

Structure Cristalline de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

PAR MARGUERITE BRUNEL-LAÜGT ET JEAN-CLAUDE GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 27 avril 1977, accepté le 2 mai 1977)

This new compound is a copper-rich phosphate. The preparation is described. The unit cell is triclinic $P\bar{1}$ with $a = 7.603$ (6), $b = 5.304$ (4), $c = 5.200$ (4) Å, $\alpha = 111.66$ (4), $\beta = 90.19$ (4), $\gamma = 82.56$ (4)°. The structure was solved from 1087 independent reflexions, by means of Patterson and Fourier syntheses. The final R value is 0.040. The copper sites form a three-dimensional framework. Cohesion is ensured by PO_4 tetrahedra and oxygen atoms. The latter have a tetrahedral copper environment.

$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ est un nouveau phosphate. Il n'a pas été signalé dans l'étude du système $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ faite par Ball (1968). Aucun phosphate de ce type de formule n'a encore été répertorié, à notre connaissance. Parmi les composés ayant un rapport $M^{II}\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 > 3$, nous trouvons $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (Brown & Hummel, 1964), $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$ et $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (Bauer & Balz, 1965), composés pour lesquels $M^{II}\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 4$. $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ a également été étudié par Brown & Epstein (1965) puis par Sokolov, Rubinchik, Vanashek & Burovaya (1966). Brixner & Foris (1973) ont fait l'étude cristallographique de $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ et $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$. Nous avons mis en évidence $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$, qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

Préparation

On obtient $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ pur par calcination du mélange $5[2\text{CuCo}_3\text{Cu}(\text{OH})_2] + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, tout d'abord au bain de sable à 220°C pendant 3 h, puis 1 h au four à 350°C, 1 h à 450°C et une nuit ou davantage à 870°C. Il importe qu'au début de la calcination le creuset soit placé dans un endroit où le renouvellement de l'atmosphère soit assuré, car cela évite la formation de sels cuivreux. Le mélange doit être broyé plusieurs fois au cours de la calcination, afin de l'homogénéiser. Si on calcine le mélange à une température trop basse ou trop élevée, on observe la formation de $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ en quantité importante.

Les cristaux de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ sont des prismes tricliniques vert foncé. Ils se clivent facilement en fines lamelles. On les obtient par fusion et refroidissement du composé. Ils apparaissent souvent en mélange avec $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$.

L'analyse thermique différentielle en montée de température montre que $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ fond à 920°C.

Etude cristallographique

Les paramètres de maille de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ont été mesurés au diffractomètre automatique. La maille est

triclinique et a pour paramètres: $a = 7,603$ (6), $b = 5,304$ (4), $c = 5,200$ (4) Å, $\alpha = 111,66$ (4), $\beta = 90,19$ (4), $\gamma = 82,56$ (4)°, $V = 193$ (0,5) Å³, $D_x = 4,64$ (1) g cm⁻³, $M_r = 539,64$.

La résolution de la structure montre que le groupe spatial est $P\bar{1}$.

Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés d'après les mesures angulaires effectuées sur un diagramme de poudre, réalisé sur Philips Norelco, à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre. Le dépouillement de ce diagramme de poudre est donné dans le Tableau 1.

Tableau 1. Dépouillement du diagramme de poudre de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu, ramenées à 100 pour la réflexion la plus intense.

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
100	7,522	7,530	100	020	2,443	2,441	18
010	4,869	4,883	2	112	2,421	2,423	18
001	4,824	4,827	4	120		2,422	
110	4,381	4,382	25	002	2,413	2,413	10
011	4,332	4,331	17	121		2,373	
101		4,156		310	2,369	2,369	27
101		3,978		102	2,330	2,331	7
111	3,888	3,890	66	221	2,273	2,274	42
110		3,861		301		2,272	
200	3,765	3,765	12	102	2,268	2,267	28
111	3,633	3,632	14	311		2,250	
210	3,205	3,203	4	120		2,234	
201	3,044	3,041	92	211		2,196	
211	2,961	2,960	80	220	2,192	2,191	25
011		2,931		301		2,184	
201	2,899	2,902	2	022	2,165	2,165	2
111		2,841		212	2,149	2,148	3
210	2,798	2,800	2	122	2,126	2,126	8
211	2,738	2,736	12	310	2,114	2,117	10
111	2,629	2,633	67	212		2,106	6
021	2,601	2,603	19	311	2,103	2,101	5
012	2,581	2,577	64	202	2,078	2,078	<1
121	2,558	2,557	5	122	2,039	2,039	5
300	2,511	2,510	33	221		2,029	
112	2,451	2,454	30	311	2,021	2,022	2
211		2,450		202		1,989	

Résolution de la structure

Les intensités des rayons X diffractés par un cristal de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ont été mesurées au diffractomètre

Tableau 2. Conditions de mesure des intensités diffractées

Longueur d'onde: $\lambda(\text{Mo } K\beta) = 0,6329 \text{ \AA}$, avec monochromateur
 Dimensions du cristal: $0,15 \times 0,15 \times 0,17 \text{ mm}$
 Balayage en ω (oméga)
 Angle θ maximum: 30°
 Vitesse de balayage: $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
 Largeur de balayage: $1,40^\circ$
 Nombre de réflexions mesurées non nulles: 1403
 Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement: 1083

Tableau 3. Coordonnées atomiques avec déviations standard et facteurs de température isotropes

	x	y	z	B (\AA^2)
Cu(1)	0	0	0	0,767
Cu(2)	0,36121 (7)	0,24841 (11)	0,11947 (12)	0,943
Cu(3)	0,05932 (8)	0,38738 (12)	0,71475 (12)	1,127
P	0,7077 (1)	0,1572 (2)	0,4579 (2)	0,511
O(1)	0,5972 (4)	0,0992 (7)	0,2007 (7)	0,922
O(2)	0,6091 (4)	0,3777 (6)	0,7062 (7)	0,959
O(3)	0,8824 (4)	0,2492 (6)	0,3796 (7)	0,835
O(4)	0,7616 (4)	-0,1035 (6)	0,5194 (7)	0,948
O(5)	0,1122 (4)	0,3144 (6)	0,0457 (6)	0,673

Tableau 4. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique, et orientation par rapport aux axes cristallographiques

	U	θ_a	θ_b	θ_c
Cu(1)	0,116 \AA	32°	79°	63°
	0,098	118	116	28
	0,079	106	29	94
	0,087	56	70	52
	0,062	130	49	95
Cu(2)	0,156	122	132	39
	0,087	56	70	52
	0,062	130	49	95
	0,176	37	49	90
	0,088	101	99	18
P	0,063	55	137	72
	0,095	126	130	41
	0,078	65	64	52
	0,065	46	128	75
	0,150	54	40	130
O(1)	0,088	83	64	48
	0,069	37	118	69
	0,132	94	135	23
	0,123	14	76	82
	0,061	103	48	69
O(2)	0,114	95	72	41
	0,104	105	30	130
	0,087	16	67	96
	0,141	34	57	81
	0,101	110	97	26
O(3)	0,078	116	34	114
	0,112	30	54	106
	0,099	88	81	31
	0,057	119	38	116

automatique Philips. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 2.

Les positions des atomes de cuivre ont été déduites de l'examen de sections de Patterson. Une synthèse de Fourier a ensuite révélé les positions des atomes de phosphore et d'oxygène. Toutes les coordonnées non fixées par la symétrie du motif ont alors été affinées par moindres carrés, avec des facteurs de température isotropes, au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). Ceci a conduit à une valeur de *R* de 0,107 sur les 1087 réflexions les plus intenses. Des facteurs de température anisotropes ont alors été introduits: leur

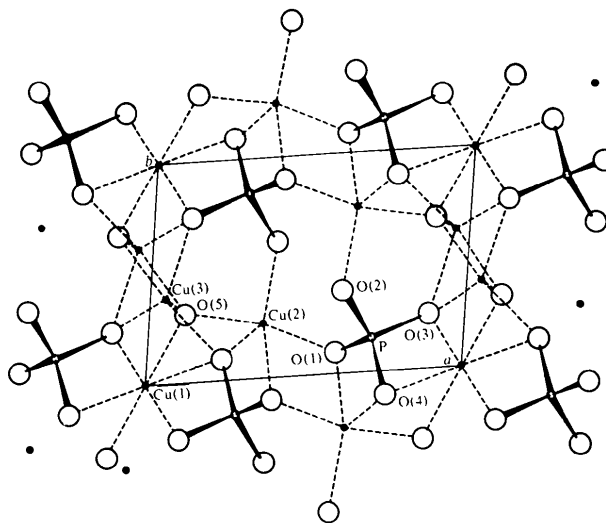


Fig. 1. Projection (001) de la structure de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

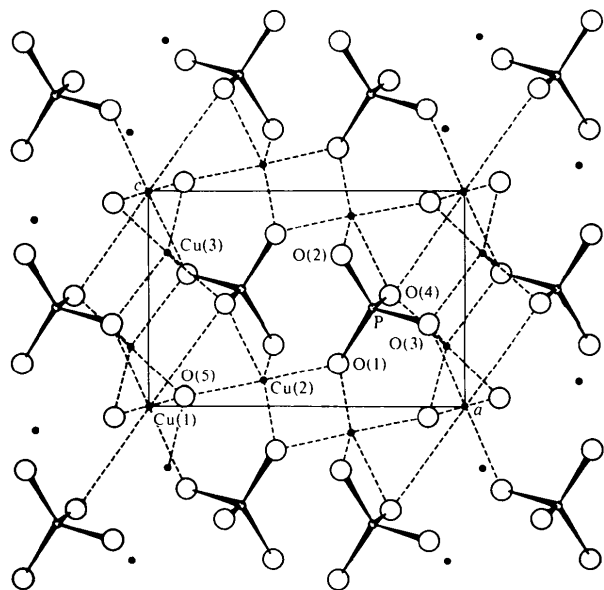


Fig. 2. Projection (010) de la structure.

affinement et celui des coordonnées a alors conduit à une valeur de R de 0,040 sur 1087 réflexions (0,033 sur les 1021 réflexions telles que $|F_o - F_c|/\sigma > 3$).

Le Tableau 3 donne les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs de température isotropes.

Le Tableau 4 indique les longueurs des axes et l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique.*

Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent deux projections de cette structure, suivant (001) et (010).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32736: 13 pp.). 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 5. Distances entre cations dans $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (Å)

Cu(1)–Cu(2)	3,1647 (6)	Cu(2)–P	3,073 (1)
Cu(3)	3,0017 (6)	P'	3,081 (1)
Cu(3')	3,0236 (7)		
Cu(3'')	3,5851 (5)	Cu(3)–Cu(3')	2,989 (1)
P	3,069 (1)	Cu(3'')	2,861 (1)
		P	3,173 (1)
		P'	3,007 (1)
Cu(2)–Cu(2')	3,0153 (12)		
Cu(3)	3,3093 (9)		
Cu(3')	3,6548 (9)	P–P'	3,861 (2)
Cu(3'')	3,4494 (8)		

Tableau 6. Distances interatomiques et angles entre vecteurs interatomiques

Les valeurs soulignées sont les distances Cu–O (Å). Les valeurs en italique sont les angles entre vecteurs interatomiques (°). Les valeurs portées dans les triangles inférieurs gauches sont celles des distances O–O (Å).

	Cu(1)	O(3)	O(4)	O(5)	
	O(3)	<u>2,056</u>	<i>115,5 (1)</i>	<i>82,4 (1)</i>	
	O(4)	4,317 (4)	<u>3,013 (3)</u>	<i>109,4 (1)</i>	
	O(4')	2,823 (4)	6,025 (6)	<i>70,6 (1)</i>	
	O(5)	2,614 (5)	4,068 (5)	<u>1,909 (3)</u>	
	O(5')	2,984 (4)	2,982 (5)	3,817 (6)	
Cu(2)	O(1)	O(1')	O(2)	O(4)	O(5)
O(1)	<u>1,977 (3)</u>	<i>80,1 (1)</i>	<i>95,9 (1)</i>	<i>86,5 (1)</i>	<i>166,0 (1)</i>
O(1')	2,535 (7)	<u>1,963 (3)</u>	<i>150,1 (1)</i>	<i>102,0 (1)</i>	<i>92,8 (1)</i>
O(2)	2,876 (4)	2,505 (4)	<u>1,894 (3)</u>	<i>107,3 (1)</i>	<i>96,1 (1)</i>
O(4)	3,095 (5)	3,489 (5)	2,490 (4)	<u>2,505 (4)</u>	<i>83,1 (1)</i>
O(5)	3,894 (4)	2,832 (4)	2,857 (4)	2,982 (5)	<u>1,946 (3)</u>
Cu(3)	O(3)	O(3')	O(4)	O(5)	O(5')
O(3)	<u>2,167 (3)</u>	<i>94,9 (1)</i>	<i>86,9 (1)</i>	<i>136,0 (1)</i>	<i>95,1 (1)</i>
O(3')	3,258 (7)	<u>2,254 (4)</u>	<i>101,1 (1)</i>	<i>127,3 (1)</i>	<i>76,7 (1)</i>
O(4)	2,823 (4)	2,518 (6)	<u>1,931 (3)</u>	<i>95,2 (1)</i>	<i>177,2 (1)</i>
O(5)	3,802 (5)	2,614 (5)	2,853 (4)	<u>1,932 (4)</u>	<i>84,8 (1)</i>
O(5')	2,984 (4)	3,035 (4)	3,873 (4)	3,817 (6)	<u>1,943 (3)</u>

Les ions cuivriques forment une charpente tridimensionnelle. Ils sont liés, d'une part, par les tétraèdres PO_4 , et d'autre part, par les atomes d'oxygène isolés. Le Tableau 5 récapitule les valeurs des distances entre cations.

L'ion Cu(1), à l'origine, a un environnement octaédrique centrosymétrique très déformé: quatre oxygènes à courte distance (1,983 Å en moyenne) forment approximativement un carré autour du cuivre. L'octaèdre est complété par deux oxygènes situés à 3 Å environ de l'ion central.

Les ions Cu(2) et Cu(3) sont environnés de cinq

Tableau 7. Distances interatomiques et angles dans le tétraèdre PO_4 et dans l'environnement de O(5)

Les conventions adoptées sont les mêmes que dans le Tableau 6.

P	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>1,534 (3)</u>	<i>111,1 (2)</i>	<i>105,0 (2)</i>	<i>111,4 (2)</i>
O(2)	2,505 (4)	<u>1,503 (3)</u>	<i>111,4 (2)</i>	<i>110,0 (2)</i>
O(3)	2,471 (4)	2,547 (5)	<u>1,579 (4)</u>	<i>107,8 (2)</i>
O(4)	2,537 (5)	2,490 (4)	2,517 (6)	<u>1,537 (4)</u>
O(5)–Cu(1)	1,909 (3)		O(5)–O(1)	2,832 (4)
Cu(2)	1,946 (3)		O(2)	2,857 (4)
Cu(3)	1,932 (4)		O(3)	2,614 (5)
Cu(3')	1,943 (3)		O(3')	2,984 (4)
			O(3'')	3,035 (4)
			O(4)	2,853 (4)
			O(4')	2,982 (5)
			O(5')	2,614 (6)

atomes oxygène chacun à des distances moyennes de 2,057 et 2,045 Å respectivement.

Le Tableau 6 donne les valeurs de toutes les distances interatomiques dans les environnements des atomes de cuivre.

L'anion PO_4^{3-} se présente comme un tétraèdre non régulier. La moyenne des distances P—O vaut 1,538 Å; elle est voisine de celle que l'on observe habituellement dans les phosphates (1,534 Å).

Les oxygènes isolés O(5) sont environnés de quatre ions cuivriques formant un tétraèdre presque régulier. Les seconds voisins de O(5) sont huit oxygènes à des distances comprises entre 2,61 et 3,03 Å. Le Tableau 7 indique les valeurs des distances interatomiques dans les tétraèdres PO_4 et dans l'environnement de l'oxygène isolé.

Références

- BALL, M. C. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1113–1115.
 BAUER, H. & BALZ, W. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **340**, 225–231.
 BRIXNER, L. H. & FORIS, C. M. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 149–154.
 BROWN, J. J. & HUMMEL, F. A. (1964). *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1052–1057.
 BROWN, W. E. & EPSTEIN, E. F. (1965). *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **69A**, 547–551.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SOKOLOV, V. A., RUBINCHIK, S. M., VANASHEK, E. I. & BUROVAYA, E. E. (1966). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2**, 717–720. Traduction anglaise, pp. 616–618.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3468–3475

The Structure of α -(AlFeSi) by Anomalous-Dispersion Methods

BY R. N. CORBY* AND P. J. BLACK†

Department of Physics, The University of Birmingham, Birmingham 15, England

(Received 21 December 1976; accepted 2 May 1977)

The compound α -(AlFeSi) has a hexagonal unit cell, $a = 12.404 \pm 0.001$, $c = 26.234 \pm 0.002$ Å, with 44.9 Fe, 167.8 Al and 23.9 Si atoms. 1800 diffraction spots were recorded photographically and measured at each of the Mo $K\alpha$, Fe $K\alpha$ and Co $K\alpha$ wavelengths by an automatic scanning technique. These data were analysed to give geometrical structure factors for the Fe atoms alone. The structural arrangement of the Fe atoms was obtained with a sign-determining method, and the result combined with the multiple-wavelength data to determine the whole structure. The final refinement with a full-matrix least-squares method gave an R value of 5.7% for F with the Mo $K\alpha$ data. The structure is described in terms of the linkage of the polyhedra of Al atoms which surround each Fe atom and is characterized by shortened Fe–Al distances and partial occupation of some sites. A critical discussion of the multiple-wavelength technique is available elsewhere [Black & Corby, *Anomalous Scattering* (1975), pp. 341–359. Copenhagen: Munksgaard].

Introduction

Measurements of diffraction intensities taken at three different wavelengths from a compound crystal can be used to calculate, for each spectrum, the intensity contribution of one of the component atoms provided the wavelengths are chosen to be in the neighbourhood of an absorption edge for that type of atom. The component atom intensities thus found may be used to obtain the structural arrangement of these atoms; this substructure, being essentially simpler than the total structure, may be determined either by Patterson

methods or by sign-determining methods. It is then possible, from the calculated phases for this substructure and from the data at three wavelengths, to compute phases for all the spectra and hence to solve the complete structure. This technique has been successfully applied to the determination of the structure of FeAl_2 (Corby & Black, 1973) using a Patterson method to solve the Fe substructure. This paper describes the solution of the more complicated structure of α -(AlFeSi), using sign-determining methods to solve the Fe substructure, and describes and discusses the main features of the result. A more general analysis of the use of the anomalous-scattering technique in structure determination has been published (Black & Corby, 1975); this analysis is based on the results for FeAl_2 and α -(AlFeSi).

* Deceased.

† Present address: Centre for Science Education, Chelsea College, Bridges Place, London SW6 5HR, England.