

Structure du Monofluorophosphate de Cobalt Trihydraté

PAR J. DURAND ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (UA407), ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale,
34075 Montpellier CEDEX, France

ET M. BERRAHO ET M. RAFIQ

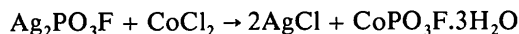
Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences, Fés, Maroc

(Reçu le 12 juin 1986, accepté le 12 novembre 1986)

Abstract. $\text{CoPO}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 210.9$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 4.7876$ (4), $b = 5.658$ (1), $c = 10.246$ (1) Å, $\alpha = 95.57$ (1), $\beta = 99.977$ (8), $\gamma = 91.92$ (1)°, $V = 271.7$ (1) Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.56$ (2), $D_x = 2.579$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 3.556$ mm⁻¹, $F(000) = 210$, $T = 293$ K, $R = 0.025$ for 1355 independent reflexions. The structure is characterized by layers constituted by PO_3F tetrahedra and CoO_6 octahedra. The layers are held together by hydrogen bonding.

Introduction. Cette étude structurale s'inscrit dans le cadre de l'étude générale des composés oxyfluorés du P^V que nous avons entreprise il y a quelques années (Durand, Cot & Galigné, 1974, 1978; Durand, Granier, Cot & Galigné, 1975; Durand, Larbot, Cot, Duprat & Dabosi, 1983; Galigné, Durand & Cot, 1974; Payen, Durand, Cot & Galigné, 1979). Si les monofluorophosphates simples et doubles des métaux alcalins sont bien connus il n'en est pas de même pour les sels de métaux de transition $3d$ au degré 2. Seul le sel de zinc a fait l'objet d'une étude structurale dans le cadre de son utilisation comme inhibiteur de la corrosion de l'eau (Durand *et al.*, 1983). Ce travail fait suite à cette étude.

Partie expérimentale. Cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution de monofluorophosphate d'argent et de chlorure de cobalt selon la réaction décrite par Lange (1929):



L'analyse chimique par chromatographie ionique ne montre aucune trace d'ions phosphate ou fluorure dans une solution aqueuse préparée par dissolution de cristaux de $\text{CoPO}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 293 K. Cristaux en forme de bâtonnet (0,15 × 0,06 × 0,06 mm) montés suivant *a*. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Paramètres de maille déterminés par affinement des moindres carrés à partir de 25 réflexions ($\theta < 30^\circ$). Symétrie triclinique. Mesures d'intensité au

minimum d'absorption avec balayage ω - θ ; $0 \leq h \leq 5$, $0 \leq k \leq 7$, $-14 \leq l \leq 14$; $\theta < 30^\circ$; largeur de balayage $1,20^\circ$; trois réflexions contrôle mesurées toutes les heures; pas de variation supérieure à 0,2%; 1736 réflexions mesurées; 1355 réflexions indépendantes conservées ayant $\sigma(I)/I < 0,3$; corrections de Lorentz et de polarisation mais pas d'absorption; structure résolue par la méthode de Patterson tridimensionnelle; affinement des paramètres atomiques (sauf pour H) par méthode des moindres carrés basé sur *F*; programme *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970) jusqu'à $R = 0,05$; atomes d'hydrogène placés par synthèse différence de Fourier; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène; $R = 0,025$; pas de pondération; résidu final de la synthèse différence de Fourier $\Delta\rho < 0,6$ e Å⁻³; facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène; calculateur utilisé IBM 3081.

Discussion. Les paramètres de position atomique et les $B_{\text{éq}}$ sont portés dans le Tableau 1.* Les Figs. 1 et 2 montrent l'arrangement structural. Il est caractérisé par une structure en couche constituée de tétraèdres PO_3F et d'octaèdres CoO_6 ayant un sommet commun. Les atomes de Co sont au centre d'octaèdre régulier dont les sommets sont quatre molécules d'eau et deux atomes d'oxygène de PO_3F pour Co(1), deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de PO_3F pour Co(2). Les couches parallèles au plan *ac* (Fig. 2) sont reliées les unes aux autres par liaison hydrogène à partir de $W(1)$, $W(2)$ et $W(3)$. Dans une couche un réseau de liaison hydrogène faisant intervenir $W(1)$, $W(2)$ et $W(3)$ assure la rigidité de la structure. La liaison P–F est dirigée dans l'espace intercouche.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43573: 10 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 1. Paramètres de position des atomes ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène et $\times 10^4$ pour les autres atomes) et paramètres d'agitation thermique

Les écarts types sont entre parenthèses. $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

	x	y	z	B_{eq} ou $B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Co(1)	0	0	0	0,85 (2)
Co(2)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,63 (2)
P	9306 (2)	1626 (1)	3052 (1)	0,74 (2)
O(1)	8000 (5)	1119 (4)	1586 (2)	1,33 (6)
O(2)	7152 (5)	2174 (4)	3932 (2)	1,15 (6)
O(3)	1400 (5)	-183 (4)	3502 (2)	1,06 (6)
F	1089 (5)	4028 (3)	3139 (2)	1,12 (5)
W(1)	3070 (5)	2761 (4)	498 (2)	1,48 (6)
W(2)	7325 (6)	2282 (5)	8806 (2)	1,35 (6)
W(3)	3447 (6)	2952 (4)	6060 (2)	1,41 (6)
H(11)	484 (11)	229 (8)	105 (5)	2,6 (8)
H(12)	275 (12)	416 (9)	66 (5)	3,2 (9)
H(21)	761 (18)	241 (13)	814 (7)	6 (2)
H(22)	597 (17)	166 (12)	890 (7)	5 (2)
H(31)	371 (11)	441 (9)	604 (4)	2,9 (9)
H(32)	162 (13)	273 (10)	596 (6)	3,8 (10)

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) pour $\text{CoPO}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(a) L'anion PO_3F^{2-}

P—O(1)	1,520 (2)	O(1)—P—O(2)	113,2 (1)
P—O(2)	1,504 (2)	O(1)—P—O(3)	112,2 (1)
P—O(3)	1,505 (2)	O(1)—P—F	104,3 (1)
P—F	1,567 (2)	O(2)—P—O(3)	115,7 (1)
		O(2)—P—F	104,2 (1)
		O(3)—P—F	105,9 (1)

(b) Géométrie des octaèdres CoO_6

Co(1)—O(1)	2,083 (2) $\times 2$	Co(2)—O(2)	2,083 (2) $\times 2$
Co(1)—W(1)	2,072 (2) $\times 2$	Co(2)—O(3)	2,092 (2) $\times 2$
Co(1)—W(2)	2,163 (2) $\times 2$	Co(2)—W(3)	2,129 (2) $\times 2$

(c) Liaisons hydrogène

	W—H	W—H... (O,W)	H—W—H	W—H... (O,W)	Type de liaison
W(1)—H(11)...O(1)	0,98 (4)	2,667 (3)		164 (4)	Intracouche
W(1)—H(12)...W(2)	0,82 (5)	2,847 (3)	115 (4)	168 (5)	Intracouche
W(2)—H(21)...O(3)	0,73 (7)	2,716 (3)		138 (6)	Intracouche
W(2)—H(22)...W(1)	0,79 (5)	2,898 (3)	120 (6)	126 (6)	Intracouche
W(3)—H(31)...O(2)	0,83 (5)	2,781 (3)		159 (4)	Intracouche
W(3)—H(32)...O(3)	0,88 (5)	2,880 (3)	105 (5)	138 (5)	Intracouche

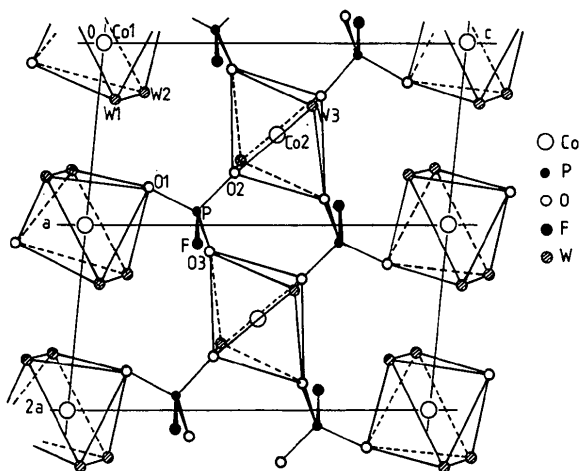


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{CoPO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur le plan xOz montrant l'arrangement dans une couche parallèle au plan de projection.

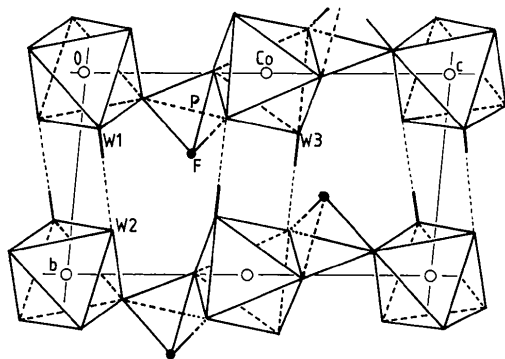


Fig. 2. Représentation de la structure vue selon l'axe a . Les couches sont reliées entre elles par le réseau de liaison hydrogène.

Les Tableaux 2(a) et 2(b) donnent les distances et angles interatomiques dans les groupements PO_3F , Co(1)O_6 et Co(2)O_6 . Le groupement PO_3F présente les distances couramment rencontrées. Cependant P—O(1) est significativement plus longue (1,520 Å) que les deux autres distances P—O(2) et P—O(3) (1,504 Å). Il est à noter que O(1) est le seul atome d'oxygène de l'ion PO_3F^{2-} participant à l'environnement de l'ion Co(1)^{2+} . Les deux octaèdres Co(1)O_6 et Co(2)O_6 présentent une longueur Co—W supérieure aux deux autres: respectivement Co(1)—W(2) et Co(2)—W(3).

L'atome de fluor de l'ion PO_3F^{2-} ne participe qu'à l'environnement du phosphore. Cette particularité a déjà été constatée dans le cas des structures des monofluorophosphates alcalins (Durand *et al.*, 1975) et dans celui du monofluorophosphate de zinc (Durand *et al.*, 1983).

Les molécules d'eau (notées W) participent à la cohésion de l'édifice structural par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (Tableau 2c). Ces liaisons sont, soit de type intracouche, soit de type intercouche. La faible distance W(1)—H(2)...O(1) [2,667 (8) Å] indiquant une liaison relativement forte peut expliquer l'allongement significatif de la liaison P—O(1) par rapport aux deux autres liaisons P—O(2) et P—O(3).

L'arrangement structural rencontré dans ce nouveau composé est à mettre en relation avec les arrangements rencontrés pour les autres monofluorophosphates. L'existence de couches parallèles au plan ac n'a été que rarement rencontrée avec ce type de composés; seul $\text{LiNH}_4\cdot\text{PO}_3\text{F}$ (Durand *et al.*, 1978) présente un tel arrangement en couche avec les atomes de fluor dirigés vers l'espace intercouche.

Par contre dans le cas des sulfites de métaux de transition trihydratés dont la structure est connue, seul $\text{MnSO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Baggio & Baggio, 1976) possède des couches bidimensionnelles dans lesquelles le groupe-

ment SO_3 est relié à trois octaèdres MnO_6 . Alors que chaque cation Mn^{2+} est environné par trois atomes d'oxygène de trois groupements SO_3 différents et trois atomes d'oxygène de trois molécules d'eau différentes, pour $\text{CoPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ l'environnement des deux types d'ions Co^{2+} est assuré soit par deux atomes d'oxygène et quatre molécules d'eau pour $\text{Co}(1)$, soit par quatre atomes d'oxygène et deux molécules d'eau pour $\text{Co}(2)$. Notons cependant que la géométrie de ces deux octaèdres de cobalt est tout à fait équivalente.

Références

BAGGIO, R. F. & BAGGIO, S. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1959–1962.

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.
 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., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1978). *Acta Cryst.* B34, 388–391.
 DURAND, J., GRANIER, W., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1533–1535.
 DURAND, J., LARBOT, A., COT, L., DUPRAT, M. & DABOSI, F. (1983). *Z. Anorg. Chem.* 504, 163–172.
 GALIGNÉ, J. L., DURAND, J. & COT, L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 697–701.
 LANGE, W. (1929). *Chem. Ber.* B62, 793–801.
 PAYEN, J. L., DURAND, J., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1979). *Can. J. Chem.* 57(8), 886–889.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1987). C43, 613–616

Ca_8In_3 , a Structure Related to the BiF_3 Type

BY M. L. FORNASINI

Istituto di Chimica Fisica, Università di Genova, Palazzo delle Scienze, Corso Europa, 16132 Genova, Italy

(Received 14 July 1986; accepted 3 November 1986)

Abstract. $M_r = 665.1$, triclinic, $aP22$, $P1$, $a = 9.606$ (2), $b = 9.717$ (2), $c = 9.782$ (2) Å, $\alpha = 69.65$ (2), $\beta = 78.85$ (2), $\gamma = 60.34$ (1)°, $V = 743.7$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.97$ Mg m⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 7.13$ mm⁻¹, $F(000) = 614$, room temperature, $R = 0.027$ for 2789 reflections with $F_o > 3\sigma(F_o)$. The Ca_8In_3 structure is derived by distortion of the face-centered cubic BiF_3 type (also called AlFe_3 or BiLi_3 type). It can be described as a three-layered structure along the a axis, the atoms being located at $x \simeq 0$, $x \simeq \frac{1}{3}$ and $x \simeq \frac{2}{3}$. Three different coordination polyhedra are found around the In atoms: distorted cubicosahedra (ten-vertex polyhedra) for In(1), In(2), In(4) and In(6), cubes for In(3) and icosahedra for In(5). Distorted cubicosahedra centered by In at $x \simeq 0$ and $x \simeq \frac{1}{3}$ are alternately joined by an edge and by a face and form parallel rows; cubes and icosahedra centered by In at $x \simeq \frac{2}{3}$ are joined by an edge and also form parallel rows.

Introduction. In the Ca–In system (Bruzzone & Ruggiero, 1964) three phases exist, all with congruent melting points: CaIn_2 (CaIn_2 type), CaIn (CsCl type) and Ca_3In . The powder pattern of this last phase was indexed on the basis of a face-centered cubic cell with $a = 7.860$ Å, but the possible isotypism with the BiF_3 type, having a similar symmetry and lattice constant, was considered as dubious by the authors, owing to the

poor agreement between observed and calculated intensities.

The structure determination of this phase, the composition of which was found to be Ca_8In_3 , is the aim of the present work, and forms part of a systematic study on the crystal chemistry of compounds formed by the alkaline earths with Group IIIb elements.

Experimental. Sample of nominal composition Ca_3In prepared from Ca (99.9 wt%, Fluka, Switzerland) and In (99.999 wt%, Koch-Light, England) by melting in sealed Fe crucible and slowly cooling. Polyhedral single crystal $0.04 \times 0.08 \times 0.13$ mm, Enraf–Nonius CAD-4 automatic diffractometer with graphite monochromator, ω – θ scan mode; lattice constants determined by least squares over 25 diffractometer-measured reflections in the range $25 < \theta < 27.5^\circ$; semiempirical absorption correction by azimuthal scan data of five top reflections, ratio between max. and min. transmission factors 1.84; max. value of $(\sin\theta)/\lambda$ 0.65 Å⁻¹, with $-12 \leq h, k, l \leq 12$; intensity variation of the check reflections 0.5%; 6808 measured reflections, 3404 independent with $R_{\text{int}} = 0.019$, 615 unobserved with $F_o < 3\sigma(F_o)$, 2789 used in the refinement. Structure model given by direct methods refined only to an R value of 0.33 in $P\bar{1}$; structure resolution in $P1$ by direct methods and difference Fourier synthesis; definition of origin by fixing the atomic coordinates of In(1) at 0,0,0.