

Études Structurales de Composés Oxyfluorés du P^V. III.* Structure Cristalline de NaK₃(PO₃F)₂

PAR J. DURAND, W. GRANIER 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 6 décembre 1974, accepté le 27 janvier 1975)

NaK₃(PO₃F)₂ crystallizes in space group $P\bar{3}m1$ with $a=5.761$ (6), $c=7.374$ (7) Å and $Z=1$. Intensity data have been measured on an automatic diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystal structure was determined by analogy with that of glaserite. The final R index is 0.067 for 258 observed reflexions. The symmetry of the PO₃F tetrahedron is $3m$ (C_{3v}).

Le monofluorophosphate de sodium donne, avec les monofluorophosphates alcalins, deux types de sels doubles (Durand, Granier & Cot, 1973): ceux de structure glaserite – NaK₃(PO₃F)₂ et NaRb₃(PO₃F)₂ – et NaNH₄PO₃F·H₂O de structure orthorhombique.

La présente étude concerne la structure détaillée de NaK₃(PO₃F)₂. Elle nous permettra de préciser la géométrie du tétraèdre PO₃F; nous comparerons ces valeurs à celles déjà trouvées pour LiKPO₃F·H₂O (Galigné, Durand & Cot, 1974) et Na₂PO₃Fβ (Durand, Cot & Galigné, 1974).

Partie expérimentale

Le monofluorophosphate double NaK₃(PO₃F)₂ est obtenu par cristallisation en milieu aqueux de quantités stoechiométriques des deux monofluorophosphates simples. Les cristaux obtenus appartiennent au groupe d'espace $P\bar{3}m1$ et sont de structure glaserite [composé de formule CaBa₃(SiO₄)₂]. Les paramètres sont les suivants: $a=5,761$ (6); $c=7,374$ (7) Å; $V=211,9$ (6) Å³; $Z=1$; $\rho_x=2,633$ (9); $\rho_{ob}=2,596$ (6) g cm⁻³.

La masse volumique observée ρ_{ob} est déterminée par pycnométrie dans le benzène à 20,0 ± 0,5 °C.

Le monocristal a été transformé en sphère ($r=0,27$ 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 $K\alpha$ monochromatisé. 258 réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle $\theta=60^\circ$. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption ($\mu r=6,7$) au moyen de programmes permettant de traiter des cristaux sphériques.

Détermination de la structure

Le fait que l'ion PO₃F²⁻ soit compatible avec la symétrie $3m$ (C_{3v}), et par analogie avec les positions atomiques de la structure glaserite, les atomes du composé NaK₃(PO₃F)₂ occupent les sites cristallographiques suivants:

Nombre d'atomes	Nature de l'atome	Notation du site	Positions
1	Na	(a)	0,0,0
1	K	(b)	0,0, $\frac{1}{2}$
2	K	(d)	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$
2	P	(d)	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z'$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}'$
2	F	(d)	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z''$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}''$
6	O	(i)	x, \bar{x}, z ; $x, 2x, z$; $2\bar{x}, \bar{x}, z$; \bar{x}, x, \bar{z} ; $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$; $2x, x, \bar{z}$.

Les coordonnées x et z utilisées dans l'hypothèse de départ sont celles de CaBa₃(SiO₄)₂ (Wyckoff, 1965).

En tenant compte des restrictions imposées par les diverses positions particulières des atomes (Peterse & Palm, 1966), plusieurs cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope puis anisotrope conduisent au facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,067$. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour P, O, F, Na⁺ et K⁺.

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

* Les facteurs de structure observés et calculés sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary publication No. SUP 30900: 3 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.

* Partie II: Durand, Cot & Galigné (1974)

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	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	0	0	0	116 (29)	116 (29)	8 (13)	58 (4)	0	0
K(1)	0	0	0,5	195 (19)	195 (19)	20 (8)	97 (9)	0	0
K(2)	0,6666	0,3333	0,1737 (4)	124 (12)	124 (12)	10 (7)	62 (6)	0	0
P	0,6666	0,3333	0,7452 (5)	53 (13)	63 (13)	5 (3)	26 (6)	0	0
O	-0,1876 (11)	0,1876 (11)	0,7923 (8)	165 (36)	165 (36)	93 (12)	122 (20)	-19 (13)	19 (13)
F	0,6666	0,3333	0,5242 (12)	430 (50)	430 (50)	8 (7)	215 (25)	0	0

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 donne la projection sur le plan (001) de la structure $\text{NaK}_3(\text{PO}_3\text{F})_2$. Le tétraèdre PO_3F est de symétrie $3m(C_3)$. C'est le premier exemple de tétraèdre PO_3F ayant cette symétrie parfaite. Les distances et angles interatomiques sont mentionnés dans le Tableau 2. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées précédemment; remarquons cependant que la distance P-F est légèrement plus longue. L'environnement du fluor rend bien compte de ce résultat (Tableau 3). En effet, alors que dans $\text{LiKPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'atome de fluor est à la distance $\text{F} \cdots \text{K} = 2,740 \text{ \AA}$, pour $\text{NaK}_3(\text{PO}_3\text{F})_2 \text{F} \cdots \text{K} = 2,584 \text{ \AA}$ indiquant, dans ce cas, une forte attraction du potassium qui se traduit par un allongement de la distance P-F. De même pour $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}\beta$ la liaison P-F est d'autant plus longue que l'interaction $\text{F} \cdots \text{Na}$ est plus importante.

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

P-O	1,495 (6) Å	O-P-O	114,8 (7)°
P-F	1,630 (10)	O-P-F	103,4 (3)

L'atome de sodium - site (a) - est en environnement 6: il correspond à un antiprisme de symétrie $\bar{3}$. La distance Na-O [2,418 (6) Å] est en parfait accord avec celle correspondant à un tel environnement.

L'environnement de l'atome de potassium - site (b) - est également assuré par six atomes d'oxygène [distance K-O = 2,855 (6) Å]. Ces deux ensembles bâtis autour du sodium et du potassium sont légèrement dilatés

selon la direction c. Ils ont une face commune et se développent alternativement le long de l'axe c.

L'environnement du potassium - site (d) - est de symétrie $3m$. Il est assuré par six atomes d'oxygène situés à une cote voisine de la sienne ($z = -0,208$ pour O et $z = -0,174$ pour K) à la distance K-O = 2,899 (7) Å, trois autres atomes d'oxygène à la cote $z = 0,208$ [K-O = 3,166 (7) Å] et un atome de fluor à la cote $z = -0,524$: K-F = 2,584 (10) Å.

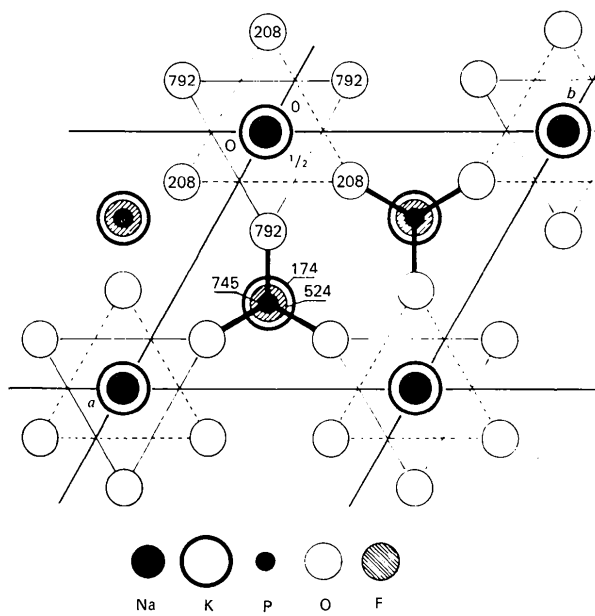
Fig. 1. Projection sur le plan xOy .

Tableau 3. Influence de l'environnement de l'atome de fluor sur la longueur P-F

Environnement de l'atome F	LiKPO ₃ F · H ₂ O	NaK ₃ (PO ₃ F) ₂	Na ₂ PO ₃ F-β	
			Type I	Type II
P-F	P-F...K	P-F...K	Na(1)-F = 2,657 Å Na(2)-F = 2,298 Å	P-F...Na
Distances M...F	2,740 Å	2,584 Å		2,298 Å
Angles PFM	159,6°	180°	PFNa(1) = 127,4° PFNa(2) = 144,7°	167,3°
Distances P-F	1,589 Å	1,630 Å	1,618 Å	1,593 Å

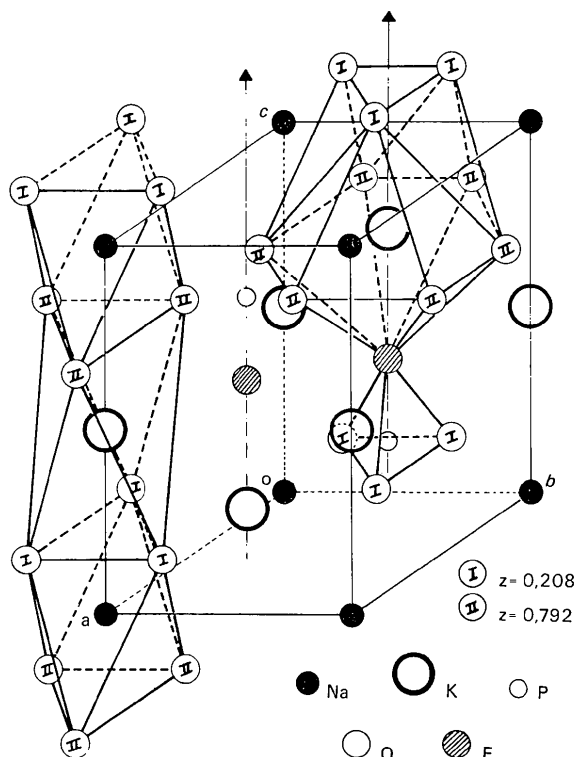


Fig. 2. Environnement des cations dans la structure $\text{NaK}_3(\text{PO}_3\text{F})_2$.

Sur l'axe ternaire, on a un empilement constitué de polyèdres centrés sur l'atome de potassium et de tétraèdres PO_3F . L'atome de fluor est commun à ces deux polyèdres (Fig. 2).

Cette structure est donc caractérisée par un empilement d'anions parallèlement à l'axe c . On observe:

– en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ puis $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ une succession d'environnements alternativement tétraédrique (PO_3F) puis polyédrique autour de K [site (d)] présentant une face puis un sommet commun (F).

– en (0,0) une succession de groupements octaédriques déformés présentant une face commune: celle perpendiculaire à l'axe c .

Ces ensembles mettent en commun des atomes d'oxygène qui assurent la rigidité de l'édifice.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
 DURAND, J., GRANIER, W. & COT, L. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 277, 101–103.
 DURAND, J., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1565–1569.
 GALIGNÉ, J. L., DURAND, J. & COT, L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 697–701.
 PETERSE, W. J. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* 20, 147–150.
 WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Vol. III. New-York: Wiley-Interscience.

Acta Cryst. (1975). B31, 1535

The Conformation of Non-Aromatic Ring Compounds. XC. The Crystal Structure of the 3,5-Dinitrobenzoate Ester of Pyrocalciferol at -170°C

BY A. J. DE KOK AND C. ROMERS

Gorlaeus Laboratoria, X-ray and Electron Diffraction Section, Rijksuniversiteit Leiden, Leiden, The Netherlands

(Received 2 December 1974; accepted 7 January 1975)

Crystals of the 3,5-dinitrobenzoate ester of pyrocalciferol are monoclinic. The lattice constants at -170°C are $a = 11.28$ (1), $b = 11.27$ (1), $c = 12.537$ (5) Å and $\beta = 93.25$ (5)°. The space group is $P2_1$ and $Z = 2$. The structure was solved by Patterson-search methods and refined by the least-squares technique, using graphite-monochromatized $\text{Mo K}\alpha$ diffractometer data. Despite the unusual $9\alpha, 10\alpha$ configuration the molecule is not severely strained: chairs A and C display some deformation near their junctures with rings B and C , ring B has the expected 1,3-diplanar form and ring D has a conformation intermediate between a $C_3(13\alpha)$ envelope and a $C_2(16)$ half-chair form ($\Delta = 15.5$, $\varphi_m = 47.5^\circ$).

Introduction

This paper is a continuation of earlier reports on structural studies in the vitamin D series [*cf.* vitamin D: Knobler, Romers, Braun & Hornstra (1972); ergosterol: Braun, Hornstra, Knobler, Rutten & Romers (1973); lumisterol: de Kok & Romers (1974)]. The 3,5-dinitrobenzoate ester of pyrocalciferol is obtained

by heating the corresponding previtamin D ester. The structure of the corresponding isopyrocalciferol ester, a by-product of the same reaction, will be discussed in a forthcoming paper (de Kok, Hogendorp & Romers, to be published).

The scheme of photochemical and thermal conversions of numbers of the vitamin D family was discussed by Sanders, Pot & Havinga (1969). According