

## Etudes Structurales de Composés Oxyfluorés du P<sup>V</sup>. V. Structure Cristalline de LiNH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>F

PAR J. DURAND ET L. COT

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France*

ET J. L. GALIGNÉ

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases Condensées, LA 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France*

(Reçu le 24 juin 1977, accepté le 13 septembre 1977)

LiNH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>F is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 5.463$  (3),  $b = 5.049$  (3),  $c = 14.362$  (9) Å,  $\beta = 90.82$  (3)°. The structure has been solved by direct methods to give a final  $R$  of 0.047. This layer-structure arrangement is compared with the channel arrangement in  $LiMAB_4$  compounds when  $AB_4$  has  $43m$  ( $T_d$ ) symmetry.

### Introduction

Une étude systématique des composés oxyfluorés du P<sup>V</sup> nous a permis d'isoler les sels doubles du type  $LiM^I PO_3F \cdot xH_2O$ , avec  $x = 0$  ou 3 si  $M^I = Na$ ,  $x = 0$  ou 1 si  $M^I = K$ , et  $x = 0$  si  $M = NH_4, Rb, Cs$  et  $N_2H_5$  (Durand, Granier, Cot & Avinens, 1973). Ces mêmes auteurs ont démontré l'isotypie des sels  $LiMPO_3F$  pour lesquels  $M = K, Rb, NH_4$  ou  $Cs$ .

De précédents travaux ont permis de décrire les arrangements structuraux dans  $LiKPO_3F \cdot H_2O$ ,  $Na_2PO_3F\beta$  et  $NaK_3(PO_3F)_2$  (Durand, Cot & Galigné, 1974; Durand, Granier, Cot & Galigné, 1975; Galigné, Durand & Cot, 1974); la présente étude concerne la structure cristalline de la phase  $LiNH_4PO_3F$ . Outre la détermination des dimensions de l'ion  $PO_3F^{2-}$ , l'un des buts poursuivis était la connaissance du type d'arrangement dans cette série de sels doubles anhydres et la comparaison avec celui rencontré dans les sels doubles de type  $LiMAB_4$  ( $AB_4$  étant un anion tétraédrique de symétrie maximale  $T_d$ :  $AB_4 = SO_4$  ou  $BeF_4$ ) (Vilminot, Cot & Maurin, 1976).

### Partie expérimentale

Par cristallisation à température ambiante de solutions aqueuses contenant des quantités équimoléculaires des monofluorophosphates de lithium et de potassium, il se forme des monocristaux en forme de bâtonnet. Ils sont stables à la température du laboratoire. Les constantes cristallographiques et le groupe d'espace ont été déterminés par les méthodes du monocristal (cristal tournant et chambre de Weissenberg).

Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudre enregistrés avec une précision de  $\pm 1/100e$  de degré  $\theta$ . La masse volumique observée  $\rho_o$  a été mesurée par pycnométrie dans le benzène à  $20,0 \pm 0,1$  °C:  $a = 5,463$  (3),  $b = 5,049$  (3),  $c = 14,362$  (9) Å,  $\beta = 90,82$  (3)°,  $V = 396,1$  (7) Å<sup>3</sup>,  $\rho_x = 2,061$  (5),  $\rho_o = 2,050$  (6) g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , groupe spatial  $P2_1/c$ .

L'étude structurale a été réalisée à partir d'un monocristal en forme de bâtonnet de  $0,01 \times 0,06 \times 0,01$  mm. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD-3 avec la radiation  $Cu K\alpha$  monochromatisée. 520 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle de Bragg  $\theta = 60^\circ$ .

La structure a été résolue par utilisation des méthodes statistiques à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation mais non d'absorption ( $\mu = 65$  cm<sup>-1</sup>). Après plusieurs cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope puis anisotrope pour l'ensemble des atomes sauf pour les atomes d'hydrogène, le facteur  $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$  converge vers 0,047.

Les paramètres atomiques en fin d'affinement sont mentionnés dans le Tableau 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33023: 6 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.

## Description de la structure

La Fig. 1 donne la projection de cette structure sur le plan  $xOz$ . L'arrangement est caractérisé par la présence de couches de tétraèdres  $PO_3F$  et  $LiO_4$ . Une couche se développe autour d'un motif de base constitué par deux tétraèdres  $PO_3F$  et  $LiO_4$  centrés au même niveau (respectivement  $y = 0,941$  pour P et  $y = 0,942$  pour Li) et ayant un sommet commun O(2).

L'axe hélicoïdal, parallèle à  $Oy$  et dont l'intersection avec le plan  $xOz$  est  $x = \frac{1}{2}$  et  $z = \frac{1}{4}$ , développe une chaîne suivant l'axe  $y$ , tandis que l'axe hélicoïdal se trouvant à  $x = 0$  et  $z = \frac{1}{4}$  développe cette chaîne parallèlement au plan  $xOy$  pour donner une couche.

Tableau 1. Paramètres atomiques pour  $LiNH_4PO_3F$ 

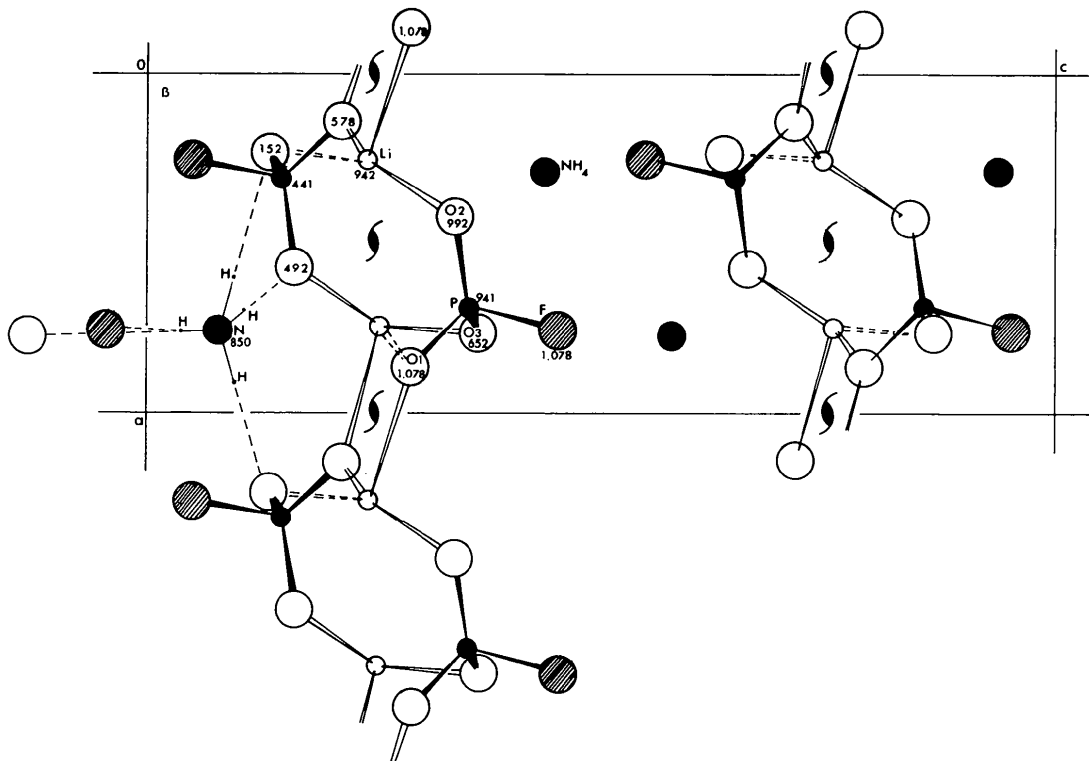
	Position	$x$	$y$	$z$
Li	4(e)	0,1862 (14)	0,9424 (18)	0,2455 (5)
N	4(e)	0,7545 (6)	0,9504 (9)	0,0786 (2)
P	4(e)	0,7017 (2)	0,9414 (3)	0,3562 (1)
O(1)	4(e)	0,8733 (6)	1,0780 (7)	0,2905 (2)
O(2)	4(e)	0,4335 (5)	0,9926 (7)	0,3383 (2)
O(3)	4(e)	0,7600 (6)	0,6524 (7)	0,3732 (2)
F	4(e)	0,7553 (5)	1,0782 (6)	0,4543 (2)
H(1)	4(e)	0,750 (6)	1,045 (9)	0,021 (3)
H(2)	4(e)	0,693 (6)	0,802 (9)	0,105 (3)
H(3)	4(e)	0,904 (6)	1,013 (9)	0,094 (3)
H(4)	4(e)	0,653 (6)	1,058 (9)	0,125 (3)

Dans une même couche, tous les tétraèdres  $LiO_4$  et  $PO_3F$  ont une face parallèle au plan  $xOz$  et pointent dans la même direction soit vers  $y$  positif, soit vers  $y$  négatif. Du fait du centre de symétrie cette direction est alternée d'une couche à l'autre. L'atome de fluor de l'anion  $PO_3F$  est toujours dirigé vers l'extérieur de la couche. Un réseau de liaison hydrogène autour de l'ion  $NH_4^+$  assure la cohésion.

Le tétraèdre  $PO_3F$  a une symétrie proche de la symétrie  $3m$  ( $C_{3v}$ ) tandis que le tétraèdre  $LiO_4$  est

Tableau 2. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) pour  $LiNH_4PO_3F$ 

Tétraèdre $PO_3F$			
P—O(1)	1,507 (4)	O(1)—P—O(2)	115,2 (2)
		O(1)—P—O(3)	114,3 (2)
P—O(2)	1,506 (3)	O(2)—P—O(3)	113,3 (2)
		O(1)—P—F	104,3 (2)
P—O(3)	1,512 (4)	O(2)—P—F	104,0 (2)
		O(3)—P—F	103,9 (2)
P—F	1,592 (3)		
Tétraèdre $LiO_4$			
Li...O(1)	1,960 (9)	O(1)—Li—O(1)	106,0 (4)
		O(1)—Li—O(2)	109,6 (4)
Li...O(1')	1,937 (10)	O(1)—Li—O(3)	103,4 (4)
		O(1')—Li—O(2)	115,4 (5)
Li...O(2)	1,902 (8)	O(1')—Li—O(3)	107,3 (4)
		O(2)—Li—O(3)	114,1 (4)
Li...O(3)	2,032 (9)		

Fig. 1.  $LiNH_4PO_3F$ : projection de la structure sur le plan  $xOz$ .

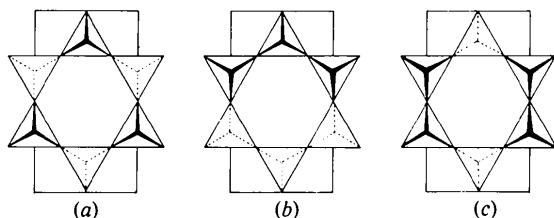


Fig. 2. Arrangements possibles dans une couche des tétraèdres  $\text{LiB}_4$  et  $\text{AB}_4$  pour les composés  $\text{LiMAB}_4$  (d'après Hahn, Lohr & Chung, 1969). (a) Arrangement type tridymite. (b) Arrangement de symétrie  $1cmm$ . (c) Arrangement de symétrie  $Immm$ . Une seconde couche se déduit de celle représentée ici par un plan de symétrie parallèle au plan de la figure.

légèrement distordu (Tableau 2). Les atomes d'oxygène du tétraèdre  $\text{PO}_3\text{F}$  ont tous un environnement différent: en plus du phosphore auquel ils sont liés, ils sont environnés respectivement par:

- deux atomes de lithium pour O(1) (environnement triangulaire plan);
- un atome de lithium et un groupement  $\text{NH}_4$  pour O(2) (environnement triangulaire plan);
- un atome de lithium et trois groupements  $\text{NH}_4$  pour O(3) formant un environnement type bipyramide trigonale.

#### Discussion et comparaison avec la série $\text{LiMAB}_4$ ( $\text{AB}_4 = \text{SO}_4$ ou $\text{BeF}_4$ )

Il a été montré (Vilminot *et al.*, 1976) que l'arrangement structural dans la série  $\text{LiMAB}_4$  ( $\text{AB}_4 = \text{SO}_4$  ou  $\text{BeF}_4$ ) dérivait de celui rencontré dans  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  (Burns & Gordon, 1966). Il est caractérisé par la présence de canaux de section hexagonale de 0,90 Å de diamètre (pour  $\text{LiNH}_4\text{AB}_4$ ) à 1,40 Å de diamètre pour  $\text{LiCsAB}_4$ . Dans ces canaux se place le cation monovalent M.

Pour les sels  $\text{LiKAB}_4$  ( $\text{AB}_4 = \text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{BeF}_4^{2-}$ ) ou  $\text{LiRbBeF}_4$ , le réseau formé par les tétraèdres  $\text{AB}_4$  et  $\text{LiB}_4$  pointent alternativement vers le haut et le bas du plan de projection. Un tel arrangement est analogue à celui rencontré dans la tridymite et le réseau obtenu a la pseudosymétrie  $P6_3/mmc$  (Fig. 2a). Par contre dans le cas des sels  $\text{LiCsAB}_4$ ,  $\text{LiNH}_4\text{AB}_4$  ( $\text{AB}_4 = \text{SO}_4$  ou  $\text{BeF}_4$ ) et  $\text{LiRbSO}_4$ , le réseau a la pseudosymétrie  $1cmm$  pour laquelle trois tétraèdres adjacents pointent vers le haut et les trois autres pointent vers le bas (Fig. 2b). L'arrangement de type  $Immm$  n'a pas été rencontré.

Les sels  $\text{LiMPO}_3\text{F}$  étant isotypes entre eux, l'arrangement structural dans cette série est celui de  $\text{LiNH}_4\text{PO}_3\text{F}$ ; il apparaît donc très différent de celui de l'ensemble des composés  $\text{LiMSO}_4$  ou  $\text{LiMBeF}_4$ .

Nous pouvons cependant déduire l'arrangement structural dans  $\text{LiMAB}_4$  [ $\text{AB}_4$  à symétrie  $3m$  ( $C_{3v}$ )] de

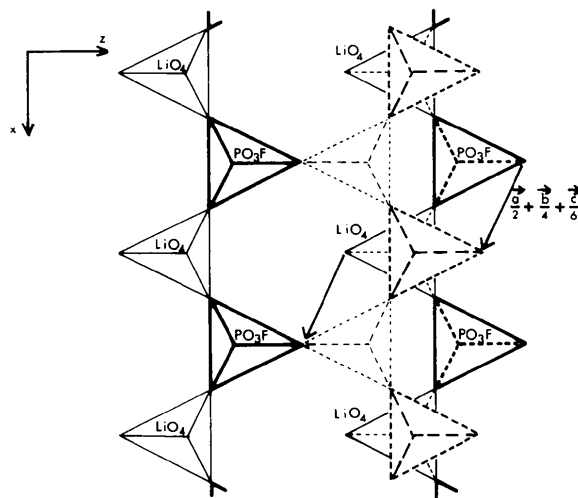


Fig. 3. Représentation du déplacement d'une couche  $\text{PO}_3\text{F-LiO}_4$  pour former un arrangement de type  $1cmm$ .

celui rencontré dans  $\text{LiMAB}_4$  [ $\text{AB}_4$  à symétrie  $\bar{4}3m$  ( $T_d$ )]. En effet, dans le cas de  $\text{LiNH}_4\text{PO}_3\text{F}$ , considérons une chaîne  $\text{LiO}_4\text{-PO}_3\text{F}$  dont les atomes centraux Li et P sont au même niveau, puis la chaîne voisine déduite de la précédente par application des éléments de symétrie: centre et axe hélicoïdal  $2_1$ . Nous avons vu que dans ces deux chaînes, les tétraèdres de l'une pointent vers le haut et ceux de la chaîne voisine pointent vers le bas par rapport au plan  $xOz$ . Nous retrouvons l'arrangement rencontré dans les composés à anions sulfate, ou fluorobéryllate et présentant de larges canaux en faisant subir à la deuxième chaîne une translation d'un vecteur voisin de  $\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/6$  (Fig. 3). L'atome de fluor serait alors commun à un tétraèdre  $\text{PO}_3\text{F}$  et un tétraèdre  $\text{LiO}_3\text{F}$ . On retrouve alors l'arrangement ayant le pseudosymétrie  $1cmm$ .

Il semble donc que les anions  $\text{PO}_3\text{F}$  à symétrie  $3m$  introduisent une dissymétrie de charge telle que le sommet F de  $\text{PO}_3\text{F}$  n'est jamais partagé avec un autre tétraèdre comme c'est le cas dans les fluorobéryllates (anions à symétrie  $\bar{4}3m$ ).

Le fluor joue donc le rôle d'écran et impose une structure en couche. Dans le cas des sels doubles à anions de symétrie  $\bar{4}3m$ , il faut la présence d'un gros cation (cas de  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  dans  $\text{LiNH}_3\text{OH}_2\text{SO}_4$ ) pour jouer ce rôle d'écran et former une structure en couches (Anderson, Vilminot & Brown, 1973).

#### Références

- ANDERSON, M. R., VILMINOT, S. & BROWN, I. D. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2628–2630.  
 BURNS, J. H. & GORDON, E. K. (1966). *Acta Cryst.* 20, 135–138.  
 DURAND, J., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1565–1569.

- DURAND, J., GRANIER, W., COT, L. & AVINENS, C. (1973). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **277**, 101–103.
- 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.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- HAHN, T., LOHRE, G. & CHUNG, S. (1969). *Naturwissenschaften*, **56**(9), 459.
- VILMINOT, S., COT, L. & MAURIN, M. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 157–161.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 391–403

## The Crystal Structure of Low Tridymite

BY JOHN H. KONNERT

*Laboratory for the Structure of Matter, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375, USA*

AND DANIEL E. APPLEMAN

*Department of Mineral Sciences, National Museum of Natural History, Smithsonian Institution, Washington, DC 20560, USA*

(Received 25 July 1977; accepted 7 September 1977)

Low tridymite (SiO<sub>2</sub>) from Plumas County, California, is triclinic,  $F1$ ,  $a = 9.932$  (5),  $b = 17.216$  (6),  $c = 81.864$  (9) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 320$  [SiO<sub>2</sub>]. The structure was solved by a restrained-parameter structure-factor least-squares refinement procedure with a twinned crystal of orthorhombic diffraction aspect. The final conventional unweighted  $R$  value for 3170 reflections is 0.064. The structure can be described in terms of ten crystallographically distinct layers made up of oval rings of six linked tetrahedra. Average Si–O distances for each of the 80 tetrahedra range from 1.602 to 1.611 Å; Si–O–Si angles average  $148.3^\circ$  and range from  $139.7$  to  $173.2^\circ$ . There is no evidence for ordering of impurities. The structure is distinctly different from that of monoclinic low tridymite in which only one-third of the rings are oval and two-thirds are ditrigonal. Our data suggest that terrestrial low tridymite may be a lower-temperature form.

### Introduction

Low tridymite, a polymorph of SiO<sub>2</sub>, was originally found in andesitic volcanic rocks from the Cerro San Cristóbal, Mexico (vom Rath, 1868). Recently Gardner & Appleman (1974) have shown that these crystals, as well as tridymites from many other natural terrestrial occurrences, have the orthorhombic diffraction aspect  $F^{***}$  with approximate cell dimensions  $a = 9.9$ ,  $b = 17.1$ ,  $c = 81.6$  Å and compositions close to 98.5 at.% SiO<sub>2</sub>. This cell differs significantly from that of monoclinic 'low tridymites' from meteorites and synthetic preparations (Dollase, 1967) and lunar rocks (Appleman, Nissen, Stewart, Clark, Dowty & Huebner, 1971; Dollase, Cliff & Wetherill, 1971) which have approximate dimensions  $a = 18.5$ ,  $b = 5.0$ ,  $c = 23.8$  Å,  $\beta = 105.7^\circ$ , space group  $Cc$  (Dollase, 1967). The structure of the monoclinic form has recently been reported (Dollase & Baur, 1976; Kato & Nukui, 1976).

The structure of a terrestrial low tridymite from Plumas County, California, is described in this paper.

This investigation was originally begun because the suggested similarities between the framework topologies of tridymite and silica glass (Konnert & Karle, 1972) made a more precise knowledge of the tridymite structure desirable. A second goal of the work was to determine whether the small amounts of Al, K and Na usually present in tridymites played an essential role in stabilizing the structure. Thirdly, we wished to elucidate the structural differences between the terrestrial and meteoritic forms. A preliminary account of this study was presented to the 1975 Annual Meeting of the Mineralogical Society of America (Konnert & Appleman, 1975).

### Experimental

The crystal selected for structure analysis in this study was obtained from a rhyolitic volcanic rock from Plumas County, California, in the Collections of the Smithsonian Institution, National Museum of Natural