

## Structure Cristalline de $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

M. BRUNEL-LAÛGT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL

*Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received September 22, 1977; in revised form November 29, 1977

$\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  is a new copper-rich phosphate. The preparation is described. The unit cell is triclinic,  $P\bar{1}$ , with  $a = 7.528 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.090 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.272 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 113.68^\circ$ ,  $\beta = 81.56^\circ$ ,  $\gamma = 105.77^\circ$ . The structure was solved from 1526 independent reflections using Patterson and Fourier syntheses. The final  $R$  value is 0.041 for the 1217 strongest reflections. Copper sites form a three-dimensional framework. The structure consists of homogeneous layers of copper and oxygen atoms parallel to the (012) plane. Phosphorus atoms are inserted between copper and oxygen layers.

Un certain nombre de phosphates de formule  $M_4^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_9$  sont actuellement connus, composés pour lesquels  $M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ . Le tableau I résume les études effectuées sur ces composés, et indique les références qui s'y rapportent.

La structure cristalline de  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  a été déterminée de façon précise (2). Elle est apparentée à celle de l'apatite  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  et à  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ . Les structures cristallines des sels  $M_4^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_9$ , avec  $M^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$  n'ont pas été contrôlées. Il nous semble probable que ces composés sont monocliniques, comme  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , avec un angle  $\beta$  voisin de  $90^\circ$ , vu le manque de précision que l'on constate sur les paramètres de maille et dans l'indexation des diagrammes de poudres.

Nous avons mis en évidence deux sels de cuivre plus riches en  $\text{CuO}$  que  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ . Il s'agit de  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , qui fait l'objet de ce travail, et de  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  qui a fait l'objet d'une étude récente (11). Aucun des deux n'avait été signalé par Ball (10) lors de son étude du système  $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Préparation

On obtient  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  pur par calcination de la libethenite  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  à  $850^\circ\text{C}$  pendant une journée environ.

On peut obtenir des cristaux de  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  par fusion à  $950^\circ\text{C}$  environ et refroidissement du mélange

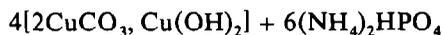


TABLEAU I

COMPOSÉS  $M_4^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_9$ , ACTUELLEMENT CONNUS: PARAMÈTRES DE MAILLE ET RÉFÉRENCES

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\gamma$	Groupe	Références
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	7,023	9,473	11,986	90,90	$P2_1$	(1-4)
$\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$	7,38	9,79	12,57	90	$P222_1$	(1-5)
$\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}_9$	7,93	10,42	13,6	90	$P222_1$	(1)
$\text{Cd}_4\text{P}_2\text{O}_9$	isotype de $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$					(9)
$\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$	9,4812	7,1304	14,390	$\beta = 104,51$	$P2_1/c$	(6-8)

TABLEAU II

DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE POUDRE DE  
 $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}^a$ 

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
100		7,238	
010	7,207	7,201	13
1 $\bar{1}$ 0	5,825	5,836	4
001	5,728	5,739	10
01 $\bar{1}$		5,657	
1 $\bar{1}$ 1	5,039	5,046	2
110	4,587	4,594	33
101		4,593	
10 $\bar{1}$	4,402	4,406	4
11 $\bar{1}$	4,031	4,035	18
011		3,834	
1 $\bar{2}$ 1		3,787	
02 $\bar{1}$	3,759	3,761	6
200	3,616	3,619	92
020		3,601	
2 $\bar{1}$ 0	3,589	5,590	100
1 $\bar{2}$ 0		3,576	
111	3,531	3,532	3
2 $\bar{1}$ 1	3,417	3,421	13
111	3,257	3,260	8
201	3,120	3,122	4
01 $\bar{2}$		3,102	
2 $\bar{2}$ 1	3,054	3,059	2
12 $\bar{1}$	3,016	3,017	11
1 $\bar{1}$ 2		3,016	
20 $\bar{1}$		3,004	
210		2,966	
120	2,957	2,959	94
2 $\bar{2}$ 0	2,919	2,918	61
002		2,869	
1 $\bar{2}$ 2	2,863	2,863	10
02 $\bar{2}$		2,828	
21 $\bar{1}$	2,774	2,776	25
2 $\bar{1}$ 1	2,769	2,768	22
11 $\bar{2}$	2,709	2,710	36
102		2,707	
1 $\bar{3}$ 1	2,685	2,685	17
021	2,631	2,633	18
10 $\bar{2}$		2,629	
1 $\bar{2}$ 1	2,603	2,605	4
03 $\bar{1}$	2,594	2,593	4
2 $\bar{1}$ 2	2,547	2,548	21
2 $\bar{2}$ 2	2,522	2,523	14
211		2,513	
3 $\bar{1}$ 0		2,469	
1 $\bar{3}$ 0		2,457	
12 $\bar{2}$	2,453	2,453	11
2 $\bar{3}$ 1		2,448	
3 $\bar{1}$ 1		2,427	

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
300	2,413	2,413	6
1 $\bar{3}$ 2	2,407	2,407	10
030		2,400	
012	2,376	2,373	7
121	2,362	2,361	7
3 $\bar{2}$ 1	2,344	2,342	6
03 $\bar{2}$		2,327	
22 $\bar{1}$	2,309	2,311	4
2 $\bar{2}$ 1		2,302	
220	2,298	2,297	9
202		2,297	
1 $\bar{1}$ 2		2,284	
3 $\bar{2}$ 0		2,266	
2 $\bar{3}$ 0	2,261	2,260	23
301		2,259	
13 $\bar{1}$		2,254	
2 $\bar{3}$ 2		2,243	
112		2,228	
20 $\bar{2}$		2,203	
212	2,201	2,200	6
30 $\bar{1}$	2,193	2,191	4
310	2,141	2,141	29
3 $\bar{1}$ 1	2,136	2,137	37
130		2,134	
3 $\bar{2}$ 2	2,084	2,083	3
3 $\bar{3}$ 1		2,071	
13 $\bar{2}$		2,063	
1 $\bar{2}$ 3		2,063	
31 $\bar{1}$	2,058	2,057	16
3 $\bar{1}$ 2		2,057	
01 $\bar{3}$		2,052	
02 $\bar{3}$	2,041	2,041	4
1 $\bar{1}$ 3		2,036	
212		2,024	
22 $\bar{2}$	2,019	2,018	8

<sup>a</sup> Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu, sur un diffractogramme effectué à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre.

Ils apparaissent en mélange avec  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  dont ils sont très difficiles à distinguer tant par la morphologie que par la couleur: il s'agit de prismes tricliniques vert foncé qui se clivent facilement en fines lamelles. Il importe qu'au début de la calcination, la température soit élevée progressivement, et que le creuset soit placé dans un endroit où le renouvellement de l'atmosphère soit assuré, afin d'éviter la formation de sels cuivreux.

TABLEAU III

CONDITIONS DE MESURE DES INTENSITÉS DES RAYONS X DIFFRACTÉS  
PAR UN MONOCRISTAL DE  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

Longueur d'onde  $\text{MoK}\beta$   $\lambda = 0,6329 \text{ \AA}$  avec monochromateur graphite  
Dimensions du cristal:  $0,15 \times 0,16 \times 0,17 \text{ mm}$   
Balayage en  $\omega$   
Angle  $\theta$  maximum  $25^\circ$   
Vitesse de balayage:  $0,045^\circ \text{ sec}^{-1}$   
Largeur de balayage:  $1,80^\circ$   
Nombre de réflexions mesurées non nulles: 1526  
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement: 1217

### Données Cristallographiques

Les paramètres de maille de  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  ont été mesurés au diffractomètre automatique. Les valeurs ainsi obtenues ont permis d'indexer un diagramme de poudre de ce composé, effectué sur diffractomètre Philips Norelco, à la vitesse de  $\frac{1}{4}^\circ - 2\theta/mn$ . Le dépouillement de ce diagramme est donné dans le tableau II. Les paramètres de maille, affinés par la méthode des moindres carrés d'après les données angulaires du diagramme de poudre, ont pour valeurs:

$$\begin{array}{ll} a = 7,528(2) \text{ \AA}, & \alpha = 113,68(2)^\circ, \\ b = 8,090(2), & \beta = 81,56(2)^\circ, \\ c = 6,272(1), & \gamma = 105,77(2)^\circ, \\ V = 336,4 \text{ \AA}^3, & M = 460,1 \text{ g}, \\ d_x = 4,545 \text{ g/cm}^3, & d_m = 4,5 \text{ g/cm}^3. \end{array}$$

Les valeurs de  $\sigma$ , portant sur la dernière décimale, sont données entre parenthèses.

### Résolution de la structure

#### Données expérimentales

Les intensités des rayons X diffractés par un cristal de  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Philips. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III.

#### Détermination de la structure

L'examen des sections de Patterson a permis de localiser tous les atomes de cuivre,

avec le groupe spatial  $\text{P}\bar{1}$ . Des sections de Fourier ont ensuite révélé toutes les autres positions atomiques. Une première série d'affinements avec des facteurs de température isotropes a conduit à une valeur de  $R$  de 0,072. Une autre série d'affinements, avec des facteurs de température anisotropes a alors donné une valeur de  $R$  de 0,041. Pour cette dernière série, les 1217 réflexions utilisées étaient telles que  $F_o > 10$  et  $|F_o - F_c|/\sigma_F < 8$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Le tableau des facteurs de structure a été déposé au National Auxiliary Publications Service (NAPS), Document No. 03197; c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017.

TABLEAU IV

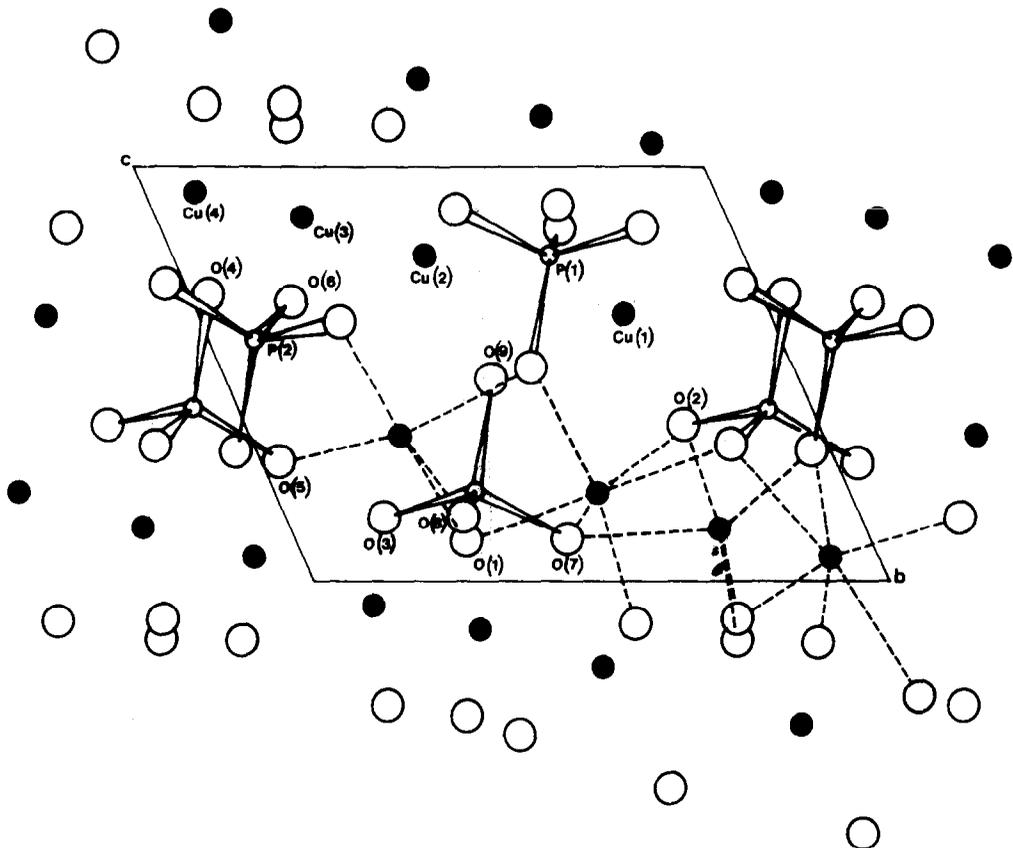
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE ISOTROPES

	$x$	$y$	$z$	$B$
Cu(1)	0,1277(2)	0,2631(1)	0,3556(2)	0,98
Cu(2)	0,6683(1)	0,4384(1)	0,7839(2)	0,62
Cu(3)	0,8940(1)	0,7435(1)	0,1282(2)	0,82
Cu(4)	0,6185(1)	0,9140(1)	0,0653(2)	0,79
P(1)	0,7360(3)	0,3494(3)	0,2204(3)	0,51
P(2)	0,2155(3)	0,9195(3)	0,4193(3)	0,46
O(1)	0,2740(7)	0,2949(7)	0,0951(9)	0,59
O(2)	0,0319(8)	0,7606(8)	0,3786(10)	0,78
O(3)	0,5847(7)	0,1681(8)	0,1539(9)	0,65
O(4)	0,7800(8)	0,9661(8)	0,3168(10)	0,82
O(5)	0,2046(8)	0,0348(8)	0,2855(10)	1,06
O(6)	0,3771(7)	0,8268(7)	0,3307(9)	0,62
O(7)	0,7019(9)	0,4735(8)	0,1051(10)	1,08
O(8)	0,9282(8)	0,3092(9)	0,1538(11)	1,28
O(9)	0,2740(8)	0,5373(8)	0,5145(9)	0,81

TABLEAU V

FACTEURS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPES  $\beta_{ij} \times 10^5$ 

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu(1)	743(20)	233(18)	712(29)	130(14)	309(18)	294(18)
Cu(2)	521(18)	112(16)	389(26)	0(13)	-48(16)	119(16)
Cu(3)	458(18)	412(18)	494(27)	158(14)	-167(17)	84(17)
Cu(4)	519(18)	180(17)	668(28)	141(13)	-259(17)	0(17)
P(1)	361(34)	118(31)	317(50)	-22(25)	-42(32)	68(32)
P(2)	264(33)	112(33)	401(51)	-10(25)	-25(32)	83(33)
O(1)	302(96)	346(97)	390(142)	56(77)	-30(92)	210(97)
O(2)	381(101)	396(101)	552(152)	-13(78)	-33(97)	262(103)
O(3)	345(98)	313(96)	612(150)	62(75)	-64(96)	314(100)
O(4)	483(102)	451(98)	397(147)	148(81)	-112(95)	115(100)
O(5)	712(116)	478(108)	668(165)	153(90)	227(110)	414(110)
O(6)	346(95)	153(94)	620(154)	52(77)	-24(96)	143(99)
O(7)	966(122)	215(95)	493(154)	-87(85)	-221(109)	186(101)
O(8)	453(105)	649(115)	919(174)	93(89)	73(109)	162(114)
O(9)	664(110)	186(93)	360(147)	-129(81)	-85(102)	158(97)

FIG. 1. Projection (100) de la structure de  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ .

La valeur de  $\sigma_F$  est définie par

$$\sigma_F = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\omega I} + p^2 I^2 \right)^{1/2}$$

où  $\omega$  représente le poids statistique défini par  $\omega = 1/\sigma^2(F^2)$ ,  $I = F^2$  étant l'intensité de la réflexion corrigée du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation et  $p = 0,05$ .

Le tableau IV donne la liste des coordonnées atomiques, pour les 15 atomes indépendants. Les facteurs de température anisotropes sont donnés dans le tableau V. Le tableau VI indique les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique, ainsi que leur orientation par rapport aux axes cristallographiques.

### Description de la structure

La fig. 1 représente la projection (100) de la structure: le cristal est constitué d'un empilement de couches d'ions cuivriques alternant avec des couches d'oxygène. Les atomes de phosphore se trouvent entre les couches de cuivre et les couches d'oxygène, et contribuent à lier ces dernières entre elles. Ces couches sont parallèles au plan (012). La fig. 2 représente la projection d'une de ces couches sur le plan (012), et montre comment s'enchaînent les polyèdres de coordination des cations dans un de ces plans. De telles couches se déduisent les unes des autres par des opérations de symétrie et des translations, les oxygènes participant simultanément à l'environnement des atomes de cuivre et de phosphore de deux couches successives. Ces couches sont constitués de "rubans" constitués de chaînes  $\text{Cu}(3)\text{--Cu}(4)\text{--Cu}(4)\text{--Cu}(3)$ . Les sites  $\text{Cu}(2)$  assurent la liaison entre ces chaînes, pour former une sorte d'échelle. Les sites  $\text{Cu}(1)$  sont extérieurs à ces échelles, qui sont reliées entre elles par les tétraèdres  $\text{P}(2)\text{O}_4$ .

Le tableau VII donne les principales distances entre cations dans ce composé.

Les ions  $\text{PO}_4$  sont des tétraèdres un peu

TABLEAU VI

LONGUEURS DES AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION THERMIQUE, ET ORIENTATION PAR RAPPORT AUX AXES CRISTALLOGRAPHIQUES

Atome	$U$ (Å)	$\theta_a$ (°)	$\theta_b$ (°)	$\theta_c$ (°)
Cu(1)	0,159	28	102	58
	0,094	117	67	53
	0,057	85	26	126
Cu(2)	0,122	5	107	86
	0,080	85	91	22
	0,048	89	17	112
Cu(3)	0,124	54	58	122
	0,097	124	35	86
	0,079	54	102	33
Cu(4)	0,137	52	73	131
	0,086	43	106	41
	0,063	106	24	90
P(1)	0,105	10	114	82
	0,074	88	107	9
	0,053	81	30	94
P(2)	0,090	14	118	71
	0,083	99	97	21
	0,052	80	29	98
O(1)	0,099	116	39	78
	0,089	29	78	88
	0,070	78	126	12
O(2)	0,118	138	44	87
	0,096	53	84	48
	0,081	107	133	42
O(3)	0,110	112	65	52
	0,094	29	79	81
	0,060	72	153	39
O(4)	0,120	51	57	111
	0,105	133	35	93
	0,076	69	100	21
O(5)	0,149	26	95	64
	0,116	114	42	74
	0,069	99	132	32
O(6)	0,103	85	99	15
	0,097	8	98	88
	0,060	97	12	104
O(7)	0,171	14	110	92
	0,085	77	85	31
	0,066	87	20	121
O(8)	0,152	64	151	40
	0,120	74	61	59
	0,105	31	92	113
O(9)	0,149	15	119	84
	0,077	80	83	32
	0,052	79	30	122

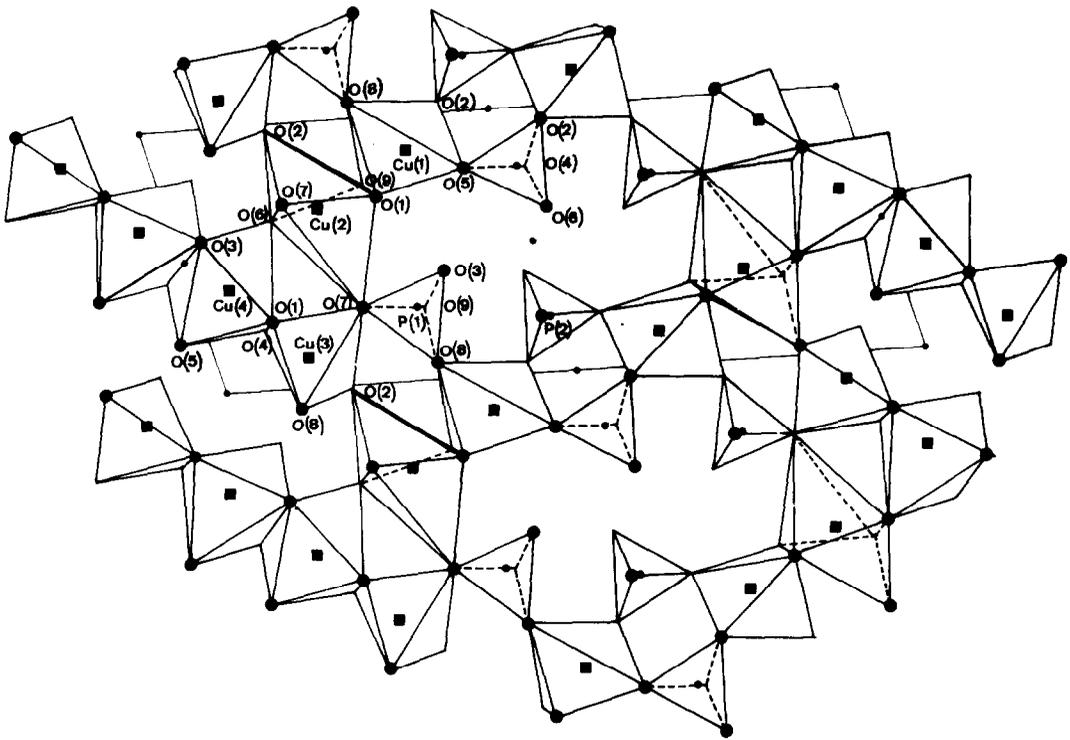


FIG. 2. Projection (012) d'une couche de polyèdres  $\text{CuO}_5$ ,  $\text{CuO}_6$  et  $\text{PO}_4$ . Les atomes de cuivre sont représentés par des carrés, les atomes de phosphore par de petits cercles. Les oxygènes formant une couche située au-dessus du plan de projection sont représentés par des cercles pleins, les oxygènes situés au-dessous n'apparaissent que comme des sommets de polyèdres. Les centres de symétrie représentés se trouvent dans le plan moyen des atomes de cuivre.

déformés. La valeur moyenne des distances P—O dans ces tétraèdres est 1,540 Å.

Les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs sont données dans le tableau VII.

L'oxygène isolé O(1) a un environnement tétraédrique de cuivre. Les distances et angles

caractéristiques de ce voisinage sont indiquées dans le tableau IX. La valeur moyenne des distances Cu—O est 1,912 Å. Elle est légèrement inférieure à celle que l'on observe pour l'oxygène similaire dans  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$  (1,933 Å). O(1) a sept seconds voisins oxygènes (contre huit dans  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ ) à des dis-

TABLEAU VII

DISTANCES ENTRE CATIONS DANS  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)	P(1)	P(2)
Cu(1)			3,242(2)		3,215(2)	3,068(2)
Cu(2)	2,876(2)			3,455(2)	3,306(2)	
Cu(3)	3,045(2)	3,465(2)			3,345(2)	3,245(2)
Cu(4)	3,112(1)	2,859(1)	2,936(2)		3,184(2)	3,259(2)
P(1)	3,502(3)	3,640(1)	3,341(3)	2,916(2)		3,824(4)
P(2)	3,213(3)	2,981(2)	2,928(2)	3,493(2)	3,742(3)	3,685(4)

tances comprises entre 2,58 et 3,15 Å, la distance moyenne valant 2,741 Å (2,846 Å dans  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ ).

Les ions cuivriques ont des environnements en oxygène extrêmement irréguliers. Le tableau X indique les caractéristiques géométriques de ces polyèdres de coordination, qui s'enchaînent pour former une charpente tridimensionnelle.

Dans le voisinage de Cu(1), les quatre oxygènes à courte distance O(1), O(5), O(2) et O(9) forment non pas une figure plane mais un quadrilatère gauche. L'angle dièdre qui a pour arête O(5)–O(9) est de l'ordre de 130°. L'ensemble peut être décrit comme une bipyramide triangulaire avec des distances

courtes (<2,29 Å). L'oxygène le plus proche est ensuite O(4) qui se trouve à 3,001(5) Å de Cu(1).

Dans l'environnement de Cu(3), du type 4 + 1, les oxygènes à courte distance forment encore une figure gauche. Ce polyèdre de coordination est une bipyramide triangulaire. L'oxygène second voisin le plus proche est O(5) à 2,798(5) Å.

Le voisinage de Cu(2) peut être considéré comme un octaèdre très distordu, du type 4 + 1 + 1. Les quatre oxygènes à courte distance forment une figure gauche. Les deux autres, à des distances moyenne et longue, se trouvent dans des directions très inclinées sur le plan moyen du quadrilatère.

TABLEAU VIII

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES ENTRE VECTEURS INTERATOMIQUES DANS LES TÉTRAÈDRES  $\text{PO}_4$ <sup>a</sup>

P(1)	O(3)	O(7)	O(8)	O(9)
O(3)	<u>1,539(5)</u>	<i>109,5(3)</i>	<i>110,9(4)</i>	<i>110,7(3)</i>
O(7)	<u>2,517(9)</u>	<u>1,543(8)</u>	<i>111,8(4)</i>	<i>105,5(3)</i>
O(8)	<u>2,530(8)</u>	<u>2,548(11)</u>	<u>1,533(7)</u>	<i>108,3(4)</i>
O(9)	<u>2,538(6)</u>	<u>2,459(10)</u>	<u>2,497(8)</u>	<u>1,547(5)</u>
P(2)	O(2)	O(4)	O(5)	O(6)
O(2)	<u>1,584(5)</u>	<i>106,4(3)</i>	<i>107,4(3)</i>	<i>107,7(3)</i>
O(4)	<u>2,501(7)</u>	<u>1,541(6)</u>	<i>111,4(4)</i>	<i>112,0(3)</i>
O(5)	<u>2,494(9)</u>	<u>2,520(10)</u>	<u>1,509(8)</u>	<i>111,6(3)</i>
O(6)	<u>2,509(8)</u>	<u>2,541(7)</u>	<u>2,509(10)</u>	<u>1,524(6)</u>

<sup>a</sup> Les valeurs soulignées sont les distances P–O (Å). Les valeurs en italique sont les angles entre vecteurs interatomiques. Les valeurs portées dans les triangles inférieurs gauches sont celles des distances O–O (Å).

TABLEAU IX

DISTANCES ET ANGLES ENTRE VECTEURS INTERATOMIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT DE O(1)<sup>a</sup>

O(1)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)
Cu(1)	<u>1,902(6)</u>	<i>97,4(3)</i>	<i>106,3(3)</i>	<i>109,1(3)</i>
Cu(2)	<u>2,876(2)</u>	<u>1,924(6)</u>	<i>96,7(3)</i>	<i>142,6(3)</i>
Cu(3)	<u>3,045(2)</u>	<u>2,859(1)</u>	<u>1,902(6)</u>	<i>100,4(3)</i>
Cu(4)	<u>3,112(1)</u>	<u>3,640(1)</u>	<u>2,936(2)</u>	<u>1,918(6)</u>

<sup>a</sup> Les conventions adoptées sont analogues à celles du tableau VIII.

TABLEAU X

DISTANCES ET ANGLES ENTRE VECTEURS INTERATOMIQUES DANS LES ENVIRONNEMENTS DES ATOMES DE CUIVRE<sup>a</sup>

Cu(1)	O(1)	O(2)	O(4)	O(5)	O(8)	O(9)
O(1)	1,902(6)	176,5(3)	123,8(2)	89,7(3)	76,3(2)	80,3(2)
O(2)	3,854(8)	1,954(6)	55,9(2)	93,5(3)	100,6(2)	98,8(2)
O(4)	4,356(9)	2,501(7)	3,001(5)	73,7(2)	73,2(2)	149,8(2)
O(5)	2,717(10)	2,843(8)	3,087(8)	1,951(7)	127,3(3)	128,9(3)
O(8)	2,608(9)	3,273(11)	3,207(10)	3,803(11)	2,291(8)	98,9(2)
O(9)	2,577(7)	3,069(8)	4,919(9)	3,644(8)	3,329(8)	2,087(5)
Cu(2)	O(1)	O(2)	O(6)	O(7)	O(7')	O(9)
O(1)	1,925(5)	120,1(2)	177,0(3)	84,0(3)	76,6(2)	83,7(2)
O(2)	4,260(8)	2,956(5)	57,3(2)	89,6(2)	163,2(2)	81,6(2)
O(6)	3,842(8)	2,509(8)	1,919(5)	94,3(3)	106,0(2)	97,1(3)
O(7)	2,603(10)	3,539(8)	2,847(7)	1,965(7)	93,7(2)	158,7(3)
O(7')	3,155(8)	5,876(8)	3,968(9)	3,678(13)	2,984(7)	100,2(2)
O(9)	2,577(7)	3,290(10)	2,891(9)	3,835(9)	3,835(8)	1,937(6)
Cu(3)	O(1)	O(2)	O(4)	O(5)	O(7)	O(8)
O(1)	1,903(6)	170,6(3)	82,1(2)	128,1(2)	77,5(2)	82,9(3)
O(2)	3,838(9)	1,948(7)	96,9(2)	60,3(2)	94,4(2)	104,2(2)
O(4)	2,603(7)	2,997(10)	2,055(6)	77,3(2)	112,5(2)	132,8(3)
O(5)	4,244(10)	2,494(9)	3,087(8)	2,798(5)	154,3(2)	77,5(2)
O(7)	2,603(10)	3,073(7)	3,582(0)	4,906(9)	2,233(6)	107,4(3)
O(8)	2,608(9)	3,142(9)	3,746(8)	3,082(7)	3,440(9)	2,033(6)
Cu(4)	O(1)	O(3)	O(3')	O(4)	O(5)	O(6)
O(1)	1,918(6)	157,3(2)	96,4(2)	83,9(2)	74,0(2)	106,5(2)
O(3)	3,826(9)	1,984(6)	86,0(2)	98,4(2)	84,4(2)	96,2(2)
O(3')	2,923(10)	2,719(12)	2,002(6)	167,8(3)	78,7(2)	85,4(2)
O(4)	2,603(7)	2,998(11)	3,955(9)	1,975(7)	112,9(2)	82,8(2)
O(5)	2,717(10)	3,057(7)	2,900(8)	3,764(9)	2,526(6)	164,1(2)
O(6)	3,505(7)	3,306(9)	3,030(9)	2,940(8)	4,917(9)	2,439(6)

<sup>a</sup> Les conventions adoptées sont analogues à celles du tableau VIII.

Le polyèdre de coordination de Cu(4) peut être décrit de la même manière, bien que la différence entre les deux distances longues soit moins marquée.

Ces environnements sont très différents de ceux que l'on observe dans  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$ , dans lequel un des atomes de cuivre se trouve dans un octaèdre étiré centrosymétrique, alors que les deux autres atomes de cuivre indépendants

ont des polyèdres de coordination en forme de bipyramide triangulaire.

### Références

1. H. BAUER ET W. BALZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 225 (1965).
2. B. DICKENS, W. E. BROWN, G. J. KRUGER, ET J. M. STEWART *Acta Crystallogr. B* **29**, 2046 (1973).

3. G. TRÖMEL, *Stahl Eisen, Z. Deutsch. Eisenhüttenw.* **63**, 2 (1943).
4. V. A. SOKOLOV, S. M. RUBINCHIK, E. I. VANASHEK, ET E. E. BUROVAYA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2**, 717 (1966). (Traduction anglaise, pp. 616-618).
5. E. R. KREIDLER ET F. A. HUMMEL, *Inorg. Chem.* **6**, 884 (1967).
6. L. H. BRIXNER ET C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.* **7**, 149 (1973).
7. J. F. ARGYLE ET F. A. HUMMEL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 452 (1960).
8. L. MERKER ET H. WONDRATSCHEK, *Z. Kristallogr.* **125**, 266 (1967).
9. J. J. BROWN ET F. A. HUMMEL, *J. Electrochem. Soc.* **3**, 1052 (1964).
10. M. C. BALL, *J. Chem. Soc. A*, 1113 (1968).
11. M. BRUNEL-LAÜGT ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3465 (1977).