

INORGANIC COMPOUNDS

Acta Cryst. (1996). **C52**, 2947–2949

$K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$

MOHAMED FAOUZI ZID ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences,
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia. E-mail:
kamel.benrouma@cck.nrnt.tn

(Reçu le 22 mai 1996, accepté le 1 juillet 1996)

Abstract

Dipotassium molybdenyl bis[molybdenyl diarsenate(4–)] is built up from As_2O_7 groups and MoO_6 corner-sharing octahedra to form a three-dimensional framework with intersecting tunnels where the K^+ ions reside. Structural relationships with the frameworks of the mixed diphosphates $CsHMoO_2P_2O_7$ (one dimensional), $Na_2VOP_2O_7$ (two dimensional) and $\beta-BaV_2(P_2O_7)_2$ (three dimensional) are discussed.

Commentaire

Dans le but de trouver de nouveaux matériaux à charpente ouverte formée d'octaèdres et de tétraèdres, nous poursuivons l'exploration du diagramme K–Mo–As–O, dans lequel nous avons précédemment mis en évidence les composés $KMoO_2AsO_4$ (Zid & Jouini, 1996a) et $K_2MoO_2As_2O_7$ (Zid & Jouini, 1996b).

La charpente de $K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$ peut être décomposée en couches $[Mo(2)O_2As_2O_7]_n$ reliées au moyen d'octaèdres $Mo(1)O_6$ dans lesquelles chaque groupement pyro As_2O_7 met en commun deux sommets oxygènes avec le même octaèdre $Mo(2)O_6$ formant des unités $[Mo(2)As_2O_{11}]$. Ces dernières sont reliées par paire pour former des doubles unités structurales $[Mo(2)_2As_4O_{20}]$.

Les distances interatomiques dans la structure sont conformes à celles rencontrées dans les deux molybdényles $KMoO_2AsO_4$ et $K_2MoO_2As_2O_7$. Les calculs des sommes de valences à l'aide de la formule $S = (d/1,882)^{-6}$ (Brown & Wu, 1976), pour la liaison Mo–O montre que les charges effectives relatives à Mo(1) et Mo(2) sont respectivement égales à 5,989 et 6,015.

La comparaison de la structure de $K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$ avec celle de diphosphates de molybdényle et de vanadyle renfermant la double unité structurale $M_2P_4O_{20}$ ($M = Mo, V$) décrite ci-dessus, permet d'établir une filiation entre les structures de $CsHMoO_2P_2O_7$ (à une dimension, 1D) (Averbuch-Pouchot, 1989), $Na_2VOP_2O_7$ (à deux dimensions, 2D) (Benhamada, Grandin, Borel, Leclaire & Raveau, 1992) et $\beta-BaV_2(P_2O_7)_2$ (à trois dimensions, 3D) (Hwu, Carroll & Serra, 1994). En effet

les unités $M_2P_4O_{20}$ forment des rubans par partage de sommets dans la structure 1D. Il y a passage à la dimensionnalité deux par établissement de ponts P–O–M entre rubans voisins, de manière à former des couches. Enfin la mise en commun d'atomes d'oxygène, non encore partagés, entre polyèdres de nature différente, assure la liaison entre couches et conduit à une structure à trois dimensions. La structure étudiée a également la dimensionnalité trois mais elle est moins compacte que celle (3D) de $\beta-BaV_2(P_2O_7)_2$: dans cette dernière

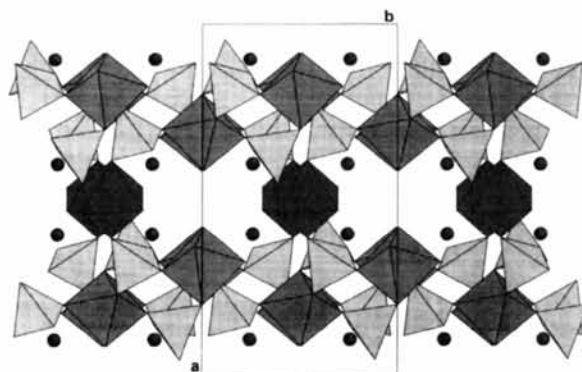


Fig. 1. Projection de la structure de $K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$ selon c .

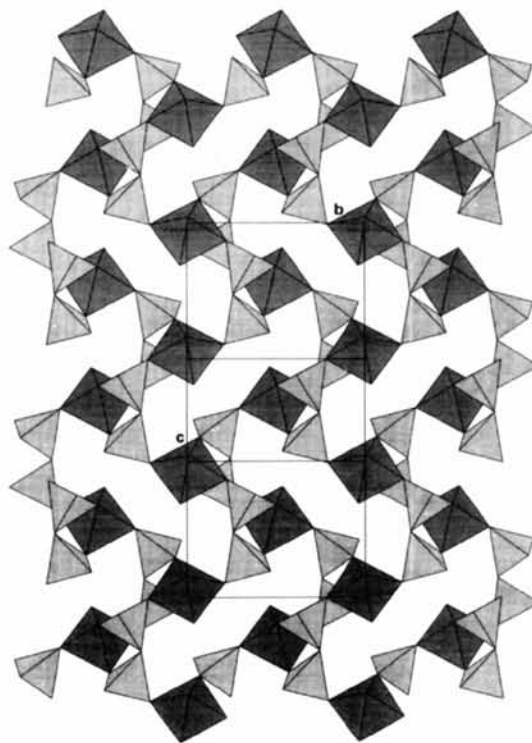


Fig. 2. Projection d'une couche de $K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$ selon a mettant en évidence les doubles unités $(Mo_2As_4O_{20})$.

un anion oxygène occupe un volume égal à 20,1 Å³, alors qu'il est de 21,5 Å³ dans la structure du composé étudié. Cette particularité est due essentiellement au mode de connection des couches. Elles sont directement reliées dans la structure de β-BaV₂(P₂O₇)₂ alors que leur jonction est assurée par les groupements molybdenyls 'intercalés' entre les couches dans la structure de K₂MoO₂(MoO₂As₂O₇)₂ (Fig. 1). En effet la structure étudiée peut être considérée comme dérivant de celle (2D) de Na₂VOP₂O₇ par 'intercalation' de ces groupements molybdenyls Mo(1)O₂, entre les couches [Mo(2)₂As₄O₁₈]_n, partageant des sommets oxygènes avec les deux couches adjacentes, cela nécessite une disposition en 'zigzag' des doubles unités structurales à l'intérieure de ces couches (Fig. 2), qui se distingue de la disposition en ligne dans la structure à deux dimensions de Na₂VOP₂O₇.

Partie expérimentale

Le composé K₂MoO₂(MoO₂As₂O₇)₂ a été préparé à partir de NH₄H₂AsO₄, K₂CO₃ et d'acide molybdique (85%) pris dans le rapport molaire K:Mo:As = 1:1:3. Le mélange initial, finement broyé, est porté à l'air à 623 K pendant 6 h en vue de l'élimination de NH₃, H₂O et CO₂, puis porté à 900 K pendant 4 jours. Le mélange fondu est refroidi lentement (5° h⁻¹) jusqu'à 850 K puis refroidi jusqu'à la température l'ambiante. Les cristaux jaunâtre obtenus sont séparés par lavage à l'eau bouillante.

Données cristallines

K₂MoO₂(MoO₂As₂O₇)₂

M_r = 985,70

Monoclinique

C2/c

a = 17,479 (4) Å

b = 8,929 (2) Å

c = 11,959 (3) Å

β = 113,1 (2)°

V = 1716,8 (7) Å³

Z = 4

D_x = 3,814 Mg m⁻³

Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage ω

Correction d'absorption:

empirique via balayage

ψ (North, Phillips &

Mathews, 1968)

T_{min} = 0,364, *T_{max}* =

0,375

1599 réflexions mesurées

1507 réflexions

indépendantes

Affinement

Affinement à partir des *F*²

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,0303

wR(*F*²) = 0,0744

Mo *K*α radiation

λ = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 6–12°

μ = 10,398 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Prismatique

0,14 × 0,09 × 0,09 mm

Jaunâtre

1243 réflexions observées

[*I* > 2σ(*I*)]

R_{int} = 0,0356

θ_{max} = 24,98°

h = -19 → 20

k = 0 → 10

l = -14 → 0

1 réflexion de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité:

0,35%

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

S = 1,106

1507 réflexions

133 paramètres

w = 1/[σ²(*F_o*²) + (0,0376*P*)² + 10,5034*P*]

où *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3

(Δ/σ)_{max} < 0,001

Δρ_{max} = 0,874 e Å⁻³

Δρ_{min} = -1,216 e Å⁻³

Coefficient d'extinction:

0,0014 (1)

Facteurs de diffusion des

International Tables for Crystallography (1992,

Tome C, Tableaux 4.2.6.8

et 6.1.1.4)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Mo1	0	0,07625 (9)	1/4	0,0089 (2)
Mo2	0,33253 (3)	0,00224 (6)	0,63929 (5)	0,0097 (2)
As1	0,14033 (4)	0,15230 (7)	-0,03936 (6)	0,0084 (2)
As2	0,18233 (4)	0,15611 (7)	0,23339 (5)	0,0081 (2)
K1	0,4003 (1)	0,2572 (2)	0,3932 (1)	0,0286 (4)
O1	0,0341 (3)	0,1966 (6)	0,3682 (4)	0,021 (1)
O2	0,1094 (3)	0,0333 (5)	0,2354 (4)	0,012 (1)
O3	0,0413 (3)	0,1134 (5)	-0,1231 (4)	0,015 (1)
O4	0,3665 (3)	0,0402 (6)	0,5291 (4)	0,024 (1)
O5	0,4208 (3)	-0,0054 (6)	0,7655 (4)	0,019 (1)
O6	0,2021 (3)	0,2893 (5)	0,3368 (4)	0,017 (1)
O7	0,2010 (3)	0,0027 (5)	0,0103 (4)	0,015 (1)
O8	0,1769 (3)	0,2772 (5)	-0,1109 (4)	0,013 (1)
O9	0,1393 (3)	0,2430 (5)	0,0912 (4)	0,013 (1)
O10	0,2688 (3)	0,0670 (5)	0,2560 (4)	0,013 (1)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Mo1—O1 ⁱ	1,687 (5)	As1—O9	1,765 (4)
Mo1—O1	1,687 (5)	As2—O10	1,634 (4)
Mo1—O2 ⁱ	2,024 (4)	As2—O6	1,652 (4)
Mo1—O2	2,024 (4)	As2—O2	1,689 (4)
Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	2,199 (5)	As2—O9	1,749 (5)
Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	2,199 (5)	K1—O1 ^{iv}	2,657 (6)
Mo2—O4	1,679 (5)	K1—O4	2,739 (5)
Mo2—O5	1,684 (6)	K1—O3 ^{vi}	2,797 (5)
Mo2—O6 ^{iv}	2,011 (5)	K1—O10	2,811 (6)
Mo2—O8 ^v	2,034 (5)	K1—O5 ^{vii}	2,819 (6)
Mo2—O10 ⁱⁱ	2,189 (5)	K1—O2 ^{viii}	2,875 (5)
Mo2—O7 ⁱⁱ	2,210 (7)	K1—O8 ^{ix}	3,121 (7)
As1—O3	1,660 (5)	K1—O6	3,273 (6)
As1—O7	1,664 (5)	K1—O7 ^{viii}	3,299 (5)
As1—O8	1,678 (4)		
O1 ⁱ —Mo1—O1	100,9 (4)	O4—Mo2—O10 ⁱⁱ	169,4 (2)
O1 ⁱ —Mo1—O2 ⁱ	99,1 (3)	O5—Mo2—O10 ⁱⁱ	86,2 (2)
O1—Mo1—O2 ⁱ	94,8 (2)	O6 ^{iv} —Mo2—O10 ⁱⁱ	85,1 (2)
O1 ⁱ —Mo1—O2	94,8 (2)	O8 ^v —Mo2—O10 ⁱⁱ	78,4 (2)
O1—Mo1—O2	99,1 (2)	O4—Mo2—O7 ⁱⁱ	92,7 (2)
O2 ⁱ —Mo1—O2	158,1 (2)	O5—Mo2—O7 ⁱⁱ	164,0 (2)
O1 ⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	168,9 (2)	O6 ^{iv} —Mo2—O7 ⁱⁱ	80,2 (2)
O1—Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	90,0 (2)	O8 ^v —Mo2—O7 ⁱⁱ	82,5 (2)
O2 ⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	82,0 (2)	O10 ⁱⁱ —Mo2—O7 ⁱⁱ	77,9 (2)
O2—Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	81,2 (2)	O3—As1—O7	114,5 (2)
O1 ⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	90,0 (2)	O3—As1—O8	110,3 (2)
O1—Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	168,9 (2)	O7—As1—O8	113,5 (2)
O2 ⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	81,2 (2)	O3—As1—O9	105,0 (3)
O2—Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	82,0 (2)	O7—As1—O9	106,2 (2)
O3 ⁱⁱⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	79,2 (3)	O8—As1—O9	106,5 (2)
O4—Mo2—O5	103,3 (2)	O10—As2—O6	108,6 (3)
O4—Mo2—O6 ^{iv}	98,2 (2)	O10—As2—O2	109,6 (2)
O5—Mo2—O6 ^{iv}	97,5 (2)	O6—As2—O2	113,2 (2)
O4—Mo2—O8 ^v	95,7 (2)	O10—As2—O9	113,2 (3)
O5—Mo2—O8 ^v	95,5 (2)	O6—As2—O9	107,0 (2)
O6 ^{iv} —Mo2—O8 ^v	158,2 (2)	O2—As2—O9	105,3 (3)
Codes de symétrie: (i) - <i>x</i> , <i>y</i> , ½ - <i>z</i> ; (ii) <i>x</i> , - <i>y</i> , ½ + <i>z</i> ; (iii) - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i> ;			
(iv) ½ - <i>x</i> , ½ - <i>y</i> , 1 - <i>z</i> ; (v) ½ - <i>x</i> , <i>y</i> - ½, ½ - <i>z</i> ; (vi) ½ + <i>x</i> , ½ - <i>y</i> , ½ + <i>z</i> ;			
(vii) <i>x</i> , - <i>y</i> , <i>z</i> - ½; (viii) ½ - <i>x</i> , ½ + <i>y</i> , ½ - <i>z</i> ; (ix) ½ - <i>x</i> , ½ - <i>y</i> , - <i>z</i> .			

La largeur de balayage est $(0,49 + 0,71t\text{g}\theta)^\circ$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd (*SHELXS86*; Sheldrick, 1990) puis affinée par la méthode des moindres carrés (*SHELXL93*; Sheldrick, 1993).

Collection des données: *CAD-4-EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4-EXPRESS*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Les graphiques moléculaires: *ATOMS* (Dowty, 1993).

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1162). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. (1989). *J. Solid State Chem.* **79**, 296–299.
 Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 154–160.
 Brown, I. D. & Wu, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 Dowty, E. (1993). *ATOMS*. Version 2.3. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
 Hwu, S. J., Carroll, R. I. & Serra, D. L. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 290–294.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 1334–1336.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 2949–2951

NaYP₂O₇

ALIOU HAMADY AND TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia. E-mail: kamel.benrhouma.

@cck.rnrt.tn

(Received 23 April 1996; accepted 16 July 1996)

Abstract

Sodium yttrium diphosphate crystallizes in the non-centrosymmetric space group $P2_1$. The structure consists of corner-sharing YO₆ octahedra and P₂O₇ groups forming an alternate stacking of octahedral and phosphate layers. The framework delimits intersecting tunnels where the Na⁺ cations are located. The P₂O₇ groups

show a nearly staggered configuration intermediate between that in KYP₂O₇ [Hamady, Zid & Jouini (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 120–124] and that in α -NaTiP₂O₇ [Leclaire, Benmoussa, Borel, Grandin & Raveau (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 299–305].

Comment

The many structural investigations devoted to the $A^I M^{III} P_2 O_7$ -type diphosphates in the last 15 years have shown the existence of five structural types.

The compounds of type I exhibit the KAlP₂O₇ structure (Nam Ng & Calvo, 1973), whereas those of type II are isotypic with NaFeP₂O₇ (Gabélica-Robert, Goreaud, Labbé & Raveau, 1982). The lithium-containing compounds form the third family and adopt the LiFeP₂O₇ structure (Genkina, Maksimov, Timofeeva, Bykov & Mel'nikov, 1985; Riou, Nguyen, Benloucif & Raveau, 1990). The fourth type is only represented by α -NaTiP₂O₇ (Leclaire, Benmoussa, Borel, Grandin & Raveau, 1988). A fifth type occurs for the KYP₂O₇ structure which we have reported recently (Hamady, Zid & Jouini, 1994). The diphosphates of rare earth metals and yttrium, obtained with an alkali metal larger than K, belong to structural type I (Gabélica-Robert & Tarte, 1982). In contrast, little is known about the structural type adopted by rare earth and Y compounds with smaller cations, *i.e.* Li and Na. The present structural investigation of NaYP₂O₇, reveals a new structural arrangement.

The three-dimensional framework of NaYP₂O₇ is built up from corner-sharing YO₆ octahedra and P₂O₇ groups (Fig. 1). The structure can be described as a stacking of alternating octahedral and phosphate layers parallel to (10 $\bar{1}$), (101) and (010), leading to the formation of intersecting tunnels where the Na⁺ ions reside (Fig. 2). The P₂O₇ group has an almost staggered C_s symmetry, with the plane containing the P—O—P bridge, approximately parallel to (010), as the pseudo-

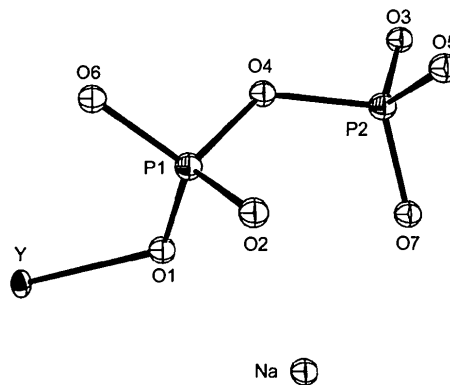


Fig. 1. ORTEP (Johnson, 1965) plot of the asymmetric unit of NaYP₂O₇ showing the labelling scheme. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.