

Structure Cristalline de l'Orthophosphate de Cuivre-Potassium Monohydraté: $\text{CuKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR MARGUERITE BRUNEL-LAÜGT ET ISAAC TORDJMAN

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 27 mai 1975, accepté le 2 juin 1975)

The crystal structure of $\text{CuKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is monoclinic with $a = 10.538$, $b = 6.783$, $c = 6.721$ Å, $\beta = 93.01^\circ$, and contains four formula units. The space group is $P2_1/c$. The structure was solved from single-crystal diffractometer data using Patterson and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.037 for 1602 reflexions. The structure consists in homogeneous layers of cations, anions and water molecules. These layers are parallel to the bc plane and their sequence is $\text{H}_2\text{O}-\text{K}-\text{PO}_4-\text{Cu}-\text{PO}_4-\text{K}-\text{H}_2\text{O}$.

Données cristallographiques

La préparation et l'étude cristallographique de $\text{CuKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été décrites récemment (Läügt & Durif, 1975). Les cristaux de ce sel sont des plaquettes presque carrées, épaisses, bleu foncé.

Paramètres de maille

$\text{CuKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est monoclinique. Les paramètres de maille ont pour valeurs: $a = 10,5376$ (9), $b = 6,7830$ (9), $c = 6,7206$ (9) Å, $\beta = 93,01$ (1)°, $V = 479,7$ (2) Å³, $d = 2,986$ (1) g cm⁻³, $Z = 4$; groupe spatial $P2_1/c$.

Données expérimentales

Les conditions dans lesquelles ont été mesurées les intensités des rayons X diffractés par le cristal étaient les suivantes: dimension du cristal $0,15 \times 0,15 \times 0,10$ mm; radiation Mo avec monochromateur; angle θ maximum 30° ; nombre de réflexions mesurées 3317; nombre de réflexions non nulles 2053; nombre de réflexions utilisées pour l'affinement ($|F_{\text{calc}}| > 10$) 1602; réflexions de référence mesurées toutes les 2 h $\bar{1}61$, $16\bar{1}$, $\bar{1}6\bar{1}$; vitesse de balayage $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$; largeur de balayage $1,40^\circ$. Ces mesures ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Philips.

Le comptage était effectué de façon continue au cours du balayage en ω .

Détermination de la structure

L'étude des sections de Patterson a permis de localiser les atomes de cuivre et de phosphore. Des synthèses

de Fourier ont ensuite révélé les autres sites. Une première série d'affinements par moindres carrés, effectuée au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) a conduit à une valeur de R de 0,068, avec des facteurs de température isotropes. De nouveaux affinements ont ensuite été effectués, avec des facteurs de température anisotropes: ils ont conduit à une valeur de R de 0,037.*

Tableau 1. Coordonnées atomiques

(a) Coordonnées cristallographiques des atomes

Cu	-0,00692 (3)	0,20391 (5)	0,22186 (5)
K	0,31633 (8)	0,57615 (14)	0,53700 (12)
P	0,17619 (7)	0,46680 (11)	-0,00152 (11)
O(1)	0,3120 (2)	0,4661 (4)	-0,0601 (4)
O(2)	0,1617 (2)	0,6136 (4)	0,1712 (3)
O(3)	0,0846 (2)	0,5358 (3)	-0,1826 (3)
O(4)	0,1283 (2)	0,2577 (3)	0,0478 (3)
O(W)	0,4600 (4)	0,3222 (6)	0,2810 (6)
H(1)	0,422 (6)	0,348 (10)	0,176 (8)
H(2)	0,413 (5)	0,229 (7)	0,315 (7)

(b) Coordonnées des atomes d'hydrogène, obtenues d'après la recherche du minimum de l'énergie électrostatique dans le cristal

H(1)	0,430	0,382	0,158
H(2)	0,411	0,205	0,302

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31184: 17 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Facteurs de température anisotropes $\beta_{ij} \times 10^5$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	248 (2)	421 (5)	452 (6)	21 (3)	32 (2)	81 (6)
K	497 (6)	1318 (7)	917 (14)	198 (8)	-84 (7)	-95 (12)
P	194 (5)	412 (12)	419 (12)	10 (6)	28 (5)	-7 (9)
O(1)	189 (14)	929 (46)	797 (42)	63 (21)	85 (19)	-44 (35)
O(2)	259 (15)	745 (43)	644 (38)	-19 (19)	27 (18)	-322 (31)
O(3)	324 (16)	370 (33)	560 (35)	33 (19)	-39 (18)	11 (28)
O(4)	342 (17)	455 (34)	689 (39)	7 (19)	160 (19)	98 (28)
O(W)	666 (30)	2108 (96)	1625 (72)	-486 (44)	-336 (36)	875 (71)

Après cette série d'affinements, nous avons effectué une synthèse de Fourier différence, afin de rechercher les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Les coordonnées obtenues pour l'ensemble des atomes de la structure, après un dernier affinement, sont données dans le Tableau 1(a). L'atome d'oxygène de la molécule d'eau est désigné par O(W).

Le Tableau 1(b) indique les coordonnées des atomes d'hydrogène, obtenues par minimisation de l'énergie électrostatique, les calculs étant effectués à l'aide d'un programme écrit par Tordjman et basé sur une méthode inspirée des travaux de Bertaut (1952). Ces résultats confirment l'interprétation de la synthèse de Fourier différence.

Les facteurs de température anisotropes β_{ij} sont indiqués dans le Tableau 2. Le Tableau 3 donne l'orientation des ellipsoïdes de vibration par rapport aux axes cristallographiques, et les longueurs de leurs axes principaux.

Tableau 3. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes, et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	<i>U</i>	θ_a	θ_b	θ_c
Cu	0,119 Å	22°	75°	78°
	0,108	111	53	43
	0,090	91	41	131
K	0,195	50	44	106
	0,152	54	133	118
	0,138	61	98	33
P	0,105	21	78	76
	0,099	89	39	129
	0,096	111	54	42
O(1)	0,149	81	13	100
	0,137	74	84	20
	0,097	19	102	107
O(2)	0,154	92	40	130
	0,120	2	89	95
	0,092	90	50	40
O(3)	0,139	18	84	110
	0,111	74	80	22
	0,092	98	11	97
O(4)	0,150	38	83	56
	0,115	125	58	49
	0,097	76	33	120
O(W)	0,279	121	46	57
	0,158	31	65	76
	0,149	89	126	36

Description de la structure

La structure se présente comme un empilement de couches homogènes de cations et d'anions se succédant dans l'ordre Cu-PO₄-K-H₂O-K-PO₄-Cu...

Ces couches sont parallèles au plan *bc*. La Fig. 1 représente la projection (001) de la structure.

Les ions cuivriques sont environnés de cinq atomes d'oxygène, parmi lesquels quatre se trouvent à courte distance (1,92 à 1,98 Å), le cinquième étant plus éloigné (2,56 Å). Le Tableau 4 donne les valeurs des distances Cu-O de l'environnement, ainsi que celles des angles entre vecteurs interatomiques.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles (°) entre vecteurs interatomiques, dans l'environnement du cuivre

Cu-O(2''')	1,917 (2)	O(2''')-Cu-O(4)	163,68 (9)
Cu-O(3''')	1,959 (2)	O(2''')-Cu-O(4')	99,07 (9)
Cu-O(3')	1,980 (2)	O(3'')-Cu-O(3')	167,70 (9)
Cu-O(4)	1,925 (2)	O(3'')-Cu-O(4)	93,71 (8)
Cu-O(4')	2,563 (2)	O(3'')-Cu-O(4')	103,48 (9)
		O(3')-Cu-O(4)	89,38 (8)
O(2'')-Cu-O(3'')	88,90 (9)	O(3')-Cu-O(4')	64,33 (9)
O(2'')-Cu-O(3')	91,47 (8)	O(4)-Cu-O(4')	95,98 (9)

L'anion PO₄ est un tétraèdre irrégulier. La distance moyenne P-O vaut 1,544 Å. Le Tableau 5 donne les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs dans ce tétraèdre.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles entre vecteurs interatomiques (°) dans le tétraèdre PO₄

P-O(1)	1,504 (2)	P-O(3)	1,584 (2)
P-O(2)	1,543 (2)	P-O(4)	1,547 (2)
O(1)-P-O(2)	109,4 (1)	O(1)-O(2)	2,486 (3)
O(1)-P-O(3)	110,5 (1)	O(1)-O(3)	2,537 (3)
O(1)-P-O(4)	112,3 (1)	O(1)-O(4)	2,533 (3)
O(2)-P-O(3)	107,9 (1)	O(2)-O(3)	2,528 (3)
O(2)-P-O(4)	112,6 (1)	O(2)-O(4)	2,571 (3)
O(3)-P-O(4)	104,0 (1)	O(3)-O(4)	2,468 (3)

Les ions potassium ont huit voisins oxygènes, à des distances comprises entre 2,69 et 3,17 Å parmi lesquels se trouvent deux molécules d'eau. Les valeurs des distances interatomiques correspondant à cet environnement sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) dans l'environnement du potassium

K-O(1)	2,812 (2)	K-O(3)	3,174 (2)
K-O(1')	3,173 (3)	K-O(4')	3,012 (2)
K-O(2)	2,889 (2)	K-O(W)	2,914 (4)
K-O(2')	2,837 (2)	K-O(W')	2,688 (4)

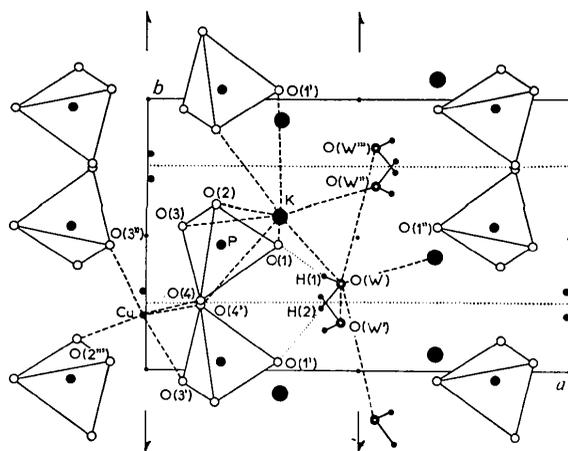


Fig. 1. Projection (001) de la structure. Les environnements du cuivre, du potassium et de la molécule d'eau ont été explicités par des traits pointillés.

La molécule d'eau a comme proches voisins, outre deux ions potassium appartenant à des couches différentes, trois oxygènes O(1), à des distances comprises entre 2,75 et 3,22 Å. Deux molécules H₂O sont à des distances plus longues, de 3,50 Å environ. Le Tableau 7 donne les distances interatomiques concernant le voisinage de cette molécule d'eau.

Tableau 7. Distances (Å) et angle (°) interatomiques dans l'environnement de la molécule d'eau

O(W)—O(1)	2,875 (4)	O(W)—O(W''')	3,525 (7)
O(W)—O(1')	2,752 (4)	O(W)—O(W')	3,500 (7)
O(W)—O(1'')	3,227 (4)	O(1)—O(W)—O(1')	104,8 (3)

Les liaisons hydrogène qui apparaissent entre O(W), O(1) et O(1') se situent toutes les deux du même côté de la couche d'eau, mais relie des tétraèdres PO₄ différents. Le Tableau 8 met en parallèle les valeurs des distances et des angles calculées, d'une part d'après les résultats de l'affinement et d'autre part d'après la minimisation de l'énergie. Dans le premier cas, les valeurs des distances s'écartent notablement de la moyenne habituellement observée, mais les liaisons hydrogène sont presque rectilignes, alors que dans le second

cas, la géométrie de la molécule d'eau est imposée, ce qui conduit à des angles de liaison O(1)—H—O(W) moins ouverts (de l'ordre de 158°).

Tableau 8. Distances interatomiques (Å) et angles (°) entre vecteurs concernant la molécule d'eau et les liaisons hydrogène

(a) Valeurs calculées d'après les résultats de l'affinement.
(b) Valeurs calculées d'après les résultats de la minimisation de l'énergie électrostatique dans le cristal.

	(a)	(b)
H(1)—O(W)	0,81 (6)	0,96
H(2)—O(W)	0,84 (5)	0,96
H(1)—O(1)	2,07 (6)	1,96
H(2)—O(1')	1,92 (5)	1,84
H(1)—O(W)—H(2)	98 (6)	108
O(W)—H(1)—O(1)	168 (6)	159
O(W)—H(2)—O(1')	170 (5)	156

Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499–505.
LAÜGT, M. & DURIF, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 395–396.
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 205

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Strontium Heptahydraté: Sr₃(P₃O₉)₂.7H₂O

PAR I. TORDJMAN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 2 juin 1975, accepté le 5 juin 1975)

Strontium trimetaphosphate heptahydrate, Sr₃(P₃O₉)₂.7H₂O, is orthorhombic. The unit cell, with $a = 16.05$ (1), $b = 12.33$ (1), and $c = 10.87$ (1) Å, contains four formula units and the space group is *Pnma*. The crystal structure of this salt has been determined with a final *R* value of 0.066. A striking structural analogy between this atomic arrangement and that of sodium strontium trimetaphosphate trihydrate, NaSrP₃O₉.3H₂O, is discussed.

Introduction

La préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques du trimétaphosphate de strontium heptahydraté: Sr₃(P₃O₉)₂.7H₂O ont déjà été décrites (Durif, Bagieu-Beucher, Martin & Grenier, 1972). Ce sel cristallise avec une maille orthorhombique de paramètres $a = 16,05$ (1), $b = 12,33$ (1), $c = 10,87$ (1) Å, renfermant quatre unités formulaires. Les extinctions observées: $0kl$ n'existent qu'avec $k+l=2n$, $hk0$ n'existent qu'avec $h=2n$, conduisent à deux groupes spatiaux possibles, *Pnma* ou *Pn2₁a*. L'étude structurale montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique *Pnma*.

Ce sel possède une maille très voisine du trimétaphosphate de strontium-sodium trihydraté: SrNaP₃O₉ (Martin & Durif, 1972), dont la structure cristalline est connue (Tordjman, Zilber & Durif, 1975). Cette analogie nous a conduit à résoudre la structure cristalline de Sr₃(P₃O₉)₂.7H₂O pour tenter de mettre en évidence une très probable analogie entre les arrangements atomiques de ces deux sels, d'autant que le groupe spatial *Pnma* est le même pour les deux composés. Les formules chimiques de ces deux sels suggèrent que les deux arrangements peuvent être très similaires si l'on admet un schéma de substitution du type

