

Préparation et Structure Cristalline d'un Nouveau Composé en Couches $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Mohamed Faouzi Zid, Ahmed Driss, et Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tunis II, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisia

Received March 16, 1998; in revised form August 10, 1998; accepted August 17, 1998

A new layered dirubidium molybdenyldiarsenate, $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$, has been isolated. Single-crystal X-ray diffraction shows it crystallizes in the $P\bar{1}$ (No. 2) space group with $a = 7.466(3)$ Å, $b = 9.122(3)$ Å, $c = 7.461(3)$ Å, $\alpha = 109.98(3)^\circ$, $\beta = 85.89(4)^\circ$, $\gamma = 103.65(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 464.0(5)$ Å³, $R(F) = 0.0179$ and $wR_2(F^2) = 0.0483$ for 1810 independent reflections with $F > 2\sigma(F)$. The $\text{MoAs}_2\text{O}_{12}$ unit consists of a molybdenum MoO_6 octahedron sharing one corner with the diarsenate As_2O_7 group. The title compound framework is built up from $\text{MoAs}_2\text{O}_{12}$ units sharing corners. The Rb^+ cations are located in the interlayer space. The structure of $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ is different from that of the analogous compound $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Structural relationships with the corresponding diarsenate $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ and the diphosphates AMOP_2O_7 ($A = \text{Na, K, Cs}$; $M = \text{Mo, Nb}$) and MP_2O_7 ($M = \text{Mo, Zr}$) are discussed. Affiliation with the (2D) WOP_2O_7 diphosphate structure is shown to exist. © 1998 Academic Press

INTRODUCTION

L'élaboration de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques, des échangeurs d'ions, être utilisés comme tamis moléculaires ou bien en catalyse hétérogène, a conduit à s'intéresser aux composés à charpente ouverte mixte constituée d'octaèdres et de tétraèdres.

Des composés de ce type se manifestent en particulier dans les systèmes $A-M-M'-O$ ($A =$ alcalin, Tl; $M = \text{Sb, Nb, Mo}$; $M' = \text{P, As}$) (1–14).

C'est dans ce cadre que nous avons précédemment entrepris l'étude du système K-Mo-As-O dans lequel nous avons caractérisé les phases $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$ (15), $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (16) et $\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7)_2$ (17). Nous reportons dans ce travail le mode de préparation et la structure déterminée par diffraction-X sur monocristal d'un nouveau matériau en couches, $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ caractérisé dans le système Rb-Mo-As-O .

PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ a été préparé à partir de Rb_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ dans les proportions

$\text{Rb/Mo/As} = 2/1/2$. L'échantillon initial est préchauffé à l'air à 650 K en vue de l'élimination de NH_3 , H_2O et CO_2 puis porté à 1000 K pendant quatre jours, pour favoriser la germination des cristaux, le mélange étant alors à l'état pâteux. Il est ensuite soumis à un refroidissement lent (5 K/h) jusqu'à 850 K puis plus rapide à 50 K/h jusqu'à la température ambiante. Les cristaux obtenus de couleur jaunâtre sont séparés à l'eau bouillante. L'indexation du diffractogramme de poudre, réalisé au moyen d'un diffractomètre Philips P1710 utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.5406$ Å) a été consignée dans le Tableau 1.

Un cristal de forme parallélépipédique a été utilisé pour les mesures des intensités. Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées à l'aide du diffractomètre à quatre cercles. Ces paramètres figurent ainsi que d'autres caractéristiques radiocristallographiques dans le Tableau 2a. Les conditions de la collecte des intensités sont rassemblées dans le Tableau 2b. La réduction des données brutes a été effectuée au moyen du programme MolEN (18). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption empirique, par ψ -scan (21), a été effectuée ($T_{\min} = 72.7\%$, $T_{\max} = 99.6\%$).

RESOLUTION DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, dans le groupe $P\bar{1}$, à l'aide du programme SHELXS-86 (19). Les atomes de molybdène, d'arsenic, de rubidium et deux atomes d'oxygène ont été localisés en premier. Des affinements successifs suivis de synthèses de Fourier-différence, utilisant le programme SHELXL-93 (20), ont révélé sans difficulté les atomes d'oxygène restant. Les résultats de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 2c. Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotropes équivalents sont consignés dans le Tableau 3. Les principales distances interatomiques, les angles et les forces de liaison sont rassemblés dans le Tableau 4.

TABEAU 1
Diagramme de poudre indexé de Rb₂MoO₂As₂O₇

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1	1	0	7.255	7.260	100	3	-1	1	2.404	2.404	4
0	1	-1	6.561	6.556	4	1	-2	3	2.437	2.377	3
1	-1	1	5.332	5.337	4	3	-2	0	2.333	2.336	7
1	0	-1	5.067	5.064	14	0	3	1	2.333	—	—
1	0	1	5.017	5.015	15	1	1	-3	2.304	2.301	6
1	1	-1	4.504	4.500	13	3	0	1	2.279	2.276	6
0	2	-1	4.272	4.265	8	1	-4	1	2.273	—	—
0	2	0	4.176	4.169	7	0	4	-1	2.214	2.212	4
0	1	-2	3.706	3.703	8	1	2	-3	2.212	—	—
1	1	1	3.703	—	—	0	4	-2	2.136	2.135	7
2	0	0	3.628	3.629	13	3	-3	1	2.131	—	—
0	0	2	3.506	3.499	74	2	-2	3	2.131	—	—
1	-1	2	3.427	3.423	26	2	-1	3	2.101	2.099	5
1	2	-1	3.365	3.364	13	2	-4	2	2.053	2.055	10
1	2	0	3.311	3.308	19	1	3	-3	2.003	2.004	6
2	0	-1	3.235	3.232	87	2	3	0	2.001	—	—
1	-2	2	3.198	3.197	59	2	3	-1	1.927	1.922	5
0	2	1	3.153	3.147	16	0	3	2	1.893	1.894	4
1	0	2	3.144	—	—	4	-1	0	1.862	1.863	10
1	-2	-1	3.096	3.096	32	3	2	-2	1.807	1.806	6
1	-3	1	2.987	2.983	25	1	-1	4	1.805	—	—
0	3	-1	2.948	2.944	15	4	-1	2	1.693	1.693	6
1	2	-2	2.817	2.816	10	4	1	0	1.696	—	—
1	-1	-2	2.780	2.778	14	2	-1	4	1.671	1.672	7
2	1	1	2.694	2.693	11	4	0	-2	1.617	1.616	5
2	-2	-1	2.617	2.617	7	3	2	-3	1.614	—	—
3	-1	0	2.477	2.475	5	4	-1	-2	1.602	1.601	3
2	2	0	2.476	—	—	1	4	-4	1.547	1.547	4

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La Fig. 1 montre clairement l'aspect bidimensionnel de l'enchaînement des octaèdres MoO₆ et des groupements diarséniate As₂O₇ dans la structure de Rb₂MoO₂As₂O₇, ainsi que l'espace intercouche où se logent les cations Rb⁺.

L'unité assymétrique est formée d'un octaèdre MoO₆ ne partageant qu'un seul sommet avec un groupement diarséniate As₂O₇ (Fig. 2).

Chaque unité (MoAs₂O₁₂) est connectée à quatre autres, au moyen de ponts mixtes Mo–O–As de manière à former une couche (MoO₂As₂O₇)²⁻ représentée sur la Fig. 3. Tous les sommets, non partagés, pointent vers l'espace intercouches.

Rb⁺(1) et Rb⁺(2) environnés respectivement de huit atomes d'oxygène forment des polyèdres déformés dans lesquels les distances Rb–O sont comprises entre 2.765 et 3.323 Å, comme c'est généralement le cas pour ce cation (30, 35, 41). Les cations Rb⁺(1) se distinguent par leur emplacement faces à des fenêtres hexagonales communiquant avec l'espace intercouches (Fig. 3).

Les tétraèdres AsO₄ du groupement diarséniate As₂O₇ présentent des distances en accord avec le nombre et la

TABEAU 2
Caractéristiques cristallographiques, conditions de la collecte des intensités et données relatives à l'affinement de la structure de Rb₂MoO₂As₂O₇

(a) Données cristallographiques	
Formule	Rb ₂ MoO ₂ As ₂ O ₇
Masse molaire	<i>M</i> = 560.72 g · mol ⁻¹
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Paramètres de la maille	<i>a</i> = 7.466(3) Å; α = 109.98(3)° <i>b</i> = 9.122(3) Å; β = 85.89(4)° <i>c</i> = 7.461(3) Å; γ = 103.65(3)°
Volume de la maille	<i>V</i> = 464.0(5) Å ³
Groupements formulaires	<i>Z</i> = 2
Densité calculée	<i>D</i> _c = 4.013 g · cm ⁻³
Coefficient d'absorption	$\mu(\lambda_{\text{Mo}})$ = 18.93 mm ⁻¹
Forme du cristal	Prisme
Couleur	Jaunâtre
Dimensions du cristal	0.16, 0.10 et 0.08 mm
(b) Collecte des données	
Appareillage	Enraf-Nonius CAD4
Longueur d'onde (Å)	MoK α , λ = 0.7107
Mode de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage (deg)	Δw = 0.55 + 0.75 tan θ
Domaine angulaire (deg)	2.5 < θ < 27 (-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9; 0 ≤ <i>k</i> ≤ 11; -9 ≤ <i>l</i> ≤ 8)
Réflexion de référence	mesurée toutes les 7200 s. 141
Ecart moyen	1.1%
Réduction des données	MoIEN (18)
Nombre total de réflexions observées	2158 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))
Nombre de réflexions indépendantes	2028 (<i>R</i> _{int} = 0.022)
(c) Affinement	
Résolution de la structure	SHELXS-86 (19)
Affinement basé sur <i>F</i> ²	SHELXL-93 (20)
<i>R</i> ₁ = $\sum[F_o - F_c]/\sum F_o $	0.0215
<i>wR</i> ₂ = $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\sum(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$	0.0484 ^a
Nombre de réflexions utilisées	1810 (<i>F</i> > 2 σ (<i>F</i>))
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂	0.0179; 0.0483
Schéma de pondération	<i>w</i> = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0419P)^2 + 2.64P$]; <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Nombre de paramètres variables	128
Facteur d'extinction secondaire	0.0105(5)
($\Delta\rho$) _{max} ; ($\Delta\rho$) _{min}	+ 0.64; - 0.63 e · Å ⁻³
<i>S</i> ; (Δ/σ) _{max}	1.184; 0.001

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

nature des liaisons formées. On distingue trois types de liaisons As–O: deux liaisons longues (*d*(As–O) = 1.754 Å) constituant le pont As–O–As du groupement diarséniate et quatre liaisons moyennes (*d*(As–O) = 1.685 Å) formées par des atomes d'oxygène engagés dans les ponts mixtes As–O–Mo. Les deux liaisons les plus courtes (*d*(As–O) = 1.628 Å) sont formées par les atomes non impliqués dans les ponts.

Chaque octaèdre MoO₆ partage quatre de ses sommets avec quatre groupements As₂O₇ différents

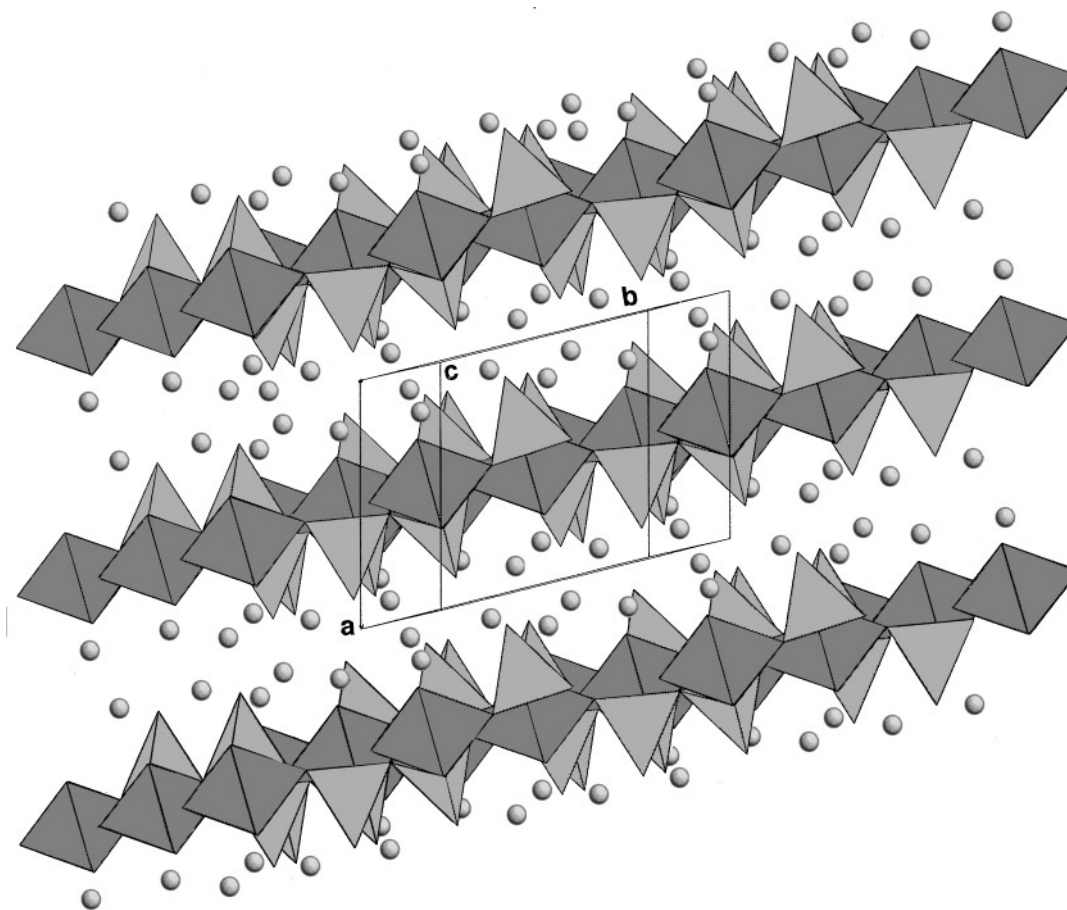


FIG. 1. Projection de la structure de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ selon c .

($d\langle\text{Mo}-\text{O}\rangle = 2.082 \text{ \AA}$). Les deux atomes d'oxygène non partagés forment le groupement molybdényle MoO_2 ($d\langle\text{Mo}-\text{O}\rangle = 1.707 \text{ \AA}$).

Les moyennes des distances $\langle\text{As}-\text{O}\rangle$ et $\langle\text{Mo}-\text{O}\rangle$ égales respectivement à 1.681 et 1.995 \AA sont conformes à celles rencontrées dans la bibliographie (16, 17).

TABLEAU 3
Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents (\AA^2) de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mo(1)	0.43329(4)	0.74073(4)	0.23822(4)	0.0110(1)
As(1)	0.67970(5)	0.91278(4)	0.65914(4)	0.0117(1)
As(2)	0.66807(5)	0.63899(4)	0.81595(5)	0.0108(1)
Rb(1)	0.18161(6)	0.88336(5)	0.83202(6)	0.0244(1)
Rb(2)	0.90937(7)	0.62737(6)	0.28491(7)	0.0370(1)
O(1)	0.2907(7)	0.7657(3)	0.4294(4)	0.0186(6)
O(2)	0.2784(4)	0.6521(3)	0.0524(4)	0.0194(6)
O(3)	0.5093(4)	0.4621(3)	0.7588(4)	0.0148(6)
O(4)	0.5356(4)	1.0358(3)	0.7656(4)	0.0164(6)
O(5)	0.6683(4)	0.7393(3)	0.0510(4)	0.0164(6)
O(6)	0.6725(4)	0.8523(3)	0.4219(4)	0.0155(5)
O(7)	0.5609(4)	0.7422(3)	0.7122(4)	0.0187(6)
O(8)	0.8838(4)	0.9858(4)	0.7572(4)	0.0236(7)
O(9)	0.8696(4)	0.6201(5)	0.0236(5)	0.0236(7)

Note. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

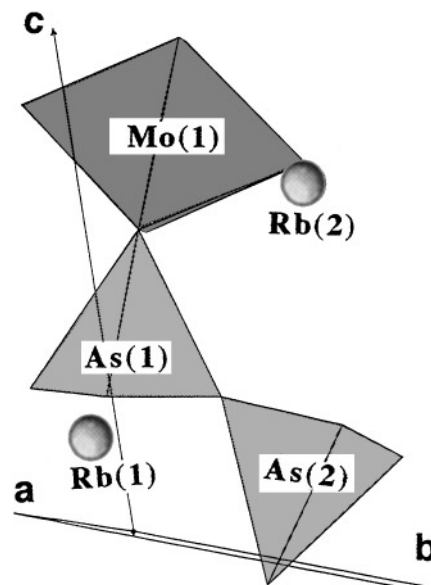


FIG. 2. Unité $\text{MoAs}_2\text{O}_{12}$ dans $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

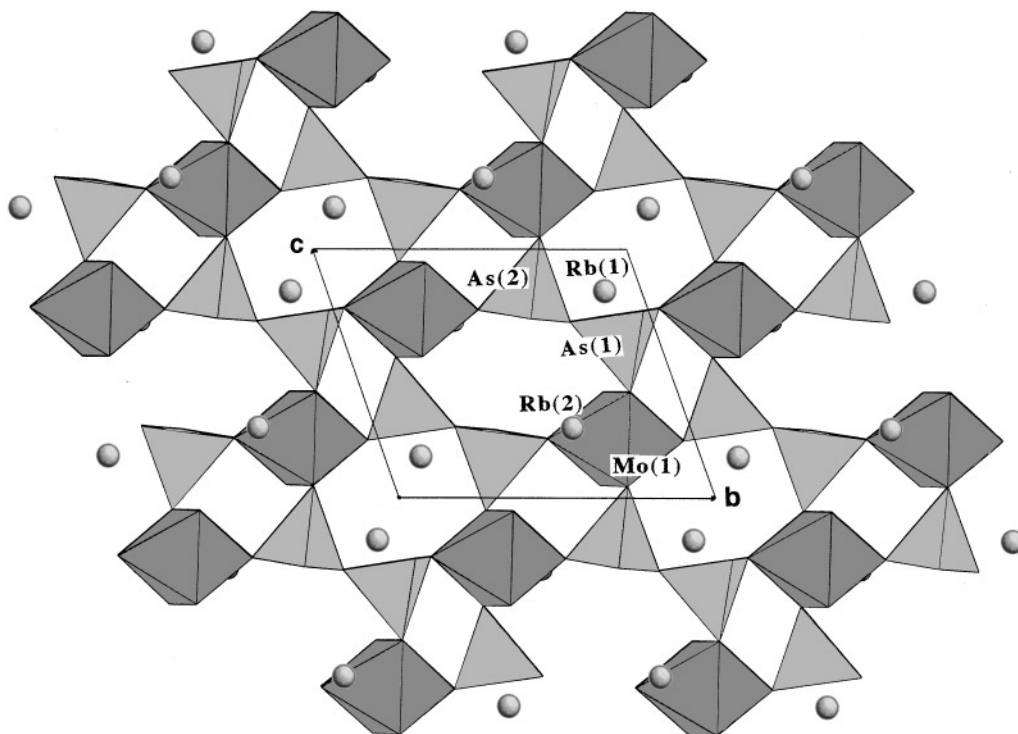


FIG. 3. Projection de la structure de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ selon a .

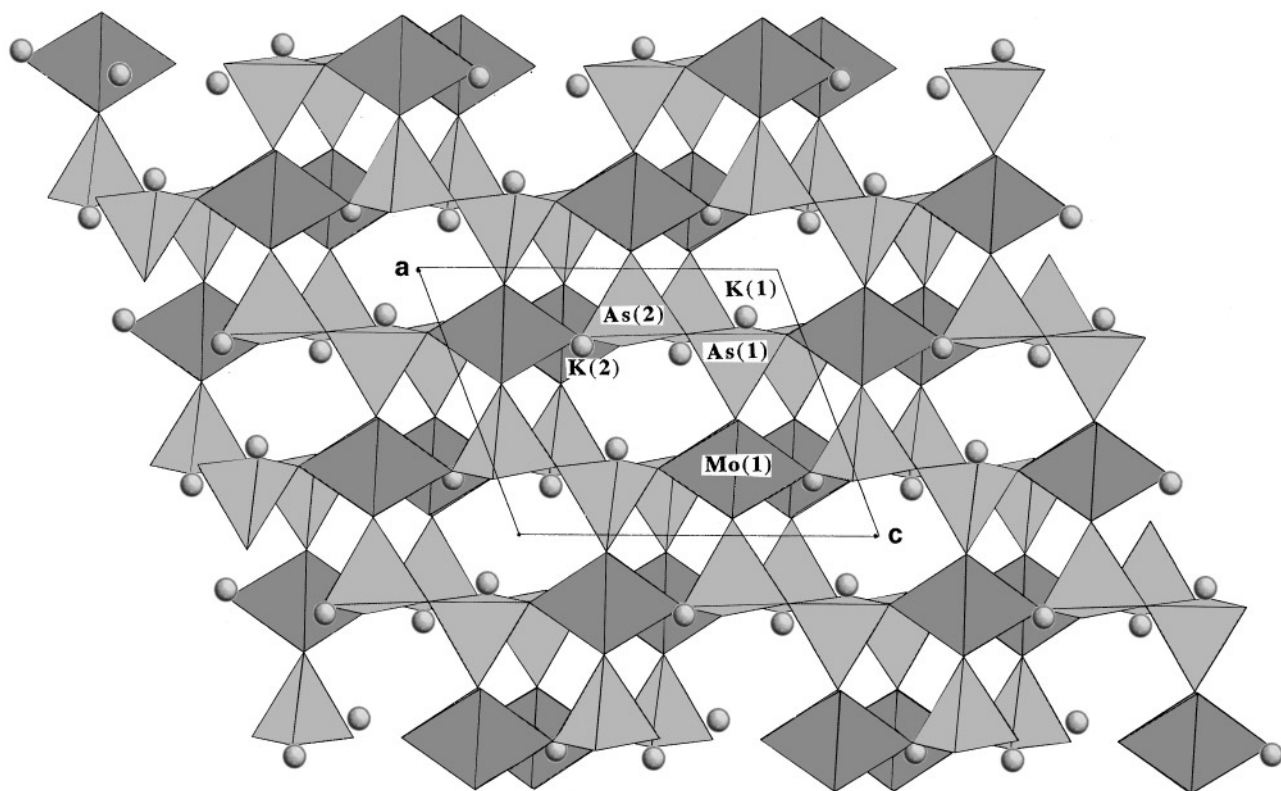


FIG. 4. Projection de la structure de $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ selon b , mettant en évidence la position excentrée des cations $\text{K}^+(1)$.

TABEAU 4
Distances interatomiques (Å), angles (deg) et forces de liaison
relatifs à $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Octaèdre Mo(1)O ₆			Tétraèdre As(1)O ₄		
Mo(1)–O(1)	1.701(3)	1.745	As(1)–O(8)	1.627(3)	1.460
–O(2)	1.713(3)	1.689	–O(6)	1.665(3)	1.317
–O(3) ^b	2.003(3)	0.771	–O(4)	1.698(3)	1.205
–O(4) ^e	2.007(3)	0.763	–O(7)	1.756(3)	1.030
–O(6)	2.155(3)	0.512	⟨As(1)–O⟩	1.687	∑ _s = 5.012
–O(5)	2.162(3)	0.502			
⟨Mo(1)–O⟩	1.953	∑ _s = 5.982	O(8)–As(1)–O(6)		106.4(2)
			–O(4)		110.7(2)
O(1)–Mo(1)–O(2)		101.5(1)	–O(7)		112.7(2)
–O(3) ^b		96.6(1)	O(6)–As(1)–O(4)		113.6(2)
–O(4) ^c		94.9(1)	–O(7)		103.6(2)
–O(6)		91.3(1)	O(4)–As(1)–O(7)		98.6(2)
–O(5)		165.4(1)			
O(2)–Mo(1)–O(3) ^b		96.1(1)	Tétraèdre As(2)O ₄		
–O(4) ^c		95.7(1)	As(1)–O(9)	1.630(3)	1.448
–O(6)		167.2(1)	–O(5) ^f	1.678(3)	1.272
–O(5)		93.1(1)	–O(3)	1.700(3)	1.199
O(3) ^b –Mo(3)–O(4) ^f		161.6(1)	–O(7)	1.752(3)	1.041
–O(6)		83.4(1)	⟨As(2)–O⟩	1.674	∑ _s = 4.960
–O(5)		82.2(1)			
O(4) ^f –Mo(1)–O(6)		81.9(1)	O(9)–As(2)–O(5) ^f		115.4(2)
–O(5)		83.1(1)	–O(3)		112.9(2)
O(6)–Mo(1)–O(5)		74.1(1)	–O(7)		112.1(2)
			O(5) ^f –As(2)–O(3)		110.9(2)
			–O(7)		104.7(2)
			O(3)–As(2)–O(7)		99.3(2)
Polyèdre Rb(1)O ₈			Polyèdre Rb(2)O ₈		
Rb(1)–O(8) ^d	2.765(3)	0.257	Rb(2)–O(6)	2.899(3)	0.179
–O(4)	2.777(3)	0.249	–O(1) ^a	2.945(3)	0.158
–O(9) ^d	2.855(4)	0.202	–O(2) ^g	3.039(3)	0.123
–O(8) ^e	2.936(3)	0.162	–O(3) ^b	3.050(3)	0.119
–O(1)	2.949(3)	0.157	–O(9) ^h	3.076(3)	0.111
–O(5) ^f	3.183(3)	0.083	–O(5)	3.141(3)	0.093
–O(2) ^f	3.308(3)	0.059	–O(2) ^a	3.153(3)	0.090
–O(7)	3.323(3)	0.057	–O(9)	3.291(4)	0.062
⟨Rb(1)–O⟩	3.012	∑ _s = 1.227	⟨Rb(2)–O⟩	3.074	∑ _s = 0.935

^a Code de symétrie: (a) $x + 1, y, z$; (b) $-x + 1, y, -z + 1$; (c) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (d) $x - 1, y, z$; (e) $-x + 1, -y + 2, -z + 2$; (f) $x, y, z + 1$; (g) $-x + 1, -y + 1, -z$; (h) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$.

Par les calculs des forces de liaison d'après la formule développée par Brown (22), les valeurs attendues de charges des ions dans la structure de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ sont vérifiées.

COMPARAISON ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La comparaison de la structure de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ avec celle du composé isoformulaire récemment publié K_2MoO_2

As_2O_7 (16) révèle qu'elles sont formées par le même type de couches $(\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7)_n$ (Fig. 2). Cependant ces deux structures diffèrent par le groupe d'espace et l'empilement des couches. Ainsi toutes les couches dans $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (Groupe d'espace $P\bar{1}$) sont équivalentes par translation selon la direction **a** (distance intercouches = 7.466 Å). Alors que dans $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (Groupe d'espace $P2_1/n$) entre deux couches successives (distance intercouches = 6.985 Å) il existe un centre d'inversion. De plus, les cations $\text{K}^+(1)$ (Fig. 4), homologues des $\text{Rb}^+(1)$ (Fig. 3), se situent en faces des fenêtres hexagonales mais légèrement plus excentrés. Cela est sans doute à relier aux valeurs des liaisons cations-oxygènes rencontrées dans les deux structures. En effet, les cations Rb^+ forment des liaisons ($\langle\text{Rb}-\text{O}\rangle = 3.043$ Å) plus longues que celles établies par les cations K^+ ($\langle\text{K}-\text{O}\rangle = 2.895$ Å) avec les atomes d'oxygène.

D'autre part deux diphosphates de formulations analogues au composé étudié, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CsHMoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sont connus (23, 24). Leurs charpentes covalentes (1D) renferment l'unité cyclique $\text{MoP}_2\text{O}_{11}$ constituée d'un octaèdre MoO_6 partageant deux sommets avec le même groupement P_2O_7 (Fig. 5). Ce type d'unité MX_2O_{11} est observé fréquemment dans les composés de formulation AMX_2O_7 ($A = \text{alcalin}$; $M = \text{métal trivalent}$; $X = \text{P, As}$) (25, 30).

En revanche, une relation structurale entre le diarséniat étudié $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ et les composés de formulation différente AMOP_2O_7 ($A = \text{alcalin}$; $M = \text{Mo, Nb}$) (31–35), MX_2O_7 ($M = \text{Mo, Zr, Sb}$; $X = \text{P, V}$) (36–39) et WOP_2O_7 (40) peut être mise en évidence. En effet, leurs charpentes covalentes renferment le même type d'unité linéaire

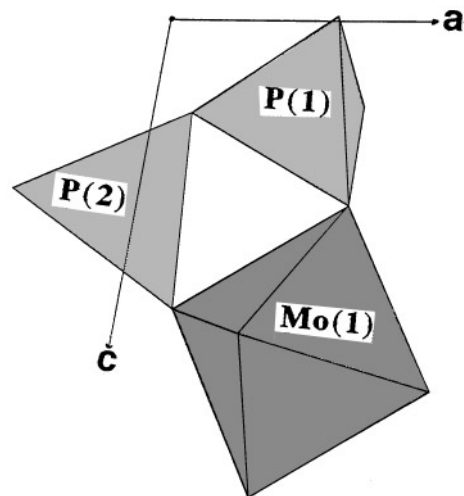


FIG. 5. Unité $\text{MoP}_2\text{O}_{11}$ rencontrée dans $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (24).

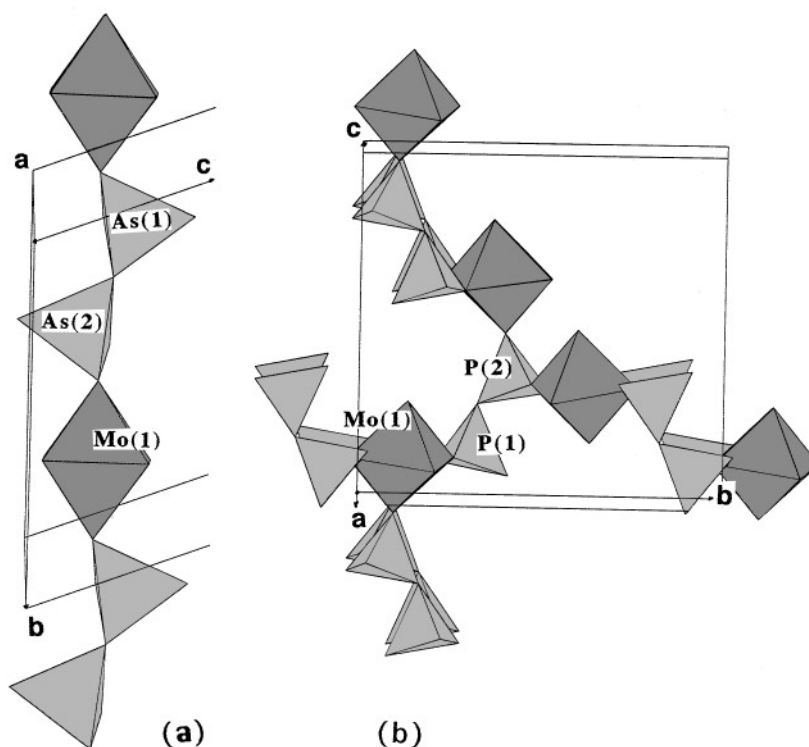


FIG. 6. Organisation des unités $\text{MoX}_2\text{O}_{12}$ ($X = \text{As}, \text{P}$): (a) en lignes dans $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$; (b) en chaînes ondulées dans KMoOP_2O_7 (32).

MX_2O_{12} , formée d'un octaèdre MO_6 partageant un seul sommet avec un groupement X_2O_7 . Cependant ces structures diffèrent par l'organisation des unités linéaires considérées.

Elles s'associent par mise en commun de sommets pour former des chaînes parallèles à la direction **b** (Fig. 6a) dans le composé étudié $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Elles s'organisent en chaînes ondulées (Fig. 6b) dans les composés de formulation AMOP_2O_7 ($A = \text{alcalin}$; $M = \text{Mo}, \text{Nb}$) (31–35) puis se lient, au moyen de ponts $M\text{--O--P}$, en charpentes (3D) dans lesquelles seul un atome d'oxygène par groupement P_2O_7 et un autre par octaèdre MO_6 restent non partagés et pointent vers les cations alcalins.

Elles forment par mise en commun de tous les sommets entre octaèdres et tétraèdres des charpentes (3D) donnant lieu à des oxydes mixtes de formulations MX_2O_7 ($M = \text{Mo}, \text{Zr}$; $X = \text{P}, \text{V}$) (36–39).

Les unités appartenant à deux couches successives se connectent pour former des bicouches. Ainsi, une filiation peut être établie entre la structure monocouche (Fig. 7a) du sel étudié $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ et la bicouche (Fig. 7b) de l'oxyde mixte WOP_2O_7 (40). On peut considérer que le passage de la première à la seconde s'effectue par mise en

commun de l'un des deux sommets oxygènes, pointant vers l'espace intercouches, du groupement X_2O_7 ($X = \text{As}, \text{P}$) avec l'oxygène vis-à-vis de l'octaèdre MO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) d'une couche adjacente. Il y a disparition des deux cations alcalins en même temps que celle d'un atome d'oxygène pour réaliser la neutralité électrique. Ainsi dans la structure 2D de l'oxyde mixte WOP_2O_7 les sommets, non partagés, pointant vers l'espace "intercouches" appartiennent seulement aux octaèdres WO_6 (Fig. 7b).

CONCLUSION

$\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ est un nouveau matériau en couches. Des essais sont en cours, incluant l'arséniate homologue $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$, pour appliquer les propriétés potentielles de ce type de structures ouvertes en préparant l'acide correspondant et des composés mixtes de formulations analogues $\text{AA}'\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ($A = \text{alcalin}$; $A' = \text{Ag}, \text{Tl}$) par échange des ions logés dans l'espace intercouches.

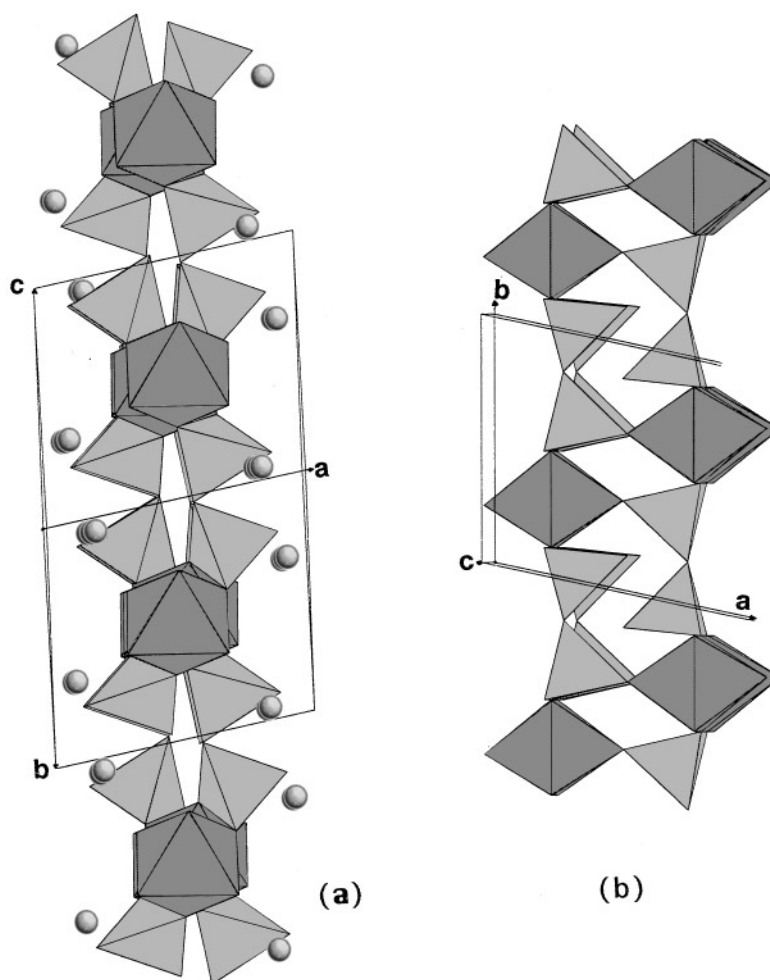


FIG. 7. Vue de profil (a) d'une couche de $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$ et (b) d'une bicouche dans WOP_2O_7 (40).

RÉFÉRENCES

1. S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard, and M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 259 (1988).
2. A. Haddad, T. Jouini, and M. Ghedira, *Acta Crystallogr., Sect. C* **44**, 1155 (1988).
3. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, and M. Omezine, *J. Solid State Chem.* **74**, 337 (1988).
4. A. Haddad, T. Jouini, Y. Piffard, and N. Jouini, *J. Solid State Chem.* **77**, 293 (1988).
5. A. Leclaire, A. Benabbas, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **83**, 245 (1989).
6. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, and M. Omezine, *J. Solid State Chem.* **82**, 14 (1989).
7. M. M. Borel, A. Grandin, G. Costentin, A. Leclaire, and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1155 (1990).
8. M. F. Zid, T. Jouini, and Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **99**, 201 (1992).
9. M. Fakhfakh, M. F. Zid, N. Jouini, and M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **102**, 368 (1993).
10. W. T. A. Harrison, C. S. Liang, T. M. Nenoff, and G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **113**, 367 (1994).
11. S. Ledain, M. M. Borel, A. Leclaire, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **120**, 260 (1995).
12. J. Xu and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **121**, 273 (1996).
13. T. Hoareau, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **128**, 233 (1997).
14. M. F. Zid, A. Driss, and T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **133**, 386 (1997).
15. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 3 (1996).
16. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 1334 (1996).
17. M. F. Zid and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **52**, 2947 (1996).
18. C. K. Fair, "MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis," Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
19. G. M. Sheldrick, "SHELXS-86: Program for the solution of Crystal Structures," Univ. of Göttingen, Germany, 1985.
20. G. M. Sheldrick, "SHELXL-93: Program for Crystal Structure Refinement," Univ. of Göttingen, Germany, 1993.
21. A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
22. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **41**, 244 (1985).
23. M. T. Averbuch-Pouchot, *J. Solid State Chem.* **79**, 296 (1989).
24. M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr., Sect. C* **44**, 2046 (1988).

25. J. Belkouch, L. Monceaux, E. Bordes, and P. Courtine, *Mater. Res. Bull.* **30**, 149 (1995).
26. D. Riou, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *Acta Crystallogr., Sect. C* **45**, 989 (1989).
27. J. J. Chen, S. L. Wang, and K. H. Lii, *Acta Crystallogr., Sect. C* **45**, 673 (1989).
28. K. H. Lii and R. C. Haushalter, *Acta Crystallogr., Sect. C* **43**, 2036 (1987).
29. A. Driss and T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **112**, 277 (1994).
30. H. Boughzala, A. Driss, and T. Jouini, *Acta Crystallogr., Sect. C* **49**, 425 (1993).
31. S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **124**, 24 (1996).
32. C. Gueho, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, and B. Raveau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **615**, 104 (1992).
33. A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Inorg. Chem.* **108**, 46 (1993).
34. S. A. Linde, Yu. E. Gorbunova, A. V. Lavrov, and I. V. Tananaev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **250**, 96 (1980).
35. M. Fakhfakh, S. Oyetola, N. Jouini, A. Verbaere, and Y. Piffard, *Mater. Res. Bull.* **29**, 97 (1994).
36. A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 323 (1988).
37. S. Oyetola, A. Verbaere, D. Guyomard, M. P. Crosner, Y. Piffard, and M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 23 (1991).
38. N. Khosrovani and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **132**, 355 (1997).
39. A. Verbaere, S. Oyetola, D. Guyomard, and Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **75**, 217 (1988).
40. P. Kierkegaard, *Ark. Kemi* **19**, 51 (1962).
41. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751 (1976).