

s'ajouter à de nombreux autres que nous avons précédemment décrits.

Dans GaLa_3OS_5 , la terre rare reste bien seule, liée à l'oxygène, comme dans $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ et $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne, 1982) mais ne forme pas de plans $(\text{LaO})_n$ indéfinis parce que le rapport La/O égal à trois est très supérieur à l'unité et que l'on n'a jamais observé de terre rare en position interstitielle dans les oxysulfures à feuillet plan $(\text{LaO})_n$.

Comme deux autres oxysulfures où le rapport La/O est supérieur à 1 (La_4O_3) (AsS_3)₂ et $(\text{La}_5\text{O}_3)_2\text{In}_6\text{S}_{17}$, la terre rare confine l'oxygène dans des rubans indéfinis. Ils n'ont pas la même structure que $(\text{La}_4\text{O}_3)_n$ ou que $(\text{La}_5\text{O}_3)_n$ mais se présentent sous la forme de tétraèdres soudés et alternés.

GaLa_3OS_5 possède, d'autre part, un rapport M/La égal à 0,33 et tombe donc dans un domaine où le second métal, M , ne peut manifester sa tendance à se lier à l'oxygène, ce qui est le cas de LaGaOS_2 (Jaulmes, 1978) ($\text{Ga}/\text{La} = 1$) et de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ (Mazurier, Guittard & Jaulmes, 1982) ($\text{Ga}/\text{La} = 1,8$). Ainsi, la formation de tétraèdres La_4O assemblés en rubans dans cette structure, s'inscrit-elle de façon logique dans les familles d'oxysulfures mixtes contenant une terre rare légère et un autre métal.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1597–1599

Structure d'un Polyphosphate Mixte de Lithium et de Potassium, $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$

PAR N. EL-HORR,* M. BAGIEU ET I. TORDJMAN

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 9 juin 1983, accepté le 1 août 1983)

Abstract. $M_r = 204.0$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 15.43$ (1), $b = 5.512$ (5), $c = 13.72$ (1) Å, $\beta = 108.53$ (5)°, $V = 1106.4$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.449$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 1.847$ mm⁻¹, $F(000) = 800$, $T = 298$ K, $R = 0.031$ for 1818 independent reflexions. The $(\text{PO}_3)_\infty$ chains run along the \mathbf{a} direction with a period of eight tetrahedra. The LiO_4 tetrahedra alternate with the KO_9 polyhedra and form double chains along \mathbf{c} .

Introduction. Parmi les phosphates mixtes de cations monovalents, seulement trois types de composés étaient cristallographiquement connus jusqu'à présent. Il s'agit d'abord des trimétaphosphates de formule $\text{Na}_2M^I\text{P}_3\text{O}_9$ avec $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ dont la structure-type a été

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CARO, P. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **262**, 992–995.
 CARO, P. & DEROUET, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **270**, 1370–1373.
 CARO, P., LEMAITRE-BLAISE, M., DEXPERT, H. & SAWYER, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **272**, 57–59.
 GASTALDI, L., CARRÉ, D. & PARDO, M. P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2365–2367.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2610–2612.
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MAZURIER, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 379–382.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1340–1342.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

établie par Tordjman, Durif & Cavero Gherzi (1974) à partir du sel $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$ et également du trimétaphosphate monohydraté $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la structure a été déterminée par Eanes & Ondik (1962). Dans les deux cas, les études structurales ont montré une configuration en cycles de l'anion. Un seul exemple de configuration en chaînes a été trouvé: il s'agit du polyphosphate $\text{Li}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_3$ étudié par Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel (1976).

Cependant, l'étude systématique des diagrammes de phase LiPO_3 – $M^I\text{PO}_3$ entreprise par Cavero Gherzi (1975) avait mis en évidence l'existence d'une série de composés de formule $\text{Li}M^I(\text{PO}_3)_2$ avec $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$. Seul le sel de lithium et de potassium avait été caractérisé cristallographiquement. L'objet de notre étude était donc de reproduire les cristaux $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ pour compléter cette étude par une détermination structurale. La préparation a conduit en fait à la

* CNRS, BP 11-8281 Beyrouth, Liban.

crystallisation d'une nouvelle phase. L'étude de sa structure cristalline a montré qu'il s'agit effectivement d'un polyphosphate à chaînes infinies de formule LiK(PO₃)₂. La préparation chimique et la structure cristalline de ce composé sont décrites dans le présent article.

Partie expérimentale. Les monocristaux ont été préparés à partir du mélange des deux polyphosphates (LiPO₃ + KPO₃) porté au-delà de la fusion vers 873 K puis refroidi lentement à 6 Kh⁻¹; les cristaux apparaissent sous forme de prismes épais à section oblique, chambre de Weissenberg, les conditions d'existence des réflexions $h0l$ ($h = 2n$) et $0k0$ ($k = 2n$) conduisent au groupe d'espace $P2_1/a$. Les intensités ont été mesurées dans les conditions expérimentales suivantes: dimensions du cristal: 0,32 × 0,16 × 0,08 mm; appareillage: diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4; monochromateur: lame de graphite; domaine des mesures: 3 à 30° (θ); type de balayage: $\omega/2\theta$; domaine de balayage: 1,40° (θ); vitesse de balayage: 0,01 à 0,04° s⁻¹; réflexions de référence: $\bar{1}41$ et $\bar{1}\bar{4}1$; temps de mesure du fond continu: 18 à 70 s; 3636 réflexions ($-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 19$) mesurées; correction de Lorentz-polarisation sur les 3204 réflexions indépendantes, aucune correction d'absorption; 1844 réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ conservées pour la détermination structurale; paramètres de maille ont été affinés à partir d'une vingtaine de données; méthodes directes à l'aide du *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970); synthèses de Fourier alternées avec plusieurs cycles d'affinement basé sur F utilisant les facteurs thermiques isotropes ont permis de localiser les atomes de potassium, phosphore et oxygène; synthèses de Fourier 'différence' ont fait apparaître les atomes de lithium; une nouvelle série d'affinements a été entreprise avec l'anisotropie de l'agitation thermique; après élimination de 26 réflexions mal mesurées telles que $|F_o - F_c| > 65$ dans une échelle de 0 à 3032, $R = 0,031$ pour 1818 réflexions. Pour tous les calculs, les programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1979) ont été appliqués, schéma de pondération unitaire, $R_w = 0,033$, $S = 1,382$; facteurs de diffusion des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).*

Discussion. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique isotrope (B_{eq}) sont rassemblés dans le Tableau 1.

L'ensemble de la structure est caractérisé par une forte pseudosymétrie du type centré $I2/a$ (ou $2/c$) ce qui

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés ainsi que les paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38791: 5 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.

explique la faible intensité des réflexions du type $h + k + l = 2n + 1$.

L'anion polyphosphate. Deux chaînes (PO₃)_∞ centrosymétriques traversent la maille élémentaire parallèlement à la plus grande dimension **a** (Fig. 1). Chaque chaîne possède: une période de huit tétraèdres dont quatre sont indépendants, un miroir de glissement 'a' en $y = \frac{1}{4}$, un pseudo-axe de symétrie d'ordre 2 en $x = 0$, $z = \frac{1}{4}$ et un pseudo-centre de symétrie en $x = \frac{1}{4}$, $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{4}$. Les principales caractéristiques de ces chaînes sont données dans le Tableau 2. Les valeurs des distances P—O et des angles O—P—O sont en accord avec celles ordinairement rencontrées dans les tétraèdres doublement liés entre eux. Les angles de liaisons P—O—P (124,5 à 135,5°) sont également voisins de ceux observés dans les chaînes infinies de polyphosphate.

Environnement du lithium. Le voisinage tétraédrique des deux sites de lithium est décrit dans le Tableau 3. Les domaines de variation des distances Li—O (1,883 à 2,067 Å) et des angles O—Li—O (98,7 à 119,2°) montrent que les tétraèdres LiO₄ sont déformés. Par ailleurs, seuls les atomes d'oxygène extérieurs à la chaîne (PO₃)_∞ participent à la coordination des atomes de lithium.

Les tétraèdres LiO₄ sont tous isolés les uns des autres par l'intermédiaire des tétraèdres PO₄ et des polyèdres de coordination du potassium. Les plus petites distances Li—P, Li—K et Li—Li ont respectivement pour valeurs 2,942 (6), 3,386 (5) et 3,973 (11) Å.

Environnement du potassium. Les sites du potassium possèdent un environnement très irrégulier comme le montre le Tableau 3. Le nombre d'atomes d'oxygène situés à une distance K—O inférieure à la plus petite distance K—P (3,424 Å) est de neuf. Parmi ces atomes, sept sont extérieurs aux chaînes (PO₃)_∞, deux sont intérieurs.

Les polyèdres de coordination de K(1) et K(2) partagent une face commune: O(E11)—O(E22)—O(L12). Ils correspondent à la plus petite distance K—K qui est de 4,497 (11) Å. Les polyèdres de coordination autour de deux atomes K symétriques par rapport à l'axe 2₁ sont reliés entre eux par un sommet. Tous les enchaînements des polyèdres KO₉ se font parallèlement à la diagonale (**a** + **c**) de la maille.

Enchaînement des polyèdres LiO₄ et KO₉. La Fig. 2 représente une projection schématique dans le plan (**a**, **c**) de l'enchaînement des polyèdres des cations associés. Les tétraèdres LiO₄ alternent avec les polyèdres KO₉ pour former des chaînes doubles parallèles à **c**. L'enchaînement se fait par la mise en commun d'un sommet selon **c**, d'une arête perpendiculairement à **c**. Les chaînes doubles centro-symétriques sont reliées entre elles transversalement par l'intermédiaire des faces communes aux polyèdres K(1)O₉ et K(2)O₉. Cet arrangement assure la cohésion entre les chaînes (PO₃)_∞ suivant les trois dimensions de l'espace.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et* B_{eq}

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
K(1)	0,14036 (5)	0,1661 (2)	0,87449 (6)	2,20 (2)
K(2)	0,36795 (5)	0,3244 (2)	0,62533 (6)	1,99 (2)
P(1)	0,48511 (5)	0,1507 (2)	0,35836 (6)	1,15 (2)
P(2)	0,02067 (5)	0,3312 (2)	0,16069 (6)	1,00 (1)
P(3)	0,19335 (5)	0,1919 (2)	0,14413 (6)	0,97 (1)
P(4)	0,30705 (5)	0,3163 (2)	0,35469 (6)	0,93 (1)
O(L12)	0,4784 (2)	0,2563 (5)	0,2472 (2)	1,42 (4)
O(L23)	0,1169 (1)	0,1888 (5)	0,2008 (2)	1,41 (4)
O(L34)	0,2817 (2)	0,2765 (6)	0,2338 (2)	1,99 (6)
O(L41)	0,4164 (1)	0,3374 (5)	0,3848 (2)	1,17 (4)
O(E11)	0,0517 (2)	0,4012 (5)	0,6509 (2)	2,05 (5)
O(E12)	0,0777 (2)	0,2976 (6)	0,4283 (2)	2,11 (6)
O(E21)	0,4613 (2)	0,0963 (5)	0,8329 (2)	1,74 (5)
O(E22)	0,4627 (2)	0,2806 (5)	0,0649 (2)	1,90 (5)
O(E31)	0,2935 (2)	0,4410 (5)	0,8855 (2)	1,85 (5)
O(E32)	0,1730 (2)	0,3849 (5)	0,0651 (2)	1,67 (5)
O(E41)	0,2238 (2)	0,0575 (5)	0,6244 (2)	2,00 (5)
O(E42)	0,2836 (2)	0,1001 (5)	0,4044 (2)	1,74 (5)
Li(1)	0,1381 (4)	0,317 (1)	0,5721 (5)	1,76 (12)
Li(2)	0,3898 (4)	0,197 (1)	0,9308 (4)	1,51 (11)

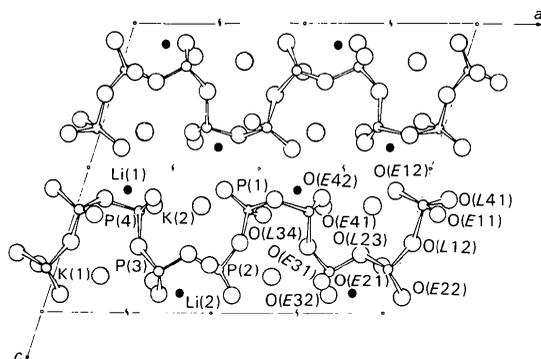


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (a,c). Mise en évidence des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$.

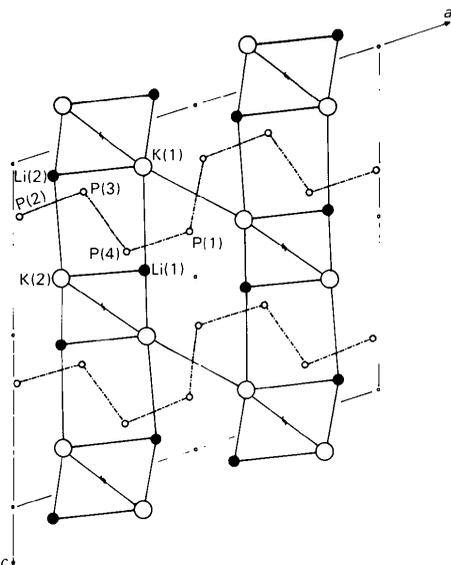


Fig. 2. Projection schématique de la structure sur le plan (a,c). Mise en évidence de l'enchaînement des polyèdres cationiques matérialisés par les cations.

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans la chaîne* $(\text{PO}_3)_\infty$

P(1)	O(E11)	O(L12)	O(L41)	O(E12)
O(E11)	1,478 (3)	110,4 (1)	110,7 (1)	120,2 (2)
O(L12)	2,532 (3)	1,604 (2)	97,8 (1)	107,8 (1)
O(L41)	2,534 (3)	2,414 (3)	1,600 (2)	107,6 (1)
O(E12)	2,558 (4)	2,488 (3)	2,483 (3)	1,474 (2)
P(2)	O(E21)	O(L12)	O(L23)	O(E22)
O(E21)	1,485 (3)	111,4 (1)	108,9 (1)	121,0 (2)
O(L12)	2,550 (3)	1,600 (2)	98,5 (1)	105,2 (1)
O(L23)	2,522 (3)	2,434 (3)	1,613 (2)	109,5 (1)
O(E22)	2,571 (3)	2,439 (3)	2,519 (3)	1,470 (2)
P(3)	O(E31)	O(L23)	O(L34)	O(E32)
O(E31)	1,474 (3)	108,1 (1)	109,3 (2)	119,2 (2)
O(L23)	2,494 (3)	1,607 (2)	102,1 (1)	110,2 (1)
O(L34)	2,498 (3)	2,485 (3)	1,588 (2)	106,7 (1)
O(E32)	2,548 (4)	2,532 (3)	2,461 (3)	1,479 (2)
P(4)	O(E41)	O(L34)	O(L41)	O(E42)
O(E41)	1,471 (3)	109,9 (2)	105,2 (1)	119,9 (1)
O(L34)	2,509 (3)	1,594 (2)	99,7 (1)	110,8 (1)
O(L41)	2,448 (3)	2,447 (3)	1,608 (2)	109,3 (1)
O(E42)	2,549 (4)	2,526 (3)	2,515 (3)	1,473 (2)
P(1)-P(2)	2,935 (1)	P(1)-O(L12)-P(2)	132,7 (2)	
P(2)-P(3)	2,850 (1)	P(2)-O(L23)-P(3)	124,5 (1)	
P(3)-P(4)	2,945 (1)	P(3)-O(L34)-P(4)	135,5 (2)	
P(4)-P(1)	2,880 (1)	P(4)-O(L41)-P(1)	127,7 (1)	

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les environnements cationiques*

' désigne la position équivalente par le centre de symétrie.
 '' désigne la position équivalente par l'axe 2₁.

Environnement du lithium				
Li(1)	O(E11)	O(E12)	O(E41)	O(E42)
O(E11)	2,021 (6)	112,3 (3)	117,6 (3)	102,0 (3)
O(E12)	3,255 (3)	1,897 (6)	113,5 (3)	107,0 (3)
O(E41)	3,375 (3)	3,196 (4)	1,924 (7)	102,6 (3)
O(E42)	3,076 (3)	3,083 (3)	3,014 (4)	1,938 (7)
Li(2)	O(E21)	O(E22)	O(E31)	O(E32)
O(E21)	2,067 (6)	115,1 (3)	119,2 (3)	98,7 (3)
O(E22)	3,335 (3)	1,883 (6)	107,5 (3)	109,3 (3)
O(E31)	3,467 (3)	3,093 (3)	1,953 (6)	106,1 (3)
O(E32)	3,074 (3)	3,154 (3)	3,146 (4)	1,984 (6)
Environnement du potassium				
K(1)-O(E11)	3,208 (3)	K(2)-O(E11)	3,012 (3)	
K(1)-O(E21)	2,944 (3)	K(2)-O(E12)	3,173 (3)	
K(1)-O(E22)	2,928 (3)	K(2)-O(E12)	2,906 (3)	
K(1)-O(E31)	2,771 (3)	K(2)-O(E21)	3,027 (3)	
K(1)-O(E31'')	3,360 (3)	K(2)-O(E41)	2,663 (3)	
K(1)-O(E32)	2,777 (2)	K(2)-O(E42)	3,147 (3)	
K(1)-O(E32'')	3,141 (3)	K(2)-O(E42'')	2,710 (2)	
K(1)-O(L12)	3,051 (2)	K(2)-O(L12)	3,374 (2)	
K(1)-O(L34)	3,066 (3)	K(2)-O(L23)	3,070 (2)	
Li(1)-Li(1')	4,561 (11)	Li(1)-K(1)	4,221 (6)	
Li(2)-Li(2')	3,973 (11)	Li(1)-K(2)	3,814 (6)	
		Li(1)-K(2'')	3,386 (5)	
K(1)-K(1'')	4,847 (1)	Li(2)-K(2)	4,156 (5)	
K(2)-K(2'')	4,971 (1)	Li(2)-K(1)	3,851 (5)	
K(1)-K(2)	4,497 (1)	Li(2)-K(1'')	3,681 (6)	

Références

AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2440-2444.
 CAVERO GHERSI, C. (1975). Thèse de 3e cycle, Grenoble.
 EAMES, E. D. & ONDIK, H. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1280-1284.
 Enraf-Nonius (1979). *SDP. Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 TORDJMAN, I., DURIF, A. & CAVERO GHERSI, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2701-2704.