

Structure Cristalline de KYP_2O_7

Aliou Hamady, Mohamed Faouzi Zid, et Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

Received September 13, 1993; in revised form January 3, 1994; accepted January 20, 1994

The first structural determination of a pyrophosphate of the type $M^I M^{III} P_2 O_7$ form III of formula $KYP_2 O_7$ is performed: orthorhombic system, space group $Cmcm$, $a = 5.716(1) \text{ \AA}$, $b = 9.216(1) \text{ \AA}$, $c = 12.244(1) \text{ \AA}$, $V = 645.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0.041$, and $R_w = 0.039$ for 383 unique reflections ($F > 3\sigma(F)$). The structure consists of pyrophosphate groups and YO_6 octahedra sharing corners to form a three-dimensional framework having intersecting tunnels where the K^+ ions are located. This structure differs from that of the pyrophosphates of forms I and II, the two latter being characterized by a cyclic unit $M^{III} P_2 O_{11}$ built from a $P_2 O_7$ group and MO_6 octahedron. In return it is closely related to that of α - $NaTiP_2 O_7$. The two structures differ mainly by the conformation of the $P_2 O_7$ group: eclipsed in $KYP_2 O_7$ and staggered in α - $NaTiP_2 O_7$. © 1994 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Les pyrophosphates de formulation $M^I M^{III} P_2 O_7$ ont été classés en trois familles structurales: types I à III (1). Les structures de nombreux représentants des deux premières sont connues. En effet, après les premières déterminations structurales effectuées sur $KAlP_2 O_7$ (2) et $NaFeP_2 O_7$ (3), appartenant respectivement aux types I et II, plusieurs études ont été consacrées, ces dernières années, à des composés isostructuraux des deux premiers (1-16). En revanche, aucun composé de la troisième famille, dont les représentants connus sont $KM^{III} P_2 O_7$ avec $M^{III} = Er, Y, Ho, \text{ et } Dy$, n'a fait à notre connaissance, l'objet d'investigation structurale. Il nous a paru intéressant de combler cette lacune en déterminant la structure cristalline de $KYP_2 O_7$ puis en la comparant à celles des phosphates de formulation analogue, connus.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce composé a tendance à former des cristaux dont les taches sur film de Weissenberg se présentent sous forme de tiraits. Plusieurs protocoles de synthèse ont été tour à tour mis en œuvre, avant de parvenir au mode de préparation suivant, donnant quelques cristaux ne présentant pas le défaut indiqué. Un mélange de $(NH_4)_2 HPO_4$,

$KH_2 PO_4$, et $Y_2 O_3$ pris dans les proportions $P : K : Y = 4 : 2 : 1$ est préchauffé à $350^\circ C$ pendant six heures dans le but d'éliminer $H_2 O$ et NH_3 puis porté à $750^\circ C$, température proche de la fusion, pendant 24 heures. La préparation est ensuite refroidie lentement à une vitesse d'environ $10^\circ / \text{heure}$. Les cristaux formés sont libérés par lavage à l'eau bouillante. Ils se présentent sous forme de prismes hexagonaux. La même préparation appliquée à un mélange stœchiométrique ($P : K : Y = 2 : 1 : 1$) conduit au composé cherché à l'état pur. Le diagramme de poudre correspondant, indexé dans le système orthorhombique, est donné au Tableau 1. Il a été réalisé sur un diffractomètre Philips PW 1729 opérant avec la radiation $K\bar{\alpha}$ du cobalt ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$).

DÉTERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Un cristal de forme hexagonale, de dimensions approximatives $0,03 \times 0,04 \times 0,02 \text{ mm}$, a été utilisé pour la collecte de données. Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés en utilisant vingt cinq réflexions mesurées au diffractomètre à quatre cercles dans le domaine angulaire: $5^\circ < \theta < 18^\circ$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les conditions de la collecte ainsi que les principaux résultats de l'affinement, basé sur F par pleine matrice des moindres carrés à l'aide du programme ORXFLS4 (17), sont reportés au Tableau 2. Une correction de diffusion anormale a été appliquée aux atomes autre que l'oxygène. Tous les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur digital VAX/VMS 11/785. Aucune correction d'absorption n'a été faite ($\mu R = 0,52$). Les Tableaux 3a et 3b rassemblent les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs thermiques.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Cette structure est caractérisée par une charpente tridimensionnelle formée par des octaèdres YO_6 et des groupements pyrophosphates ($P_2 O_7$), reliés au moyen de ponts $Y-O-P$ et disposés en couches alternées. Les polyèdres d'une même couche ne sont pas directement reliés entre

TABLEAU 1
Diffractogramme de poudre indexé de KYP_2O_7

$h k l$	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	$h k l$	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0
0 0 2	6,11	6,13	33	1 3 4	2,030	2,029	5
1 1 0	4,84	4,86	5	1 1 6	1,8831	1,8831	5
0 2 0	4,59	4,61	9	0 2 6		1,8676	
1 1 1	4,51	4,52	18		1,8681		9
0 2 1	4,32	4,32	28	3 1 0		1,8663	
1 1 2	3,808	3,807	100	3 1 1		1,8450	
0 2 2	3,691	3,686	50		1,8409		4
1 1 3	3,124	3,127	34	0 4 4		1,8424	
0 0 4		3,064		1 3 5	1,8179	1,8172	1
	3,055		15	2 4 0		1,7947	
0 2 3		3,058		3 1 2	1,7946	1,7853	5
2 0 0	2,855	2,858	33	2 4 1		1,7758	
1 3 0	2,705	2,708	43	1 5 0	1,7552	1,7555	1
1 3 1	2,643	2,644	1	2 2 5		1,7256	
1 1 4		2,592			1,7222		2
	2,591		41	2 4 2		1,7224	
2 0 2		2,590		3 1 3	1,6997	1,6976	4
0 2 4	2,559	2,552	3	1 5 2		1,6876	
1 3 2	2,477	2,477	1		1,6887		4
2 2 0	2,429	2,430	1	0 4 5		1,6795	
0 4 0	2,305	2,306	2	1 1 7		1,6472	
0 4 1		2,266			1,6443		1
2 2 2	2,258	2,259	16	2 4 3		1,6431	
1 3 3		2,257		0 2 7	1,6375	1,6368	1
1 1 5	2,189	2,188	1	1 3 6	1,6309	1,6307	1
0 2 5	2,165	2,164	8	3 3 0	1,6204	1,6198	7
0 4 2	2,157	2,158	1	3 3 2		1,5660	
2 0 4		2,090			1,5653		6
	2,089		8	2 2 6		1,5635	
2 2 3		2,088		2 4 4	1,5493	1,5486	8

eux, à l'exception des deux tétraèdres formant le groupement P_2O_7 .

Tous les atomes d'oxygène sont mis en commun. Il en résulte que chaque octaèdre est entouré par six tétraèdres, appartenant à six groupements diphosphates différents, et chaque groupement P_2O_7 par six octaèdres.

La Fig. 1a représente la projection de la structure selon

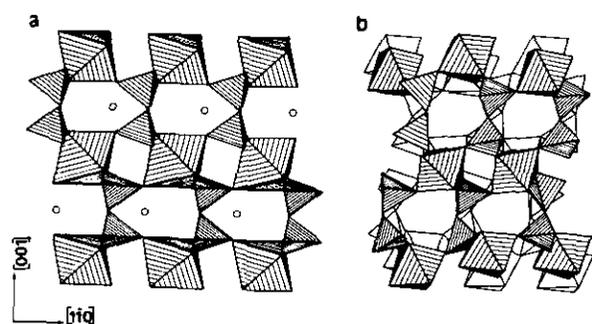


FIG. 1. (a) Projection de la structure de KYP_2O_7 sur (110). (b) Projection de la structure de $\alpha-NaTiP_2O_7$ sur (110) d'après (9).

[110]. Nous avons choisi cette direction pour une meilleure mise en évidence des connexions entre polyèdres ainsi que des canaux renfermant les ions K^+ . Cette figure montre que les couches décrites se manifestent parallèlement aux plans (001), $(1\bar{1}0)$, et (110). L'allongement des groupements pyrophosphates est disposé perpendiculairement à (001) et parallèlement à $(1\bar{1}0)$ et (110). Les principales caractéristiques géométriques de cette structure sont données au Tableau 4. Elles sont conformes à celles des structures analogues. L'atome d'yttrium étant situé en position $2/m$, les octaèdres YO_6 sont assez régu-

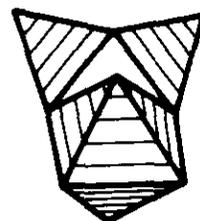


FIG. 2. Unité $M^{III}P_2O_{11}$ d'après (9).

TABLEAU 2
Données cristallographiques, conditions de la collecte et paramètres de l'affinement relatifs à KYP₂O₇

1. Données radiocristallographiques	
Masse molaire	302
Groupe d'espace	<i>Cmcm</i>
Paramètres de maille	$a = 5,716(1) \text{ \AA}$, $b = 9,216(1) \text{ \AA}$, $c = 12,244(1) \text{ \AA}$, $V = 645,0(1) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densité calculée	3,11 g/cm ³
2. Mesure des intensités	
Appareillage	Diffractomètre Nonius CAD4
Longueur d'onde	MoK α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage (°)	0,80 + 0,35 tg θ
Largeur fente détecteur (°)	2,70 + 0,40 tg θ
Domaine angulaire θ (°)	1-30
Réflexions de contrôle d'intensité	Trois toutes les 7200 sec (1%)
Réflexions de contrôle d'orientation	Trois toutes les 200 hkl (1%)
Réflexions mesurées avec $\sigma(I)/I < 0,5$	1096
Réflexions observées	808
Réflexions indépendantes	471 avec $R_{\text{int}} = 0,031$
μ (cm ⁻¹)	103
3. Affinement	
Réflexions indépendantes utilisées	383 ($F > 3 \sigma(F)$)
Nombre de paramètres variables	35
$R = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o $	0,041
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,039 ^a
Schéma de pondération	$w = 1/\sigma(F)^2$
$S = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (N_o - N_{\text{vt}})]^{1/2}$	0,55
(Δ/ρ)	+0,47 et -0,73 e \AA^{-3}

^a La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs.

TABLEAU 3a
Coordonnées atomiques et facteurs thermiques équivalents dans KYP₂O₇

Atome	Site	x	y	z	B_{eq} (\AA^2) ^a
Y	4a	0	0	0	1,04(5)
P	8f	$\frac{1}{2}$	0,1443(3)	0,1297(2)	0,4(1)
K	4c	0	0,3035(5)	$\frac{1}{4}$	2,2(2)
O(1)	16h	0,2802(9)	0,0539(5)	0,3760(4)	1,1(2)
O(2)	8f	$\frac{1}{2}$	0,2701(7)	0,0559(6)	0,9(3)
O(3)	4c	$\frac{1}{2}$	0,2194(11)	$\frac{1}{4}$	0,6(4)

^a $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} u_i u_j$.

TABLEAU 3b
Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)^a

Atome	$\beta(1,1)$	$\beta(2,2)$	$\beta(3,3)$	$\beta(1,2)$	$\beta(1,3)$	$\beta(2,3)$
Y	82(4)	23(1)	21(1)	0	0	0
P	32(7)	10(3)	10(2)	0	0	3(2)
K	89(14)	37(5)	70(5)	0	0	0
O(1)	54(15)	38(6)	23(3)	-30(8)	8(7)	0(4)
O(2)	76(21)	15(8)	19(5)	0	0	10(6)
O(3)	47(35)	1(1)	14(8)	0	0	0

^a $\text{Exp}[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$.

TABLEAU 4
Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)
dans KYP_2O_7

Octaèdre YO_6		Tétraèdre PO_4	
Y-O(2)(×2)	2,227(7)	P-O(2)	1,470(7)
-O(1)(×4)	2,262(5)	-O(1)(×2)	1,509(5)
(Y-O)	2,250	-O(3)	1,628(5)
		(P-O)	1,529
O(2)-Y-O(1)(×4)	90,1(2)	O(2)-P-O(1)(×2)	114,0(2)
-O(1)(×4)	89,9(2)	-O(3)	102,7(4)
O(1)-Y-O(1)(×2)	90,2(2)	O(1)-P-O(1)	112,7(4)
-O(1)(×2)	89,8(2)	-O(3)(×2)	106,1(3)
		P-P	2,946(6)
		Angle P-O-P	
		P-O(3)-P	129,6(6)
Polyèdre KO_{10}			
K-O(3)(×2)	2,961(3)		
-O(1)(×4)	3,047(6)		
-O(1)(×4)	3,200(6)		
(K-O)	3,091		

liers. Le cation K^+ est logé à l'intersection des canaux. Il est entouré par dix atomes d'oxygène formant un parallépipède bicappé moins déformé qu'il n'est généralement le cas pour ce cation.

DISCUSSION

La structure de KYP_2O_7 diffère de celles des phosphates de types I et II (1-16). Ces derniers sont en effet caractérisés par la présence d'une unité $M^{III}P_2O_{11}$ formée d'un octaèdre partageant deux sommets avec deux atomes d'oxygène appartenant au même groupement pyrophosphate (Fig. 2).

En revanche, KYP_2O_7 présente une étroite analogie

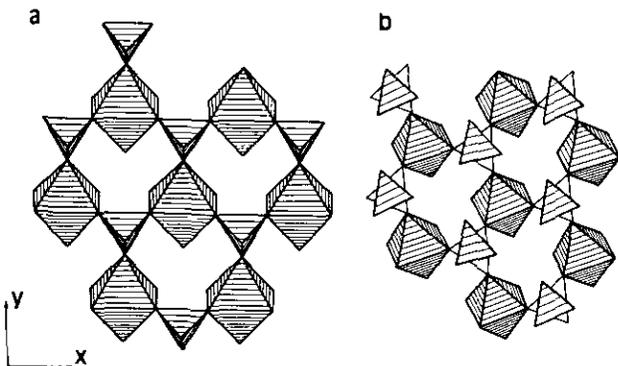


FIG. 3. (a) Représentation de deux couches (octaèdres YO_6 et groupements P_2O_7) de la structure de KYP_2O_7 . (b) Représentation de deux couches (octaèdres TiO_6 et groupements P_2O_7) de la structure de $\alpha-NaTiP_2O_7$ d'après (9).

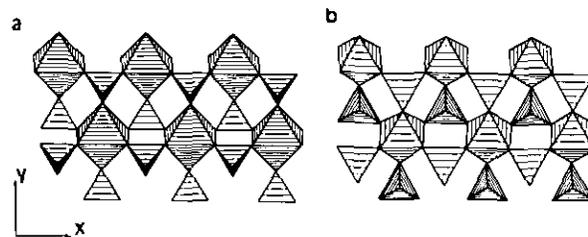


FIG. 4. (a) Projection de la structure de KYP_2O_7 sur (001). (b) Représentation de la couche mixte constituée d'octaèdres et de tétraèdres dans la structure type D.H. $LiFeSnO_4$ d'après (18).

avec $\alpha-NaTiP_2O_7$ (9). En effet les structures de ces deux composés ne diffèrent essentiellement que par la conformation du groupement pyrophosphate: tétraèdres pointant dans la même direction pour KYP_2O_7 (éclipsés) et en directions opposées pour $\alpha-NaTiP_2O_7$ (décalés) (Fig. 1a et 1b).

Cette analogie est encore mise en évidence en considérant la représentation de deux couches successives (octaèdres MO_6 , $M = Y$ ou Ti et groupements P_2O_7) (Fig. 3a et 3b) (9).

L'organisation des tétraèdres et des octaèdres observée dans $LiFeSnO_4$ (18) rappelle celle dans KYP_2O_7 (Fig. 4a et 4b). Mais la comparaison s'arrête là, car la structure de $LiFeSnO_4$ renferme par ailleurs des octaèdres partageant des arêtes comme dans les structures ramsdellite et spinelle.

En conclusion, on peut dire qu'il existe entre KYP_2O_7 et $\alpha-NaTiP_2O_7$, la même relation existant entre les pyrophosphates de forme I (exemple $KAlP_2O_7$) et ceux de forme II (exemple $NaFeP_2O_7$): ils ne diffèrent essentiellement que par la conformation du groupement pyrophosphate, décalée ou éclipsée.

REFERENCES

1. M. Gabelica-Robert and P. Tarte, Proceedings, Second European Conference on Solid State Chemistry, Eindhoven, Netherlands, 7-9 June 1982.
2. F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1224 (1962).
3. J. P. Gamondes, F. d'Yvoire, and A. Boule, *C.R. Acad. Sci. Paris* **272**, 49 (1971).
4. H. Ham Ng and C. Calvo, *Can. J. Chem.* **51**, 2613 (1973).
5. M. Gabelica-Robert, M. Goreaud, Ph. Labbe, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **45**, 389 (1982).
6. D. Riou, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 989 (1989).
7. S. Wang and S.-J. Hwu, *J. Solid State Chem.* **92**, 219 (1991).
8. K. H. Lii and R. C. Haushalter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **43**, 2036 (1987).
9. A. Leclaire, A. Ben Moussa, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **77**, 299 (1988).
10. D. Riou, Ph. Labbe, and M. Goreaud, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 215 (1988).

11. J. M. M. Millet and B. F. Mentzen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 493 (1991).
12. Y. P. Wang and K. H. Lii, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1417 (1989).
13. L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, and B. Raveau, *Acta Crystallogr. Sect. C* **47**, 424 (1991).
14. Y. P. Wang and K. H. Lii, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1210 (1989).
15. A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **76**, 131 (1988).
16. (a) A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **78**, 220 (1989); (b) J. J. Chen, C. C. Wang, and K. H. Lii, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 673 (1989).
17. W. R. Busing, K. O. Martin, and H. A. Levy, "ORXFLS4, Crystallographic Structure-Factor Least-Squares Program," Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1979.
18. Ph. Lacorre, M. Hervieu, J. Choisnet, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **51**, 44 (1984).