

Sur un composé oxyfluoré du P^V à anion polycondensé: K₂P₂O₅F₂

J. DURAND,* § H. FALIUS,† J. L. GALIGNE,‡ ET L. COT* §

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier, Cédex, France, †Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 4 Pockelsstrasse, 33 Braunschweig, BDR, and ‡Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases condensées LA 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier, Cédex, France

Received July 18, 1977; in revised form October 11, 1977

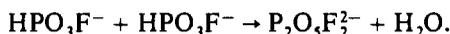
The crystal structure of potassium difluorodiphosphate K₂P₂O₅F₂, has been determined by direct methods and refined by a least-squares procedure using anisotropic thermal parameters. The *R* final index is 0.053 for 991 observed reflexions. The space group is *C2/c*: *a* = 12.614(8) Å; *b* = 7.585(5) Å; *c* = 7.195(5) Å; β = 90.91(8)°, and *Z* = 4. The dimensions and configuration of the difluorodiphosphate ion have been determined.

Introduction

Une étude systématique des composés oxyfluorés du P^V nous a permis de préciser la stéréochimie de l'ion PO₃F²⁻ (1-4).

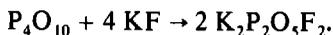
La présente étude concerne la structure cristalline du premier composé à anion oxyfluoré du P^V condensé P₂O₅F₂²⁻:

Ce dernier peut en effet être considéré comme le résultat de la condensation de deux anions HPO₃F⁻ selon le schéma théorique:



Partie Experimentale

Les sels de l'acide H₂P₂O₅F₂ ont d'abord été préparés à partir de l'ester correspondant (5) par une synthèse dont le point de départ était POCl₂F. On peut aussi envisager la réaction thermique entre P₄O₁₀ et KF; elle est complète au bout d'une heure et conduit à K₂P₂O₅F₂:



§ Auteurs auxquels doit être adressée la correspondance.

Lorsqu'un mélange intime des deux composés en proportion stoechiométrique est chauffé à l'abri de l'humidité à des températures relativement basses (80 à 100°C) la réaction spontanée a lieu et le mélange devient liquide. Le chauffage est alors arrêté immédiatement. Si le mélange se solidifie il donne un verre; par précipitation alcoolique on obtient K₂P₂O₅F₂ sous forme cristallisée (6).

L'analyse chimique effectuée sur les éléments P, F, K correspond à cette composition (23).

L'étude cristallographique réalisée par les techniques du monocristal (cristal tournant et Weissenberg) montre que K₂P₂O₅F₂ cristallise dans le système monoclinique. Les lois d'extinction relevées sur les clichés de Weissenberg montrent qu'il appartient soit au groupe *C2/c* centrosymétrique, soit au groupe *Cc* non centrosymétrique. Les paramètres de maille obtenus après affinement à partir des données des diagrammes de poudre de diffraction X sont rassemblés dans le tableau ci après. La densité observée *pm* a été mesurée par

pycnométrie dans le benzène à $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.
Caractéristiques cristallographiques:

$$\begin{aligned} a &= 12.614(8) \text{ \AA}, & V &= 688.3 \text{ \AA}^3, \\ b &= 7.585(5) \text{ \AA}, & \rho_m &= 2.478(9) \text{ g/cm}^3, \\ c &= 7.195(5) \text{ \AA}, & \rho_x &= 2.492(6) \text{ g/cm}^3, \\ \beta &= 90.91(8)^\circ, & Z &= 4, \end{aligned}$$

Monoclinique Cc ou $C2/c$.

Un monocristal a été sélectionné puis transformé en sphère de 0.19 mm de rayon. Les intensités ont été mesurées à la température ambiante sur diffractomètre Enraf-Nonius type CAD 3 avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ monochromatisée. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption ($\mu r = 0.327$) au moyen de programme permettant de traiter les cristaux sphériques. Les 991 réflexions indépendantes ayant un $\Delta F/F < 0.3$ ont été exploitées ($\theta < 30^\circ$).

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par utilisation des méthodes statistiques en utilisant le programme MULTAN (7). Bien qu'il n'ait pas été possible de choisir entre les groupes Cc (noncentrosymétrique) et $C2/c$ (centrosymétrique) à partir des tests statistiques effectués sur $|E|$, l'hypothèse du groupe $C2/c$ a été seule retenue car un test de doublage de fréquence s'est révélé négatif. Après traitement des données il a été possible de déterminer la position des atomes K, P, O, ou F sans qu'il soit possible de préciser indubitablement la position de l'atome de fluor. Après quelques cycles d'affinement effectués à l'aide d'une version modifiée du programme d'affinement par la méthode des moindres carrés de Busing *et al.* (8), le facteur de reliabilité se stabilise à:

$$R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o} = 0.092.$$

Un calcul de distances effectué à ce niveau permet d'identifier l'atome de fluor car la

distance de liaison P-F est nettement plus grande que la longueur de la liaison P-O.

Le facteur échelle pour l'ensemble des atomes est de 0.958 ± 0.005 . Après plusieurs cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope le facteur R converge vers 0.053. Au cours des derniers cycles d'affinement, le poids statistique W affecté à chaque réflexion et jusqu'ici égal à 1 a été calculé à partir de schéma de pondération classique $W = (a + b F_o + c F_o^2)^{-1}$ proposé par Cruickshank (9) (avec $a = 6.485$, $b = 0.482$ et $c = 0.0098$). La valeur finale de l'indice R_w est de 0.044. Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le Tableau I.

Description de la structure

La Fig. 1 donne la projection de la structure sur le plan xOz parallèlement à la direction Oy . L'arrangement peut être décrit à partir d'anions $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^-$ individualisés et de cations K^+ .

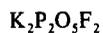
L'atome d'oxygène du pont P-O-P se trouve aux côtes $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$.

Les groupements anioniques et cationiques forment des couches parallèles au plan yOz . Les cations K^+ assurent les liaisons entre les différentes couches et également entre les différents groupements $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^-$ d'une même couche. En effet chaque atome de potassium d'une couche est environné par 5 atomes d'oxygène et un atome de fluor appartenant à trois groupements $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^-$ d'une même couche et un atome d'oxygène d'une couche voisine.

La Fig. 2 donne la configuration de l'ion $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^-$. L'atome d'oxygène du pont P-O-P se trouvant sur un axe d'ordre 2, l'anion $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^-$ présente donc la symétrie 2 (C_2) et les distances et angles sont évidemment les mêmes dans les deux tétraèdres PO_3F .

L'atome d'oxygène du pont ne subit aucune interaction de la part des atomes de potassium; les distances sont supérieures à 3.80 Å.

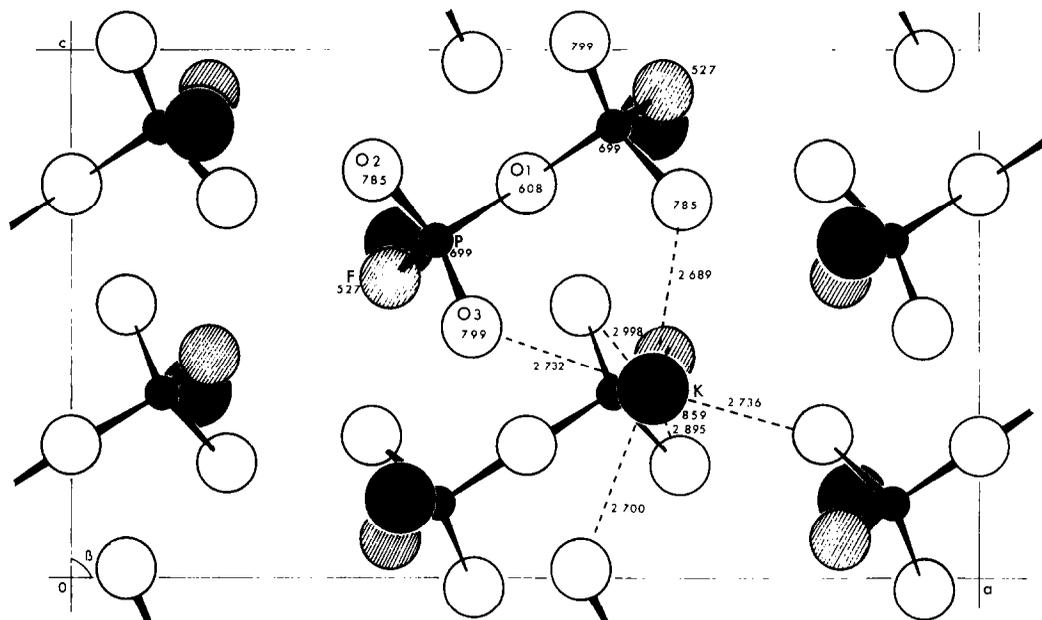
TABLEAU I

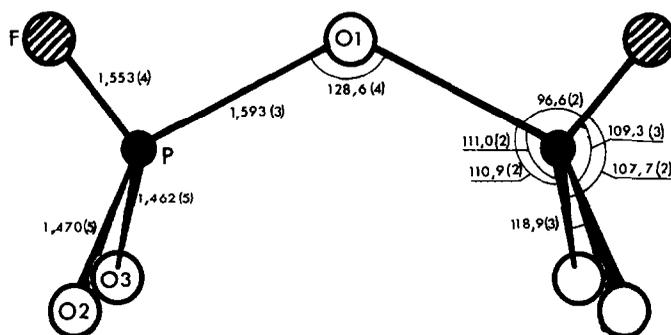


| Atome | Position | Paramètres atomiques | | |
|-------|----------|----------------------|-----------|---------------|
| | | x/a | y/b | z/c |
| K | 8f | 0.6402(1) | 0.8593(2) | 0.3623(2) |
| P | 8f | 0.5972(1) | 0.6994(2) | 0.8565(2) |
| O(1) | 4e | $\frac{1}{2}$ | 0.6084(7) | $\frac{1}{2}$ |
| O(2) | 8f | 0.6688(3) | 0.7853(6) | 0.7252(5) |
| O(3) | 8f | 0.5609(3) | 0.7991(6) | 1.0174(6) |
| F | 8f | 0.6514(3) | 0.5266(5) | 0.9240(6) |

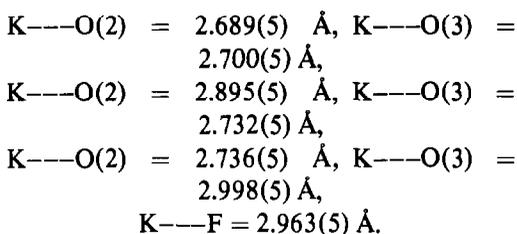
| Atome | Coefficients d'agitation thermique ($10^4\beta_{ij}$) | | | | | |
|-------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
| K | 31(1) | 120(2) | 80(2) | 12(1) | 7(1) | 11(2) |
| P | 23(1) | 79(2) | 74(2) | 6(1) | 5(1) | 6(2) |
| O(1) | 24(3) | 87(10) | 121(11) | 0 | -1(5) | 0 |
| O(2) | 31(3) | 140(8) | 98(7) | -10(4) | 13(3) | 13(7) |
| O(3) | 35(3) | 158(9) | 98(7) | 5(4) | 10(4) | -31(7) |
| F | 48(3) | 117(7) | 195(9) | 25(4) | -9(4) | 38(7) |

Note. Expression du facteur de température: $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

FIG. 1. $K_2P_2O_5F_2$. Projection de la structure sur le plan xOz .

FIG. 2. L'ion $P_2O_5F_2^{2-}$.

L'atome de potassium est environné par six atomes d'oxygène et un atome de fluor:



Le difluorodiphosphate de potassium $K_2P_2O_5F_2$ est isostructural du pyrosulfate $K_2S_2O_7$ (10). Les paramètres de maille sont très voisins ainsi que les positions atomiques.

Discussion

Dans le Tableau II nous avons rapporté les longueurs et angles de liaisons pour l'ion PO_4^{3-} et les différents groupements oxyfluorés du P^V .

La considération de l'évolution subie lorsque l'on substitue progressivement les atomes

d'oxygène de l'ion PO_4^{3-} par des atomes de fluor amène, dans la série PO_4^{3-} , PO_3F^{2-} , $PO_2F_2^-$ et POF_3 , les remarques suivantes:

(1°) La longueur de liaison P-F est supérieure d'environ 0.1 Å à celle de la liaison P-O.

(2°) Lorsque l'on passe de PO_4^{3-} à POF_3 il se manifeste une diminution importante des liaisons P-O ainsi que des liaisons P-F des groupements oxyfluorés.

(3°) L'augmentation des angles O-P-O est importante. Pour les groupements oxyfluorés les angles O-P-F et F-P-F bien qu'augmentant avec le degré de substitution restent inférieurs aux angles O-P-O du groupement considéré.

Dans $K_2P_2O_5F_2$ les valeurs des longueurs de liaison P-O et des angles O-P-O ou O-P-F sont tout à fait comparables à celles rencontrées dans l'ion $PO_2F_2^-$:

TABLEAU II
DISTANCES ET ANGLES MOYENS DANS L'ION PO_4^{3-} ET
LES GROUPEMENTS OXYFLUORÉS DU P^V

| | PO_4^{3-} | PO_3F^{2-} | $PO_2F_2^-$ | POF_3 |
|-------|-------------|--------------|-------------|---------|
| P---O | 1.533 | 1.506 | 1.464 | 1.436 |
| P---F | — | 1.595 | 1.564 | 1.524 |
| O-P-O | 109.5 | 114.4 | 121.3 | — |
| O-P-F | — | 104.0 | 108.9 | 116.8 |
| F-P-F | — | — | 97.3 | 101.3 |

| | PO_3F^{2-} (1-11) | $P_2O_5F_2^{2-}$ (ce travail) | $PO_2F_2^-$ (12-14) |
|-------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| P-O | 1.506 | 1.466 | 1.464 |
| P-F | 1.595 | 1.553 | 1.564 |
| P-O _(pont) | | 1.593 | |
| O-P-O | 114.4 | 118.8 | 121.3 |
| O-P-F | 104.0 | 108.5 | 108.9 |
| O-P-O _(pont) | | 110.0 | |
| F-P-F | | | 97.3 |
| F-P-O _(pont) | | 96.7 | |

Il semble donc que la condensation de deux tétraédres PO_3F conduisant à la formation de

l'ion $P_2O_3F_2^{2-}$ a le même effet sur la densité électronique des éléments P, O et F et des liaisons P-O et P-F que le remplacement d'un atome d'oxygène de l'anion PO_3F^{2-} par un atome de fluor pour conduire à $PO_2F_2^-$.

De même si l'on condense deux ions PO_4^{3-} pour donner l'ion $P_2O_7^{4-}$, on constate que les distances et angles de liaison dans cet ion condensé sont équivalents aux distances et angles de liaison dans l'ion PO_3F^{2-} ; un groupement PO_4 jouant, par l'intermédiaire du pont oxygène, le rôle du fluor (15-17):

Poussant plus loin l'étude de l'équivalence d'un atome de fluor et d'un groupement condensé à partir du groupement PO_4 , nous retrouvons:

(a) dans l'ion tripolyphosphate linéaire $P_3O_{10}^{4-}$ (18), les angles et longueurs de liaisons des ions PO_3F^{2-} et $PO_2F_2^-$ respectivement pour les tétraèdres terminaux puis pour le tétraèdre central.

Par contre dans l'ion cyclique trimétaphosphate $P_3O_9^{3-}$ (19) nous avons les dimensions caractéristiques de l'ion $PO_2F_2^-$.

(b) dans la molécule P_4O_{10} (20), les longueurs et angles de liaison de la molécule POF_3 (les trois atomes de fluor sont remplacés par trois groupements PO_4).

Cette constatation peut se généraliser à d'autres anions polycondensés.

Ainsi les distances et angles de liaison de l'anion SO_3F^- (21) se retrouvent dans l'ion condensé $S_2O_7^{2-}$ (10).

Compte tenu de cette analogie il semble que nous puissions appliquer les résultats trouvés par la méthode CNDO/2 à partir des groupements PO_4^{3-} , PO_3F^{2-} , $PO_2F_2^-$ et POF_3 (22). Lorsque l'on passe de l'entité PO_4^{3-} à $P_2O_7^{4-}$ ou de l'entité PO_3F^{2-} à $P_2O_3F_2^{2-}$ nous devons avoir:

(1) augmentation du caractère π de la liaison P-O faisant intervenir les atomes d'oxygène n'appartenant pas au pont.

Remarque. Il faut cependant noter que, dans chaque cas, la liaison P-O (pont) est légèrement plus longue que la liaison P-F des groupements oxyfluorés correspondants.

(2) Diminution de la charge portée par l'atome de phosphore.

(3) Diminution de la charge portée par les atomes d'oxygène autres que celui du pont.

(4) Diminution très faible de la charge portée par les atomes de fluor.

References

1. J. L. GALIGNE, J. DURAND ET L. COT, *Acta Crystallogr. B* **30**, 697 (1974).
2. J. DURAND, L. COT ET J. L. GALIGNE, *Acta Crystallogr. B* **30**, 1565 (1974).
3. J. DURAND, W. GRANIER, L. COT ET J. L. GALIGNE, *Acta Crystallogr. B* **31**, 1533 (1975).
4. J. DURAND, L. COT ET J. L. GALIGNE, *Acta Crystallogr. A* paraître. **B34** (1978).
5. C. STOLZER ET A. SIMON, *Chem. Ber.* **96**, 288 (1963).
6. H. FALIUS, *Angew. Chem.* **15**, 616 (1968).
7. G. GERMAIN, P. MAIN ET M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr. B* **26**, 274 (1970).
8. W. R. BUSING, K. O. MARTIN ET M. A. LEVY, ORFLS Report ORML-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. (1962).
9. D. W. CRUICKSHANK, "Computing Methods in Crystallography" (J. S. Rollet, Ed.), Pergamon, New York (1965).
10. H. LYNTON ET M. R. TRUTER, *J. Chem. Soc.*, 5112 (1960).
11. A. PERLOFF, *Acta Crystallogr. B* **28**, 2183 (1972).
12. R. W. HARRISON, R. C. THOMPSON ET J. J. TROTTER, *J. Chem. Soc. A*, 1775 (1966).
13. W. GRANIER, J. DURAND, L. COT ET J. L. GALIGNE, *Acta Crystallogr. B* **31**, 2506 (1975).
14. R. W. HARRISON ET J. J. TROTTER, *J. Chem. Soc. A*, 1783 (1969).
15. W. H. BAUR, *Acta Crystallogr. B* **30**, 1195 (1974).
16. A. F. WELLS, in "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon, Oxford (1975).
17. Y. DUMAS ET J. L. GALIGNE, *Acta Crystallogr. B* **30**, 390 (1974).
18. D. R. DAVIS ET D. E. C. CORBRIDGE, *Acta Crystallogr.* **11**, 315 (1958).
19. H. M. ONDIK, *Acta Crystallogr.* **16**, 31 (1963); *Acta Crystallogr.* **18**, 226 (1965).
20. D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr.* **17**, 677 (1964).
21. K. O'SULLIVAN, R. C. THOMPSON ET J. TROTTER, *J. Chem. Soc. A* **10**, 1814 (1970).
22. A. SERAFINI, J. F. LABARRE, W. GRANIER ET L. COT, *J. Chim. Phys.* **73**, 13, 15 (1976).
23. H. FALIUS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 217 (1972).