

The authors would like to express their deep gratitude to Dr S. Horiuchi and Mr Y. Matsui for valuable discussions. They thank Mr Y. Sekikawa for help with the electron microscopic observations.

References

- BANDO, Y., SAEKI, M., SEKIKAWA, Y., MATSUI, Y., HORIUCHI, S. & NAKAHIRA, M. (1977). Proc. 5th Int. Conf. High Voltage Electron Microscopy, pp. 305–308.
- BANDO, Y., SAEKI, M., SEKIKAWA, Y., MATSUI, Y., HORIUCHI, S. & NAKAHIRA, M. (1979). *Acta Cryst. A* **35**, 564–569.
- JEANNIN, Y. (1962). *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 57.
- NORRBY, L. J. & FRANZEN, H. F. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 36–41.
- ONODA, M., SAEKI, M. & KAWADA, I. (1979). *Z. Anorg. Allg. Chem.* In the press.
- WADSLEY, A. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 715–716.

Acta Cryst. (1979). B **35**, 2525–2528

Structure d'Hydrogéoorthophosphates de Thallium(I). III. Structure du Monohydrogéoorthophosphate de Thallium(I)

PAR YVES ODDON, JEAN-RENÉ VIGNALOU ET AYMOND TRANQUARD

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard Lyon I,
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France*

ET GÉRARD PÈPE

*Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 4, France*

(Reçu le 11 décembre 1978, accepté le 19 juin 1979)

Abstract

Crystals of Tl_2HPO_4 are monoclinic (*Pc*) with cell parameters: $a = 5.215$ (2), $b = 6.412$ (2), $c = 16.100$ (3) Å and $\beta = 108.92$ (3)°; $d_m = 6.62$ (5) Mg m^{-3} , $Z = 4$. Full-matrix least-squares refinement led to an *R* factor of 0.024 on 857 independently measured reflections. Comparison of this structure with the structures of $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$, TiH_2PO_4 and Tl_3PO_4 allows the proposal of a hypothesis to explain the particular properties of Tl^I compounds in relation to the lone pair of electrons on this atom, analogous alkaline phosphates having no such lone pair. The crystal hydrogen-bonding analysis leads to the location of one atom on only one site, while a second H atom is probably shared between two positions.

Introduction

La structure de Tl_2HPO_4 vient compléter la liste des déterminations de structure d'hydrogéoorthophosphates de Tl^I , en relation avec les études physico-chimiques effectuées sur les différents sels.

Une comparaison de la structure du composé présentement étudié avec celles de $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978), de TiH_2PO_4

(Oddon, Pépe & Tranquard, 1979) et Tl_3PO_4 (Ganne & Tournoux, 1973) permet de comprendre la différence de propriétés chimiques qui existe entre ces phosphates et les phosphates alcalins du même type, à partir d'une hypothèse fondée sur l'existence du doublet solitaire sur Tl^I .

Le monohydrogénéophosphate de Tl^I est préparé par action d'acide orthophosphorique sur du thallium très pur en présence d'eau oxygénée (Oddon, Porte, Coffy & Tranquard, 1975); les monocristaux de ce composé sont obtenus par évaporation lente d'une solution dont la composition est choisie à l'intérieur du domaine d'existence de ce sel. Ils se présentent sous forme de baguettes transparentes et incolores de 2 à 3 mm de long et de 0,5 mm de diamètre. La mise en évidence d'un effet piézoélectrique net indique que les cristaux appartiennent obligatoirement à une classe de symétrie dépourvue de centre de symétrie.

Données radiocristallographiques

Des études radiocristallographiques préliminaires, effectuées sur chambre de précession, semblent indiquer une maille cristalline orthorhombique (*Pna*2₁) avec les paramètres cristallins $a = 6,39$; $b = 15,16$ et $c = 5,20$ Å. L'impossibilité d'interpréter la structure dans ce

groupe d'espace nous a conduit à reprendre de façon beaucoup plus approfondie ces études, la maille s'est alors avérée monoclinique (*Pc*) avec les paramètres $a = 5,215$ (2); $b = 6,412$ (2); $c = 16,100$ (3) Å et $\beta = 108,92$ (3)°. La matrice permettant de passer de la maille orthorhombique à la maille monoclinique est

$$\begin{pmatrix} 001 \\ 100 \\ 011 \end{pmatrix}.$$

La densité mesurée des cristaux est $d = 6,62$ Mg m⁻³, ce qui correspond à la présence de quatre formules Tl₂HPO₄ dans la maille.

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur le diffractomètre automatique Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie de Lyon, sur un cristal approximativement taillé en sphère de 0,10 mm de diamètre avec la radiation Mo K α . Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et de l'absorption (approximation sphérique, $\mu r = 3,2$; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1967). 857 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution et l'affinement de la structure (θ limite = 40°).

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd; les affinements ont été conduits par moindres carrés à l'aide du programme SFLS-5 de Prewitt (1966); il a été tenu compte de la dispersion anormale des atomes de thallium et de phosphore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Les mesures ont toutes été affectées du même poids $w = 1$. Les premiers cycles d'affinements conduisent à un indice résiduel $R_1 (= \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|)$ égal à 0,051 en considérant des facteurs de température isotropes pour l'ensemble des atomes. L'introduction de facteurs de température anisotropes permet d'atteindre un indice résiduel final R_1 égal à 0,024; le facteur $R_2 \{= [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}\}$ correspondant vaut 0,027 pour facteur statistique $S \{= [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 /$

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts types correspondants obtenus en fin d'affinement, avec facteur d'agitation thermique isotrope équivalent $[B_{eq} = \frac{1}{3}(a^2 \beta_{11}^2 + b^2 \beta_{22}^2 + c^2 \beta_{33}^2 + 2ac\beta_{13} \cos \beta)]$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Tl(1)	0,3410	-0,0082 (2)	0,39124	1,97
Tl(2)	0,5162 (2)	0,4590 (2)	0,53179 (7)	2,36
Tl(3)	0,1545 (3)	0,4714 (2)	0,71288 (7)	2,00
Tl(4)	0,6054 (3)	-0,0136 (2)	0,20046 (7)	2,06
P(1)	0,796 (2)	0,417 (2)	0,3521 (6)	3,26
P(2)	-0,015 (2)	0,154 (2)	0,0768 (7)	3,36
O(1)	0,953 (5)	0,608 (3)	0,387 (2)	3,76
O(2)	0,548 (6)	0,439 (4)	0,379 (1)	2,90
O(3)	0,728 (5)	0,425 (5)	0,253 (2)	3,17
O(4)	0,948 (5)	0,231 (6)	0,389 (2)	4,09
O(5)	0,016 (5)	0,158 (4)	0,177 (2)	3,52
O(6)	-0,303 (4)	0,167 (5)	0,020 (2)	4,03
O(7)	0,144 (5)	0,333 (4)	0,059 (2)	3,36
O(8)	0,121 (6)	-0,045 (5)	0,058 (2)	4,83

($m - n$)^{1/2} de 3,6. Les paramètres atomiques ainsi que les écarts types correspondants sont consignés sur le Tableau 1.*

Résultats et discussion

Le monohydrogénéorthophosphate de thallium(I) est à notre connaissance le seul composé du type M₂HPO₄ (M = ion métallique) dont la structure d'une phase anhydre ait pu être déterminée. L'analyse des liaisons chimiques par comparaison avec celles observées dans TiH₂PO₄ (Oddon, Pépe & Tranquard, 1979) et Tl₃PO₄ (Ganne & Tournoux, 1973) permet de donner une explication plausible à l'existence d'un tel composé.

Les ions phosphates

Sur le Tableau 2, nous avons porté les géométries des ions phosphates. Il nous a semblé prudent de ne pas

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34546: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Géométrie des ions phosphates (Å et deg) et direction des liaisons hydrogène

P(1)—O(1)	1,48 (2)	P(2)—O(5)	1,57 (3)	O(1)—P(1)—O(2)	103,6 (1,4)	O(5)—P(2)—O(6)	112,2 (1,5)	
P(1)—O(2)	1,50 (3)	P(2)—O(6)	1,49 (2)	O(1)—P(1)—O(3)	106,4 (1,5)	O(5)—P(2)—O(7)	107,8 (1,5)	
P(1)—O(3)	1,52 (3)	P(2)—O(7)	1,50 (3)	O(1)—P(1)—O(4)	111,4 (1,6)	O(5)—P(2)—O(8)	108,4 (1,6)	
P(1)—O(4)	1,45 (4)	P(2)—O(8)	1,54 (4)	O(2)—P(1)—O(3)	111,8 (1,5)	O(6)—P(2)—O(7)	110,6 (1,5)	
Moyenne	1,49 (3)	Moyenne	1,52 (3)	O(2)—P(1)—O(4)	111,6 (1,6)	O(6)—P(2)—O(8)	111,4 (1,6)	
				O(3)—P(1)—O(4)	111,7 (1,7)	O(7)—P(2)—O(8)	106,2 (1,6)	
				Moyenne	109,4 (1,5)	Moyenne	109,4 (1,5)	
1	2	3	4	1-2	2-3	3-4	\angle 1-2-3	\angle 2-3-4
P(1)—O(1)...	O(7)—P(2)			1,48 (2) Å	2,65 (4) Å	1,50 (3) Å	119,3 (1,2)°	105,4 (1,1)°
P(1)—O(4)...	O(8)—P(2)			1,45 (4)	2,84 (4)	1,54 (4)	134,1 (1,3)	121,0 (1,4)

comparer ces géométries à celles d'autres ions phosphates connus du fait de la disparité des liaisons TI—O dans ce composé, dont les répercussions sur les géométries ne peuvent être envisagées de façon simple. Nous pouvons différencier les deux ions phosphates par la nature de leurs liaisons avec les ions thallium. En effet, les deux ions phosphates sont impliqués dans huit liaisons TI—O fortes: le premier [autour de P(1)] ne forme que trois liaisons TI—O fortes tandis que le second [autour de P(2)] en forme cinq.

Entourage des ions Tl^+

Sur le Tableau 3, nous avons groupé les paramètres géométriques relatifs à la position des atomes d'oxygène autour des ions Tl^+ . On constate tout d'abord qu'il existe dans ce composé des distances TI—O très courtes comprises entre 2,50 et 2,60 Å, comparables à celles observées dans Tl_3PO_4 (Ganne & Tournoux, 1973). Les autres distances TI—O sont de l'ordre de grandeur de celles observées dans $TlH_5(PO_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978) et TlH_2PO_4 (Oddon, Pépe & Tranquard, 1979), c'est-à-dire comprises entre 2,8 et 3,2 Å. Il est intéressant de noter la diminution progressive de la distance moyenne TI—O au fur et à mesure que la concentration en ions Tl^+ augmente dans le cristal:

	$TlH_5(PO_4)_2$	TlH_2PO_4	Tl_2HPO_4	Tl_3PO_4
TI—O	3,05	2,97	2,75	2,54 Å.

Tableau 3. Entourage des ions thallium (Å et deg)

Les différences dans les longueurs de liaison mettent en évidence la plus ou moins grande stéréospécificité du doublet libre dans le cas de ce composé. Convention de notation des points asymétriques: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $1 + x, -y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $-1 + x, -1 + y, z$; (iv) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (v) $1 + x, 1 - y, z$; (vi) $-1 + x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (vii) $1 + x, y, z$.

TI(1)—O(2)	3,09 (3)	TI(2)—O(2)	2,52 (2)
TI(1)—O(4)	2,55 (3)	TI(2)—O(7 ^{iv})	2,51 (3)
TI(1)—O(6 ⁱⁱ)	2,51 (2)	TI(2)—O(6 ^v)	2,61 (3)
TI(1)—O(1 ⁱⁱⁱ)	3,17 (2)	Moyenne	2,55 (3)
Moyenne	2,83 (3)		
O(2)—TI(1)—O(4 ⁱ)	74,8 (0,8)	O(2)—TI(2)—O(7 ^{iv})	119,8 (0,5)
O(2)—TI(1)—O(6 ⁱⁱ)	104,4 (0,9)	O(2)—TI(2)—O(6 ^v)	80,5 (0,8)
O(2)—TI(1)—O(1 ⁱⁱⁱ)	162,1 (0,8)	O(7 ^{iv})—TI(2)—O(6 ^v)	80,9 (0,9)
O(4 ⁱ)—TI(1)—O(6 ⁱⁱ)	129,2 (1,0)		
O(4 ⁱ)—TI(1)—O(1 ⁱⁱⁱ)	87,8 (0,8)		
O(6 ⁱⁱ)—TI(1)—O(1 ⁱⁱⁱ)	89,8 (0,8)		
TI(3)—O(7 ^{iv})	2,76 (3)	TI(4)—O(3)	2,95 (3)
TI(3)—O(2 ^{iv})	2,85 (2)	TI(4)—O(5)	3,17 (3)
TI(3)—O(3 ^{iv})	2,92 (3)	TI(4)—O(8)	2,82 (3)
TI(3)—O(5 ^{iv})	2,50 (3)	TI(4)—O(5 ^{iv})	2,54 (2)
TI(3)—O(3 ^{iv})	2,60 (3)	Moyenne	2,87 (3)
Moyenne	2,73 (3)		
O(7)—TI(3)—O(2 ^{iv})	123,3 (0,8)	O(3)—TI(4)—O(5)	79,3 (0,8)
O(7)—TI(3)—O(3 ^{iv})	79,4 (0,8)	O(3)—TI(4)—O(8)	110,9 (0,9)
O(7)—TI(3)—O(5 ^{iv})	55,9 (0,9)	O(3)—TI(4)—O(5 ^{iv})	61,0 (0,9)
O(7)—TI(3)—O(3 ^{iv})	109,7 (0,9)	O(5)—TI(4)—O(8)	49,3 (0,8)
O(2)—TI(3)—O(3 ^{iv})	51,2 (0,8)	O(5)—TI(4)—O(5 ^{iv})	131,6 (0,8)
O(2)—TI(3)—O(5 ^{iv})	95,3 (0,8)	O(8)—TI(4)—O(5 ^{iv})	119,3 (0,9)
O(2)—TI(3)—O(3 ^{iv})	97,4 (0,8)		
O(3)—TI(3)—O(5 ^{iv})	91,9 (0,9)		
O(3)—TI(3)—O(3 ^{iv})	141,7 (0,9)		
O(5)—TI(3)—O(3 ^{iv})	66,9 (0,9)		

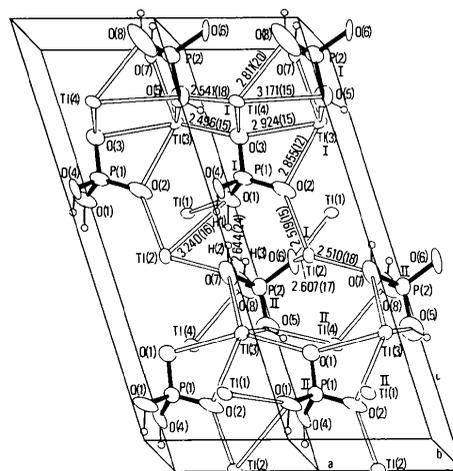


Fig. 1. Contenu de la maille cristalline de Tl_2HPO_4 tracé par ORTEP (Johnson, 1965) montrant la grande densité de liaisons TI—O dans les plans (010). [(I) x, y, z ; (II) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.]

Ceci met en évidence le renforcement des liaisons TI—O lorsque la concentration en protons diminue dans le cristal; nous verrons ultérieurement que parallèlement nous enregistrons un affaiblissement des liaisons hydrogène.

Il est intéressant de signaler que l'ion TI(2) est impliqué dans trois liaisons TI—O fortes; la direction de ces liaisons (Fig. 1) met en évidence le rôle stéréospécifique du doublet solitaire de cet ion, de façon analogue à ce qui est observé dans d'autres sels de thallium(I) tels que Tl_3PO_4 (Ganne & Tournoux, 1973), $Tl_6Si_2O_7$ et Tl_3BO_3 (Piffard, Marchand & Tournoux, 1975), et $TlBO_2$ (Touboul & Amoussou, 1978).

Les liaisons hydrogène

Une analyse des contacts entre les ions phosphates et de leurs géométries (Tableau 2) permet d'émettre une hypothèse sur la position plausible des protons. Deux directions de liaisons H peuvent être retenues à partir des distances intertétraédriques, la première entre les atomes O(1) et O(7), la seconde entre les atomes O(4) et O(8) dont les distances respectives sont 2,65 (4) et 2,84 (4) Å, les angles P—O...O correspondants sont de l'ordre de grandeur de ce qui est généralement observé pour ce type de liaison. La seconde liaison H est relativement faible; elle est comparable à l'une des liaisons H observées dans $Ca(H_2PO_4)_2$ (Dickens, Prince, Schroeder & Brown, 1973) dont la distance correspondante est 2,81 Å. Les longueurs de liaisons P(1)—O(4) et P(2)—O(8) [respectivement 1,45 (4) et 1,54 (4) Å] permettent de faire une différenciation des atomes O(4) et O(8). Ceci conduit à une identification des atomes O(4) et O(8), respectivement 'ceto' et hydroxyle [P(1)=O(4)—H(3)—O(8)—P(2)], et à une localisation du proton sur l'atome O(8), comme

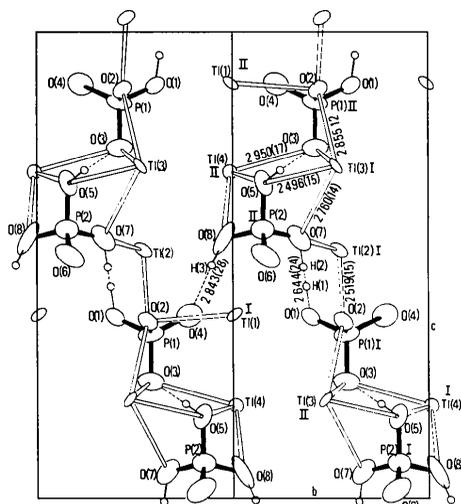


Fig. 2. Projection suivant *a* du contenu de la maille montrant la cohésion dans la direction *c* assurée par les liaisons H.

Tableau 4. Positions probables des protons déduites de l'analyse des liaisons hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	0,037	0,627	0,451
H(2)	0,079	0,359	-0,008
H(3)	0,064	-0,109	-0,004

représenté sur les Figs. 1 et 2. Il n'en est pas de même pour les liaisons P(1)—O(1) et P(2)—O(7) dont les longueurs respectives 1,48 (2) et 1,50 (3) Å sont du même ordre et d'une grande intermédiaire à ce qu'il est observé pour P(1)—O(4) et P(2)—O(8). Cela nous amène à émettre une hypothèse différente quant à la position du proton entre ces deux atomes. La distance O(1) . . . O(7) [2,65 (4) Å] étant trop longue pour envisager une liaison hydrogène symétrique entre ces atomes, il en résulte une répartition probable du proton sur deux sites H(1) et H(2) situés au voisinage des atomes O(1) et O(7) comme indiqué sur les Figs. 1 et 2, de façon analogue à ce qui est observé dans KH_2PO_4 (Bacon & Pease, 1955). (Les positions probables des protons ainsi calculées sont reportées sur le Tableau 4.)

Edifice cristallin

La Fig. 1 fait apparaître une très grande densité de liaisons Tl—O dans les plans (010) qui sont à l'origine de la stabilité de ces plans; en revanche la Fig. 2 qui est une projection de la structure suivant la direction *a* montre que les liaisons H assurent la cohésion du cristal dans la direction *c*.

Conclusion

L'étude des structures cristallines des différents phosphates de thallium (I): $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pèpe, Vignalou & Tranquard, 1978), TlH_3PO_4 (Oddon, Pèpe & Tranquard, 1979), Tl_2HPO_4 , et Tl_3PO_4 (Ganne & Tournoux, 1973) a permis de montrer qu'il y avait un renforcement des liaisons Tl—O au fur et à mesure que la densité en ions Tl^+ augmente dans le cristal et que parallèlement un affaiblissement des liaisons hydrogène est observé (pour les trois premiers composés). La faculté de l'ion Tl^+ à former des liaisons d'intensité différente avec les atomes d'oxygène est à l'origine des propriétés particulières des hydrogénéorthophosphates de Tl^I comparées à celles d'autres hydrogénéorthophosphates d'alcalins tels que Na ou K. Cela est probablement à relier au comportement du doublet solitaire de l'atome de Tl^I. D'abord noyé dans la masse d'électrons de l'ion Tl^+ (pour des composés riches en protons) ce qui amplifie le rôle d'écran joué par ces électrons autour de cet ion, ce doublet se localise de plus en plus dans une direction définie de l'espace au fur et à mesure de la diminution en concentration de protons dans le cristal, ce qui permet un renforcement des liaisons Tl—O.

Références

- BACON, G. E. & PEASE, R. S. (1955). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **230**, 359–381.
- DICKENS, B., PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & BROWN, W. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2057–2069.
- GANNE, M. & TOURNOUX, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 1755–1758.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Tome II, 2^e éd. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, 2^e éd. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ODDON, Y., PÈPE, G. & TRANQUARD, A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 542–546.
- ODDON, Y., PÈPE, G., VIGNALOU, J. R. & TRANQUARD, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3510–3514.
- ODDON, Y., PORTE, L., COFFY, G. & TRANQUARD, A. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1484–1486.
- PIFFARD, Y., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 210–217.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- TOUBOUL, M. & AMOUSSOU, D. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 223–231.