

Structure Cristalline du Diphosphate SrCuP₂O₇

A. MOQINE, A. BOUKHARI, L. ELAMMARI, ET J. DURAND*

*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Morocco; et *Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, Ecole Normale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier, France*

Received August 6, 1991; in revised form February 12, 1992; accepted March 17, 1993

The structure of SrCuP₂O₇ is isostructural with that of CaCuP₂O₇ and related to that of α -Ca₂P₂O₇. SrCuP₂O₇ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with lattice parameters $a = 12.455(2)$ Å, $b = 8.129(1)$ Å, $c = 5.369(1)$ Å, and $\beta = 90.59(1)^\circ$. A total of 1386 independent reflections ($I \geq 3 \sigma(I)$) have been used to refine the structure to $R = 0.046$ ($R_w = 0.044$). The mixed framework of the structure is built up with CuO₅ and P₂O₇ units which define infinite tunnels along [001] direction where strontium atoms are located. Copper ions occupy isolated square pyramidal sites. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

Selon la conformation du groupement P₂O₇, les diphosphates peuvent être classés en deux types structuraux: thortveitite et dichromate (1). Les groupements P₂O₇ sont de conformation décalée dans le premier type, et éclipsée dans le second. Les diphosphates A₂P₂O₇ pour lesquels le rayon ionique de A est supérieur à 0.97 Å (A = Cd, Ca, Sr, Ba, et Pb) possèdent des structures de type dichromate; ceux pour lesquels A est de faible rayon (A = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, et Mg) sont de type thortveitite.

Les diphosphates mixtes AMP₂O₇ (A = Ca, Sr, Ba; M = Mg, Zn) ont été largement étudiés pour leurs propriétés de luminescence (2–6). Récemment des composés homologues, contenant des métaux bivalents, ont fait l'objet d'investigations structurales. Ainsi les structures des diphosphates BaCoP₂O₇, CaCoP₂O₇, et BaCuP₂O₇ ont été déterminées (7–9). Ils cristallisent dans le système triclinique. Le phosphate BaNiP₂O₇, isotype de BaCoP₂O₇, présente un phénomène d'incommensurabilité (7). Les structures des phosphates isotopes BaCoP₂O₇ et BaCuP₂O₇ sont caractérisées par

l'existence de chaînes isolées, formées de polyèdres mixtes MO₅ (M = Co, Cu) et PO₄, la cohésion entre ces chaînes étant assurée par les ions Ba²⁺ (7, 9). Par contre, le diphosphate CaCoP₂O₇ possède une structure à cages où sont localisés les ions Ca²⁺ (8). Ce phosphate est isotype de Cd₂P₂O₇, bien que les auteurs ne l'ont pas signalé (10).

Nous avons montré dans un précédent article que les diphosphates CaCuP₂O₇ et SrCuP₂O₇, isotopes de la variété haute température α -Ca₂P₂O₇, sont de symétrie monoclinique (11); dans α -Ca₂P₂O₇, les ions Ca²⁺ occupent deux sites cristallographiques indépendants Ca(1) et Ca(2) de coordination 8 (12). D'autre part, Riou et Goreaud ont déterminé récemment la structure du diphosphate CaCuP₂O₇ (13). Nous développons dans cet article la structure cristalline du diphosphate SrCuP₂O₇ et la relation structurale entre les phosphates de type AMP₂O₇ (A: alcalino-terreux, M: élément de transition).

Partie expérimentale

Les cristaux du diphosphate SrCuP₂O₇ ont été préparés par fusion, en présence

d'un excès de P₂O₅ dont le rapport molaire est SrCuP₂O₇/P₂O₅ = 1.4. Le mélange des produits de départ ((NH₄)₂HPO₄, SrCO₃, et CuO) est porté progressivement à la fusion (950°C). Elle est suivie d'un refroidissement lent, à raison de 5°C par hr jusqu'à 600°C; nous avons ensuite coupé l'alimentation électrique du four. Cette méthode nous a permis d'obtenir des cristaux bleus, sous forme d'aiguilles, dirigés selon l'axe *c* de la maille.

Une étude par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre de Weissenberg montre que ce composé cristallise dans un système monoclinique avec les conditions de diffraction suivantes: $h\ 0\ l: h + l = 2n, 0\ k\ 0: k = 2n$, ce qui conduit au groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes mesurées avec un diffractomètre automatique (CAD4 Enraf-Nonius). Trois réflexions de référence (046, $\bar{6}10$, et $\bar{3}32$) ont été remesurées périodiquement après chaque intervalle de 100 réflexions afin de vérifier la stabilité du système de mesure. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation mais sans correction d'absorption vue la petite taille du cristal choisi.

Les données radiocristallographiques de la maille de SrCuP₂O₇ et les conditions d'enregistrement des intensités de diffraction X sont rassemblées dans le tableau I.

Détermination de la structure

Les phosphates SrCuP₂O₇ et α -Ca₂P₂O₇ sont isotypes (11); nous avons alors pris les positions atomiques de α -Ca₂P₂O₇ comme point de départ dans les calculs (12). Le schéma de pondération utilisé est $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0002 \times F_o^2)^{-1}$. Une correction d'extinction isotrope a été faite à l'aide du programme SHELX 1976, ainsi que tous les calculs d'affinement (14). Les facteurs de diffusion des différents atomes et les termes de correction de dispersion anormale sont ceux donnés dans les Tables Internationales

TABLEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DE DIFFRACTION X

Symétrie: monoclinique Groupe d'espace: $P2_1/n$
 $a = 12.455(2)\ \text{Å}$, $b = 8.129(1)\ \text{Å}$, $c = 5.369(1)\ \text{Å}$,
 $\beta = 90.59(1)^\circ$

$V = 543.5\ \text{Å}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{mes}} = 3.93 \pm 0.05$, $d_{\text{cal}} = 3.97$

$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107\ \text{Å}$ (monochromateur de graphite)
 $\mu(\text{MoK}\alpha) = 140.1\ \text{cm}^{-1}$ $F(000) = 612$ Mode de balayage: $w/2\theta$

$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}: 2^\circ - 30^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$, $0 \leq l \leq 11$,
 $0 \leq k \leq 7$

Nombres de réflexions mesurées: 1852

Nombres de réflexions indépendantes: 1469

Nombres de réflexions indépendantes avec $l \geq 3$

$\sigma(I): 1386$

de Cristallographie (15). Le facteur de reliabilité obtenu après le dernier cycle d'affinement de toutes les positions atomiques et leurs déplacements anisotropes est $R = (\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|) = 0.046$ ($R_w = 0.044$).

Le tableau II donne les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique isotrope du diphosphate SrCuP₂O₇. Les principaux angles et distances interatomiques sont regroupés dans le tableau III.¹

Description de la structure et discussion

La fig. 1 représente la projection de la structure de SrCuP₂O₇ sur le plan (001). Le réseau peut être décrit comme étant formé d'un enchaînement tridimensionnel de polyèdres PO₄ et CuO₅ liés par les sommets. Leur arrangement délimite de larges tunnels, dirigés selon l'axe *c*, où se logent les ions Sr²⁺. La conformation des groupements P₂O₇ est quasi-éclipsée dans α -Ca₂P₂O₇ contrairement à SrCuP₂O₇ où elle est décalée. L'angle de pont P-O-P est égal à 128.1°. Les distances P-O et les angles

¹ Les facteurs d'agitation thermique anisotrope et la liste des facteurs de structure peuvent être demandés aux auteurs.

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE DE SrCuP₂O₇

Atome	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
Sr	0.2183(1)	0.1545(1)	0.2133(1)	0.0083(3)
Cu	0.3871(1)	0.3545(1)	0.7057(1)	0.0075(3)
P(1)	0.0127(1)	0.1937(2)	0.6811(3)	0.0058(6)
P(2)	0.1603(1)	0.4624(2)	0.7554(3)	0.0059(6)
O(1)	0.0980(3)	0.0941(5)	0.8235(8)	0.0091(19)
O(2)	0.0222(3)	0.1632(5)	0.4008(8)	0.0076(17)
O(3)	-0.0981(4)	0.1755(6)	0.7845(8)	0.0118(19)
O(4)	0.0440(3)	0.3841(6)	0.7290(8)	0.0119(20)
O(5)	0.2336(3)	0.3770(5)	0.5686(8)	0.0084(17)
O(6)	0.1970(4)	0.4383(5)	0.0204(8)	0.0105(19)
O(7)	0.1502(4)	0.6404(5)	0.6772(8)	0.0102(20)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} (U(11) + U(22) + U(33)).$$

O-P-O (tableau III) montrent que les tétraèdres PO₄ sont déformés. Ces valeurs sont proches de celles observées généralement dans les diphosphates.

Les ions Cu²⁺ sont dans des pyramides à base carrée déformées (tableau III). La distance moyenne des oxygènes formant le carré est de 1.975 Å (1.984 Å dans CaCuP₂O₇), alors que l'oxygène axial se trouve à 2.284 Å (2.201 Å dans CaCuP₂O₇). Ce type d'environnement pyramidal a été aussi observé dans les diphosphates BaCuP₂O₇ et α-Cu₂P₂O₇ (9, 16).

Les ions Sr²⁺ adoptent une coordination 8. Les distances Sr-O varient entre 2.493 et 2.785 Å pour les huit premiers atomes d'oxygène, alors que le neuvième oxygène est situé à 3.078 Å. Dans la structure de α-Sr₂P₂O₇, les ions Sr²⁺ occupent des sites de coordination 9 (17).

La structure du diphosphate SrCuP₂O₇ est isotype de celle de α-Ca₂P₂O₇ dans laquelle les ions Sr²⁺ occupent les sites du calcium Ca(1) et les ions Cu²⁺ occupent ceux de Ca(2). Les ions Ca²⁺(1) (α-Ca₂P₂O₇) et Sr²⁺ (SrCuP₂O₇) ont le même environnement dans les deux structures. Cependant, les sites Ca(2) subissent une diminution de coordination et passent de ce fait de 8 dans (α-Ca₂P₂O₇) à 5 dans (SrCuP₂O₇); ceci entraîne une modification de l'enchaînement

des sites Ca(2) dans le diphosphate SrCuP₂O₇. En effet, ils se regroupent sous forme de chaîne dans la structure de α-Ca₂P₂O₇ (12); alors qu'ils sont isolés dans le réseau de SrCuP₂O₇ (Fig. 1). Les mesures de la susceptibilité magnétique que nous avons publiées auparavant (11), ont montré que les ions Cu²⁺ sont isolés dans les struc-

TABLEAU III
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) INTERATOMIQUES
DANS LA STRUCTURE DE SrCuP₂O₇

Le polyèdre SrO ₈			
Sr-O(6')	2.493(4)	Sr-O(2)	2.652(4)
Sr-O(6)	2.541(4)	Sr-O(7')	2.676(4)
Sr-O(1)	2.608(4)	Sr-O(3')	2.696(4)
Sr-O(5)	2.635(4)	Sr-O(5')	2.785(4)
⟨Sr-O⟩ = 2.636			
Le polyèdre CuO ₅			
Cu-O(7')	1.910(4)	O(7')-Cu-O(1')	162.6(2)
Cu-O(1')	1.963(4)	O(7')-Cu-O(2')	88.2(2)
Cu-O(2')	1.978(4)	O(7')-Cu-O(5)	88.3(2)
Cu-O(5')	2.050(4)	O(7')-Cu-O(3')	104.6(2)
Cu-O(3')	2.284(4)	O(1')-Cu-O(2')	91.9(2)
⟨Cu-O⟩ = 2.037		O(1')-Cu-O(5)	88.3(2)
		O(1')-Cu-O(3')	91.0(2)
		O(2')-Cu-O(5)	169.0(2)
		O(2')-Cu-O(3')	116.1(2)
		O(5)-Cu-O(3')	74.9(2)
Le tétraèdre P(1)O ₄			
P(1)-O(1)	1.533(4)	O(3)-P(1)-O(4)	104.9(2)
P(1)-O(2)	1.531(4)	O(3)-P(1)-O(1)	113.5(2)
P(1)-O(3)	1.499(5)	O(3)-P(1)-O(2)	115.4(2)
P(1)-O(4)	1.616(5)	O(2)-P(1)-O(1)	110.1(2)
⟨P(1)-O⟩ = 1.545		O(2)-P(1)-O(1)	106.9(2)
		O(3)-P(1)-O(1)	105.1(2)
Le tétraèdre P(2)O ₄			
P(2)-O(4)	1.587(4)	O(7)-P(2)-O(5)	107.5(3)
P(2)-O(5)	1.530(4)	O(7)-P(2)-O(4)	107.5(3)
P(2)-O(6)	1.503(4)	O(6)-P(2)-O(7)	114.3(3)
P(2)-O(7)	1.511(4)	O(6)-P(2)-O(5)	112.5(2)
⟨P(2)-O⟩ = 1.533		O(6)-P(2)-O(4)	106.6(3)
		O(5)-P(2)-O(4)	108.0(2)
Code de symétrie:			
$\hat{i} = x y z$		$\hat{i}' = 0.5 + x \quad 0.5 - y \quad 0.5 + z$	
$\hat{i} = \bar{x} \bar{y} \bar{z}$		$\hat{i}' = 0.5 - x \quad 0.5 + y \quad 0.5 - z$	

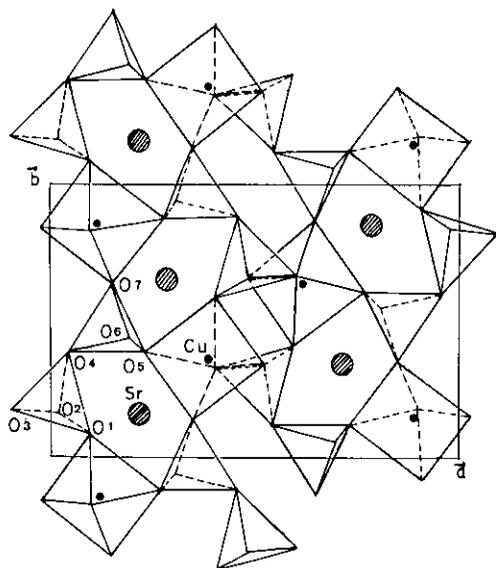


FIG. 1. Projection de la structure de SrCuP₂O₇ sur le plan (001).

tures des phosphates CaCuP₂O₇ et SrCuP₂O₇. La détermination de leur structure cristalline a montré maintenant que ces ions sont localisés dans les sites Ca(2) contrairement à l'hypothèse de la Réf. (11) basée uniquement sur les mesures magnétiques et l'enchaînement des sites Ca(1) et Ca(2) dans α -Ca₂P₂O₇.

Les diphosphates α -Cu₂P₂O₇, CaCuP₂O₇, et SrCuP₂O₇ sont de type thortveitite alors que α -Ca₂P₂O₇ et α -Sr₂P₂O₇ sont de type dichromate.

Discussion de la cristalochimie des diphosphates de type A^{II}M^{III}P₂O₇

La différence entre les structures des diphosphates mixtes BaMP₂O₇ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) (7, 9), CaCoP₂O₇ (8) et ACuP₂O₇ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) réside dans l'enchaînement des polyèdres PO₄ et MO₅ (ou MO₆) qui se fait de trois façons différentes (Fig. 2):

—Dans le cas des diphosphates BaMP₂O₇ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$), les oxygènes formant la base carrée du polyèdre MO₅ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) sont liés à quatre tétraèdres appartenant à deux

groupements P₂O₇ (Fig. 2a). Les pyramides à base carrée MO₅ sont liées, deux à deux, par une arête formant ainsi des dimères d'ions métalliques M₂O₈. L'empilement de ces unités avec les groupements P₂O₇ forme des chaînes (Cu₂P₄O₁₄)_∞ dirigées selon l'axe c de la maille. La cohésion entre ces chaînes est assurée par les ions Ba²⁺ localisés dans des plans parallèles au plan cristallographique (010).

—Dans la structure de CaCoP₂O₇, le carré du polyèdre CoO₆ est formé de même par des oxygènes appartenant à quatre tétraèdres PO₄ mais qui proviennent de trois groupements P₂O₇ différents (Fig. 2b). Deux octaèdres CoO₆ voisins mettent en commun une arête pour former des dimères Co₂O₁₀. La charpente est constituée d'un empilement d'entités P₂O₇ et Co₂O₁₀ dont l'arrangement définit des cages où sont localisés les ions Ca²⁺.

—Dans le réseau de ACuP₂O₇ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), la base carrée du polyèdre CuO₅ est formée, dans ce cas, de quatre oxygènes appartenant à quatre groupements P₂O₇ différents (Fig. 2c). Contrairement aux diphosphates précédents, les polyèdres CuO₅ sont isolés les uns des autres et leur enchaînement avec les groupements P₂O₇ forme une structure à tunnels (Fig. 1).

Conclusion

La charpente de SrCuP₂O₇ est constituée d'un enchaînement ininterrompu d'unités

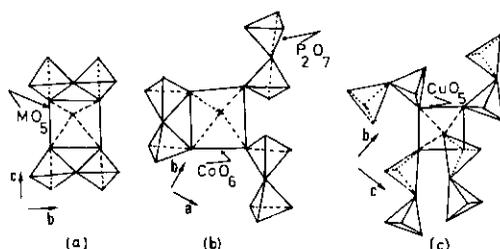


FIG. 2. Différents types de liens entre les groupements P₂O₇ montrant la base carrée des polyèdres MO₅ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) ou CoO₆. (a) BaMP₂O₇ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$); (b) CaCoP₂O₇; (c) SrCuP₂O₇.

CuO_5 et P_2O_7 alternées. Il délimite de larges tunnels dans lesquels se localisent les ions Sr^{2+} . Les ions Cu^{2+} sont dans des pyramides à base carrée déformées, isolées les unes des autres. Les phosphates CaCuP_2O_7 et SrCuP_2O_7 sont isotypes de la forme haute température $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Bibliographie

1. I. D. BROWN ET C. CALVO, *J. Solid State Chem.* **1**, 173 (1970).
2. M. V. HOFFMAN, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1223 (1963).
3. M. V. HOFFMAN, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 560 (1968).
4. C. C. LAGOS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1271 (1968).
5. M. V. HOFFMAN, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 227 (1970).
6. R. A. MCCAULEY ET F. A. HUMMEL, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 755 (1971).
7. D. RIOU, P. LABBE, ET M. GOREAUD, *C.R. Acad. Sci. Paris* **307**, 903 (1988).
8. D. RIOU, P. LABBE, ET M. GOREAUD, *C.R. Acad. Sci. Paris* **307**, 1751 (1988).
9. A. MOQUINE, A. BOUKHARI, ET E. M. HOLT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **47**, 2294, 2297 (1991).
10. C. CALVO ET P. K. L. AU, *Can. J. Chem.* **47**, 3409 (1969).
11. A. BOUKHARI, A. MOQUINE, ET S. FLANDROIS, *J. Solid State Chem.* **87**, 251 (1990).
12. C. CALVO, *Inorg. Chem.* **7**, 1345 (1968).
13. D. RIOU ET M. GOREAUD, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46**, 1191 (1990).
14. G. M. SHELDRICK, "SHELX 1976: Program for Crystal Structure Determination," Univ. Göttingen (1976).
15. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch, Birmingham (1974).
16. B. E. ROBERTSON ET C. CALVO, *Acta Crystallogr.* **22**, 665 (1967).
17. L. O. HAGMAN, I. JAANSSON, ET C. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1419 (1968).