 (4)
O(2)—Na(2)—O(3 ^{vi})	105,5 (4)	O(4)—Na(2)—F(1 ^{viii})	88,4 (4)
O(2)—Na(2)—O(4)	80,5 (4)	O(6)—Na(2)—F(1 ^{viii})	80,9 (4)
(c) Atome Na(3)			
Na(3)—O(1)	2,355 (10) Å	Na(3)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	2,467 (16) Å
Na(3)—O(2 ^v)	2,491 (13)	Na(3)—O(5 ^{viii})	2,295 (11)
Na(3)—O(3 ⁱⁱⁱⁱ)	2,508 (12)	Na(3)—O(6 ^v)	2,524 (13)
O(1)—Na(3)—O(2 ^v)	91,9 (4)°	O(2 ^v)—Na(3)—O(6 ^v)	78,8 (4)°
O(1)—Na(3)—O(3 ⁱⁱⁱⁱ)	103,6 (4)	O(3 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(3)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	117,5 (4)
O(1)—Na(3)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	82,5 (4)	O(3 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(3)—O(5 ^{viii})	81,5 (4)
O(1)—Na(3)—O(6 ^v)	78,9 (4)	O(4 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(3)—O(5 ^{viii})	95,2 (4)
O(2 ^v)—Na(3)—O(3 ⁱⁱⁱⁱ)	91,3 (4)	O(4 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(3)—O(6 ^v)	72,2 (4)
O(2 ^v)—Na(3)—O(5 ^{viii})	87,7 (4)	O(5 ^{viii})—Na(3)—O(6 ^v)	95,8 (4)
(d) Atome Na(4)			
Na(4)—O(1)	2,384 (10) Å	Na(4)—O(5 ⁱ)	2,425 (11) Å
Na(4)—O(3 ^{vi})	2,397 (12)	Na(4)—O(6 ^v)	2,482 (13)
Na(4)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	2,617 (17)	Na(4)—F(1 ^{ix})	2,657 (12)
O(1)—Na(4)—O(3 ^{vi})	92,1 (4)°	O(3 ^{vi})—Na(4)—F(1 ^{ix})	88,9 (4)°
O(1)—Na(4)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	78,8 (4)	O(4 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(4)—O(5 ⁱ)	110,9 (4)
O(1)—Na(4)—O(6 ^v)	79,2 (4)	O(4 ⁱⁱⁱⁱ)—Na(4)—O(6 ^v)	70,4 (4)
O(1)—Na(4)—F(1 ^{ix})	74,7 (4)	O(5 ⁱ)—Na(4)—O(6 ^v)	105,5 (4)
O(3 ^{vi})—Na(4)—O(4 ⁱⁱⁱⁱ)	119,7 (4)	O(5 ⁱ)—Na(4)—F(1 ^{ix})	97,4 (4)
O(3 ^{vi})—Na(4)—O(5 ⁱ)	81,2 (4)	O(6 ^v)—Na(4)—F(1 ^{ix})	77,4 (4)

eux sont répartis dans un plan qui contient Na(1): O(4), O(6), O(5ⁱⁱ), O(5^{iv}) et F(2^x); les trois autres atomes d'oxygène [O(2), O(4ⁱⁱ) et O(6^{iv})] se distribuent de part et d'autre de ce plan à des distances nettement inférieures.

Les polyèdres de coordination de Na(2), Na(3) et Na(4) ont la forme d'octaèdres déformés.

Références

DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A **24**, 390–397.

DURAND, J., GRANIER, W. & COT, L. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, pp. 101–103.

GALIGNÉ, J. L., DURAND, J. & COT, L. (1974). *Acta Cryst.* B **30**, 697–701.

GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* B **26**, 368–372.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B **26**, 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.

PERLOFF, A. (1972). *Acta Cryst.* B **28**, 2183–2191.