

Préparation et Détermination Structurale de la Forme Haute Température de KH_2PO_4

C. Falah,* L. Smiri-Dogguy,† A. Driss,* et T. Jouini*,¹

* Laboratoire de Cristallochimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis II, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisia; and
† Laboratoire de Chimie Inorganique et Structurale, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisia

Received April 14, 1998; in revised form August 7, 1998; accepted August 12, 1998

Crystals of the high-temperature form of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 (KDP)) have been prepared by a hydrothermal method. The old parameters and space group are rectified and the structure is solved for the first time. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ (No. 14), $a = 7.4514(7)$ Å, $b = 14.5582(9)$ Å, $c = 9.366(7)$ Å, and $\beta = 127.65(1)^\circ$, and $Z = 8$. The structure is refined to $R = 0.032$ for 1530 independent reflections and compared with the other KDP forms. The distribution of hydrogen atoms over PO_4 tetrahedra and the structural relationship with the various forms of KDP are discussed. The doubling of the b parameter is related to structural features. © 1998 Academic Press

INTRODUCTION

Plusieurs études ont été consacrées à des sels acides du type MX_2RO_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $X = \text{H}, \text{D}$; $R = \text{P}, \text{As}$) (1). Cette famille de composés est caractérisée par des transitions ferroélectriques, conditionnées par la répartition des liaisons hydrogène (2, 3). Le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 (KDP)) en particulier, a fait l'objet de nombreux travaux. Quatre variétés allotropiques ont été caractérisées. A la température ambiante, KDP cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) (3), forme stable. Une deuxième forme monoclinique $P2_1/c$ a été obtenue également à la température ambiante (4). Une variété orthorhombique (5) a été isolée à -159°C . Enfin, une quatrième variété, monoclinique ($P2_1$ ou $P2_1/m$) a été préparée à haute température ($T = 195^\circ\text{C}$) sous forme de cristaux maclés (6). Les structures cristallines des trois premières variétés ont été déterminées. En revanche pour la forme haute température, seule l'étude radiocristallographique a été réalisée. De plus des tentatives ultérieures faites par d'autres auteurs (4) pour préparer cette forme n'ont pas abouti.

Il nous a paru intéressant, du fait de l'intérêt suscité par ce matériau, de préparer et de déterminer la structure

cristalline de la forme haute température puis de la comparer aux formes déjà connues.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le mélange de départ, constitué de 1.25 g de K_2CO_3 et 5 ml de H_3PO_4 (2 M), est placé dans un creuset en PTFE (polytétrafluoroéthylène = Téflon), de capacité 15 cm^3 (taux de remplissage inférieur ou égal à 80%), mis à l'intérieur d'un autoclave de type Megabar en acier inoxydable, le tout est porté à la température de 180°C , dans une étuve, sous pression autogène pendant environ une semaine mais il est probable que la réaction soit achevée avant ce délai. Après refroidissement, le mélange comportait des microcristaux de forme sphérique très inhabituelle. Leur taille et leur faible quantité n'ont pas permis de les identifier. Le tout est abandonné à la température ambiante. Au bout de deux mois de croissance, des cristaux transparents parallélépipédiques atteignent une taille suffisante pour une étude structurale.

Après détermination structurale, ce composé s'est révélé être la forme haute température de KDP. Il faut donc admettre qu'une fois la cristallisation initiée à 180°C , la croissance de cette phase peut se poursuivre à la température ambiante. L'étape à 180°C est cependant nécessaire. En effet en l'absence de chauffage, on obtient la forme quadratique de KDP.

RÉSOLUTION ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Une étude sur monocristal a permis d'affiner les paramètres de la maille en utilisant 25 réflexions dans l'intervalle $11^\circ < \theta < 15^\circ$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction empirique d'absorption par ψ -scan (7) a été appliquée. Les conditions de la collecte des intensités, les données radiocristallographiques et les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le Tableau 1.

¹ A qui adresser toute correspondance. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn.

TABEAU 1
Données cristallographiques, conditions de collecte et résultats de l'affinement de KH₂PO₄

Données cristallographiques	
Formule	KH ₂ PO ₄
Masse molaire (g/mol)	136.08
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.4514(7)
<i>b</i> (Å)	14.5582(9)
<i>c</i> (Å)	9.366(1)
β (deg)	127.65(1)
<i>V</i> (Å ³)	804.4(1)
<i>Z</i>	8
ρ_{cal} (g/cm ³)	2.247
μ (mm ⁻¹)	1.582
Dimensions du cristal (mm)	0.25 × 0.18 × 0.11
Conditions de collecte	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation (Å)	$\lambda = 0.71069$
Mode de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage	$0.75^\circ + 0.5 \tan \theta$
Domaine de la collecte	$2^\circ < \theta < 30^\circ$ $-10 \leq h \leq l; 0 \leq k \leq 20;$ $-10 \leq l \leq 10$
Réflexions mesurées	2683 ($R_{\text{int}} = 0.0101$)
Réflexions indépendantes	2346
Réflexions indépendantes observées	1530 [$I > 2\sigma(I)$]
<i>F</i> (000)	544
Correction d'absorption	ψ scan
<i>T</i> _{min}	0.85
<i>T</i> _{max}	0.99
Résultats de l'affinement	
Affinement basé sur <i>F</i> ²	
Nombres de paramètres variables = 131	
<i>S</i> = 1.273	
$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0531P)^2 + 0.77P$	
$P = (F_o + 2F_c)/3$	
$R = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o = 0.0328$	
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2]^{1/2}/[\sum w(F_o^2)]^{1/2} = 0.1243$	
$(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.46 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	
$(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0.84 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

La structure a été résolue en utilisant la méthode de l'atome lourd au moyen du programme SHELXS-86 (8) puis affinée à l'aide du programme SHELXL-93 (9). La localisation des atomes d'hydrogène est présentée dans les paragraphes relatifs aux tétraèdres PO₄ portant ces atomes. Les positions atomiques de tous les atomes H ont été affinés ainsi que leurs coefficients d'agitation thermique isotrope. Pour tous les autres atomes, une agitation thermique anisotrope a été utilisée. Le facteur de reliabilité non pondéré final est *R* = 0.033. Les coordonnées atomiques réduites et les coefficients d'agitation thermique équivalents, sont regroupés dans le Tableau 2. Le Tableau 3 réunit les coefficients d'agitation thermique anisotrope. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont consignés dans le Tableau 4.

TABEAU 2
Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents *U*_{eq} (Å²) ou *U*_{iso} de KH₂PO₄^a

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
K(1)	-0.4989(1)	-0.0653(0)	0.2530(1)	0.0206(2)
K(2)	0.9948(1)	-0.2769(0)	1.2371(1)	0.0243(2)
P(1)	0.5027(1)	-0.1935(1)	0.7558(1)	0.0152(2)
P(2)	0.0007(1)	0.0358(1)	0.7519(1)	0.0204(2)
O(11)	0.5742(3)	-0.2571(1)	0.9108(2)	0.0230(4)
O(12)	-0.3065(3)	-0.1324(1)	0.7062(2)	0.0278(4)
O(13)	-0.7007(3)	-0.1379(1)	0.7934(2)	0.0269(4)
O(14)	-0.4121(3)	-0.2568(1)	0.5858(2)	0.0228(4)
O(21)	-0.0403(3)	0.0985(1)	0.8725(3)	0.0246(4)
O(22)	-0.2238(4)	-0.0267(1)	0.6167(3)	0.0288(5)
O(23)	-0.0384(3)	0.1001(1)	0.6307(3)	0.0247(4)
O(24)	0.2277(4)	-0.0254(1)	0.8871(3)	0.0293(5)
H(14)	0.485(6)	-0.251(3)	0.524(5)	0.07(1) ^b
H(21)	0.077(7)	0.112(3)	0.984(7)	0.017(5) ^b
H(22)	-0.272(6)	-0.065(3)	0.665(4)	0.017(5) ^b
H(23)	-0.077(7)	0.108(3)	0.521(6)	0.017(5) ^b
H(24)	0.269(6)	-0.065(2)	0.836(5)	0.017(3) ^b

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j U_{ij}$$

$$^b U_{\text{iso}}$$

Tétraèdre HP(1)O₄

On observe trois distances P–O courtes variant de 1.517(2) à 1.524(2) Å et une distance P–O(14) longue de 1.589(2) Å. Ces distances sont tout à fait comparables à celles données dans la bibliographie, relatives à l'ion [HPO₄]²⁻ (1.522 Å pour P–O et 1.592 Å pour P–OH (10)). Une série de Fourier-différence permet de mettre en évidence sans ambiguïté la position de l'atome d'hydrogène H(14) lié à O(14).

TABEAU 3
Coefficients d'agitation thermique anisotrope de KH₂PO₄ déterminés à partir de la relation $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atome	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
K(1)	0.0190(3)	0.0217(3)	0.0178(3)	0.0000(2)	0.0095(2)	-0.0001(2)
K(2)	0.0192(3)	0.0210(3)	0.0279(3)	0.0003(2)	0.0119(2)	0.0001(2)
P(1)	0.0169(3)	0.0177(3)	0.0136(3)	0.0001(2)	0.0106(2)	-0.0001(2)
P(2)	0.0202(3)	0.0225(3)	0.0178(3)	0.0000(2)	0.0113(3)	-0.0001(3)
O(11)	0.0274(9)	0.026(1)	0.0198(8)	0.0056(7)	0.0168(7)	-0.0045(8)
O(12)	0.029(1)	0.033(1)	0.0217(8)	0.0036(7)	0.0161(8)	0.0130(8)
O(13)	0.029(1)	0.035(1)	0.0214(8)	-0.0064(7)	0.0174(8)	-0.0136(8)
O(14)	0.0264(9)	0.027(1)	0.0203(8)	0.0076(7)	0.0176(7)	-0.0074(8)
O(21)	0.023(1)	0.030(1)	0.0211(9)	-0.0030(7)	0.0129(8)	0.0036(7)
O(22)	0.029(1)	0.033(1)	0.0218(9)	-0.0062(7)	0.0143(9)	-0.0146(8)
O(23)	0.023(1)	0.030(1)	0.0201(9)	0.0032(7)	0.0123(8)	-0.0031(8)
O(24)	0.030(1)	0.033(1)	0.0218(9)	0.0056(7)	0.0147(9)	0.0142(8)

TABEAU 4
Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (deg)^a

Tétraèdre HP(1)O ₄					
P(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)	
O(11)	1.517(2)	2.506(3)	2.525(3)	2.496(2)	
O(12)	111.9(1)	1.522(2)	2.524(3)	2.501(3)	
O(13)	112.2(1)	111.9(1)	1.524(2)	2.508(3)	
O(14)	106.9(1)	107.0(1)	107.3(1)	1.589(2)	
O(14)–H(14) = 1.01(4)		P(1)–O(14)–H(14) = 118(2)			
Tétraèdre H ₃ P(2)O ₄					
P(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)	
O(21)	1.620(2)	2.632(3)	2.664(3)	2.632(3)	
O(22)	110.5(1)	1.622(2)	2.631(3)	2.706(3)	
O(23)	108.4(1)	108.6(1)	1.625(2)	2.638(3)	
O(24)	108.4(1)	108.2(1)	112.7(1)	1.625(2)	
O(21)–H(21) = 0.88(4)		P(2)–O(21)–H(21) = 118(3)			
O(22)–H(22) = 0.92(4)		P(2)–O(22)–H(22) = 119(2)			
O(23)–H(23) = 0.86(4)		P(2)–O(23)–H(23) = 116(3)			
O(24)–H(24) = 0.93(4)		P(2)–O(24)–H(24) = 117(2)			
Environnement du potassium					
Polyèdre K(1)O ₁₀		Polyèdre K(2)O ₈			
O(22)	2.755(2)	O(23) ^(iv)	2.941(2)	O(11)	2.747(2)
O(24) ^(xiii)	2.755(2)	O(12) ^(iv)	3.132(2)	O(14) ⁽ⁱ⁾	2.831(2)
O(11) ^(xi)	2.860(2)	O(13) ^(iv)	3.226(2)	O(13) ^(xiii)	2.833(2)
O(14) ^(xi)	2.887(2)	O(22) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	3.261(2)	O(12) ^(v)	2.837(2)
O(21) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2.911(2)	O(24) ^(iv)	3.285(2)	O(21) ^(ix)	2.888(2)
				O(23) ^(ix)	2.932(2)
				O(22) ^(v)	3.140(2)
				O(24) ^(v)	3.207(2)
Caractéristiques des liaisons hydrogène					
O–H (Å)	OH ... O (Å)		O–H–O ... O (deg)	O ... O (Å)	
O(14)–H(14) = 1.01(4)	O(14)–H(14) ... O(11) = 1.56(4)		174(4)	2.570(2)	
O(21)–H(21) = 0.88(4)	O(21)–H(21) ... O(13) = 1.74(5)		177(4)	2.618(3)	
O(22)–H(22) = 0.92(4)	O(22)–H(22) ... O(13) = 1.71(4)		167(3)	2.611(3)	
O(23)–H(23) = 0.86(4)	O(23)–H(23) ... O(12) = 1.77(4)		175(4)	2.622(3)	
O(24)–H(24) = 0.93(4)	O(24)–H(24) ... O(12) = 1.70(4)		171(3)	2.618(3)	

^a Les opérations de symétrie: (i) $x + 1, y, z + 1$; (ii) $x + 2, y, z + 1$; (iii) $-x - 1, -y, -z + 1$; (iv) $-x, -y, -z + 1$; (v) $x + 1, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; (vi) $x + 2, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{3}{2}$; (vii) $x - 2, y, z - 1$; (viii) $x - 1, y, z - 1$; (ix) $-x + 1, -y, -z + 2$; (x) $x - 2, -y - \frac{1}{2}, z - \frac{3}{2}$; (xi) $x - 1, -y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (xii) $x, -y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (xiii) $x, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

Tétraèdre H₃P(2)O₄

Il est caractérisé par 4 liaisons P–O de distances sensiblement égales ($d = 1.622$ (Å)) (Tableau 4). Elles sont comparables à celles calculées par Mathew et coll (4) pour l'ion [H₄PO₄]⁺ observé dans la forme monoclinique *P2/c*. Une série de Fourier-différence révèle clairement l'existence de 4 pics situés au voisinage des quatre atomes d'oxygène à des

distances variant de 0.88(4) à 0.93(4) Å et d'angle de liaison P–O–H moyen de l'ordre de 117(2)° (Tableau 4). Ces caractéristiques sont conformes à celles d'atomes d'hydrogène. Cependant, il suffit de trois protons pour satisfaire la relation de l'électronéutralité. Nous avons alors supposé que trois atomes d'hydrogène sont distribués sur les quatre positions révélées sur la Fourier-différence. Pour déterminer leur répartition dans les sites, un affinement des taux d'occupation a été entrepris. Ils convergent tous vers la valeur 0.75 à l'erreur près. Ainsi les trois atomes d'hydrogène occupent statistiquement ces quatre positions.

Nous nous sommes ensuite assurés que H(14) ne participe pas au désordre des atomes H(21) à H(24), en affinant simultanément tous les taux d'occupation; la condition imposée étant que la somme des multiplicités soit égale à quatre. Les valeurs restent conformes à la répartition précédemment trouvée.

Liaisons Hydrogène

On distingue deux types de liaisons hydrogène. Le premier fait intervenir les atomes H de H₃P(2)O₄ et les atomes d'oxygène O(12) et O(13) de HP(1)O₄, connectés selon un réseau bidimensionnel donnant lieu à des couches parallèles au plan (010) (Fig. 1). Elles renferment des couples de tétraèdres P(1)O₄ et P(2)O₄ disposés en zigzag (Fig. 2a), donnant aux couches un aspect ondulé. Nous avons mis en évidence une disposition analogue dans la forme *P2/c* (Fig. 2b). Le deuxième type de liaisons H, spécifique à la forme haute température, fait participer l'atome H(14) d'un groupement P(1)O₄ et l'atome O(11) d'un autre groupement P(1)O₄ voisin, lie les couches les unes aux autres

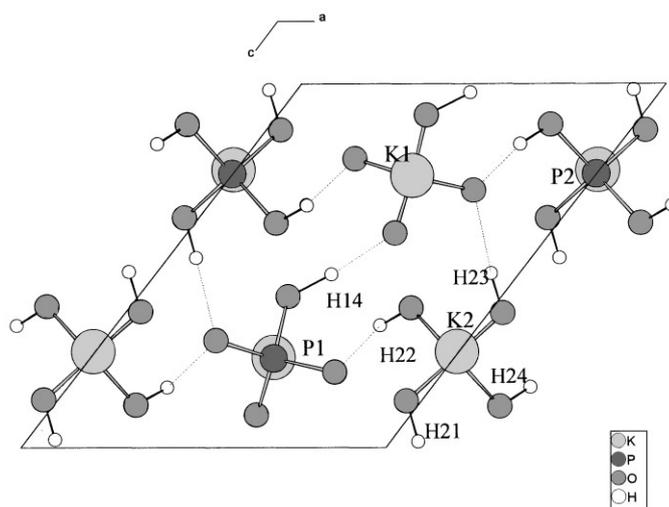


FIG. 1. Projection dans le plan (010), d'une couche (H₂PO₄)_n dans la structure de KDP (*P2₁/c*), mettant en évidence un réseau bidimensionnel de liaisons H.

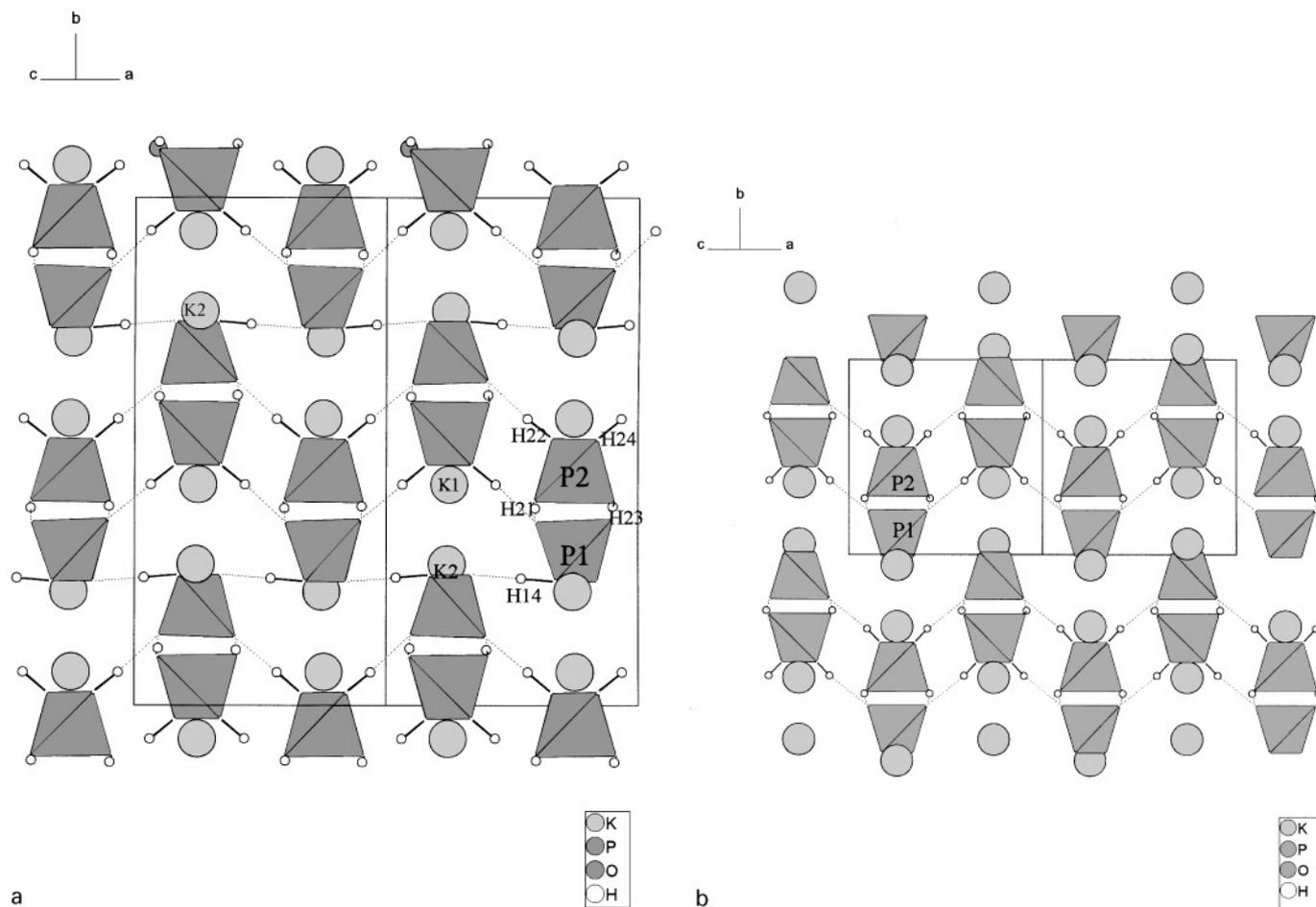


FIG. 2. Projections selon la direction $[101]$ des structures de deux formes de KDP et représentant les liaisons hydrogène en pointillé dans: (a) la forme haute température $P2_1/c$ (ce travail) et (b) la forme $P2/c$ (4), mettant en évidence un réseau bidimensionnel de liaisons H dans (b) et tridimensionnel dans (a) grâce à la liaison supplémentaire O–H(14).

parallèlement à a (Fig. 2a), donnant lieu à une organisation tridimensionnelle.

Les longueurs des liaisons H du premier type varient de 1.70(4) à 1.77(4) Å, alors que celle du deuxième type O(14)–H(14) ... O(11) est plus courte et vaut 1.56(4) Å (Tableau 4).

Polyèdre KO_n

Les deux atomes de potassium sont coordonnés, respectivement à 10 et 8 atomes d'oxygène à des distances K–O variant de 2.755(2) à 3.285(2) Å dans le polyèdre K(1) O_{10} et de 2.747(2) à 3.207(2) Å dans le polyèdre K(2) O_8 (Tableau 4). Ils sont logés à l'intérieur des canaux limités par les tétraèdres HPO_4 et H_3PO_4 (Fig. 3).

La comparaison avec les formes t-KDP et monoclinique $P2/c$ montre dans ces cas que les environnements de K sont similaires, chaque K est entouré de huit atomes d'oxygène.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Un changement de repère de $P2_1/c$ à $P2_1/n$ (1st setting) relatif à la phase étudiée, en vue de la comparer à la forme haute température publiée en 1975 par. Itoh et coll (6), conduit aux valeurs reportées au Tableau 5. Les paramètres a et c sont en très bon accord, mais des différences importantes affectent les paramètres b et γ . L'examen de la Ref. (6) montre que l'étude sur Weissenberg a été effectuée sur des cristaux maclés. Les auteurs signalent que les axes a_1^* et a_2^* des deux individus maclés coïncident. En revanche, b_1^* et b_2^* pointent dans des directions légèrement différentes. Nous attribuons à cette désorientation, l'imprécision plus grande sur les valeurs des paramètres b et γ . Nous en concluons que la phase préparée dans ce travail est bien la forme haute température, signalée précédemment (6) et qui n'a plus été retrouvée depuis (4).

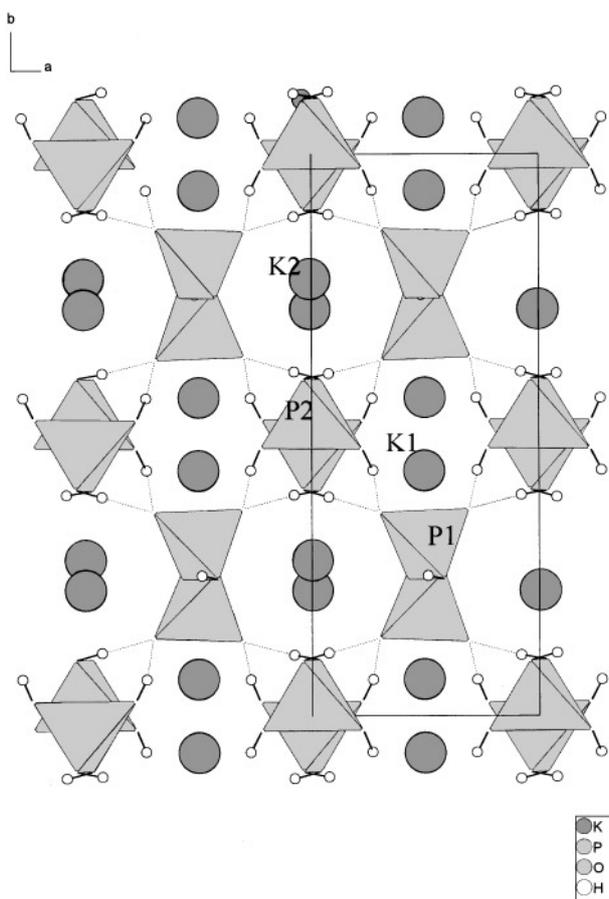


FIG. 3. Projection de la structure de la forme haute température de KH_2PO_4 ($P2_1/c$) dans le plan (001) montrant les canaux où logent les cations K^+ .

Pour comparer les différentes formes de KDP, il est commode de considérer le nombre d'atomes d'hydrogène portés par les tétraèdres PO_4 de la structure. Nous

désignerons par $\{2, 2\}$ les formes orthorhombique et quadratique (t-KDP) où chaque tétraèdre porte 2 atomes d'hydrogène avec une multiplicité de 0.5 chacun. La forme monoclinique $P2_1/c$ comportant des groupements HPO_4 et H_3PO_4 sera notée $\{1, 3\}$ et la forme monoclinique $P2/c$ renfermant les groupements PO_4 et H_4PO_4 , $\{0, 4\}$. Ainsi la répartition $\{1, 3\}$, objet de ce travail, vient compléter les modes de répartition possibles des atomes d'hydrogène sur les tétraèdres PO_4 .

La répartition $\{2, 2\}$ conduit aux 2 formes les plus symétriques $Fdd2$ et $I\bar{4}2d$ (Fig. 4) avec un atome de phosphore par unité asymétrique. Les répartitions $\{1, 3\}$ et $\{0, 4\}$ où l'unité asymétrique renferme deux atomes de phosphore, conduisent à un abaissement de symétrie avec une déformation de la maille, qui devient monoclinique.

Dans la répartition $\{0, 4\}$, un seul tétraèdre porteur d'atomes d'hydrogène est responsable d'un réseau bidimensionnel de liaisons H donnant lieu à des couches parallèles à \mathbf{a} (Fig. 2b). Dans la répartition $\{1, 3\}$ (Fig. 2a), on observe le même type de couches que dans la répartition $\{0, 4\}$, leur cohésion étant assurée par les atomes H des groupements $\text{P}(2)\text{O}_4$. Une connexion supplémentaire s'établit dans ce cas entre couches, au moyen des atomes H(14) des groupements $\text{P}(1)\text{O}_4$. L'établissement de cette nouvelle liaison H nécessite une rotation des tétraèdres PO_4 de manière que deux tétraèdres consécutifs dans la direction \mathbf{b} se correspondent non plus par translation selon \mathbf{b} (Fig. 2a) mais par l'axe unique 2_1 (Fig. 2b), entraînant un doublement du paramètre b (Figs. 2a et 2b).

Les relations entre les différentes formes de KDP ($Fdd2$, t-KDP, $P2_1/c$, $P2/c$), sont représentées à la Fig. 5. On explicite les migrations d'atomes H et les rotations de PO_4 nécessaires pour le passage théorique d'une forme à une autre. Nous n'avons vérifié que la transformation de la

TABLEAU 5
Données cristallographiques relatives aux différentes variétés de KDP

Ref.	Variété	Variété	Variété monocliniques			
	quadratique	orthorhombique	(4)	^a	(6)	^b
$T(\text{K})$	293	122	293	453	468	453
a (Å)	7.452(0)	10.467(1)	7.4399(7)	7.4514(7)	7.47	7.451(1)
b (Å)		10.467(1)	7.2634(9)	14.5582(9)	7.33	7.6105(9)
c (Å)	6.974(2)	6.926(1)	9.363(1)	9.366(1)	14.49	14.5582(9)
β (deg)			127.696(8)	127.65(1)	$\gamma = 92.2$	$\gamma = 103.12(1)$
V (Å ³)	387.12	758.5	400.35	804.4	792.82	804.4
Z	4	8	4	8	8	8
V/Z	96.8	94.85	100.1	100.5	99.1	100.5
Groupe d'espace	$I\bar{4}2d$	$Fdd2$	$P2/c$	$P2_1/c$	$P2_1$ ou $P2_1/m$	$P2_1/n$

^a Le présent travail.

^b Le présent travail avec changement de repère de $P2_1/c$ à $P2_1/n$ (1st setting) pour comparer à la Ref. (6).

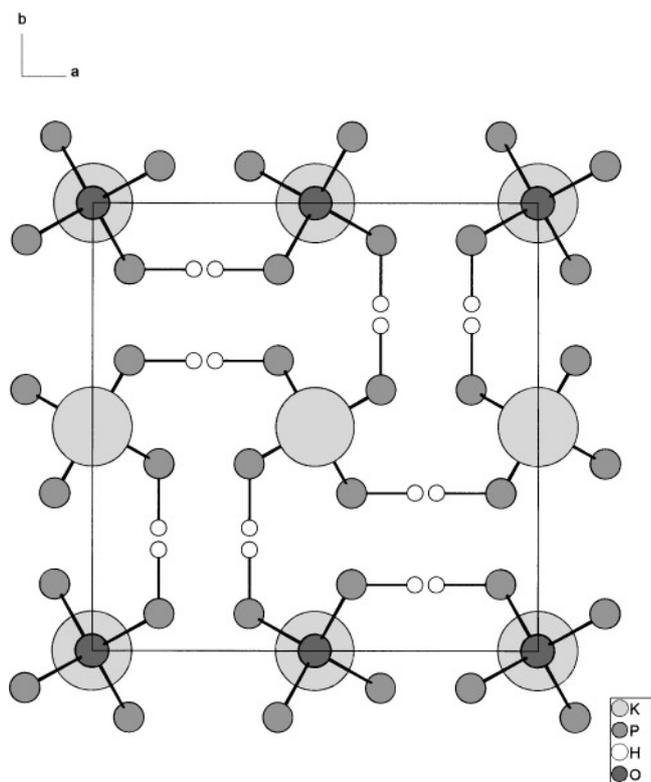


FIG. 4. Structure de la forme quadratique $I\bar{4}2d$ de KDP projeté selon la direction $[001]$.

forme haute température $\{1, 3\}$ en la forme $\{2, 2\}$ par séjour très prolongé à la température ambiante (6 mois).

CONCLUSION

La structure de KDP, forme haute température $P2_1/c$ est constituée de tétraèdres HPO_4 et H_3PO_4 , liés par liaisons hydrogène selon un assemblage tridimensionnel. Cette répartition des atomes H sur les tétraèdres PO_4 , notée $\{1, 3\}$, vient compléter les répartitions connues, $\{2, 2\}$ dans les formes quadratique et orthorhombique et $\{0, 4\}$ dans la forme monoclinique $P2/c$. Les tétraèdres H_3PO_4 dans la forme haute température, donnent lieu à un système de liaisons H, analogue à celui de la forme $\{0, 4\}$. Les tétraèdres HPO_4 établissent une nouvelle liaison H, qui nécessite la rotation de ces tétraèdres de manière que deux tétraèdres

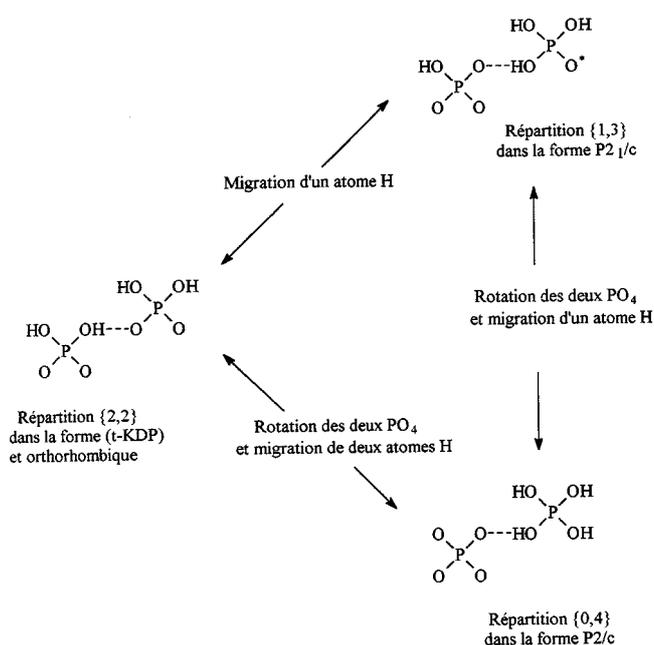


FIG. 5. Relation entre les quatre formes de KDP et les différentes répartitions d'atomes H sur les tétraèdres PO_4 .

successifs selon la direction **b**, ne se correspondent plus par translation mais par l'axe 2_1 parallèle à **b**, entraînant le doublement de ce paramètre, qui caractérise la forme haute température.

RÉFÉRENCES

1. *Ferroelectrics* **71** (1987) and **72** (1987) [special issue on KH_2PO_4 -type ferro and antiferroelectrics].
2. R. J. Nelmes, M. I. McMahon, R. O. Piltz, and N. G. Wright, *Ferroelectrics* **124**, 355 (1991).
3. R. J. Nelmes, *Ferroelectrics* **71**, 87 (1987).
4. M. Mathew and W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.* **114**, 219 (1995).
5. T. Fukami, *Phys. Status Solidi A* **117**, K93 (1990).
6. K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura, and H. Motegi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 813 (1975).
7. A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Matthews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **39**, 351 (1968).
8. G. M. Sheldrick, "SHELXS-86: Program for the Solution of Crystal Structures," Univ. of Göttingen, Germany, 1985.
9. G. M. Sheldrick, "SHELXL-93: Program for the Refinement of Crystal Structure," Univ. of Göttingen, Germany.
10. W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1195 (1974).