

Préparation et structure cristalline d'un nouveau bis-diphosphate de bismuth et de sodium $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Habib Boughzala et Tahar Jouini

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

Received July 28, 1998; in revised form October 26, 1998; accepted October 30, 1998

The pentasodium bismuth bis-diphosphate has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction. $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ is triclinic (*P*-1) with $a = 9.276(3)\text{Å}$, $b = 9.806(3)\text{Å}$, $c = 7.272(1)\text{Å}$, $\alpha = 77.73(2)$, $\beta = 109.21(3)$, $\gamma = 97.92(2)$, $V = 608.71(4)\text{Å}^3$, $Z = 2$. Crystal structure has been refined with a final $R(F^2) = 0.0167$ and $R_w(F^2) = 0.0419$ for 2672 reflections with $F^2 > 4\sigma(F^2)$. The structure is built up from BiO_7 polyhedra and P_2O_7 groups sharing corners and edges to form a two-dimensional framework having large windows stacked along the *c* direction to form tunnels. The Na^+ cations are located in the interlayer space. © 1999 Academic Press

INTRODUCTION

L'investigation des systèmes $M_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{As}_2\text{O}_5$, $M =$ alcalin, nous a permis d'identifier précédemment le composé $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)_2$ (1). Dans le système homologue au phosphore $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (Fig. 1), quelques composés ternaires ont été caractérisés: $\text{NaBi}_4\text{O}_5\text{PO}_4$ (2), $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ (3), $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ (4), $\text{NaBi}_7\text{P}_2\text{O}_{16}$ (5), $\theta\text{-Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (6), $\text{Na}_3\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_3$ (7), $\gamma\text{-Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (8) et $\beta\text{-Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (9). Seules les structures des deux derniers composés ont été déterminées (10). Il nous a alors paru intéressant de compléter l'investigation de ce système en tentant de mettre en évidence l'homologue de $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)_2$. Cette synthèse a abouti à une nouvelle formule: $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ objet du présent travail.

SYNTHÈSE DU PRODUIT

La synthèse a été faite dans un creuset en porcelaine à partir des réactifs NaH_2PO_4 et Bi_2O_3 dans les proportions $\text{Na}:\text{Bi}:\text{P} = 5:2:5$. Après un traitement de quelques heures à 673 K, le mélange a été porté à 873 K, température à laquelle il se présente à l'état fondu. Refroidi à une vitesse de 5°h^{-1} puis lavé abondamment à l'eau bouillante, le produit libère deux phases. Elles ont été caractérisées par diffraction X sur monocristal: la première étant BiPO_4 forme haute température (monoclinique, $P2_1/m$) (11), la

seconde est nouvelle de formule $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Les diffractogrammes observé et calculé par le programme PULVERIX (12) de cette phase sont consignés dans le tableau 1.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Un cristal transparent, de forme parallélépipédique a été utilisé pour la collecte des intensités diffractées. 2926 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données brutes ont été réduites par le système MolEN (13). Une correction d'absorption empirique, par ψ -scan (14) a été faite ($T_{\min} = 74,96\%$; $T_{\max} = 99,86\%$). La méthode de l'atome lourd (15) a permis de localiser les atomes de bismuth, de phosphore et de sodium. Le reste de la structure a été déterminé par différence Fourier successives. Les derniers cycles de l'affinement (16) basé sur F^2 conduisent à des facteurs de fiabilité $R = 0,0167$ et $R_w = 0,0419$. Les informations relatives au cristal utilisé, à la collecte des intensités et à l'affinement de la structure sont rassemblées dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques, les principales distances et angles interatomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes sont donnés respectivement aux tableaux 3, 4 et 5. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur αXT Digital DEC 3000.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Ce diphosphate de bismuth possède une charpente bidimensionnelle formée par des tétraèdres PO_4 et des décaèdres BiO_7 déformés (Fig. 2). Ces polyèdres sont reliés entre eux par mise en commun de sommets d'atome d'oxygène et d'une arête, pour former des couches parallèles au plan (*b,c*). La projection de la structure sur le plan (*a,b*) (Fig. 2) révèle qu'une couche est constituée de l'alternance de colonnes, parallèles à *c*, de groupements P_2O_7 et de polyèdres BiO_7 , partageant des sommets et des arêtes avec les colonnes adjacentes de diphosphates. La projection de la structure selon *a* (Fig. 3) montre que la disposition du

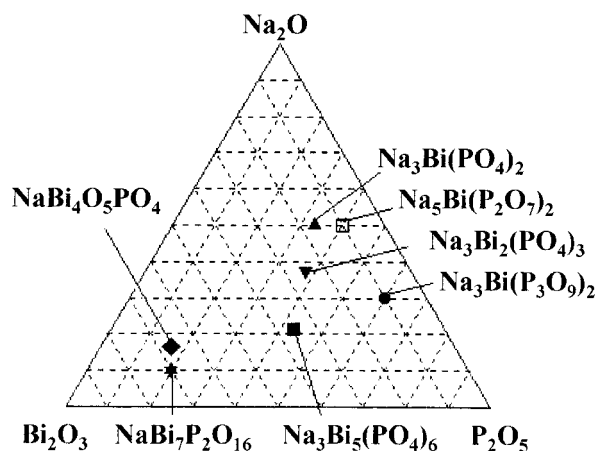


FIG. 1. Points représentatifs des composés connus dans le système: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

bismuth alternativement aux cotes $x/a = -0,1290(1)$ et $0,1290(1)$ donne un aspect ondulé à la couche. La disposition des polyèdres au sein d'une même couche laisse libre

des fenêtres ouvrant sur l'espace inter couches. Ces fenêtres sont alignées le long de l'axe a et forment des tunnels parallèles à la direction $[100]$.

Les cations Na1 et Na3 sont logés dans l'espace inter couche (Fig. 2), alors que Na2, Na4 et Na5 sont disposés aux creux des ondulations des couches et à la périphérie des tunnels (Fig. 2).

Le polyèdre de coordination du bismuth est formé de sept atomes d'oxygène à des distances inter atomiques inférieures à 3 Å. Le calcul de la somme des valences (17) révèle qu'en ne considérant que les cinq liaisons les plus fortes ($< 2,5$ Å) on obtient pour le bismuth une charge égale à 2,91. Les atomes d'oxygène de ces liaisons sont situés aux sommets d'une pyramide à base carré, à l'extérieur de laquelle se trouve le bismuth à $0,487(2)$ Å du plan de base. Il est nécessaire de tenir compte des deux autres atomes d'oxygène pour compléter la charge du bismuth à trois. Ces deux atomes sont situés à des distances nettement plus longues ($2,856(3)$ et $2,910(3)$ Å) du côté opposé au sommet de la pyramide O10. Leur éloignement traduit l'effet du doublet non liant $6s^2$ du Bismuth.

TABLEAU 1
Diffractogrammes de poudre observé et calculé de $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

h	k	l	$D_{\text{obs}}(\text{Å})$	$I/I_{\text{o obs}}$	$D_{\text{calc}}(\text{Å})$	$I/I_{\text{o calc}}$	h	k	l	$D_{\text{obs}}(\text{Å})$	$I/I_{\text{o obs}}$	$D_{\text{calc}}(\text{Å})$	$I/I_{\text{o calc}}$
1	0	0	8,728	47	8,736	82,6	2	-2	1	2,645	5	2,643	6,2
0	0	1	6,760	38	6,756	67,3	1	2	-2	2,591	4	2,589	9,1
1	-1	0	6,686	26	6,698	53,9	3	-2	0	2,572	6	2,572	19,1
1	0	-1	6,379	100	6,387	100	2	3	0	2,489	3	2,488	10
1	1	0	6,225	16	6,224	35,5	2	2	-2	2,418	16	2,418	19
0	1	1	6,047	15	6,051	42	3	-3	-1	2,392	4	2,394	11,7
0	1	-1	5,104	9	5,104	13,3	2	-1	-3	2,375	2	2,374	5,6
0	2	0	4,774	4	4,778	3,9	1	-2	2	2,331	6	2,330	9,9
2	0	0	4,365	11	4,368	7,7	4	-1	-1	2,307	10	2,307	15,3
2	0	-1	4,320	23	4,330	18	0	1	3	2,283	7	2,285	16,9
2	-1	-1	4,255	28	4,255	31,5	1	4	0	2,263	3	2,262	6,5
1	-1	1	4,074	58	4,075	89,5	1	-4	-2	2,216	3	2,216	8,4
2	1	0	3,865	17	3,867	36,3	4	-1	-2	2,202	4	2,202	8,4
2	1	-1	3,692	4	3,692	16,1	4	0	0	2,185	6	2,184	7,7
1	2	-1	3,472	10	3,473	16,2	2	2	2	2,178	6	2,178	7,1
0	1	2	3,378	7	3,381	14	2	-4	-2	2,159	4	2,157	7,6
2	0	1	3,237	6	3,239	10	1	-3	-3	2,122	6	2,121	12,4
1	-2	-2	3,191	7	3,197	7,3	3	3	-1	2,045	4	2,044	12,9
1	-3	-1	3,146	2	3,144	5	2	-2	2	2,039	5	2,037	11,2
1	1	-2	3,110	8	3,108	5	4	2	0	1,9334	3	1,9333	6
0	3	1	3,102	11	3,103	20,6	2	-5	-1	1,8846	4	1,8838	12,4
1	-3	0	3,069	7	3,066	8	3	2	2	1,8231	3	1,8235	15,8
2	-1	1	3,037	17	3,039	28,5	3	2	-3	1,8012	7	1,8012	8,3
0	1	-2	3,018	11	3,020	16,2	5	-2	-2	1,7842	13	1,7837	6,1
2	-2	-2	2,978	23	2,979	75,8	5	0	0	1,7472	3	1,7472	5
3	0	0	2,912	18	2,912	14,5	1	-4	2	1,7296	3	1,7299	5
1	0	2	2,864	12	2,866	30,7	5	-1	-3	1,6837	5	1,6834	11,9
2	-3	-1	2,831	6	2,832	14,4	3	4	-2	1,6121	3	1,6153	10,1
3	1	-1	2,772	16	2,772	57,8	1	-6	-2	1,5876	3	1,5872	5,5
1	3	1	2,745	13	2,745	52,3	5	-1	1	1,5623	2	1,5624	5,1
0	3	-1	2,700	28	2,701	56,9	4	4	0	1,5555	3	1,5559	6
3	-1	-2	2,673	4	2,669	5,4	1	6	0	1,5471	3	1,5469	8,8

TABEAU 2
Données cristallographiques, Conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de Na₅Bi(P₂O₇)₂

Données cristallographiques	
Na ₅ Bi(P ₂ O ₇) ₂	Radiation: K α (Mo) $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
$M = 671,81 \text{ g mol}^{-1}$	F(000) = 620
Triclinique	$D_x = 3,665 \text{ Mg m}^{-3}$
$P = 1$	Paramètres de la maille à partir de 25 réflexions $12^\circ < \theta < 14^\circ$
$a = 9,276(3) \text{ \AA}$	$T = 298(2) \text{ K}$
$b = 9,806(3) \text{ \AA}$	$\mu = 15,270 \text{ mm}^{-1}$
$c = 7,272(2) \text{ \AA}$	Taille: $0,24 \times 0,14 \times 0,07 \text{ mm}$
$\alpha = 77,73(2)^\circ$	$\mu R = 1,26$
$\beta = 109,21(3)^\circ$	Forme: parallépipède
$\gamma = 97,92(2)^\circ$	Couleur: blanchâtre
$V = 608,7(3) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	
Conditions de la collecte	
Diffractomètre: CAD-4	$R_{\text{int}} = 0,0161$
Scan: ω - 2θ	$\theta_{\text{max}} = 27,97^\circ$
Réflexions:	
Mesurées: 3154	$(h \ k \ l)_{\text{min}}$: (-12, -12, 0)
Observées ($> 4\sigma(I)$): 2672	$(h \ k \ l)_{\text{max}}$: (11, 12, 9)
Indépendantes: 2926	1 réflexion standard mesurée toutes les 120 mn
Correction d'absorption: ψ scan	
$T_{\text{max}} = 0,999$	Variation de l'intensité: 1,8%
$T_{\text{min}} = 0,749$	
Affinement	
Affinement basé sur F^2 (SHELXL-97)	
$R = 0,0167$	$(\Delta/\sigma)_{\text{mean}} < 10^{-3}$
$R_w = 0,0403$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,092 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,079$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,056 \text{ e \AA}^{-3}$
2672 réflexions ($> 4\sigma(F_o)$)	Correction d'extinction:
218 paramètres	SHELXL97 (Sheldrick (16))
$w = 1/[\Sigma^2(F_o^2) + (0,0182P)^2 + 0,4827P]$	Coefficient d'extinction: 0,0064(3)
où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Facteurs de diffusion Atomique:
$R_w = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2))/\Sigma(w(F_c^2))]^{1/2}$	"Int. Tables for X-ray Crystallography" (1992, Vol. C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4)

L'unité asymétrique, représentée à la figure 4 révèle deux types de groupements diphosphates. En effet, P1P2O₇ s'associe au polyèdre BiO₇ par partage d'un seul sommet O3 rappelant l'enchaînement CeAs₂O₇ dans le composé Na₄Ce(As₂O₇)₂ (18), alors que P3P4O₇ en partage deux O10 et O14 avec le même BiO₇, comme c'est le cas de la majorité des diphosphates et diarséniates du type I $M^I M^{III} X_2 O_7$, (M^I : alcalin; $M^{III} = \text{Al, Fe}$; $X = \text{As, P}$) (19–22). Ce type d'enchaînement est observé également dans la structure du composé Na₅Bi₂(AsO₄)(As₂O₇)₂ (1). Les groupements P₂O₇ adoptent la conformation quasi éclipsée (Fig. 4). Leurs angles de torsion respectifs sont de 25,4(2)° pour O1–P2–P3–O6 et 9,8(2)° pour O8–P3–P4–O12. Les longueurs des liaisons P–O_i ainsi que les angles P–O_b–P (O_i et O_b désignant respectivement un oxygène terminal et un

oxygène du pont diphosphate) sont conformes à ceux observés dans les diphosphates du type $M^I M^{III} P_2 O_7$ où ce groupement adopte la même conformation.

La recherche de structures présentant des aspects communs avec celle de Na₅Bi(P₂O₇)₂ nous a conduit à la famille des dichromates de bismuth ABi(Cr₂O₇)₂, $A = \text{Ag}$ (23); $A = \text{Rb}$ (24); $A = \text{Tl, NH}_4$ (25). Ces trois derniers composés étant isostructuraux. Leur structure présente des points communs avec celle de Na₅Bi(P₂O₇)₂ tel que la bidimensionalité, l'existence de groupements pyro et l'emplacement des cations alcalins dans l'espace inter couche. Cependant, elles diffèrent par la coordinence du bismuth, la conformation éclipsée des groupements diphosphates et le nombre de cations monovalents par unité asymétrique. Dans les dichromates la neutralité électrique nécessite un seul cation Rb⁺ qui se place dans l'espace inter couche. De ce fait la disposition des groupements P₂O₇ perpendiculairement au plan moyen d'une couche, pour aménager des fenêtres destinées à recevoir les cations Na⁺ dans le diphosphate, n'est plus la même dans le dichromate. Ces fenêtres ont disparu et les groupements Cr₂O₇ se sont orientés parallèlement aux couches comme le montre la figure 5, projection de la structure de RbBi(Cr₂O₇)₂ selon la direction (100).

TABEAU 3
Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents (\AA^2) des atomes de la structure de Na₅Bi(P₂O₇)₂

Atome	x/a	y/b	z/c	$10^3 U_{\text{eq}}^a$
P1	0,3399(1)	0,0534(1)	0,5844(1)	10(1)
P2	0,1371(1)	0,0352(1)	0,8175(1)	10(1)
P3	0,3441(1)	0,5448(1)	0,0943(1)	11(1)
P4	0,1093(1)	0,5501(1)	0,2818(1)	10(1)
Bi	0,1290(1)	0,2339(1)	0,1260(1)	10(1)
Na1	0,5278(2)	0,3343(2)	0,4289(3)	31(1)
Na2	-0,1461(2)	0,2644(2)	0,3529(2)	23(1)
Na3	0,5154(2)	0,1606(2)	1,0621(2)	24(1)
Na4	0,2654(2)	-0,1233(2)	0,2452(2)	23(1)
Na5	0,2656(2)	0,3974(2)	0,7153(2)	25(1)
O1	0,3298(3)	-0,0992(3)	0,5758(4)	16(1)
O2	0,4744(3)	0,0951(3)	0,7510(4)	17(1)
O3	0,3305(3)	0,1486(3)	0,3843(4)	17(1)
O4	0,1835(3)	0,0891(3)	0,6182(4)	14(1)
O5	-0,0298(3)	0,0525(3)	0,7688(4)	20(1)
O6	0,1798(3)	-0,1138(3)	0,8955(4)	18(1)
O7	0,2375(3)	0,1338(3)	0,9608(4)	16(1)
O8	0,4738(3)	0,5810(3)	0,2686(4)	20(1)
O9	0,3519(3)	0,6170(3)	-0,1060(4)	18(1)
O10	0,3219(3)	0,3834(3)	0,1094(4)	14(1)
O11	0,1862(3)	0,5911(3)	0,1067(4)	14(1)
O12	0,2139(3)	0,6120(3)	0,4544(4)	20(1)
O13	-0,0421(3)	0,6173(3)	0,1899(4)	17(1)
O14	0,0904(3)	0,3908(3)	0,3297(4)	17(1)

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

TABLEAU 4
Principaux distances (Å) et angles inter-atomiques (°) dans la structure de Na₅Bi(P₂O₇)₂

Tétraèdre P1O ₄		Tétraèdre P2O ₄		Décaèdre BiO ₇	
P1-O1	1,499(3)	P2-O5	1,496(3)	Bi-O10	2,170(3)
P1-O2	1,506(3)	P2-O6	1,508(3)	Bi-O7a	2,233(3)
P1-O3	1,536(3)	P2-O7	1,559(3)	Bi-O3	2,274(3)
P1-O4	1,643(3)	P2-O4	1,609(3)	Bi-O13b	2,395(3)
⟨P-O⟩ = 1,546(3)		⟨P-O⟩ = 1,543(3)		Bi-O14	2,481(3)
	P2-O4-P1	125,1(2)		Bi-O5f	2,856(3)
				Bi-O6f	2,910(3)
O1-P1-O2	112,7(2)	O5-P2-O6	114,0(2)		
O1-P1-O3	113,0(2)	O5-P2-O7	111,6(2)	O10-Bi-O7a	78,8(1)
O2-P1-O3	112,9(2)	O6-P2-O7	110,8(2)	O10-Bi-O3	74,8(1)
O1-P1-O4	109,0(2)	O5-P2-O4	108,0(2)	O10-Bi-O13b	75,0(1)
O2-P1-O4	107,9(2)	O6-P2-O4	107,8(2)	O10-Bi-O14	82,92(9)
O3-P1-O4	100,5(2)	O7-P2-O4	104,0(2)	O10-Bi-O5f	146,3(1)
				O10-Bi-O6f	161,9(1)
Tétraèdre P3O ₄		Tétraèdre P4O ₄		O7a-Bi-O3	81,5(1)
P3-O9	1,498(3)	P4-O12	1,498(3)	O7a-Bi-O13b	81,9(1)
P3-O8	1,500(3)	P4-O13	1,517(3)	O7a-Bi-O14	161,17(9)
P3-O10	1,553(3)	P4-O14	1,525(3)	O7a-Bi-O5f	79,9(1)
P3-O11	1,627(3)	P4-O11	1,611(3)	O7a-Bi-O6f	112,7(1)
⟨P-O⟩ = 1,544(3)		⟨P-O⟩ = 1,538(3)		O3-Bi-O13b	147,8(1)
	P4-O11-P3	130,2(2)		O3-Bi-O14	89,5(1)
				O3-Bi-O5f	76,5(1)
O9-P3-O8	116,5(2)	O12-P4-O13	113,1(2)	O3-Bi-O6f	119,5(1)
O9-P3-O10	111,5(2)	O12-P4-O14	112,3(2)	O13b-Bi-O14	97,7(1)
O8-P3-O10	109,4(2)	O13-P4-O14	113,1(2)	O13b-Bi-O5f	127,0(1)
O9-P3-O11	104,5(2)	O12-P4-O11	107,4(2)	O13b-Bi-O6f	92,3(1)
O8-P3-O11	108,8(2)	O13-P4-O11	102,8(2)	O14b-Bi-O5f	114,1(1)
O10-P3-O11	105,5(2)	O14-P4-O11	107,4(2)	O14b-Bi-O6f	86,2(1)
				O5f-Bi-O6f	51,8(1)
Polyèdre Na1O ₇		Polyèdre Na2O ₅		Polyèdre Na3O ₆	
Na1-O12c	2,290(3)	Na2-O1f	2,293(3)	Na3-O2	2,380(3)
Na1-O3	2,390(3)	Na2-O12g	2,311(3)	Na3-O9c	2,382(3)
Na1-O10	2,477(3)	Na2-O9b	2,385(3)	Na3-O7	2,430(3)
Na1-O8	2,493(3)	Na2-O14	2,405(3)	Na3-O1h	2,536(3)
Na1-O8c	2,516(3)	Na2-O6f	2,485(3)	Na3-O2h	2,583(3)
Na1-O1d	2,822(3)			Na3-O6h	2,833(3)
Na1-O9e	2,844(3)				
Polyèdre Na4O ₇		Polyèdre Na5O ₇		Code de symétrie	
Na4-O1	2,335(3)	Na5-O8c	2,363(3)	a: x, y, z - 1	b: -x, -y + 1, -z
Na4-O5f	2,347(3)	Na5-O13g	2,369(3)	c: -x + 1, -y + 1, -z + 1	d: -x + 1, -y, -z + 1
Na4-O2d	2,383(3)	Na5-O12	2,498(3)	e: -x + 1, -y + 1, -z	f: -x, -y, -z + 1
Na4-O6a	2,387(3)	Na5-O9j	2,646(3)	g: -x, -y + 1, -z + 1	h: -x + 1, -y, -z + 2
Na4-O12i	2,782(4)	Na5-O10j	2,716(3)	i: x, y - 1, z	j: x, y, z + 1
Na4-O7a	2,884(3)	Na5-O14	2,749(3)		
Na4-O3	2,967(3)	Na5-O7	2,845(3)		

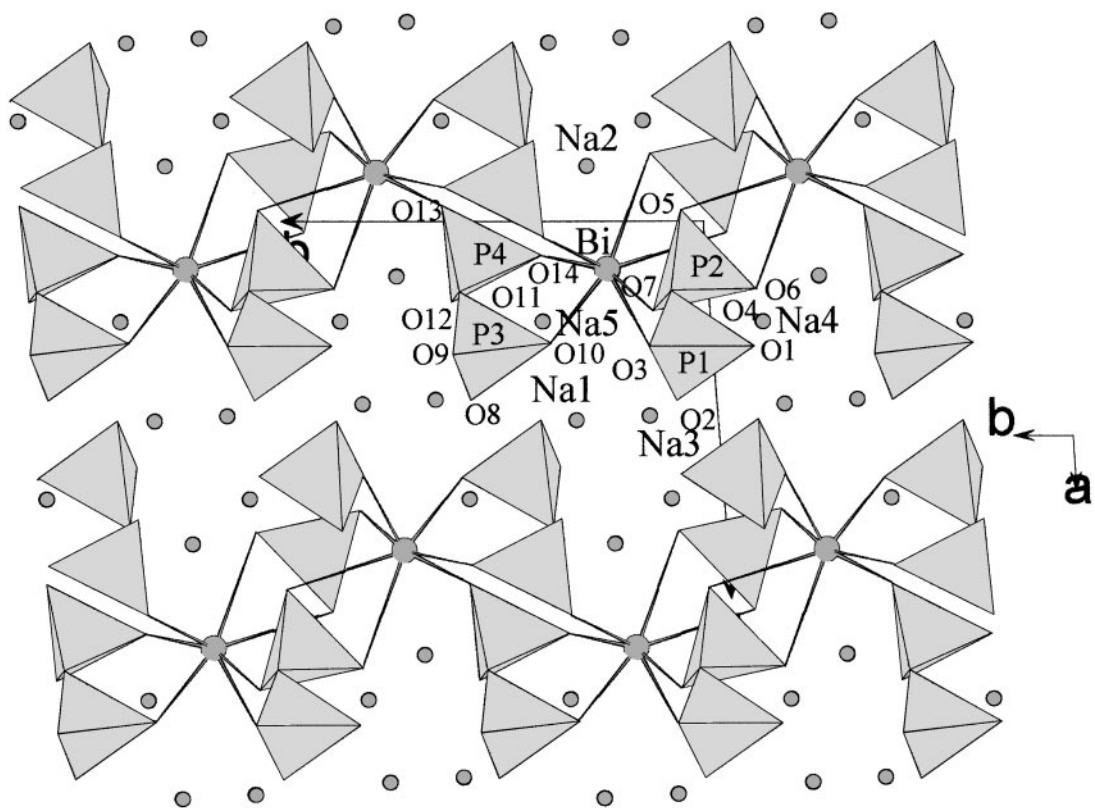


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ selon l'axe c .

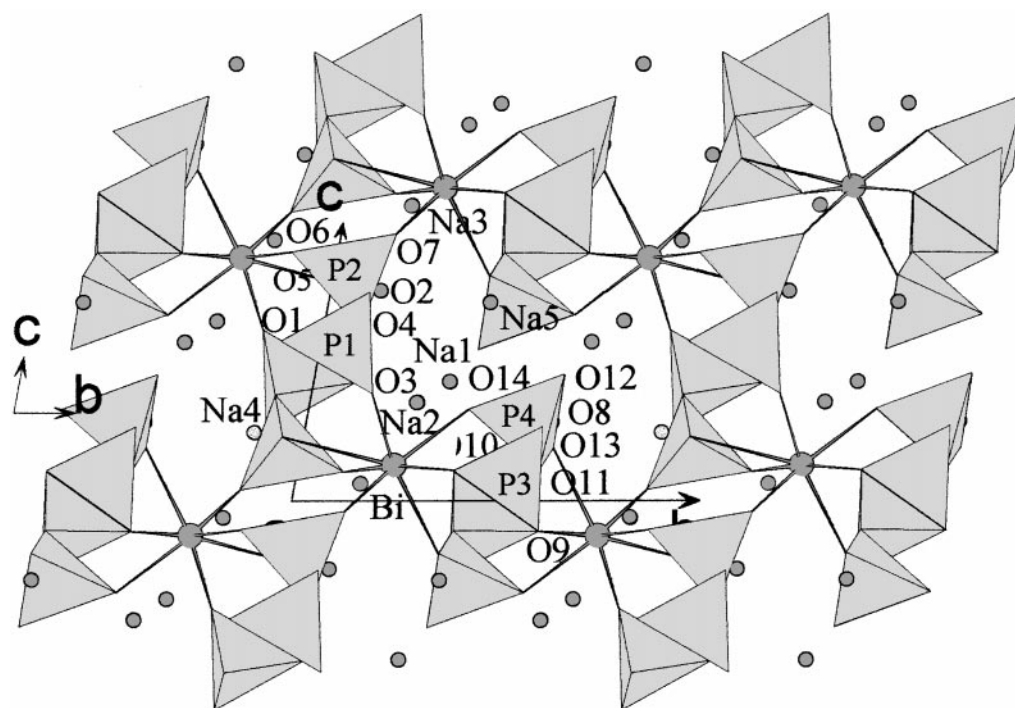


FIG. 3. Projection de la structure de $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ selon l'axe a .

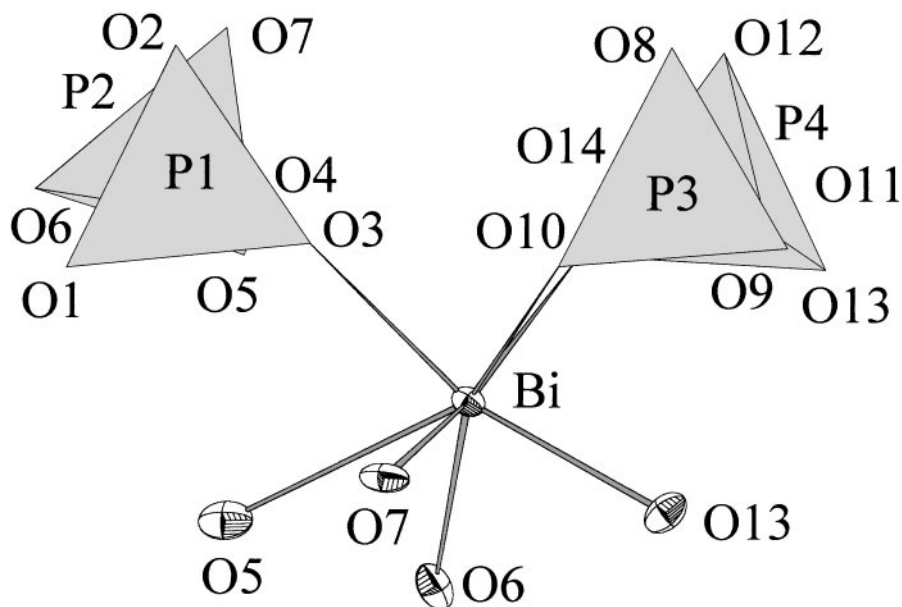


FIG. 4. Association des groupements diphosphates et de BiO_7 dans le composé $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

CONCLUSION

$\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ est un matériau à charpente ouverte, sa structure est formée de couches anioniques ondulées. Les cations Na^+ sont logés dans l'espace inter couches à la périphérie de larges tunnels.

La tentative de préparer le phosphate de formule annoncée en introduction $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, isoformulaire de

l'arséniate $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)_2$, a abouti au composé étudié dans ce travail. Cependant nous ne pouvons affirmer que $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ n'existe pas. En effet, nos travaux antérieurs sur les arsénates condensés (26) nous ont permis de remarquer que lorsque l'arsenic n'adopte que la coordination tétraédrique il donne souvent lieu à des composés isotopes ou tout au moins analogues à leurs homologues phosphorés.

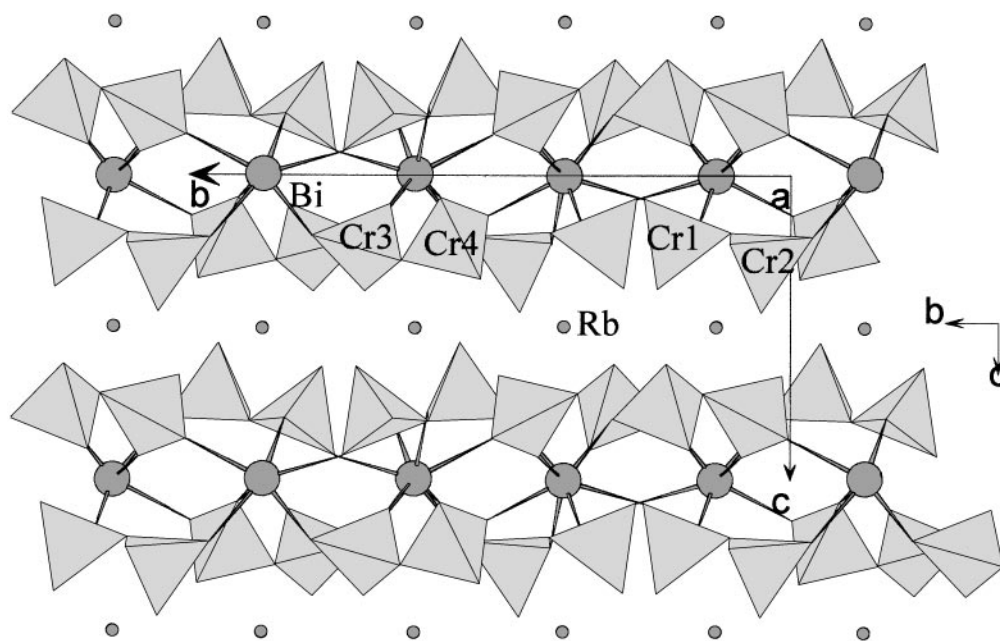


FIG. 5. Projection de la structure de $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ selon la direction (100).

TABLEAU 5
Coefficients thermiques anisotropes ($A^2 10^3$) pour $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
dans l'expression: $\text{Exp}[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hk a^*b^* U^{12})]$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	9(1)	11(1)	10(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
P2	9(1)	12(1)	11(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
P3	10(1)	10(1)	12(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
P4	9(1)	10(1)	10(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
Bi	8(1)	10(1)	12(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
Na1	17(1)	25(1)	36(1)	-1(1)	-6(1)	-3(1)
Na2	20(1)	22(1)	34(1)	-14(1)	16(1)	-6(1)
Na3	23(1)	20(1)	22(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
Na4	17(1)	35(1)	16(1)	-6(1)	3(1)	6(1)
Na5	15(1)	35(1)	23(1)	2(1)	8(1)	2(1)
O1	16(1)	14(1)	18(1)	-4(1)	8(1)	0(1)
O2	11(1)	24(1)	16(1)	-8(1)	0(1)	0(1)
O3	14(1)	21(1)	13(1)	4(1)	5(1)	0(1)
O4	14(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
O5	11(1)	30(2)	23(1)	-11(1)	5(1)	1(1)
O6	26(2)	11(1)	20(1)	-3(1)	13(1)	0(1)
O7	12(1)	23(1)	17(1)	-13(1)	3(1)	0(1)
O8	13(1)	26(2)	23(1)	-13(1)	2(1)	-1(1)
O9	22(1)	16(1)	17(1)	1(1)	13(1)	2(1)
O10	10(1)	11(1)	21(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
O11	13(1)	14(1)	15(1)	1(1)	7(1)	2(1)
O12	13(1)	29(2)	21(1)	-14(1)	1(1)	3(1)
O13	11(1)	23(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
O14	20(1)	13(1)	22(1)	-1(1)	12(1)	1(1)

REFERENCES

- H. Boughzala and T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, soumise.
- Berul and Solotszi, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **14**, 1652 (1969). [PDF N°281047]
- G. Bukhalova, R. Faustova, and M. Savenkova, *Sov. Prog. Chem.* **42**, 31 (1976). [PDF N° 360011]
- B. Lazoryak, V. Golubev, N. Kishkin, A. Shvyryaev, and R. Aziev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **32**, 422 (1987). [PDF N° 410176]
- Y. C. Jie and W. Eysel, *Powder Diffraction* **10**, 76 (1995).
- B. Lazoryak, V. Golubev, N. Kishkin, A. Shvyryaev, and R. Aziev, PDF N° 410180.
- J. M. Winand, C. R. *Acad. Sci. Paris, Sér. II* **309**, 1475 (1989).
- B. Lazoryak, V. Golubev, N. Kishkin, A. Shvyryaev, and R. Aziev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **32**, 422 (1987). [PDF N° 410178]
- B. Lazoryak, V. Golubev, N. Kishkin, A. Shvyryaev, and R. Aziev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **32**, 422 (1987). [PDF N° 410179]
- G. Mairesse, M. Drache, G. Nowogrocki, and F. Abraham, *Phase Transition* **27**, 91 (1990).
- R. Masse and A. Durif, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **300**, 849 (1985).
- K. Yvon, W. Jeitschko, and E. Parthe.
- C. K. Fair, MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
- A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 351(1968).
- G. M. Sheldrick, SHELXS-86 program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1990.
- G. M. Sheldrick, SHELXL-97 program for crystal structure determination. University of Göttingen, Germany, 1997.
- I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 244 (1985).
- W. Belam, H. Boughzala, and T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **53**, 397 (1997).
- H. Boughzala, A. Driss, and T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **49**, 425 (1993).
- A. Driss and T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **112**, 277 (1994).
- H. Boughzala and T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **51**, 179 (1995).
- S.-L. Wang, C.-H. Wu, and S.-N. Liu, *J. Solid State Chem.* **113**, 37 (1994).
- A. Riou and G. Roullet, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1327 (1980).
- Y. Gerault, A. Riou, Y. Cudennec, and J. Y. Le Marouille, *Acta Crystallogr. Sect. C* **40**, 220 (1984).
- Y. Gerault, A. Riou, and Y. Cudennec, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1211 (1989).
- A. Driss and T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46**, 1185 (1990).