

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Potassium $K_3P_3O_9$

PAR M. BAGIEU-BEUCHER, I. TORDJMAN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 13 novembre 1975, accepté le 20 novembre 1975)

Potassium trimetaphosphate, $K_3P_3O_9$, is monoclinic. Unit-cell parameters are $a=11.074(8)$, $b=11.965(9)$, $c=7.350(6)$ Å, $\beta=102.18(3)^\circ$ with $Z=4$. The space group is $P2_1/n$. The crystal structure of this salt has been solved by using 708 independent reflexions collected with an automatic goniometer. The final R value is 0.04.

Introduction

Grenier & Durif (1972) ont montré que le trimétaphosphate de potassium $K_3P_3O_9$ et le trimétaphosphate d'ammonium $(NH_4)_3P_3O_9$ étaient isotypes. Nous rappe-
lons ci-dessous les résultats de l'étude cristallographique réalisée sur ces deux sels:

Paramètres de maille

	$K_3P_3O_9$	$(NH_4)_3P_3O_9$
a	11,074 (8) Å	11,515 (6) Å
b	11,965 (9)	12,206 (8)
c	7,350 (6)	7,699 (4)
β	102,18 (3)°	101,63 (5)°
V	952 (Å ³)	1060 (Å ³)

Le groupe spatial est $P2_1/n$ et il y a quatre unités moléculaires par maille.

C'est le trimétaphosphate de potassium qui a été choisi pour la détermination de l'arrangement atomique de ces composés.

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé avait la forme d'un prisme presque cubique de dimensions 0,12 × 0,12 × 0,14 mm. Environ

Tableau 1. Coordonnées des positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs isotropes de température dans $K_3P_3O_9$ (les écarts standard sont donnés entre parenthèses)

	x	y	z	B
K(1)	4002 (2)	7569 (2)	972 (4)	1,80
K(2)	3783 (2)	4183 (2)	1469 (4)	2,10
K(3)	806 (3)	6418 (2)	1586 (4)	2,39
P(1)	1641 (3)	5547 (3)	7715 (4)	1,50
P(2)	3463 (3)	4293 (2)	6270 (4)	1,31
P(3)	3246 (3)	6719 (3)	5757 (4)	1,30
O(L12)	2109 (6)	4449 (6)	6762 (10)	1,72
O(L13)	1924 (6)	6523 (6)	6337 (9)	1,47
O(L23)	3573 (6)	5460 (6)	5206 (10)	1,66
O(E11)	2415 (6)	5717 (6)	9582 (10)	1,70
O(E12)	280 (6)	5482 (6)	7499 (12)	2,42
O(E21)	3357 (6)	3400 (6)	4869 (10)	2,26
O(E22)	4425 (6)	4225 (6)	8006 (10)	1,82
O(E31)	2978 (7)	7388 (6)	4040 (10)	2,13
O(E32)	4188 (6)	7103 (6)	7388 (9)	1,91

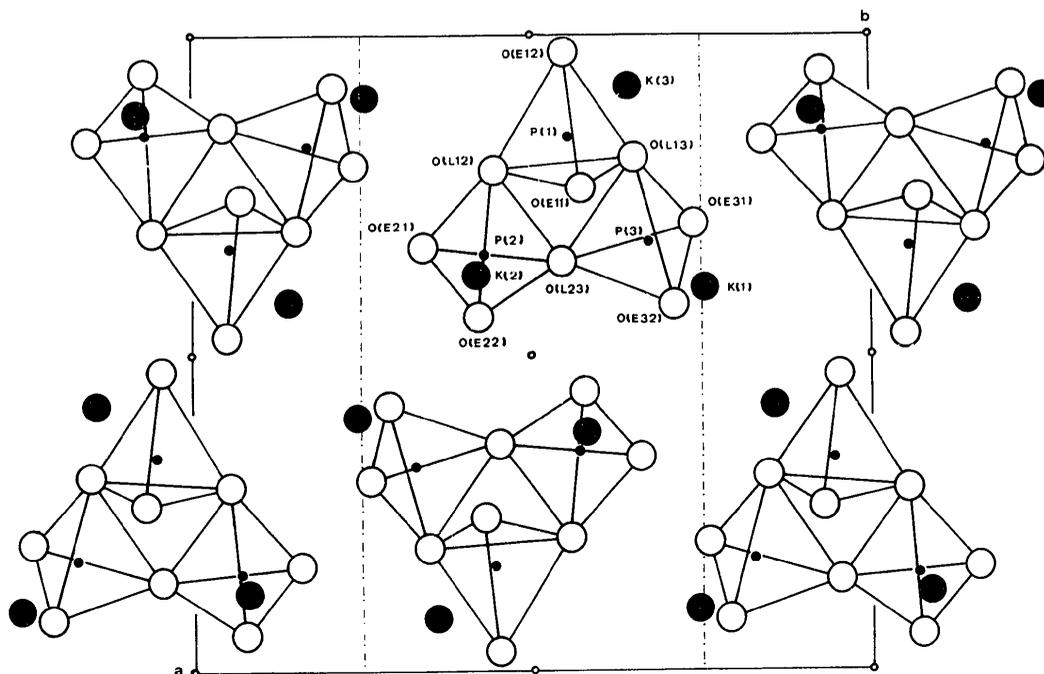


Fig. 1. Projection d'une maille de $K_3P_3O_9$ selon c .

Tableau 2. Facteurs anisotropes de température $\beta_{ij} \times 10^5$ (les écarts standard sont donnés entre parenthèses)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K(1)	309 (22)	381 (21)	959 (53)	25 (19)	258 (27)	-8 (28)
K(2)	418 (25)	377 (22)	1089 (63)	42 (20)	192 (32)	136 (30)
K(3)	505 (25)	343 (23)	1630 (69)	-27 (20)	581 (32)	-106 (31)
P(1)	254 (27)	263 (24)	990 (78)	39 (22)	296 (36)	49 (34)
P(2)	237 (26)	263 (26)	711 (66)	-2 (21)	206 (33)	-102 (32)
P(3)	264 (25)	258 (23)	657 (62)	18 (22)	218 (32)	73 (34)
O(L12)	337 (71)	275 (65)	1041 (181)	-38 (52)	222 (88)	-89 (81)
O(L13)	249 (64)	282 (63)	884 (159)	69 (55)	253 (79)	224 (84)
O(L23)	320 (68)	337 (62)	940 (171)	-75 (56)	399 (91)	-79 (86)
O(E11)	429 (75)	364 (69)	553 (166)	103 (58)	208 (89)	-74 (86)
O(E12)	163 (67)	554 (71)	1743 (201)	1 (56)	345 (90)	127 (102)
O(E21)	415 (74)	492 (71)	1133 (183)	-53 (62)	368 (93)	-101 (95)
O(E22)	237 (67)	475 (69)	841 (172)	51 (58)	168 (84)	40 (88)
O(E31)	431 (74)	431 (70)	1026 (175)	125 (63)	288 (88)	246 (91)
O(E32)	268 (68)	520 (69)	761 (167)	-51 (56)	155 (87)	-29 (89)

Tableau 3. Grandeurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques

u_i correspond à la grandeur du i ème demi-axe principal. θ_{ia} , θ_{ib} , θ_{ic} , sont les angles entre le i ème axe et les axes cristallographiques.

	i	u_i	θ_{ia}	θ_{ib}	θ_{ic}
K(1)	1	0,167	74°	27°	73°
	2	0,165	72	116	41
	3	0,116	24	97	125
K(2)	1	0,185	78	49	49
	2	0,153	12	96	113
	3	0,148	93	42	130
K(3)	1	0,226	63	100	41
	2	0,156	77	14	89
	3	0,125	30	99	131
P(1)	1	0,171	69	75	37
	2	0,136	89	17	107
	3	0,096	21	98	122
P(2)	1	0,154	77	130	48
	2	0,130	58	45	70
	3	0,095	35	107	132
P(3)	1	0,151	66	54	53
	2	0,130	118	38	107
	3	0,098	142	100	41
O(L12)	1	0,173	73	113	37
	2	0,136	106	33	59
	3	0,131	24	68	109
O(L13)	1	0,182	75	52	48
	2	0,114	122	43	108
	3	0,099	36	74	133
O(L23)	1	0,185	61	119	53
	2	0,148	81	29	65
	3	0,085	31	84	133
O(E11)	1	0,181	49	41	95
	2	0,149	56	123	61
	3	0,098	120	68	29
O(E12)	1	0,222	86	59	35
	2	0,192	96	31	118
	3	0,076	7	87	108
O(E21)	1	0,201	110	42	119
	2	0,173	67	48	58
	3	0,125	31	90	133
O(E22)	1	0,188	82	12	83
	2	0,148	81	100	24
	3	0,110	12	97	112
O(E31)	1	0,208	68	45	60
	2	0,141	30	120	98
	3	0,134	109	120	31
O(E32)	1	0,196	98	9	93
	2	0,143	74	83	29
	3	0,118	18	84	119

un millier de réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde du molybdène $K\alpha_1\alpha_2$. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à 30° (θ). Chaque réflexion était mesurée par balayage ω d'un domaine angulaire de 1,20° (θ) à une vitesse de 0,04°/s. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine de mesure. Après élimination des réflexions très faibles, 708 réflexions ont été conservées pour la détermination de cette structure et son affinement.

Détermination de la structure

L'analyse structurale a été effectuée selon des méthodes directes. Le programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes de potassium et de phosphore. Les pics interatomiques déduits de ces positions ont pu être vérifiés par l'examen de sections de Patterson. Les neuf sites d'oxygène de la structure ont été déterminés par une deuxième synthèse de Fourier. Les paramètres atomiques et les facteurs de température ont été affinés grâce à un programme, appliquant une méthode par moindres carrés, établi par Prewitt (1966). Avec des facteurs de température isotropes la valeur du facteur R , obtenue après quatre cycles d'affinement, est égale

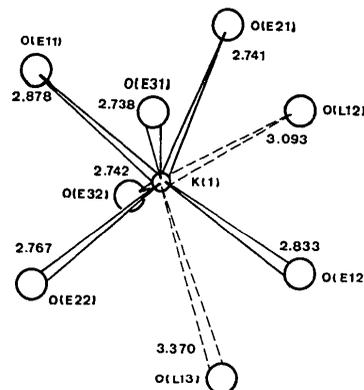


Fig. 2. Coordination de K(1) projetée selon c.

à 0,067. Avec des facteurs de température anisotropes, la valeur de R atteinte au bout de trois cycles d'affinement est 0,040. Le Tableau 1 donne les coordonnées de position atomique et les facteurs d'agitation ther-

mique isotropes. Dans le Tableau 2 sont consignés les facteurs de température anisotropes et dans le Tableau 3 sont définis en grandeur et direction les axes des ellipsoïdes de vibration thermique.*

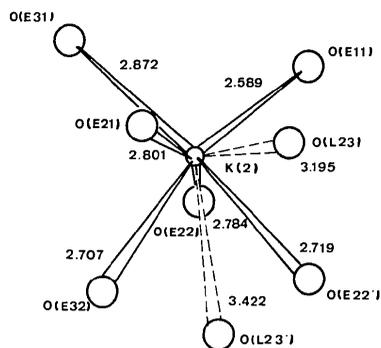


Fig. 3. Coordination de K(2) projetée selon c .

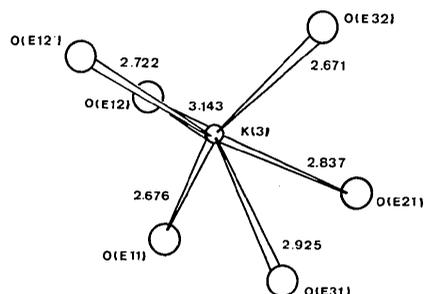


Fig. 4. Coordination de K(3) projetée selon c .

Description de la structure

La répartition des anions cycliques P_3O_9 dans la maille est mise en évidence dans la projection de la structure faite selon c sur la Fig. 1. Le Tableau 4 rassemble des caractéristiques du cycle, qui se révèlent analogues à ceux trouvés pour des anions phosphoriques déjà étudiés.

Les trois cations K^+ forment comme les trois phosphores des triangles presque équilatéraux de 4 Å de côté au lieu de 2,9 Å. Les plans de ces triangles sont à peu près parallèles au plan (a, b) situés à des cotes voisines de $z = \pm 0,15$ et $\pm 0,35$ autour des axes hélicoïdaux 2_1 placés en $x = \pm 0,25$; $z = \pm 0,25$. Les cycles P_3O_9 sont, eux, situés à des cotes moyennes décalées de $c/2$ au-dessus et au-dessous de chaque triangle cationique, c'est à dire autour des deux autres axes 2_1 ($x = \pm 0,25$; $z = \pm 0,75$). L'anion cyclique est de type 'chaise' et son plan fait un angle de $30,6^\circ$ avec le plan (a, b) .

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31524: 16 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.

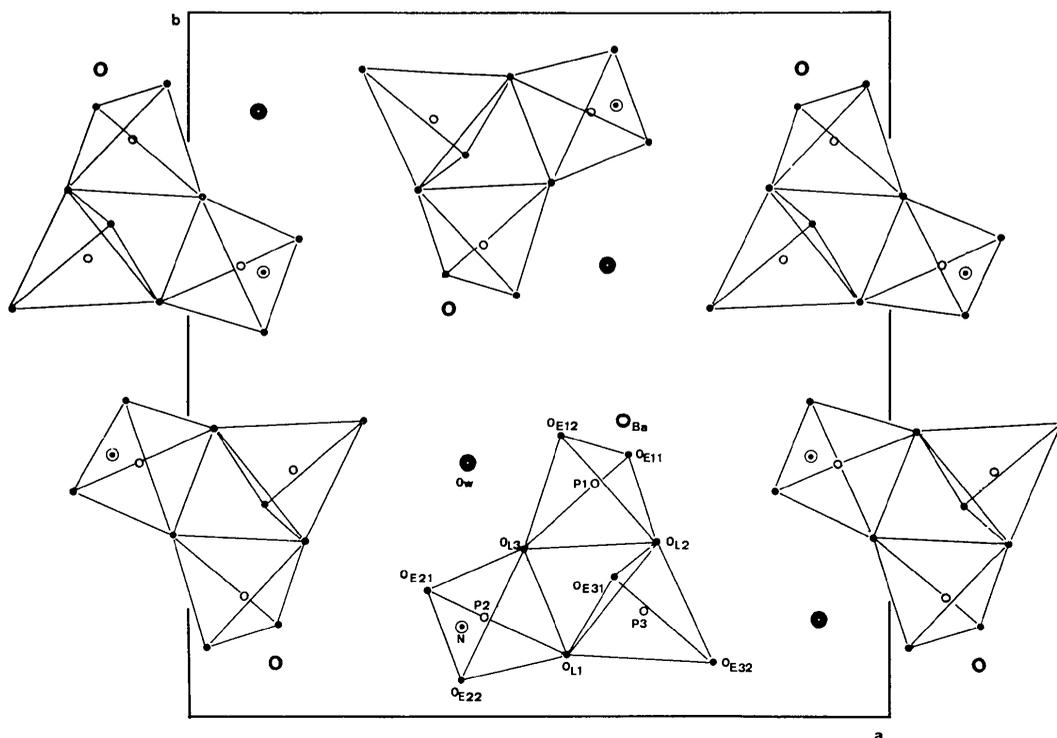


Fig. 5. Projection d'une maille de $BaNH_4P_3O_9 \cdot H_2O$ selon c .

Tableau 4. Distances interatomiques et angles des liaisons dans un cycle P_3O_9

Les distances P-O (Å) sont soulignées, les angles O-P-O (°) sont inscrits dans les triangles supérieurs, les distances O-O (Å) dans les triangles inférieurs. Les écarts standard sont de 0,008 Å pour P-O, 0,4° pour O-P-O et 0,010 Å pour O-O.

P(1)	O(E11)	O(L12)	O(L13)	O(E12)
O(E11)	1,471	109,8	109,4	119,1
O(L12)	<u>2,534</u>	<u>1,625</u>	101,1	108,7
O(L13)	2,524	<u>2,505</u>	<u>1,620</u>	107,3
O(E12)	2,548	2,528	<u>2,501</u>	<u>148,4</u>
P(2)	O(E21)	O(L12)	O(L23)	O(E22)
O(E21)	1,471	107,3	107,0	120,0
O(L12)	<u>2,496</u>	<u>1,625</u>	100,2	110,1
O(L23)	2,484	<u>2,487</u>	<u>1,618</u>	110,5
O(E22)	2,557	2,548	<u>2,547</u>	<u>1,484</u>
P(3)	O(E31)	O(L13)	O(L23)	O(E32)
O(E31)	1,471	105,9	107,8	120,3
O(L13)	<u>2,473</u>	<u>1,626</u>	101,1	110,5
O(L23)	2,500	<u>2,507</u>	<u>1,620</u>	109,4
O(E32)	2,564	2,558	<u>2,537</u>	<u>1,486</u>
P(1)-P(2)	2,890 (4)	P(1)-O(L12)-P(2)	125,6 (5)	
P(1)-P(3)	2,877 (4)	P(1)-O(L13)-P(3)	124,9 (4)	
P(2)-P(3)	2,930 (4)	P(2)-O(L23)-P(3)	129,6 (5)	

Comme le montrent les Figs. 2, 3 et 4 et le Tableau 5 chaque ion K^+ est entouré de six oxygènes extérieurs, les distances K-O étant comprises entre 2,59 et 3,14 Å. Quelques oxygènes de liaison participent également au voisinage des cations K(1) et K(2) mais à des distances en moyenne plus éloignées (restant néanmoins inférieures aux distances K-P rencontrées). Il est remarquable de noter que chaque oxygène extérieur, qui appartient donc à un seul environnement de phosphore, participe aussi à trois environnements de potassium.

Les polyèdres de coordination, qui peuvent être considérés comme des octaèdres très déformés, s'enchaînent de façon tridimensionnelle par l'intermédiaire d'un sommet, d'une arête ou d'une face. Chaque octaèdre centré sur K(1) et K(3) est relié à sept octaèdres de coordination, le site K(2) est relié à six octaèdres.

Comparaison avec la structure cristalline de $BaNH_4P_3O_9 \cdot H_2O$

Certaines analogies cristallographiques sont à signaler entre les trimétaphosphates étudiés et les trimétaphosphates mixtes monohydratés $BaNH_4P_3O_9 \cdot H_2O$ et $BaTiP_3O_9 \cdot H_2O$. D'abord, les paramètres de maille sont très voisins et le groupe spatial est identique (Durif, Martin & Bassi, 1976).

Paramètres de maille

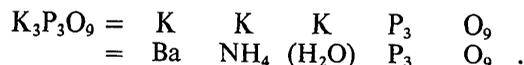
	$BaNH_4P_3O_9 \cdot H_2O$	$BaTiP_3O_9 \cdot H_2O$
a'	11,70 (1) Å	11,76 (1) Å
b'	12,12 (1)	12,33 (1)
c'	7,559 (8)	7,537 (8)
β'	101,05 (5)°	100,92 (5)°
V'	1049 (Å ³)	1075 (Å ³)

Tableau 5. Distances interatomiques dans les environnements des atomes de potassium

K(1)-O(E11)	2,878 (7)	K(2)-O(E11)	2,589 (7)
K(1)-O(E12)	2,833 (8)	K(2)-O(E21)	2,801 (8)
K(1)-O(E21)	2,741 (7)	K(2)-O(E22)	2,784 (8)
K(1)-O(E22)	2,767 (8)	K(2)-O(E22)'	2,719 (8)
K(1)-O(E31)	2,738 (8)	K(2)-O(E31)	2,872 (8)
K(1)-O(E32)	2,742 (7)	K(2)-O(E32)	2,707 (7)
K(1)-O(L12)	3,093 (7)	K(2)-O(L23)	3,195 (8)
K(1)-O(L13)	3,370 (7)	K(2)-O(L23)'	3,422 (7)
K(3)-O(E11)	2,676 (8)		
K(3)-O(E12)	3,143 (8)		
K(3)-O(E12)'	2,722 (8)		
K(3)-O(E21)	2,837 (8)		
K(3)-O(E31)	2,925 (7)		
K(3)-O(E32)	2,671 (8)		

L'examen de l'ensemble de la structure de $BaNH_4P_3O_9 \cdot H_2O$ (Fig. 5) montre que les cycles ne se développent plus selon les axes hélicoïdaux mais selon les plans de glissement. Ce changement impose non seulement une rotation de $\pi/2$ dans le plan de base (a, b), accompagnée d'une translation d'origine de $a/2$, mais aussi une inversion de z pour les cycles situés au milieu de la maille. A côté de ce mouvement d'ensemble de la structure, il existe quelques déplacements particuliers à certains atomes. Le phosphore P(2) vient à la cote $z = \pm 0,25$ de P(1) avec $\Delta z = 0,9$ Å. Ce déplacement entraîne une inclinaison du plan des phosphores par rapport au plan de base beaucoup plus grande ($48,6^\circ$) dans le trimétaphosphate hydraté. En ce qui concerne les cations, les atomes de potassium K(2) et K(3) sont respectivement remplacés par l'ammonium et le baryum avec un décalage de 0,7 Å selon c. Les cations sont alors situés dans les plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ des axes hélicoïdaux 2_1 . Il en est de même pour la molécule d'eau qui se substitue donc au potassium K(1) situé dans le plan de glissement. Le décalage des positions est ici plus important, non seulement suivant c ($\Delta z = 1,4$ Å), mais aussi suivant b (1,7 Å).

Toutes ces différences entraînent également des divergences dans les environnements des cations et par conséquent dans les enchaînements des polyèdres de coordination. Au total, si des analogies, dans les caractéristiques cristallines des deux types de composés, restent évidentes, il faut être prudent pour étendre cette similitude à l'arrangement structural complet, compte tenu des substitutions suivantes :



Références

- DURIF, A., MARTIN, C. & BASSI, G. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* A paraître.
 GRENIER, J. C. & DURIF, A. (1972). *Rev. Chim. Min.* 9, 351-355.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*. Univ. of York.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.