

Acta Cryst. (1975). B31, 2506

Études Structurales de Composés Oxyfluorés du P^V. IV. Structure de RbPO₂F₂

PAR W. GRANIER, 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 16 mai 1975, accepté le 22 mai 1975)

Abstract. RbPO₂F₂, *Pnma*, $a=8.165$ (5), $b=6.464$ (4) $c=7.786$ (5) Å, $Z=4$, $V=410.9$ (7) Å³, $D_x=3.016$ (5), $D_m=3.00$ (1) g cm⁻³. Intensity data were measured on an automatic diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystal structure was determined by analogy with that of KPO₂F₂. The final R index is 0.044 for 373 observed reflexions. The symmetry of the PO₂F₂ tetrahedron is C_{2v} ($2m$).

Introduction. Une étude systématique des composés oxyfluorés du P^V nous a permis de préciser la stéréochimie de l'ion PO₃F²⁻ (Galigné, Durand & Cot, 1974; Durand, Cot & Galigné, 1974; Durand, Granier, Cot & Galigné, 1975). Une autre série de phases a été isolée: il s'agit des sels de formule M^IPO₂F₂ pour lesquels M^I=NH₄, Rb, Cs ou Tl. La présente étude concerne la détermination structurale de RbPO₂F₂. L'un des buts recherchés est la connaissance précise des dimensions de l'ion PO₂F₂⁻.

Les structures de KPO₂F₂, CsPO₂F₂ et NH₄PO₂F₂ ont été réalisées respectivement par Harrison, Thompson & Trotter (1966), Trotter & Whitlow (1967) puis Harrison & Trotter (1969). Dans NH₄PO₂F₂, le tétraèdre PO₂F₂ est fortement distordu par la présence de liaisons hydrogènes. La structure de CsPO₂F₂ est très peu précise aussi nous nous sommes attachés à comparer les résultats obtenus pour RbPO₂F₂ à ceux de KPO₂F₂.

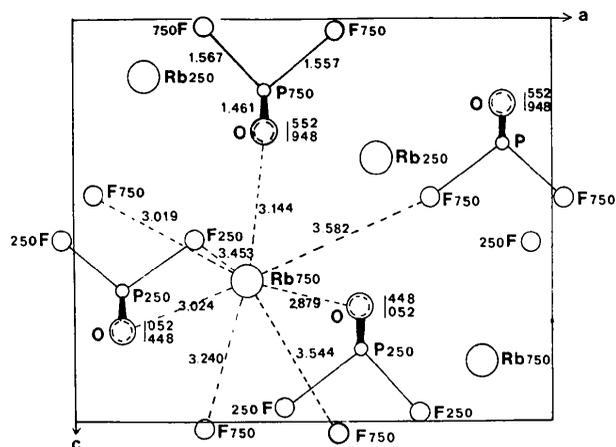
Les difluorophosphates de métaux alcalins sont obtenus en mélangeant des quantités équimoléculaires du difluorophosphate de nitron et le nitrate alcalin correspondant. Après avoir filtré le nitrate de nitron, des monocristaux transparents de difluorophosphate alcalin, en forme de bâtonnets, se déposent par cristallisa-

tion à 20°C. Ces monocristaux sont hygroscopiques et doivent être manipulés en atmosphère sèche.

Le groupe d'espace et les paramètres de 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 enregistrées avec une précision de $\pm \frac{1}{100}^\circ$ de degré θ de Bragg, nous a permis d'atteindre les valeurs des paramètres de maille avec une bonne précision. La densité observée D_m , a été mesurée par pycnométrie dans le benzène à $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Un monocristal a été sélectionné puis transformé en sphère de 0,4 mm de diamètre ($\mu R=4,3$).

Les mesures d'intensités diffractées ont été faites à

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOz .Tableau 1. RbPO₂F₂: 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}
Rb	0,1416 (1)	0,2500 (0)	0,1438 (1)	57 (2)	107 (3)	93 (2)	0 (0)	5 (1)	0 (0)
P	0,1037 (3)	0,2500 (0)	0,6856 (4)	51 (4)	114 (8)	65 (5)	0 (0)	4 (4)	0 (0)
O	0,1059 (8)	0,0524 (10)	0,7768 (8)	120 (11)	131 (16)	140 (12)	7 (11)	16 (9)	33 (12)
F(1)	0,2422 (11)	0,2500 (0)	0,5464 (12)	141 (16)	292 (28)	194 (18)	0 (0)	132 (14)	0 (0)
F(2)	0,9582 (11)	0,2500 (0)	0,5564 (12)	142 (16)	304 (20)	214 (20)	0 (0)	122 (15)	0 (0)

la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD 3. Un balayage $\theta/2\theta$ a été réalisé avec le rayonnement Cu $K\alpha$ monochromatisé.

Le cristal est totalement noyé dans le faisceau et 373 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle de Bragg $\theta = 60^\circ$.

La réflexion de référence était repérée à intervalles réguliers de 50 réflexions; elle n'a pas montré de variations supérieures 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.

Par analogie avec les positions atomiques de la structure de KPO_2F_2 , les atomes du composé $RbPO_2F_2$ occupent les sites cristallographiques suivant:

Nature de l'atome	Notation du site	Positions	
Rb	<i>c</i>	$x, \frac{1}{4}, z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z$
P	<i>c</i>		
F	<i>c</i>	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z};$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$
		$x, y, z;$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$
O	<i>d</i>	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
		$x, \bar{y}, \bar{z};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
		$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z;$	$\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$

Les coordonnées x, y et z utilisées dans l'hypothèse de départ sont donc celles de KPO_2F_2 .

Plusieurs cycles d'affinements avec agitation thermique puis anisotrope conduisent au facteur $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,044$.

Les facteurs de diffusion étaient ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour Rb, O et F.*

Le Tableau 1 donne, pour chaque atome, les paramètres de position et d'agitation thermique, ainsi que les écarts-type.

Discussion. La Fig. 1 illustre la projection de cette structure sur le plan xOz . Nous constatons que le tétraèdre PO_2F_2 a sensiblement la symétrie C_{2v} ($2m$); le

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31146: 5 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.

plan de symétrie est le plan qui contient les deux fluors et le phosphore. Les atomes de phosphore et de fluor se trouvent aux côtes $\frac{1}{4}$ puis $\frac{3}{4}$. Il en est de même pour les ions Rb^+ .

Les distances et angles interatomiques du tétraèdre $PO_2F_2^-$ sont rassemblés dans le Tableau 2. Elles sont comparable à celles trouvées pour KPO_2F_2 .

Tableau 2. $RbPO_2F_2$: distances et angles interatomiques du tétraèdre PO_2F_2

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

P-O	1,461 (7) Å ($2 \times$)	OPO	121,86 (52)°
P-F	1,567 (9)	OPF(1)	109,10 (30)
P-F(2)	1,557 (9)	OPF(2)	108,87 (30)
O-O	2,555 (13)	FPF	95,91 (48)
O-F(1)	2,468 (10)		
O-F(2)	2,456 (10)		
F-F	2,320 (12)		

Le rubidium est entouré par six fluors situés à des distances Rb-F comprises entre 3,582 (8) et 3,019 (9) Å. Le rubidium et quatre fluors sont à la même côte y ($\frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$). De part et d'autre de ce plan, l'ion Rb est entouré par six autres atomes d'oxygène: trois en-dessus et trois en-dessous. Deux des oxygènes de chaque groupe ont la même côte y , le troisième est à une côte différente. Les distances Rb-O varient de 3,144 (7) à 2,879 (7) Å.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390-397.
- DURAND, J., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1565-1569.
- DURAND, J., GRANIER, W., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1533-1535.
- GALIGNÉ, J. L., DURAND, J. & COT, L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 697-701.
- HARRISON, R. W., THOMPSON, R. C. & TROTTER, J. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1775-1780.
- HARRISON, R. W. & TROTTER, J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1783-1787.
- NORBERT, A. & MAURIN, M. (1969). *Rev. Chim. Min.* 6, 687-702.
- TROTTER, J. & WHITLOW, S. H. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1383-1386.