

K₂CsYb(PO₄)₂Lotfi Rghioui,^a Lahcen El Ammari,^{b*} Larbi Benarafa^a et Jean Pierre Wignacourt^c^aLaboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc, ^bLaboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc, and ^cLaboratoire de Cristalochimie et Physico-Chimie du Solide, CNRS UMR, 452 USTL, ENSCL, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq, France
Correspondence e-mail: elammari@fsr.ac.maReçu le 8 avril 2002
Accepté le 3 mai 2002
Internet 12 juin 2002

The crystal structure of dipotassium caesium ytterbium bis(phosphate) is built up from regular independent PO₄ tetrahedra and YbO₆ octahedra sharing corners and arranged in layers. The structure is, in many respects, similar to that of glaserite.

Commentaire

Les composés K₂CsLn(PO₄)₂ ont été décrits par Efremov *et al.* (1985). Ils ont montré que si K₂CsSc(PO₄)₂ possède la structure type glaserite, la famille des composés K₂CsLn(PO₄)₂ avec Ln = Tb...Lu est indexée dans le système monoclinique, et la structure de K₂CsHo(PO₄)₂ a été résolue dans le groupe d'espace C2/m.

Les spectres de diffraction des rayons X des poudres cristallines synthétisées au cours de ce travail, dans le cas de la série K₂CsLn(PO₄)₂ (Ln = Gd...Lu), s'indexent par isotypie avec la phase glaserite K₃Na(SO₄)₂ (Okada & Ossaka, 1980). Les paramètres cristallins des mailles de ces composés sont calculés à partir des diffractogrammes enregistrés à la température ambiante en présence de Si comme étalon interne. Les valeurs des paramètres cristallins obtenues après affinement, par la méthode des moindres carrés, montrent que le volume de la maille décroît avec l'augmentation du numéro atomique conformément à la diminution des rayons ioniques des éléments terres rares (Rghioui, 2000).

La structure de K₂CsYb(PO₄)₂ est formée par un enchaînement de tétraèdres PO₄ et d'octaèdres LnO₆ presque réguliers. La Fig. 1 représente une projection de la structure de K₂CsYb(PO₄)₂ sur le plan (001). Les sommets de chaque octaèdre sont liés à six tétraèdres PO₄: trois pointent vers le haut et trois pointent vers le bas. L'enchaînement de ces polyèdres délimite de larges cavités de symétries $\bar{3}m$ et $3m$ où logent le césium et le potassium. Les 12 atomes d'oxygène entourant le césium forment un cuboctaèdre irrégulier. Le polyèdre de coordination du potassium est formé par sept oxygènes avec des distances K—O qui varient entre 2,668 et 2,908 Å.

Le Tableau 1 regroupe les distances interatomiques et les angles. Les distances moyennes P—O = 1,536 Å, K—O = 2,874 Å et Cs—O = 3,285 Å, et l'angle moyen O—P—O = 109,5° du tétraèdre PO₄ sont compatibles avec les valeurs données dans la littérature (El Ammari *et al.*, 1997; Rghioui *et al.*, 1999). Les longueurs des liaisons K—O et Cs—O correspondent approximativement à la somme des rayons ioniques (Shannon, 1976). Néanmoins nous remarquons que le caractère covalent de certaines liaisons est beaucoup plus accentué, notamment dans le cas des liaisons P—O—K situées sur l'axe d'ordre 3.

L'affinement de la structure de K₂CsYb(PO₄)₂ sur monocristal nous a permis de confirmer que cette phase, et par conséquent la série K₂CsLn(PO₄)₂ (Ln = Gd...Lu), sont isotypes de la glaserite K₃Na(SO₄)₂ de symétrie $P\bar{3}m1$. Le sodium en site octaédrique est substitué par l'élément terre rare et les deux potassiums en sites 2*d* et 1*b* de coordinence 10 et 12 par le potassium et le césium respectivement. La structure peut être décrite également par un empilement de deux couches de tétraèdres d'orientations opposées qui sont liées par une couche d'octaèdres LnO₆. Ces deux couches entourent les atomes de césium qui forment un sous réseau

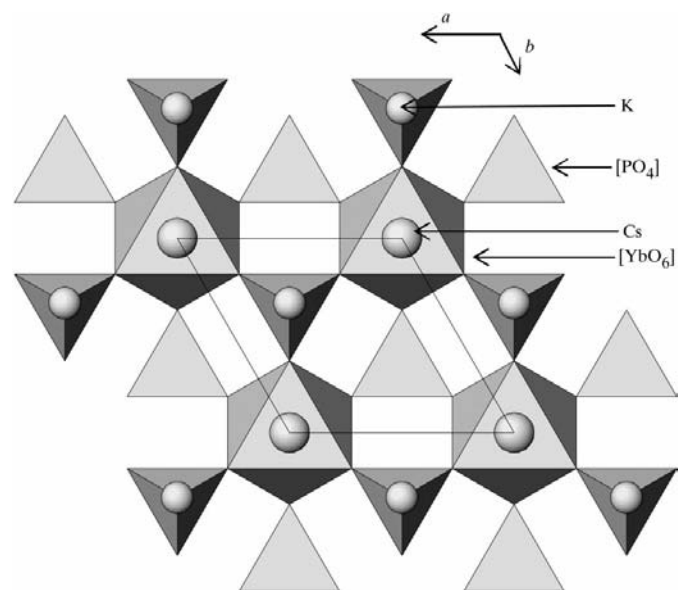


Figure 1
Projection de la structure de K₂CsYb(PO₄)₂ sur le plan (001).

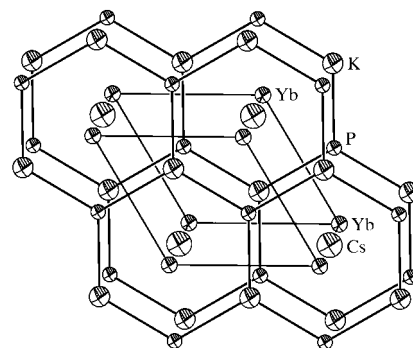


Figure 2
Empilement du réseau cationique dans la structure de K₂CsYb(PO₄)₂.

hexagonal compact parfaitement régulier. Le potassium et le phosphore forment à leur tour un sous réseau cationique moins compact et décalé par rapport à ceux formés par le césium ou la terre rare de telle manière que les sommets des hexagones formés par ces derniers se projettent exactement au centre des hexagones formés par le potassium et le phosphore. La Fig. 2 illustre cet empilement du réseau cationique le long de l'axe *c*, en accord avec la description donnée par Efremov pour ce type de structure (Efremov *et al.*, 1985).

Partie expérimentale

La poudre cristalline des composés $K_2CsLn(PO_4)_2$, avec Ln = terre rare, a été préparée par réaction à l'état solide à partir d'un mélange stoechiométrique de K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Ln_2O_3 et $(NH_4)_2HPO_4$. Le mélange réactionnel est pastillé, porté à 473 K pendant une nuit, puis chauffé progressivement jusqu'à 873 K afin d'éliminer CO_2 . La poudre des phases étudiées a été récupérée après un dernier traitement de 48 h à 1273 K. L'élaboration des monocristaux du phosphate $K_2CsYb(PO_4)_2$ a été réalisée à partir d'un mélange réactionnel de K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Ln_2O_3 et $(NH_4)_2HPO_4$ dans des proportions stoechiométriques correspondantes à une mole de $K_2CsYb(PO_4)_2$ et une mole de Cs_3PO_4 utilisé comme flux. Le mélange est chauffé progressivement, dans un creuset de platine, jusqu'à la fusion à une température de 1273 K. Un refroidissement lent à la vitesse de $4 K h^{-1}$ a été ensuite programmé jusqu'à 673 K, température à laquelle l'alimentation du four est coupée. Les cristaux sous forme de feuillets sont séparés du flux par lavage dans de l'eau distillée.

Données cristallines

$K_2CsYb(PO_4)_2$	Mo $K\alpha$ radiation
$M_r = 574,09$	Paramètres de la maille à l'aide
Trigonal, $P\bar{3}m1$	de 873 réflexions
$a = 5,6203 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 4,2\text{--}31,2^\circ$
$b = 5,6203 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 16,12 \text{ mm}^{-1}$
$c = 7,9983 (10) \text{ \AA}$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$V = 218,80 (5) \text{ \AA}^3$	Prisme, incolore
$Z = 1$	$0,02 \times 0,01 \times 0,01 \text{ mm}$
$D_x = 4,357 \text{ Mg m}^{-3}$	

Collection des données

Diffractomètre Bruker SMART	295 réflexions indépendantes
CCD 1K	288 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
Balayage ω	$R_{int} = 0,032$
Correction d'absorption: analytique	$\theta_{max} = 31,4^\circ$
[<i>ABSCOR</i> ; de Meulenaer &	$h = -8 \rightarrow 8$
Tompa (1965) et Alcock (1969)]	$k = -7 \rightarrow 8$
$T_{min} = 0,783$, $T_{max} = 1,000$	$l = -11 \rightarrow 11$
2271 réflexions mesurées	

Affinement

Affinement à partir des F^2	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,016$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,016$	$\Delta\rho_{max} = 0,75 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0,039$	$\Delta\rho_{min} = -2,19 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,16$	Correction d'extinction:
295 réflexions	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)
21 paramètres	Coefficient d'extinction: 0,056 (3)
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0174P)^2$	
$+ 0,3268P]$	
où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Tableau 1

Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$).

Yb—O1 ⁱ	2,204 (3)	P—O1	1,545 (3)
Cs—O1 ⁱⁱⁱ	3,256 (3)	K—O2	2,668 (5)
Cs—O2	3,3153 (11)	K—O1 ⁱⁱⁱ	2,908 (2)
P—O2	1,509 (5)		
O1 ⁱⁱⁱ —Yb—O1 ⁱ	180	O2—P—O1	110,02 (11)
O1 ^{iv} —Yb—O1 ⁱ	89,59 (10)	O1—P—O1 ^v	108,92 (12)

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

Pour démarrer l'affinement de la structure de $K_2CsYb(PO_4)_2$, nous avons pris les positions atomiques de $K_2CsSc(PO_4)_2$ (Efremov *et al.*, 1985). Une première série d'affinement par la méthode des moindres carrés suivie d'une synthèse de Fourier différence a permis de constater qu'il y a une rotation de 60° de la maille qu'on a identifiée par rapport à celle décrite par Efremov. L'affinement des facteurs d'occupation du potassium et du césium confirme que ce composé est stoechiométrique et montre qu'il n'y a pas de désordre cationique dans leurs sites.

Collection des données: *SMART* et *SAINT* (Bruker, 1999); affinement des paramètres de la maille: *SMART* et *SAINT*; réduction des données: *XPREP* (Bruker, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997).

Nous remercions Pascal Roussel, I. R. au LCPS, pour sa précieuse collaboration lors de la collecte des intensités sur monocristal.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DN1010). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Alcock, N. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 518–520.
 Bruker (1997). *XPREP*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, EU.
 Bruker (1999). *SMART* (Version 5.611) et *SAINT* (Version 6.02a). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, EU.
 Efremov, V. A., Mel'nikov, P. P. & Komissarova, L. N. (1985). *Rev. Chim. Miner.* **22**, 666–675.
 El Ammari, L., El Koumri, M., Depmeier, W., Hesse, K. F. & Elouadi, B. (1997). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 563–569.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 Okada, K. & Ossaka, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 919–921.
 Rghioui, L. (2000). Thèse d'Etat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
 Rghioui, L., El Ammari, L., Benarafa, L., Knidiri, M., Lorriaux, A., Wallart, F. & Krautscheld, H. (1999). *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **44**, 89–96.
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97* et *SHELXS97*. Université de Göttingen, Allemagne.