

# Structure Cristalline de $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$

Ahmed Driss et Tahar Jouini

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

Received August 9, 1993; accepted December 9, 1993

We present a structural analysis of  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ ,  $M_r = 311.81$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.9114(7)$ ,  $b = 8.1345(12)$ ,  $c = 9.5446(10)$  Å,  $\beta = 107.51(1)^\circ$ ,  $V = 511.74$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_m = 4.02$ ,  $d_{\text{cal}} = 4.05$  g/cm<sup>3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 140.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 146$ ,  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.038$  for all the 1023 independent observed reflections. The structure of  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$  is compared to that of the  $M^I M^{III} \text{P}_2\text{O}_7$  form II diphosphates. The two structures are composed of the same building units,  $M^{III}\text{O}_6$  octahedra and  $X_2\text{O}_7$  ( $X = \text{As}$  or  $\text{P}$ ) groups. The main difference is that the parts played by the  $X_2\text{O}_7$  groups and the  $M^{III}\text{O}_6$  octahedra, as also the stacking of the polyhedra, are exchanged in the two structures. The change is shown to be likely due to the length of the As-O-As bridge and makes it possible to account for the unexpected contraction of the  $a$  parameter in  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$  in spite of its being the lengthening direction of the X-O-X bridge. © 1994 Academic Press, Inc.

isotypes de formulation ( $M^I \text{AlAs}_2\text{O}_7$ ,  $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [18]. Ces composés ne sont pas isotypes des phosphates correspondants.

Un examen attentif se basant sur la connaissance de la structure cristalline de  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ -II révèle une contraction sensible du paramètre  $a$  dans le diarséniate: 7,01 Å contre 7,32 Å dans le diphosphate. Or cette direction correspond justement à l'allongement du groupement  $\text{P}_2\text{O}_7$  dans  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ -II. Ceci aurait dû conduire, dans l'hypothèse d'une organisation analogue des groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$  dans les deux structures, à un accroissement du paramètre  $a$ , la longueur moyenne de la liaison As-O (1,76 Å) dans le pont As-O-As étant sensiblement plus longue que celle de P-O (1,61 Å) dans le pont P-O-P.

Cette observation suggère des arrangements structuraux différents dans les deux composés et nous a incités à entreprendre cette étude.

## INTRODUCTION

Les phosphates du type  $M^I M^{III} \text{P}_2\text{O}_7$  sont actuellement l'objet d'intérêt. Ils appartiennent essentiellement à deux formes structurales, I et II, respectivement basse et haute température, signalées par Gamondes *et al.* pour  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  dès 1971 [1].

La première détermination structurale a porté sur  $\text{KAlP}_2\text{O}_7$ -I en 1973 [2]. La structure d'un représentant de la forme II:  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  a été effectuée presque parallèlement par deux équipes en 1982 [3] et 1984 [4].

Depuis 1987, l'on observe de nombreux travaux dans ce cadre portant sur  $\text{LiInP}_2\text{O}_7$  [5],  $\text{NaTiP}_2\text{O}_7$  [6],  $\text{NaMoP}_2\text{O}_7$  [7],  $\text{NaYP}_2\text{O}_7$  [8],  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  [9],  $\text{KMoP}_2\text{O}_7$  [10],  $\text{RbFeP}_2\text{O}_7$  [11],  $\text{RbMoP}_2\text{O}_7$  [12],  $\text{CsTiP}_2\text{O}_7$  [13],  $\text{CsMoP}_2\text{O}_7$  [14], et  $\text{CsYP}_2\text{O}_7$  [15].

Cet intérêt est justifié par la recherche de structures ouvertes en vue de différentes applications, catalytiques, d'échange d'ions ou de conductivité ionique.

La première caractérisation d'arséniate de formulation analogue a été faite par d'Ivoire [16] sur  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaFeAs}_2\text{O}_7$ . Il signala des analogies cristallographiques avec les phosphates correspondants (même groupe d'espace et paramètres voisins). Une seule étude structurale, portant sur  $\text{RbAlAs}_2\text{O}_7$  [17] a été effectuée, par notre équipe. Ce composé fait partie de la série d'arséniate

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des monocristaux de  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$  précipitent à partir de mélanges de rapports Na/As allant de 0,5 à 1 par la méthode de flux et par voie hydrothermale. Les meilleurs cristaux ont été obtenus par la méthode de flux à partir d'un mélange de  $\text{NaAsO}_3$  et  $\text{As}_2\text{O}_5$  pris dans un rapport Na/As = 0,7 et d'une petite quantité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Na/Al = 5) pour éviter la précipitation de  $\text{AlAsO}_4$ . Le mélange est porté à la fusion à 650°C et laissé à cette température pendant trois heures pour garantir son homogénéité. La température est ensuite baissée jusqu'à 620°C et stabilisée pendant 12 hr. Après refroidissement, la masse solide lavée abondamment à l'eau bouillante libère des cristaux sous forme de fines baguettes pouvant atteindre 0,5 mm de longueur.

L'étude d'un cristal sur chambre de Weissenberg montre que cette phase appartient au système monoclinique. Les extinctions systématiques observées ( $h\ 0\ l:l = 2n + 1, 0\ k\ 0:k = 2n + 1$ ) conduisent au groupe d'espace  $P2_1/c$ .

La densité, mesurée par picnométrie, est égale à 4,02. Cette valeur conduit à un nombre de groupements formulaires par maille  $Z = 4$  avec une valeur théorique de la densité égale à 4,05.

TABLEAU 1  
Données cristallographiques pour NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Masse molaire	311,81
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Z	4
Densité mesurée	4,02
Densité calculée	4,05
Radiation	MoK $\alpha$
Monochromateur	Graphite
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,10 × 0,08 × 0,08
Paramètres de la maille	
<i>a</i> (Å)	6,9114(7)
<i>b</i> (Å)	8,1345(12)
<i>c</i> (Å)	9,5446(10)
$\beta$ (°)	107,51(1)
Type de balayage	$\omega - 2\theta$
Température	20°C
Domaine angulaire ( $\theta$ )	3–30°
Réfl. de référence; écart	1,3,4; 2,2,3; 0,1,–5; 0,8%
<i>hkl</i> min et max	0,9; 0,11; –12,12
Réfl. indép.; <i>R</i> <sub>int</sub>	1023; 0,019
Pondération	$w = 1/\sigma^2$
Facteurs de reliabilité	$R = 0,039$ ; $R_w = 0,038$
Nombre de paramètres affinés	100
(Var./e.s.d.) <sub>max</sub>	15 · 10 <sup>-4</sup>
$\Delta\rho$ (max et min)(e Å <sup>-3</sup> )	0,62; –0,61

Un cristal de forme parallélépipédique de dimensions approximatives 0,1 × 0,08 × 0,08 mm a servi à la détermination structurale. Les conditions de collecte des intensités sont rassemblées dans le tableau 1. Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Les deux atomes d'arsenic de l'unité asymétrique ont été localisés par la méthode de Patterson dans des positions générales du groupe d'espace  $P2_1/c$ . Tous les atomes restants ont été révélés par synthèse de Fourier-différence. Les résultats de l'affinement final sont consignés

TABLEAU 2  
Coordonnées atomiques réduites et  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) dans NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:  
 $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}$
As(1)	0,5161(1)	0,4124(1)	0,2916(1)	1,03(3)
As(2)	0,9436(1)	0,5369(1)	0,2979(1)	1,00(3)
Al	0,2807(4)	0,2745(3)	0,4938(3)	0,98(8)
Na	0,8059(5)	0,1379(5)	0,4716(4)	2,0(1)
O(1)	0,3753(8)	0,4092(7)	0,1177(6)	1,1(2)
O(2)	0,5327(9)	0,5974(7)	0,3670(6)	1,3(2)
O(3)	0,4804(9)	0,2567(7)	0,3961(6)	1,2(2)
O(4)	0,7674(8)	0,3783(7)	0,2878(7)	1,3(2)
O(5)	0,1651(8)	0,4422(7)	0,3539(6)	1,2(2)
O(6)	0,9269(9)	0,6830(7)	0,4159(6)	1,2(2)
O(7)	0,9002(9)	0,6066(7)	0,1261(6)	1,2(2)

TABLEAU 3  
Facteurs thermiques anisotropes (×10<sup>4</sup>) dans NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
As(1)	71(2)	32(1)	31(1)	–2(1)	15(1)	0(1)
As(2)	64(2)	35(1)	30(1)	0(1)	14(1)	0(1)
Al	68(5)	32(4)	30(3)	1(3)	19(3)	2(3)
Na	106(9)	53(6)	84(6)	–1(6)	24(6)	6(5)
O(1)	73(13)	31(8)	32(7)	–13(9)	–1(7)	–16(6)
O(2)	91(14)	29(8)	47(7)	–9(9)	21(8)	–3(7)
O(3)	106(15)	23(8)	42(7)	15(9)	42(9)	15(6)
O(4)	52(12)	34(9)	61(8)	–7(8)	23(8)	–8(7)
O(5)	68(13)	33(9)	24(7)	13(9)	10(8)	3(6)
O(6)	106(15)	37(9)	38(7)	–12(9)	42(9)	–19(6)
O(7)	103(14)	37(9)	26(7)	3(9)	20(8)	–1(6)

dans le tableau 1. Une correction de diffusion anormale a été appliquée pour les atomes d'arsenic et d'aluminium.

Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques anisotropes sont donnés respectivement dans les tableaux 2 et 3. Les distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans le tableau 4.

TABLEAU 4  
Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)  
dans NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

<b>Tétraèdre As(1)O<sub>4</sub></b>		<b>Octaèdre AlO<sub>6</sub></b>	
As(1)–O(1)	1,653(6)	Al–O(2 <sup>ii</sup> )	1,867(6)
–O(2)	1,657(6)	–O(3)	1,889(6)
–O(3)	1,675(5)	–O(1 <sup>iii</sup> )	1,896(6)
–O(4)	1,770(6)	–O(5)	1,908(6)
O(1)–As(1)–O(2)	113,1(3)	–O(6 <sup>ii</sup> )	1,915(6)
–O(3)	116,0(3)	–O(7 <sup>iv</sup> )	1,969(6)
–O(4)	105,2(3)	O(2 <sup>ii</sup> )–Al–O(3)	86,8(3)
O(2)–As(1)–(1)–O(3)	115,6(3)	–O(1 <sup>iii</sup> )	87,8(3)
–O(4)	102,2(3)	–O(5)	98,8(3)
O(3)–As(1)–O(4)	102,4(3)	–O(6 <sup>ii</sup> )	91,7(3)
		–O(7 <sup>iv</sup> )	69,4(3)
<b>Tétraèdre As(2)O<sub>4</sub></b>		O(3)–Al–O(1 <sup>iii</sup> )	94,7(3)
As(2)–O(5 <sup>i</sup> )	1,652(5)	–O(5)	85,6(3)
–O(6)	1,666(5)	–O(6 <sup>ii</sup> )	173,6(3)
–O(7)	1,675(6)	–O(7 <sup>iv</sup> )	95,2(3)
–O(4)	1,757(5)	O(1 <sup>iii</sup> )–Al–O(5)	173,4(3)
O(5 <sup>i</sup> )–As(2)–O(6)	111,1(3)	–O(6 <sup>ii</sup> )	91,5(3)
–O(7)	110,5(3)	–O(7 <sup>iv</sup> )	81,7(3)
–O(4)	103,6(3)	O(5)–Al–O(6 <sup>ii</sup> )	88,5(3)
O(6)–As(2)–O(7)	113,1(3)	–O(7 <sup>iv</sup> )	91,7(3)
–O(4)	111,9(3)	O(6 <sup>ii</sup> )–Al–O(7 <sup>iv</sup> )	87,5(3)
O(7)–As(2)–O(4)	106,1(3)		
<b>As(1)–O(4)–As(2) 123,5(3)°</b>			
<b>Octaèdre NaO<sub>6</sub></b>		<b>Code de symétrie</b>	
Na–O(1 <sup>iv</sup> )	2,263(7)	(i) 1+x	<i>y</i> <i>z</i>
–O(6 <sup>v</sup> )	2,344(7)	(ii) 1–x	1– <i>y</i> 1– <i>z</i>
–O(3)	2,355(7)	(iii) <i>x</i>	1/2– <i>y</i> 1/2+ <i>z</i>
–O(7 <sup>vi</sup> )	2,446(6)	(iv) 1– <i>x</i>	–1/2+ <i>y</i> 1/2– <i>z</i>
–O(7)	2,493(7)	(v) 2– <i>x</i>	1– <i>y</i> 1– <i>z</i>
–O(4)	2,588(7)	(vi) 2– <i>x</i>	–1/2+ <i>y</i> 1/2– <i>z</i>

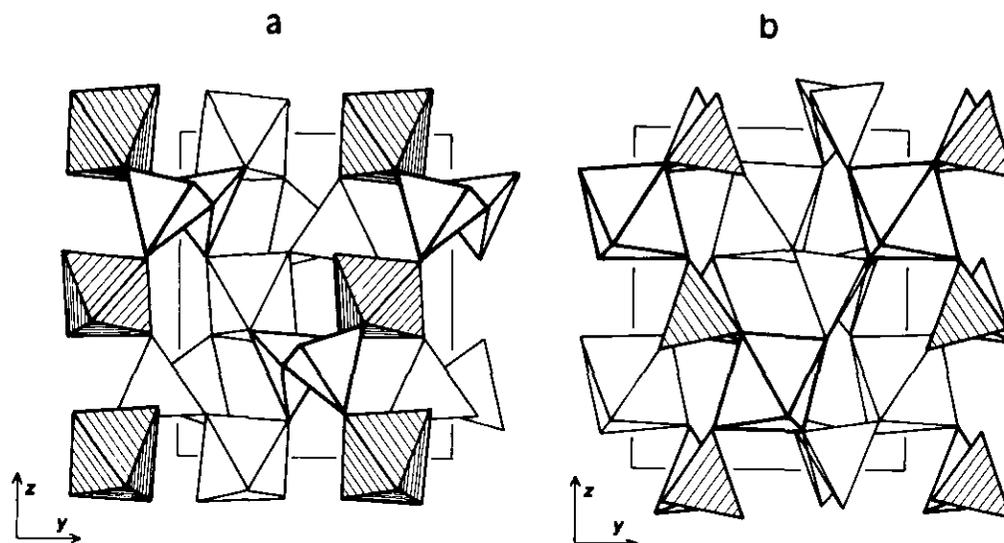


FIG. 1. Représentation des couches d'octaèdres  $M^{III}\text{O}_6$  et de groupements  $X_2\text{O}_7$  en projection sur le plan (100): (a) dans la structure de  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ , (b) dans la structure de  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  d'après [3].

#### DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Il s'agit d'une structure à charpente tridimensionnelle infinie formée d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de groupements diarséniates  $\text{As}_2\text{O}_7$ , disposés en couches alternées (fig. 1a). Aucune connexion n'est établie entre polyèdres d'une même couche à l'exception du pont  $\text{As-O-As}$  du groupement  $\text{As}_2\text{O}_7$ . La liaison entre couches est assurée par des ponts  $\text{Al-O-As}$ .

Les ions  $\text{Na}^+$ , avec un environnement octaédrique déformé, sont logés dans des cavités de la charpente anionique légèrement plus spacieuses que leurs polyèdres

de coordination, communiquant entre elles par d'étroites fenêtres dans les directions  $[110]$  et  $[-110]$ .

La structure pourrait également être décrite en se basant sur l'unité  $\text{AlAs}_2\text{O}_{11}$  qui est un cycle formé par un groupement  $\text{As}_2\text{O}_7$  et un octaèdre  $\text{AlO}_6$ . Ces unités se disposent en couches imbriquées parallèles au plan (001), l'une d'elles est représentée à la fig. 2a. Elle montre les groupements  $\text{As}_2\text{O}_7$  appartenant à une même couche de la fig. 1 et les octaèdres  $\text{AlO}_6$  avec lesquels ils forment les motifs cycliques  $\text{AlAs}_2\text{O}_{11}$ . Les vides observés dans cette figure représentent les cages contenant les ions  $\text{Na}^+$  auxquelles manque les «couvercles» qui sont des groupe-

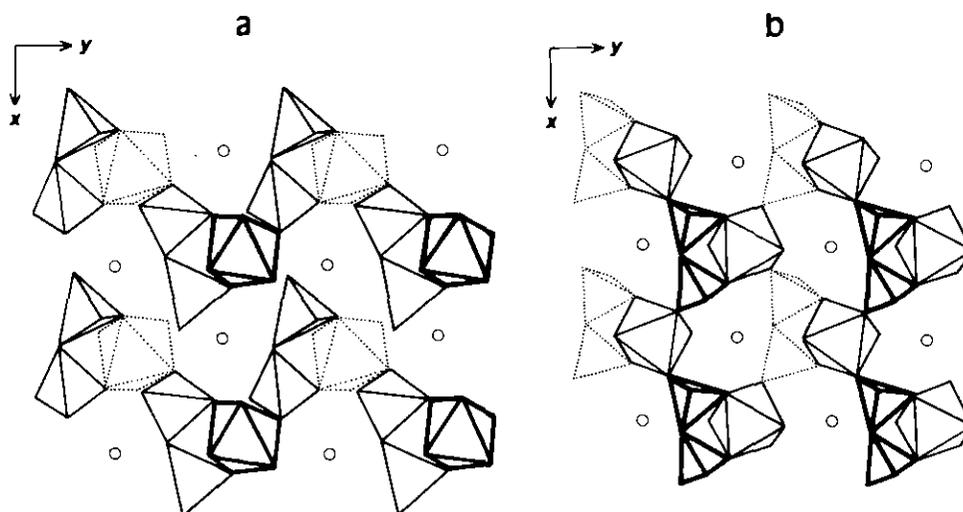


FIG. 2. Représentation de la moitié du contenu de la maille, mettant en évidence l'organisation en couches des unités  $\text{AlAs}_2\text{O}_{11}$  dans  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$  (a) et  $\text{FeP}_2\text{O}_{11}$  dans  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  d'après [3] (b).

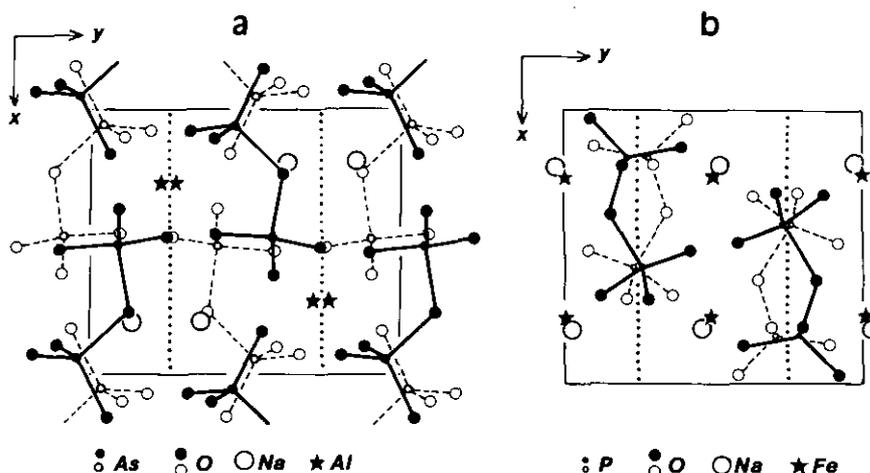


FIG. 3. (a) Projection sur le plan (001) de la structure de  $\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$ ; (b) projection sur le plan (001) de la structure de  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  d'après [3]. Les plans de glissement ont été représentés dans un but de comparaison.

ments  $\text{As}_2\text{O}_7$  situés au dessus de ces vides et appartenant à la couche centrosymétrique.

L'absence de canaux dans la charpente anionique permettant la circulation des ions  $\text{Na}^+$  explique le taux d'échange nul de ces ions par les protons en milieu acide nitrique concentré (9 mol/litre).

La comparaison de cette structure avec celle du phosphate de formulation analogue est effectuée au moyen des figs. 3a et 3b. Elles révèlent que les atomes As et Al échangent leurs positions, par rapport au plan de glissement, avec respectivement Fe et P.

Il en résulte que les rôles joués par les groupements  $\text{X}_2\text{O}_7$  et les octaèdres sont échangés d'une structure à l'autre: empilement des octaèdres selon la direction  $c$  et disposition en "zigzag" des groupements  $\text{X}_2\text{O}_7$  selon cette même direction dans l'arséniate et inversement dans le phosphate. La disposition en "zigzag" des groupements  $\text{As}_2\text{O}_7$  permet, du fait de leur interpénétration, le raccourcissement du paramètre  $a$  signalé en introduction. L'échange des rôles entre octaèdres et groupements  $\text{X}_2\text{O}_7$  est illustré dans les figs. 1, 2, et 3.

La modification de l'arrangement structural, en passant du phosphate à l'arséniate, semble être induite uniquement par la nature du groupement  $\text{X}_2\text{O}_7$  et non par les rayons des éléments trivalents comme il ressort du

tableau 5 où l'on constate qu'en changeant le cation  $M^{\text{III}}$  (Al par Fe) les structures restent isotopes.

L'effet du changement structural est surtout sensible sur le paramètre  $a$  qui décroît malgré le remplacement de P par As et même de P et Al à la fois par les éléments de rayons supérieurs As et Fe.

## RÉFÉRENCES

1. J. P. Gamondes, F. d'Yvoire, et A. Boullé, *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C* **272**, 49, (1971).
2. H. Nam Ng, et C. Calvo, *Can. J. Chem.* **51**, 2613 (1973).
3. M. Gabelica-Robert, M. Goreaud, Ph. Labbe, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **45**, 389 (1982).
4. T. Moya-Pizarro, R. Salmow, L. Fournes, G. Le Flem, B. Wanklyn, et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **53**, 387 (1984).
5. D. Tranqui, S. Hamdoune, et Y. Le Page, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1417 (1987).
6. A. Leclaire, A. Benmoussa, M. M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **77**, 299 (1988).
7. A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **76**, 131 (1988).
8. Y. P. Wang, K. Lii, et S. L. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1417 (1989).
9. D. Riou, Ph. Labbe, et M. Goreaud, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 215 (1988).
10. A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **78**, 220 (1989).
11. J. M. M. Millet et B. F. Mentzen, *Eur. J. Solid State Chem.* **28**, 493 (1991).
12. D. Riou, A. Leclaire, A. Grandin, et B. Raveau, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 989 (1989).
13. Shumin Wang et Shiou-Hwu, *J. Solid State Chem.* **92**, 219 (1991).
14. K. H. Lii, R. C. Haushalter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **43**, 2036 (1987).
15. Y. P. Wang et K. H. Lii, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1210 (1989).
16. F. D'Ivoire et M. Screpel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7-8**, 1211 (1974).
17. H. Boughzala, A. Driss, et T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **49**, 425 (1993).
18. H. Boughzala et T. Jouini, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2* **314**, 1419 (1992).

TABLEAU 5

Formule	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	vol. ( $\text{Å}^3$ )	Ref.
Composés isotopes						
$\text{NaAlP}_2\text{O}_7$	7,20	7,69	9,32	111,7	479	[1]
$\text{NaFeP}_2\text{O}_7$	7,32	7,90	9,57	111,8	514	[4]
Composés isotopes						
$\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$	6,91	8,13	9,54	107,5	511	[16]
$\text{NaFeAs}_2\text{O}_7$	7,01	8,35	9,76	107,2	547	[16]