

$K_2MoO_2P_2O_7$

Mohamed Faouzi Zid, Ahmed Driss* et Tahar Jouini

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Université de
Tunis-ElManar, 2092 El-Manar, Tunis,
Tunisia

Correspondence e-mail: ahmed.driss@fst.rnu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study

$T = 293\text{ K}$

Mean $\sigma(P-O) = 0.004\text{ \AA}$

R factor = 0.033

wR factor = 0.077

Data-to-parameter ratio = 14.4

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Dipotassium molybdenyl diphosphate is built up from ribbons of MoO_6 octahedra linked to P_2O_7 groups running along the c axis. The K^+ cations are located in the channels delimited by anionic $(MoO_2P_2O_7)_n$ ribbons. The structure contains MoP_2O_{11} units, in which each P_2O_7 group shares two of its apices with an MoO_6 octahedron. The title compound is isotypic with $(NH_4)_2MoO_2P_2O_7$. $K_2MoO_2P_2O_7$ (one-dimensional) is related structurally to $Na_2VOP_2O_7$ (two-dimensional) and $\beta-BaV_2(P_2O_7)_2$ (three-dimensional), all of them being built up from MP_2O_{11} ($M = Mo, V$) units.

Reçu le 13 mars 2003

Accepté le 26 mars 2003

Internet 31 mars 2003

Commentaire

La recherche des matériaux à charpente bidimensionnelle fait l'objet de nombreuses investigations, compte tenu de leur importance en catalyse hétérogène (Nguyen & Sleight, 1996; Centi *et al.*, 1988) ou bien en conductivité ionique (Daidouh *et al.*, 1997; Lii & Wang, 1989). L'exploration du système K–Mo–As–O, nous a permis de caractériser les composés en couches $K_2MoO_2As_2O_7$ (Zid & Jouini, 1996a) et $K_2MoO_2(MoO_2As_2O_7)_2$ (Zid & Jouini, 1996b). Nous avons alors cherché à synthétiser les diphosphates équivalents afin de réaliser une étude comparative, des propriétés potentielles, entre diarséniates et diphosphates. C'est ainsi que, dans le système K–Mo–P–O, $K_2MoO_2P_2O_7$ a été isolé. Ce composé de formulation analogue à $K_2MoO_2As_2O_7$ s'avère isostructural au sel de diammonium homologue $(NH_4)_2MoO_2P_2O_7$ (Averbuch-Pouchot, 1988), comme c'est souvent le cas pour les cations K^+ et $(NH_4)^+$. La Fig. 1 montre clairement l'aspect unidimensionnel de l'enchaînement des octaèdres MoO_6 et

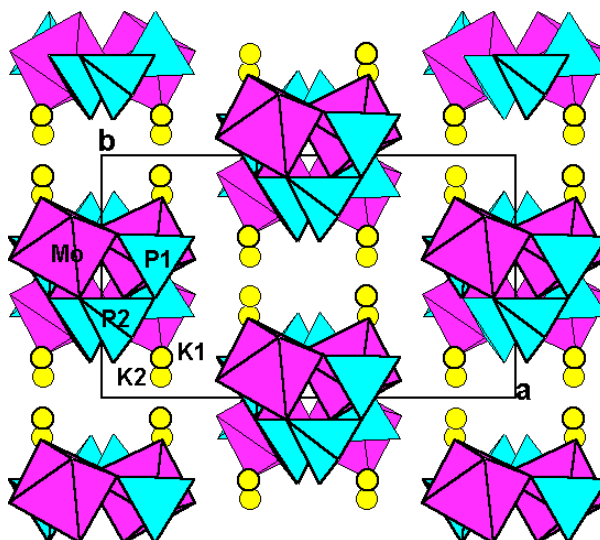


Figure 1
Projection de la structure de $K_2MoO_2P_2O_7$ selon c .

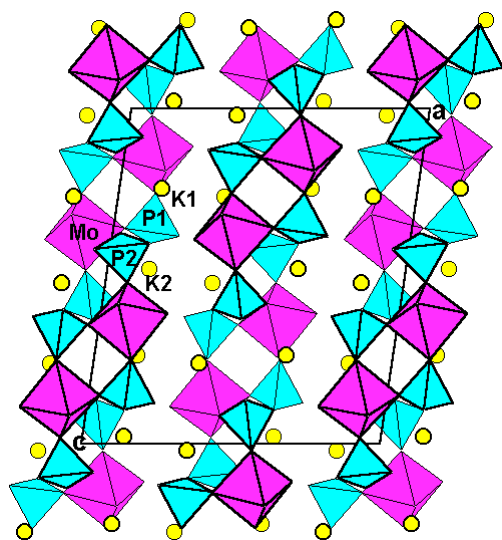


Figure 2
Projection de la structure de $K_2MoO_2P_2O_7$ selon b .

des groupements diphosphates P_2O_7 dans la structure de $K_2MoO_2P_2O_7$, mettant en évidence l'espace où logent les cation K^+ .

La structure de $K_2MoO_2P_2O_7$ est caractérisée par l'existence de l'unité cyclique MoP_2O_{11} qui se manifeste fréquemment dans les composés de formulation AMP_2O_7 (A = alcalin et M = métal trivalent) (Riou *et al.*, 1989; Wang & Hwu, 1991; Belkouch *et al.*, 1995), formant ici des rubans infinis $(MoO_2P_2O_7)^{2-}$, parallèles à l'axe c (Fig. 2), au moyen des liaisons mixtes Mo–O–P. Les cations situés entre les rubans assurent leur assemblage (Fig. 1). De plus si on se limite à une sphère de rayon égal à $3,06 \text{ \AA}$ [$r_{\max}(K^+) = 1,64 \text{ \AA}$ et $r_{\max}(O^{2-}) = 1,42 \text{ \AA}$] d'après Shannon (1976), ils sont hexacoordinés (Tableau 1). La structure présente des distances en accord avec le nombre et la nature des liaisons formées. Les calculs des forces de valence de ces liaisons d'après la formule développée par Brown (Brown & Altermatt, 1985; Brese & O'Keeffe, 1991) aboutissent aux valeurs: Mo +6,01; P1 +4,81; P2 +4,79; K1 +1,06; K2 +0,88. Elles sont proches des charges des cations dans le diphosphate étudié. La comparaison de la structure de $K_2MoO_2P_2O_7$ avec celles des composés renfermant les mêmes types de rubans montre que ces derniers se connectent par partage des sommets entre octaèdres et tétraèdres pour former une charpente bidimensionnelle similaire à celle rencontrée dans le matériau en couche $Na_2VOP_2O_7$ (Benhamada *et al.*, 1992), et par formation de ponts mixtes $M-O-P$ ($M = Mo, V$) dans les trois directions a , b et c pour conduire à celle tridimensionnelle de $\beta-BaV_2(P_2O_7)_2$ (Hwu *et al.*, 1994).

Partie expérimentale

$K_2MoO_2P_2O_7$ a été préparé, sous forme de poudre polycristalline, à partir de KH_2PO_4 et $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ pris dans les proportions K:P:Mo = 2:2:1. L'échantillon initial, finement broyé, est préchauffé à l'air à 573 K en vue de l'élimination de NH_3 et H_2O puis porté à la fusion à 988 K pendant quatre heures. Il est ensuite soumis à un refroidissement lent à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 968 K, pour

favoriser la germination des cristaux, le mélange étant alors à l'état pâteux, il est maintenu à cette température pendant quatre jours. Un second refroidissement lent (5 K h^{-1}) a été effectué jusqu'à 903 K, puis plus rapide à 50 K h^{-1} avant d'être ramené à la température ambiante. Les cristaux obtenus, de couleur jaunâtre, sont séparés du flux à l'eau bouillante.

Données cristallines

$K_2MoO_2P_2O_7$
 $M_r = 380,1$
Monoclinique, $C2/c$
 $a = 13,778 (1) \text{ \AA}$
 $b = 8,0216 (9) \text{ \AA}$
 $c = 15,595 (1) \text{ \AA}$
 $\beta = 98,44 (1)^\circ$
 $V = 1704,9 (3) \text{ \AA}^3$
 $Z = 8$

$D_x = 2,962 \text{ Mg m}^{-3}$
Mo $K\alpha$ radiation
Paramètres de la maille à l'aide
de 25 réflexions
 $\theta = 8-15^\circ$
 $\mu = 2,92 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 (2) \text{ K}$
Prisme, jaune
 $0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius
CAD-4
Balayage $\omega/2\theta$
Correction d'absorption: ψ scan
(North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,721$, $T_{\max} = 0,800$
1919 réflexions mesurées
1843 réflexions indépendantes
1453 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,017$
 $\theta_{\text{max}} = 27,0^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 17$
 $k = 0 \rightarrow 10$
 $l = -19 \rightarrow 19$
2 réflexions de référence
fréquence: 120 min
variation d'intensité: 2%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,033$
 $wR(F^2) = 0,077$
 $S = 1,13$
1843 réflexions
128 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0099P)^2 + 17,97P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,014$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,60 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,65 \text{ e \AA}^{-3}$
Correction d'extinction:
SHELXL97
Coefficient d'extinction: 0,00044 (7)

Tableau 1

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

Mo–O9	1,705 (4)	K2–O8 ^{viii}	2,786 (4)
Mo–O8	1,708 (4)	K2–O1	2,851 (4)
Mo–O5 ⁱ	2,016 (4)	K2–O3 ^{viii}	2,848 (4)
Mo–O7 ⁱⁱ	2,037 (4)	K2–O5 ^{viii}	2,950 (4)
Mo–O2	2,137 (4)	K2–O2	2,916 (4)
Mo–O4	2,170 (4)	P1–O1	1,491 (4)
K1–O3 ⁱⁱ	2,686 (4)	P1–O2	1,523 (4)
K1–O1 ⁱⁱⁱ	2,753 (4)	P1–O7	1,559 (4)
K1–O3	2,794 (4)	P1–O6	1,613 (4)
K1–O9 ^{iv}	2,807 (4)	P2–O3	1,493 (4)
K1–O8 ^v	2,837 (4)	P2–O4	1,521 (4)
K1–O7	2,851 (4)	P2–O5	1,550 (4)
K2–O1 ^{vi}	2,769 (4)	P2–O6	1,616 (4)
O9–Mo–O8	102,4 (2)	O2–Mo–O4	79,1 (2)
O9–Mo–O5 ⁱ	93,9 (2)	O1–P1–O2	114,3 (2)
O8–Mo–O5 ⁱ	95,4 (2)	O1–P1–O7	114,3 (2)
O9–Mo–O7 ⁱⁱ	92,9 (2)	O2–P1–O7	110,7 (2)
O8–Mo–O7 ⁱⁱ	94,5 (2)	O1–P1–O6	106,4 (2)
O5 ⁱ –Mo–O7 ⁱⁱ	166,5 (2)	O2–P1–O6	107,8 (2)
O9–Mo–O2	92,3 (2)	O7–P1–O6	102,3 (2)
O8–Mo–O2	165,2 (2)	O3–P2–O4	115,0 (2)
O5 ⁱ –Mo–O2	81,2 (2)	O3–P2–O5	108,7 (2)
O7 ⁱⁱ –Mo–O2	86,9 (2)	O4–P2–O5	110,7 (2)
O9–Mo–O4	170,4 (2)	O3–P2–O6	108,8 (2)
O8–Mo–O4	86,4 (2)	O4–P2–O6	109,1 (2)
O5 ⁱ –Mo–O4	89,0 (2)	O5–P2–O6	103,9 (2)
O7 ⁱⁱ –Mo–O4	82,4 (2)	P1–O6–P2	131,2 (2)

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

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2046–2048.
- Belkouch, J., Monceaux, L., Bordes, E., & Courtine, P. (1995). *Mater. Res. Bull.* **30**, 149–156.
- Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 154–160.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.
- Brese, N. E. & O'Keeffe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Centi, G., Trifiro, J. R. & Franchetti, V. M. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 55–61.
- Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–34.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hwu, S.-J., Carroll, R. I. & Serra, D. L. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 290–294.
- Lii, K. H. & Wang, S. H. (1989). *J. Solid State Chem.* **95**, 239–245.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Nguyen, P. T. & Sleight, A. W. (1996). *J. Solid State Chem.* **122**, 259–265.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Riou, D., Leclaire, A., Grandin, A. & Raveau, B. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 989–991.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–759.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* et *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Wang, S. & Hwu, S.-J. (1991). *J. Solid State Chem.* **92**, 219–226.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 1334–1336.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 2947–2949.