

INORGANIC COMPOUNDS

Acta Cryst. (1997). **C53**, 3–5

$K_3Al_2As_{1.92}P_{1.08}O_{12}$

HABIB BOUGHZALA, AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences,
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail:
kamel.benrhouma@cck.rnrt.tn

(Reçu le 28 mai 1996, accepté le 24 juillet 1996)

Abstract

The title compound, tripotassium dialuminium arsenic-phosphorus (1.92/1.08) dodecaoxide, has been synthesized by solid-state reaction and characterized by single-crystal X-ray diffraction. The structure is a three-dimensional framework comprising corner-sharing tetrahedra. Six-, eight- and twelve-membered rings are formed. An analogy with the nasicon structure has been ruled out despite similarities in the formulae. The structure is compared with those of the $M^I M^{II} XO_4$ compounds and tridymite.

Commentaire

Lors de l'étude du système $K_2O-Al_2O_3-As_2O_5-P_2O_5$, une phase constituée de cristaux transparents en forme de plaquettes a été isolée. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formule $K_3Al_2As_{1.92}P_{1.08}O_{12}$. Ce dernier consiste en un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et $(As,P)O_4$. Aucune liaison entre tétraèdres de même type n'est établie. Chaque unité AlO_4 partage ses sommets avec quatre entités $(As,P)O_4$ (Fig. 1). Il y a deux types de tétraèdres $(As,P)O_4$: $(As,P)1O_4$ et $(As,P)2O_4$ d'une part et $(As,P)3O_4$ d'autre part. Les premiers partagent trois de leurs sommets avec des unités AlO_4 , le quatrième sommet étant lié à un cation K^+ . En revanche $(As,P)3O_4$ ne se lie qu'à deux tétraèdres AlO_4 .

L'analogie avec les nasicons (Tran Qui & Hamdoune, 1987) doit être écartée malgré la similitude de formulation, du fait de l'absence d'octaèdres. En revanche cet arrangement s'apparente à celui observé dans certaines zéolithes. Il convient alors de le décrire en considérant des canaux distordus, formés par six tétraèdres alternés AlO_4 (1 et 2) et $(As,P)O_4$ (1 et 2). Ces unités établissent entre elles des ponts $(As,P)-O-Al$ selon les directions **a** et **c** pour former des plans ondulés dont les crêtes se lient par l'intermédiaire des tétraèdres $(As,P)3O_4$, assurant ainsi la liaison entre couches (Fig. 2). Ces dernières sont empilées de manière à former de larges canaux délimités par des cycles formés par six, huit ou douze

tétraèdres (Fig. 1). Cet arrangement présente une certaine analogie avec la structure zéolitique $Li-A(Bw)$ citée par Smith (1988) et la tridymite. Il diffère de cette dernière notamment par la nature et le nombre de ponts existants entre deux plans successifs: dans la tridymite, tout comme dans les composés $M^I M^{II} XO_4$ (Ben Amara, Vlasse, Le Flem & Hagenmuller, 1983; Masse & Durif, 1988; Jaulmes, Wallez, Elfakir & Querton, 1992, 1993; Harrison, Gier & Stucky, 1995) les six sommets d'un anneau contribuent aux liaisons inter-plans, alors que

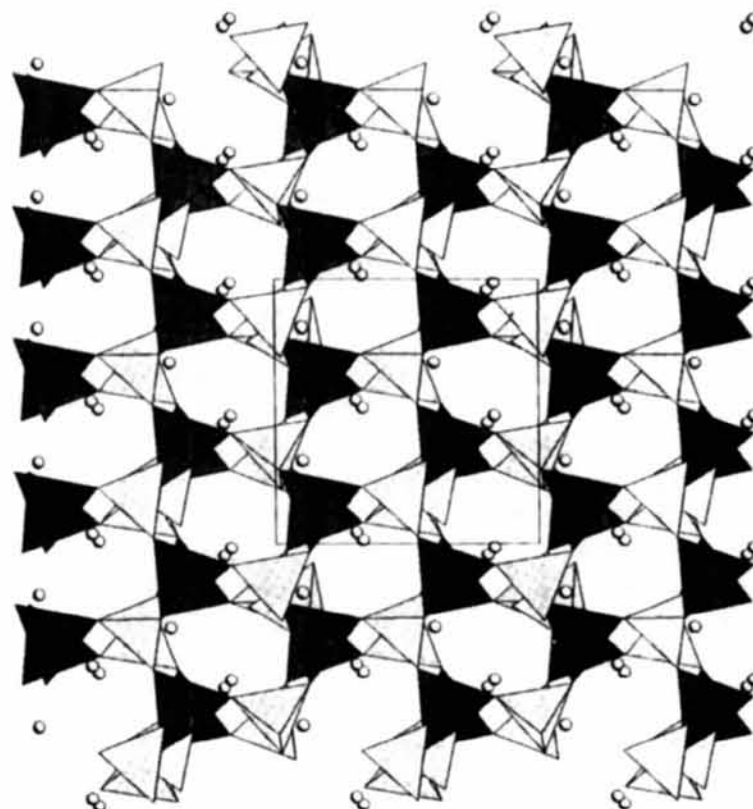


Fig. 1. Projection de la structure de $K_3Al_2As_{1.92}P_{1.08}O_{12}$ selon [010]. AlO_4 et $(As,P)O_4$ sont représentés respectivement par des tétraèdres sombres et clairs.

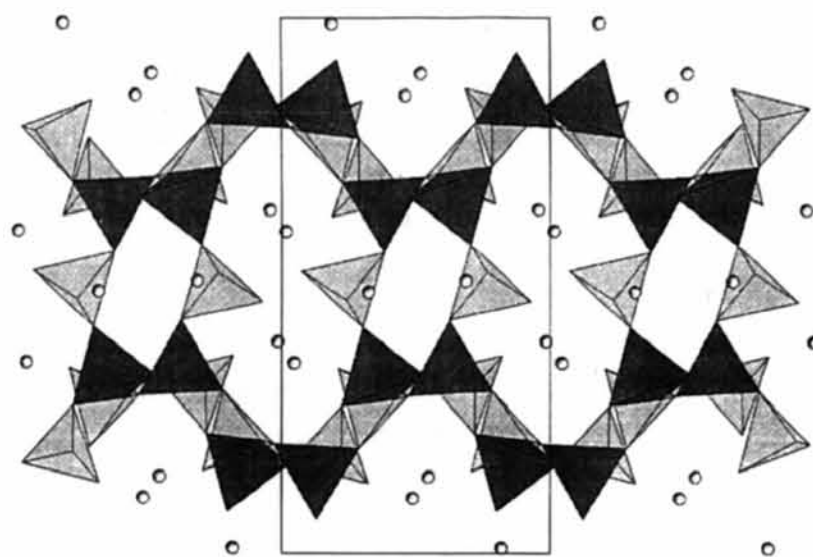


Fig. 2. Projection de la structure de $K_3Al_2As_{1.92}P_{1.08}O_{12}$ parallèlement à l'axe *c* montrant deux plans ondulés liés par les tétraèdres $(As,P)3O_4$. AlO_4 et $(As,P)O_4$ sont représentés respectivement par des tétraèdres sombres et clairs.

dans K₃Al₂As_{1,92}P_{1,08}O₁₂ ces liaisons ne sont assurées que par la moitié des membres du cycle c'est à dire les tétraèdres AlO₄.

Partie expérimentale

Un mélange de 0,711 g de KOH, 0,593 g de Al(OH)₃, 2,821 g de NH₄H₂AsO₄ et de 0,874 g de NH₄H₂PO₄ finement broyé est porté à 673 K pendant 4 h environ, puis à une température voisine de 873 K où il présente un état pâteux, pendant 6 h. Refroidi lentement (5 K h⁻¹) puis lavé à l'eau bouillante, le mélange donne des cristaux incolores en forme de plaquettes.

Données cristallines

K₃Al₂As_{1,92}P_{1,08}O₁₂

M_r = 540,55

Orthorhombique

*Pna*2₁

a = 8,789 (4) Å

b = 17,300 (7) Å

c = 8,595 (3) Å

V = 1306,9 (9) Å³

Z = 4

D_x = 2,747 Mg m⁻³

Mo Kα radiation

λ = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 6–14°

μ = 6,190 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Plaquette

0,07 × 0,06 × 0,04 mm

Incolore

Collecte des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage ω/2θ

Correction d'absorption:

empirique via balayage

ψ (North, Phillips & Mathews, 1968)

T_{min} = 0,649, *T_{max}* = 0,781

1107 réflexions mesurées

1107 réflexions

indépendantes

768 réflexions observées

[*I* > 2σ(*I*)]

θ_{max} = 24,97°

h = 0 → 10

k = -20 → 0

l = -10 → 0

1 réflexion de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

0,24%

Affinement

Affinement à partir des *F*²

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,0493

wR(*F*²) = 0,0609

S = 1,318

1107 réflexions

188 paramètres

w = 1/σ²(*F*_o²)

(Δ/σ)_{max} < 0,001

Δρ_{max} = 1,01 e Å⁻³

Δρ_{min} = -0,98 e Å⁻³

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

Coefficient d'extinction:

0,00014 (14)

Facteurs de diffusion des

International Tables for

Crystallography (1992,

Tome C, Tableaux 4.2.6.8

et 6.1.1.4)

Configuration absolue: Flack

(1983)

Paramètre de Flack = 0,00

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{éq}
(As,P)1†	0,1624 (2)	0,21522 (13)	0,0009 (4)	0,0143 (8)
(As,P)2†	0,3013 (3)	0,31138 (13)	0,5096 (4)	0,0193 (9)
(As,P)3†	0,2367 (2)	0,50372 (13)	0,0804 (2)	0,0243 (7)
Al1	0,3550 (6)	0,3394 (3)	0,1427 (7)	0,0210 (15)
Al2	0,1330 (7)	0,1696 (3)	0,6495 (6)	0,0205 (14)

K1	0,0159 (5)	0,3956 (2)	0,8282 (6)	0,0315 (12)
K2	0,9558 (5)	0,3562 (2)	0,3048 (6)	0,0279 (12)
K3	0,6859 (5)	0,4894 (3)	0,0985 (6)	0,053 (2)
O1	0,2929 (12)	0,1553 (6)	0,0211 (16)	0,034 (3)
O2	0,0283 (13)	0,2059 (7)	0,1265 (13)	0,028 (3)
O3	0,2223 (11)	0,3040 (6)	0,0083 (19)	0,030 (3)
O4	0,0832 (13)	0,2109 (6)	0,8274 (14)	0,029 (3)
O5	0,1842 (14)	0,3685 (6)	0,5720 (19)	0,060 (5)
O6	0,4719 (14)	0,3331 (8)	0,5365 (17)	0,069 (5)
O7	0,2736 (15)	0,2237 (6)	0,5611 (15)	0,044 (4)
O8	0,2878 (12)	0,3083 (6)	0,3216 (14)	0,041 (4)
O9	0,0764 (13)	0,4737 (7)	0,1402 (16)	0,057 (4)
O10	0,2926 (15)	0,5775 (7)	0,1829 (15)	0,051 (4)
O11	0,2361 (15)	0,5263 (6)	0,8911 (13)	0,047 (4)
O12	0,3770 (13)	0,4360 (6)	0,1161 (15)	0,042 (4)

† Facteurs d'occupation As1/P1: 0,554 (10)/0,446 (10); As2/P2: 0,513 (10)/0,487 (11); As3/P3: 0,858 (10)/0,142 (10).

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

(As,P)1—O1	1,556 (11)	K1—O1 ^v	2,713 (13)
(As,P)1—O2	1,607 (12)	K1—O3 ^{vi}	2,863 (12)
(As,P)1—O3	1,625 (10)	K1—O9 ^{vii}	2,896 (13)
(As,P)1—O4 ⁱ	1,647 (12)	K1—O10 ^{viii}	3,021 (14)
(As,P)2—O5	1,524 (11)	K1—O11	3,026 (12)
(As,P)2—O6	1,563 (12)	K1—O9 ^{vi}	3,050 (15)
(As,P)2—O7	1,598 (11)	K1—O4	3,250 (11)
(As,P)2—O8	1,621 (12)	K2—O9 ^{viii}	2,693 (12)
(As,P)3—O9	1,587 (12)	K2—O11 ^{ix}	2,744 (12)
(As,P)3—O10	1,628 (12)	K2—O1 ⁱⁱ	2,835 (15)
(As,P)3—O11 ⁱ	1,673 (11)	K2—O8 ⁱⁱⁱ	3,036 (12)
(As,P)3—O12	1,729 (11)	K2—O7 ^{iv}	3,055 (12)
Al1—O12	1,697 (12)	K2—O5 ^v	3,06 (2)
Al1—O2 ⁱⁱ	1,719 (12)	K2—O2 ^{viii}	3,084 (13)
Al1—O8	1,734 (12)	K2—O8 ⁱⁱ	3,210 (12)
Al1—O3	1,752 (14)	K3—O11 ^{ix}	2,621 (13)
Al2—O6 ⁱⁱⁱ	1,717 (12)	K3—O5 ^{ix}	2,720 (12)
Al2—O7	1,727 (13)	K3—O1 ⁱⁱ	2,757 (11)
Al2—O4	1,743 (12)	K3—O12	2,872 (12)
Al2—O10 ^{ix}	1,746 (15)	K3—O6 ^{ix}	3,41 (2)
K1—O5	2,69 (2)		
O1—(As,P)1—O2	113,5 (6)	O10—(As,P)3—O11 ⁱ	110,1 (7)
O1—(As,P)1—O3	112,7 (5)	O10—(As,P)3—O12	102,7 (6)
O1—(As,P)1—O4 ⁱ	112,5 (7)	O11 ⁱⁱ —(As,P)3—O12	109,5 (6)
O2—(As,P)1—O3	107,8 (7)	O12—Al1—O2 ⁱⁱ	109,7 (6)
O2—(As,P)1—O4 ⁱ	107,1 (6)	O12—Al1—O8	117,6 (7)
O3—(As,P)1—O4 ⁱ	102,5 (7)	O12—Al1—O3	109,4 (7)
O5—(As,P)2—O6	116,1 (8)	O2 ⁱⁱ —Al1—O8	103,4 (6)
O5—(As,P)2—O7	114,5 (7)	O2 ⁱⁱ —Al1—O3	112,1 (6)
O5—(As,P)2—O8	108,8 (8)	O8—Al1—O3	104,4 (7)
O6—(As,P)2—O7	109,5 (7)	O6 ⁱⁱⁱ —Al2—O7	110,8 (7)
O6—(As,P)2—O8	103,1 (7)	O6 ⁱⁱⁱ —Al2—O4	107,5 (7)
O7—(As,P)2—O8	103,5 (6)	O6 ⁱⁱⁱ —Al2—O10 ^{ix}	112,1 (7)
O9—(As,P)3—O10	110,5 (7)	O7—Al2—O4	110,1 (6)
O9—(As,P)3—O11 ⁱ	112,9 (7)	O7—Al2—O10 ^{ix}	107,4 (6)
O9—(As,P)3—O12	110,7 (6)	O4 Al2 O10 ^{ix}	108,8 (6)

Codes de symétrie: (i) *x, y, z* - 1; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; (v) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 + z$; (vi) *x, y, 1 + z*; (vii) $-x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (viii) $1 + x, y, z$; (ix) $1 - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$.

Collecte des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macicek & Jordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL93*.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1164). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

Références

- Ben Amara, M., Vlasse, M., Le Flem, G. & Hagenmuller, P. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1483–1485.
- 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.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Harrison, W. T. A., Gier, T. E. & Stucky, G. D. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 181–183.
- Jaulmes, S., Wallez, G., Elfakir, A. & Quarton, M. (1992). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **315**, 941–945.
- Jaulmes, S., Wallez, G., Elfakir, A. & Quarton, M. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 1007–1015.
- Macicek, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Masse, R. & Durif, A. (1988). *J. Solid State Chem.* **73**, 468–472.
- 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.
- Smith, J. V. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 148–182.
- Tran Qui, D. & Hamdoun, S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 397–399.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 5–7

NaInAs₂O₇

WAHID BELAM, AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

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

(Reçu le 28 mai 1996, accepté le 24 juillet 1996)

Abstract

The structure of the title compound, sodium indium diarsenate(4-), consists of corner-sharing InO₆ octahedra and As₂O₇ groups. Layers of the InO₆ octahedra and layers of the diarsenate groups stack alternately parallel to [010]. The framework delimits cages where four Na⁺ cations per unit cell are located. The structure is closely related to that of NaFeP₂O₇-II, but crystallizes in a different space group.

Commentaire

Les nombreux travaux consacrés ces quinze dernières années aux diphosphates de formulation A^IM^{III}P₂O₇ (A^I = alcalin, Tl, Ag; M^{III} = Al, Ti, V, Fe, Ga, Mo, In, terre rare), ont conduit à mettre en évidence cinq types cristallographiques. Nous avons récemment établi la structure de l'un d'eux KYP₂O₇ (Hamady, Zid & Jouini, 1994), puis mis en évidence un sixième type dans NaYP₂O₇ (Hamady & Jouini, 1996).

En revanche, les diarsénates de formulation analogue ont fait l'objet de moins d'investigations. On relève dans la bibliographie LiFeAs₂O₇ (Wang, Wu & Liu, 1994) dont la structure est étroitement reliée à celle de LiFeP₂O₇ (Riou, Nguyen, Benloucif & Raveau, 1990) et de NaAlAs₂O₇ (Driss & Jouini, 1994), cette dernière étant isotype de NaFeAs₂O₇-II (d'Yvoire & Screpel, 1974) et de (K,Rb,Cs,Tl)AlAs₂O₇ (Boughzala, Driss & Jouini, 1993).

La phase étudiée (Fig. 1) à une structure à charpente anionique tridimensionnelle formée d'octaèdres InO₆ et de groupements diarsénates As₂O₇ disposés respectivement en couches alternées, parallèles à (101), liées au moyen de ponts In—O—As. Aucune connexion n'est établie entre polyèdres d'une même couche à l'exception du pont As—O—As du groupement As₂O₇. Tous les atomes d'oxygène sont mis en commun. Par conséquent chaque octaèdre est entouré par six tétraèdres dont quatre appartiennent à des groupements diarsénate différents, les deux autres appartenant à un même groupement diarsénate. Et chaque groupement diarsénate est associé à cinq octaèdres et se trouve engagé dans six liaisons de type As—O—In dont deux avec un même octaèdre.

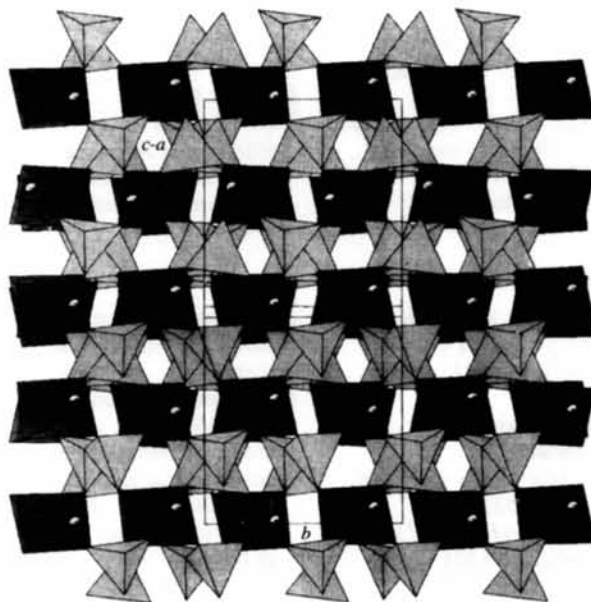


Fig. 1. Projection selon [101] de la structure de NaInAs₂O₇.

Cette charpente délimite des cages où logent les cations Na⁺. Les cages communiquent entre elles par d'étroites fenêtres normales aux directions [111] et [111].

Le diphosphate NaInP₂O₇ (Gabélica-Robert & Tarte, 1982), isotype de NaFeP₂O₇-II, groupe d'espace *P*₂₁/*c*, présente, malgré cette différence de symétrie, une structure étroitement reliée à celle de NaInAs₂O₇.