

Structure de $\text{RbAlAs}_2\text{O}_7$

PAR HABIB BOUGHZALA, AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

(Reçu le 31 octobre 1991, accepté le 25 juin 1992)

Abstract. Rubidium aluminium pyroarsenate, $M_r = 374.29$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.233(5)$, $b = 6.34(2)$, $c = 6.241(5)$ Å, $\alpha = 102.6(1)$, $\beta = 103.89(7)$, $\gamma = 96.7(1)^\circ$, $V = 303.9$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 3.9(3)$ (pycnometry), $D_x = 4.09$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Ag } K\bar{\alpha}) = 0.5608$ Å, $\mu = 108.14$ cm⁻¹, $F(000) = 344$, $T = 296$ K, $R = 0.049$, $wR = 0.053$ for 2193 reflections. The first structural investigation on a pyroarsenate is reported. It is built from $\text{AlAs}_2\text{O}_{11}$ units comprising one AlO_6 octahedron and one As_2O_7 pyroarsenate group in which two AsO_4 tetrahedra point in opposite directions. These units are connected by heteropolyhedral linkages to form a three-dimensional framework having intersecting tunnels where the Rb^+ ions are located. Although this structure is not isotopic with the phosphate analogues, it is closely related to that of the pyrophosphates of type I represented by KAlP_2O_7 .

Introduction. Les pyrophosphates du type $A^I M^{III} P_2O_7$ ($A^I =$ alcalin, $M^{III} = \text{Al, Ti, V, Fe, Mo}$) sont actuellement l'objet d'investigations, en particulier cristallographiques. Les structures connues appartiennent essentiellement à deux types I et II, représentés par leurs isotopes respectifs KAlP_2O_7 (Nam Ng & Calvo, 1973) et $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-II}$ (Gabelica-Robert, Goreaud, Labbe & Raveau, 1982) qui ont été les premiers étudiés. Ils diffèrent par la conformation du groupement P_2O_7 : les deux tétraèdres qui le forment pointent dans la même direction pour le premier et dans des directions opposées pour le deuxième.

Par contre les arsénates de formulation analogue n'ont fait l'objet d'aucune étude structurale. La première caractérisation a été faite par d'Yvoire & Screpel (1974) sur $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ et $\text{NaFeAs}_2\text{O}_7$. Il signala des analogies radiocristallographiques avec les phosphates analogues (même groupe d'espace $P2_1/c$ et paramètres voisins).

Dans le cadre de notre activité sur les arsénates condensés (cf. Driss & Jouini, 1989) nous avons entrepris l'étude de la série $A^I \text{AlAs}_2\text{O}_7$ ($A^I = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl}$). Nous décrivons ci-dessous la structure cristalline de $\text{RbAlAs}_2\text{O}_7$ et nous la comparons à celles des autres arsénates de cette série et des phosphates analogues.

Partie expérimentale. Les conditions de préparation de la série $(\text{K, Rb, Cs, Tl})\text{AlAs}_2\text{O}_7$ ainsi que leurs caractéristiques cristallographiques ont fait l'objet d'une note (Boughzala & Jouini, 1992). Le cristal utilisé est un fragment taillé dans une plaquette, assimilable grossièrement à une sphère de rayon 100 μm . Diffractomètre utilisé Philips PW1100, monochromateur à lame de graphite, $\lambda(\text{Ag } K\bar{\alpha}) = 0,5608$ Å. Paramètres de la maille obtenus à partir de 25 réflexions: $13 \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Balayage $\omega - 2\theta$, largeur $(1,2 + 0,2t\theta)^\circ$, vitesse $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. Après le premier balayage les réflexions ne satisfaisant pas à la condition $I_{\text{top}} - I_{\text{top}}^{1/2} > I_{\text{bck}}$ sont abandonnées (inobservées). Fond continu mesuré pendant 5 s à chaque extrémité du domaine balayé. Nombre de réflexions mesurées 2219, pas d'équivalentes. Nombre d'inobservées 1366. $\theta_{\text{min/max}}: 3-30^\circ$ ($-15 \leq h \leq 15$, $-11 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 10$). Trois réflexions de référence (012, $\bar{4}22$, $\bar{3}02$) mesurées toutes les 120 min, écart moyen 2%. Correction de Lorentz, de polarisation et d'absorption sphérique ($\mu R = 1,08$; facteurs de transmission max./min. = 1,000/0,953). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Affinement (basé sur F) par pleine matrice de moindres carrés, mis en oeuvre par le programme *ORFLS* (Busing, Martin, Levy, Brown, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1962). Agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que l'oxygène. Pas de correction d'extinction secondaire. Nombre de paramètres variables 103. Nombre de réflexions par paramètre 21. $R = 0,049$; $wR = 0,053$; $w = 1/\sigma^2(F)$; $S = 1,81$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,005$. 26 réflexions telles que $F < 3\sigma(F)$ éliminées sur les 2219 mesurées.* $(\Delta\rho)_{\text{max/min}} = 0,85/-1,41 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Les facteurs de diffusion atomique et de correction de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Les paramètres atomiques sont donnés au Tableau 1 et les principaux angles et longueurs de liaison au Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre as (Supplementary Publication No. SUP 55562: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU0330]

Tableau 1. Coordonnées atomiques et B_{eq} (Å²) dans RbAlAs₂O₇

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
As(1)	0,3361 (1)	0,2428 (1)	0,4909 (1)	0,41 (2)
As(2)	0,1868 (1)	0,5275 (1)	0,8232 (1)	0,43 (2)
Al	0,2286 (3)	0,6860 (3)	0,3757 (4)	0,16 (6)
Rb(1)	0	0	0	2,26 (4)
Rb(2)	1/2	0	0	2,28 (4)
O(1)	0,2295 (7)	-0,0110 (8)	0,4231 (9)	0,63 (14)
O(2)	0,5333 (7)	0,2556 (9)	0,4696 (9)	0,58 (14)
O(3)	0,2227 (7)	0,3780 (8)	0,3250 (9)	0,46 (13)
O(4)	0,3392 (7)	0,3620 (9)	0,7739 (9)	0,69 (15)
O(5)	0,0085 (7)	0,3544 (8)	0,7757 (9)	0,61 (14)
O(6)	0,1874 (7)	0,7077 (9)	0,6665 (10)	0,76 (16)
O(7)	0,2721 (7)	0,6766 (9)	1,0896 (9)	0,55 (14)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans RbAlAs₂O₇

Tétraèdre As(1)O₄		Tétraèdre As(2)O₄	
As(1)—O(1)	1,653 (5)	As(2)—O(5)	1,650 (6)
—O(2)	1,655 (6)	—O(7)	1,658 (6)
—O(3)	1,670 (5)	—O(6)	1,659 (6)
—O(4)	1,756 (6)	—O(4)	1,767 (6)
(As—O)	1,683 (6) Å	(As—O)	1,683 (6) Å
Octaèdre AlO₆		Polyèdre Rb(1)O₁₀	
Al—O(1 ⁱ)	1,879 (6)	Rb(1)—O(1)	2,875 (6) × 2
—O(7 ⁱⁱ)	1,893 (6)	—O(3)	2,879 (5) × 2
—O(3)	1,902 (6)	—O(5 ⁱⁱⁱ)	2,898 (6) × 2
—O(6)	1,904 (6)	—O(7 ⁱⁱⁱ)	3,242 (6) × 2
—O(5 ⁱⁱⁱ)	1,913 (6)	—O(6 ⁱⁱⁱ)	3,267 (6) × 2
—O(2 ^{iv})	1,918 (6)	(Rb—O)	3,032 (6)
(Al—O)	1,901 (6)		
Polyèdre Rb(2)O₈		Angles As—O—X	
Rb(2)—O(7 ⁱⁱⁱ)	2,854 (5) × 2	(X = As, Al)	
—O(2)	2,955 (5) × 2	As(1)—O(4)—As(2)	118,6 (3)
—O(6 ^{iv})	3,004 (6) × 2	As(2)—O(3)—Al	128,4 (3)
—O(4 ^{iv})	3,200 (5) × 2	As(2)—O(6)—Al	131,1 (4)
(Rb—O)	3,003 (6) Å		
Angles As—O—X			
O(1)—As(1)—O(2)	113,4 (3)		
—O(3)	107,0 (3)		
—O(4)	106,8 (3)		
O(2)—As(1)—O(3)	112,2 (3)		
—O(4)	109,6 (3)		
O(3)—As(1)—O(4)	107,5 (3)		
O(5)—As(2)—O(7)	116,4 (3)		
—O(6)	117,8 (3)		
—O(4)	105,5 (3)		
O(7)—As(2)—O(6)	104,4 (3)		
—O(4)	103,4 (3)		
O(6)—As(2)—O(4)	108,1 (3)		
O(1 ⁱ)—Al—O(7 ⁱⁱ)	89,8 (3)		
—O(3)	178,8 (3)		
—O(6)	88,0 (3)		
—O(5 ⁱⁱⁱ)	86,7 (3)		
—O(2 ^{iv})	89,9 (3)		
O(7 ⁱⁱ)—Al—O(3)	90,2 (3)		
—O(6)	177,7 (3)		
—O(5 ⁱⁱⁱ)	87,9 (3)		
—O(2 ^{iv})	92,1 (3)		
O(3)—Al—O(6)	92,0 (3)		
—O(5 ⁱⁱⁱ)	92,1 (3)		
—O(2 ^{iv})	91,2 (3)		
O(6)—Al—O(5 ⁱⁱⁱ)	92,5 (3)		
—O(2 ^{iv})	87,3 (3)		
O(5 ⁱⁱⁱ)—Al—O(2 ^{iv})	176,7 (3)		

Code de symétrie: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$.

Elles ont été calculées au moyen du programme ORFFE (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1964). Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur digital VAX/VMS 11/785.

Discussion. L'unité structurale est le cycle AlAs₂O₁₁, formé d'un octaèdre AlO₆ et d'un groupement pyroarséniate As₂O₇ où les deux tétraèdres AsO₄ pointent dans des directions opposées. Chaque unité se lie à ses quatre voisins par des liaisons Al—O—As pour former des couches parallèles à (100) (Fig. 1). Deux couches successives sont centro-

symétriques et liées par mise en commun de sommets oxygènes entre octaèdres et tétraèdres (Fig. 2). Il en résulte une charpente anionique tridimensionnelle laissant libre des canaux entrecroisés, parallèles aux trois axes de la maille. Les cations Rb⁺ sont logés aux intersections de ces canaux.

Bien que le composé étudié ne soit pas isotype des phosphates de formulation analogue, sa charpente anionique résulte d'un assemblage de polyèdres semblable à celui des pyrophosphates du type I signalé dans l'introduction; on peut considérer qu'elle dérive par distorsion des charpentes de ces derniers qui ont une symétrie plus élevée ($P2_1/c$). Ces pyrophosphates ont initialement reçu la désignation type I pour les distinguer d'une deuxième forme représentée par NaFeP₂O₇ (Gabelica-Robert, Goreaud, Labbe &

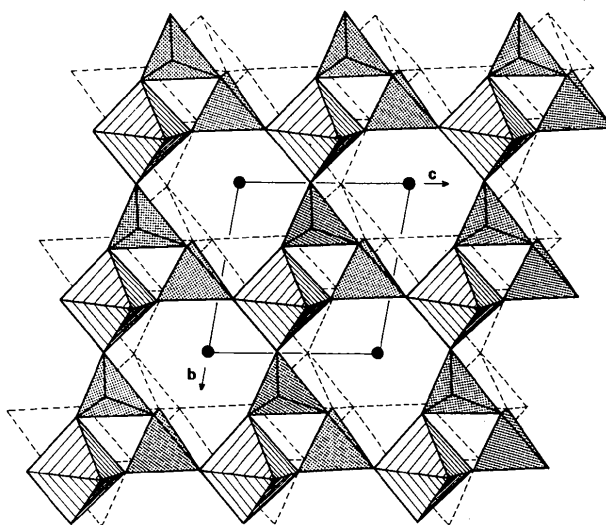


Fig. 1. Projection de la structure de RbAlAs₂O₇ sur le plan (100), révélant deux couches centrosymétriques d'unités AlAs₂O₁₁.

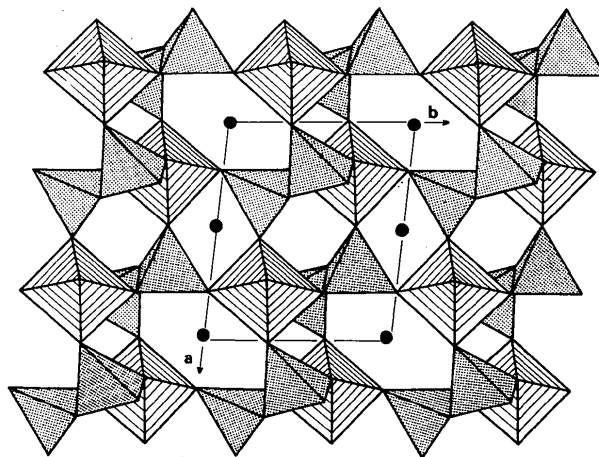


Fig. 2. Projection selon la direction c de la structure de RbAlAs₂O₇.

Raveau, 1982). Cette appellation n'a pas été utilisée dans les publications très récentes, mais il est comode de la conserver pour différencier les deux types les plus répandus de pyrophosphates.

De plus, l'étude de la série $A^I\text{AlAs}_2\text{O}_7$ ($A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) a révélé que les quatre composés ($\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) AlAs_2O_7 sont isotypes et que $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ (Driss & Jouini, 1992) possède une structure originale dans laquelle les deux tétraèdres AsO_4 du groupement pyro pointent dans la même direction comme dans les phosphates isotypes de NaFeP_2O_7 .

En conclusion nous avons établi la première structure de pyroarséniate et mis en évidence dans les arsénates $A^I M^{\text{III}}\text{As}_2\text{O}_7$ deux formes correspondant à deux conformations différentes du groupement As_2O_7 , comme dans les phosphates de formulation analogue, sans qu'il y ait isotypie entre les composés de l'arsenic et ceux du phosphore.

Bibliographie en rapport. Le composé étudié possède une structure très similaire aux pyrophosphates de type I isotypes de KAIP_2O_7 (Nam Ng & Calvo, 1973); CsMoP_2O_7 , (Lii & Haushalter, 1987); KFeP_2O_7 (Riou, Labbe & Goreaud, 1988); KMoP_2O_7 (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989); RbMoP_2O_7 (Riou, Leclaire, Grandin & Raveau, 1989); CsVP_2O_7 (Wang & Lii, 1989); $A^I\text{TiP}_2\text{O}_7$ ($A^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (Wang & Hwu, 1991); $(\text{Rb}, \text{Cs})\text{FeP}_2\text{O}_7$ (Millet & Mentzen, 1991); KVP_2O_7 (Benhamada, Grandin, Borel, Leclaire & Raveau, 1991). $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ présente des analogies structurales avec les pyrophosphates de type II isotypes ou semblables à $\text{NaFeP}_2\text{O}_7\text{-II}$ (Gabelica-Robert, Goreaud, Labbe & Raveau, 1982; Moya-Pizarro, Salmon, Fournes, Le Flem, Wanklyn & Hagemuller, 1984); NaMoP_2O_7 (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1988); $\beta\text{-NaTiP}_2\text{O}_7$ (Leclaire, Benmoussa, Borel, Grandin & Raveau, 1988); NaVP_2O_7 (Wang, Lii & Wang, 1989). Autres types de structures connues de pyrophosphates: LiFeP_2O_7 (Genkina, Maksimov, Timofeeva, Bykov & Mel'nikov, 1985) et

$\alpha\text{-NaTiP}_2\text{O}_7$ (Leclaire, Benmoussa, Borel, Grandin & Raveau, 1988) qui a d'étroites analogies avec la cristobalite.

Références

- BENHAMADA, L., GRANDIN, A., BOREL, M. M., LECLAIRE, A. & RAVEAU, B. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 424–425.
BOUGHZALA, H. & JOUINI, T. (1992). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, pp. 1419–1422.
BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
DRISS, A. & JOUINI, T. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 356–360.
DRISS, A. & JOUINI, T. (1992). En préparation.
GABELICA-ROBERT, M., GOREAUD, M., LABBE, PH. & RAVEAU, B. (1982). *J. Solid State Chem.* **45**, 389–395.
GENKINA, E. A., MAKSIMOV, B. A., TIMOFEEVA, V. A., BYKOV, A. B. & MEL'NIKOV, O. K. (1985). *Sov. Phys. Dokl.* **30**, 817–820.
LECLAIRE, A., BENMOUSSA, A., BOREL, M. M., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 299–305.
LECLAIRE, A., BOREL, M. M., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1988). *J. Solid State Chem.* **76**, 131–135.
LECLAIRE, A., BOREL, M. M., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1989). *J. Solid State Chem.* **78**, 220–226.
LII, K. H. & HAUSHALTER, R. C. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2036–2038.
MILLET, J. M. M. & MENTZEN, B. F. (1991). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 493–504.
MOYA-PIZARRO, T., SALMON, R., FOURNES, L., LE FLEM, G., WANKLYN, B. & HAGENMULLER, P. (1984). *J. Solid State Chem.* **53**, 387–397.
NAM NG, H. & CALVO, C. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 2613–2620.
RIOU, D., LABBE, PH. & GOREAUD, M. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 215–229.
RIOU, D., LECLAIRE, A., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 989–991.
WANG, S. & HWU, S.-J. (1991). *J. Solid State Chem.* **92**, 219–226.
WANG, Y. P. & LII, K. H. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1210–1211.
WANG, Y. P., LII, K. H. & WANG, S. L. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1417–1418.
D'YVOIRE, F. & SCREPEL, M. (1974). *Bull. Soc. Chim.* pp. 1211–1214.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 427–430

$\text{Cs}_4\text{Mo}_{21}\text{S}_{25}$: a New Structure Type Containing Mo_9 and Mo_{12} Condensed Clusters

BY P. GOUGEON AND M. POTEL

Université de Rennes I, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, URA CNRS n° 1495, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Received 17 February 1992; accepted 3 June 1992)

Abstract. $\text{Cs}_4\text{Mo}_{21}\text{S}_{25}$, $M_r = 3347.96$, trigonal, $R\bar{3}c$, $a(\text{rh.})$ (rh. = rhombohedral, hex. = hexagonal) = 28.265 (1) Å, $\alpha(\text{rh.}) = 19.256 (1)^\circ$, $V(\text{rh.}) =$

2146.8 (2) Å³, $Z(\text{rh.}) = 2$, $a(\text{hex.}) = 9.4543 (5) \text{ \AA}$, $c(\text{hex.}) = 83.20 (1) \text{ \AA}$, $V(\text{hex.}) = 6440 (1) \text{ \AA}^3$, $Z(\text{hex.}) = 6$, $D_x = 5.179 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, μ

0108-2701/93/030427-04\$06.00

© 1993 International Union of Crystallography