

## Structure cristalline d'un phosphochromate acide de cuivre potassium: $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2$

J. COING-BOYAT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received January 29, 1979

$\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2$  is monoclinic,  $P2_1/c$ , with a unit cell:

$$a = 9.559(5) \text{ \AA}; \quad b = 7.196(5) \text{ \AA}; \quad c = 8.983(5) \text{ \AA}; \\ \beta = 93.73(5)^\circ; \quad Z = 2; \quad \text{and} \quad D_x = 2.87 \text{ g/cm}^3.$$

The crystal structure of this compound has been resolved by using 1938 independent reflections with a final  $R$  value of 0.03. The main feature of this compound is the existence of the mixed pyro-group  $\text{CrPO}_7$ , up to now the first to be described.

### Préparation chimique

Une solution concentrée de phosphochromate acide de potassium,  $\text{K}_2\text{HCr}_2\text{PO}_{10}$  (1), est acidifiée à un Ph de 2 par addition d'acide orthophosphorique. Dans cette solution, on introduit alors un gros excès d'hydroxyde de cuivre. La liqueur filtrée, de couleur brun foncé, est alors abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques jours apparaissent les premiers cristaux de  $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{CrPO}_7)_2$  sous la forme de prismes bruns foncés.

### Technique expérimentale

Une section de prisme, taillée approximativement, en forme de cube de 12 à 13/100 mm d'arête a été utilisée pour les mesures. Ces dernières ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent  $K\alpha$  (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite. Les mesures ont été effectuées dans une zone angulaire s'étendant de 3 à 30°

( $\theta$ ). Chaque réflexion était explorée en balayage  $\omega$  à la vitesse de 0,02°/sec dans un domaine angulaire de 1,40°, à chaque extrémité duquel le fond continu était mesuré durant 10 sec. Par cette procédure 2457 réflexions ont été mesurées parmi lesquelles 2348 réflexions indépendantes et non nulles. Notre échelle de mesure pour les intensités s'étale de 0 à 70643. L'interprétation de la fonction de Patterson conduit rapidement à la localisation des atomes de cuivre et de chrome. A partir de ces positions, quelques synthèses de Fourier révèlent la totalité de l'arrangement atomique. Quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques anisotropes (2) conduisent rapidement à un facteur  $R$  de 0,03 pour 1938 réflexions telles que:

$$F_0 > 12 \quad \text{et} \quad \frac{\|F_o\| - |F_c|}{\sigma} < 6.$$

Les valeurs numériques des coordonnées atomiques et des facteurs thermiques anisotropes reportées dans les Tableaux I et II correspondent à cette procédure.

TABLEAU I  
PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES ET  
FACTEURS DE TEMPÉRATURE ÉQUIVALENTS<sup>a</sup>

Atome	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Cu	0	0	0,50000	0,94
K	0,69464(9)	0,12278(12)	0,17615(11)	2,60
Cr	0,34715(5)	0,11598(7)	0,39091(5)	1,36
P	0,08815(7)	0,13012(9)	0,18629(7)	0,87
O(L)	0,2149(2)	0,2336(3)	0,2643(2)	1,32
O(E11)	0,4523(3)	0,0010(4)	0,2937(3)	2,64
O(E12)	0,7373(3)	0,0274(3)	0,5073(3)	1,94
O(E13)	0,4272(3)	0,2780(4)	0,4843(3)	2,95
O(E21)	0,8443(2)	0,4478(3)	0,3757(3)	1,62
O(E22)	0,9785(2)	0,0799(3)	0,2932(2)	1,35
O(E23)	0,0244(2)	0,2400(3)	0,0550(2)	1,47

<sup>a</sup> Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Dans les conditions  $F_0 > 20$  et  $(\|F_o| - F_c|)/\sigma < 4$ , le facteur  $R$  s'abaisse à 0,021, pour 1219 réflexions.

Le Tableau III donne les longueurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes.

### Description de la structure

La détermination de la structure a révélé l'existence de l'anion phospho-chromate  $[\text{PCrO}_7]^{3-}$  qu'on ne connaissait pas jusqu'ici,

alors que les anions diphosphate  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  et dichromate  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  sont bien connus.

Le tétraèdre de coordination de l'atome de phosphore est assez régulier puisque les quatre distances P-O (cf. Tableau IV) vont de 1,51 à 1,58 Å, leur moyenne étant de 1,53, Å. Cependant l'angle O(L)-P-O(E21): 103,5° est quelque peu inférieur à la valeur idéale de 109° 1/2 et la distance O-O correspondante, 2,46 Å est un peu courte. La moyenne des 6 arêtes O-O est de 2,51<sub>1</sub> Å.

Le tétraèdre de coordination de l'atome de chrome est un peu moins régulier que celui du phosphore puisque les distances Cr-O (cf. Tableau IV) vont de 1,60 à 1,85 Å, leur moyenne étant de 1,67 Å. La moyenne des 6 arêtes O-O est de 2,72<sub>7</sub> Å.

L'atome d'oxygène commun aux deux tétraèdres, dit atome de liaison, noté O(L),<sup>1</sup> est à une distance de 1,55 Å du phosphore, à peine supérieure à la moyenne, 1,53<sub>5</sub> Å, des

<sup>1</sup> Les atomes d'oxygène qui ne sont reliés qu'à l'atome de chrome, dits extérieurs, sont notés O(E*i*), avec *i* = 1, 2 et 3. Ceux qui ne sont reliés qu'à l'atome de phosphore sont notés O(E2*i*). Les tables des facteurs de structure observés et calculés font l'objet du document NAPS n° 03490 de 21 pages (Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, NY 10017).

TABLEAU II  
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE,  $\beta_{ij}$  ( $\times 10^5$ )<sup>a</sup>

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu	400(4)	360(7)	195(4)	-11(5)	8(3)	-19(5)
K	582(8)	1049(14)	1099(11)	-23(9)	93(7)	188(10)
Cr	309(4)	716(8)	455(5)	-9(5)	-33(3)	105(5)
P	310(6)	370(9)	216(6)	-7(6)	-15(4)	37(6)
O(L)	376(18)	483(31)	478(22)	-76(20)	-82(16)	28(21)
O(E11)	602(26)	1508(54)	828(30)	305(33)	201(23)	239(38)
O(E12)	488(22)	980(44)	635(25)	12(25)	86(19)	205(27)
O(E13)	865(33)	1228(54)	923(36)	-318(34)	-365(27)	8(35)
O(E21)	515(21)	488(31)	617(24)	-48(22)	34(19)	133(23)
O(E22)	409(19)	864(37)	236(17)	-81(22)	15(14)	113(20)
O(E23)	617(22)	471(31)	350(20)	5(22)	-138(17)	77(21)

<sup>a</sup> Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

TABLEAU III

LONGUEURS ET DIRECTIONS DES AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION THERMIQUE DES ATOMES<sup>a</sup>

Atome	<i>i</i>	$U_i$ (Å)	$\theta_{ia}^\circ$	$\theta_{ib}^\circ$	$\theta_{ic}^\circ$
Cu	1	0,136	2	92	95
	2	0,098	88	20	110
	3	0,088	89	70	21
K	1	0,216	88	72	19
	2	0,166	36	124	85
	3	0,156	55	40	108
Cr	1	0,151	106	49	44
	2	0,127	59	44	120
	3	0,114	36	104	61
P	1	0,122	14	97	106
	2	0,102	78	32	61
	3	0,089	83	122	34
O(L)	1	0,155	131	78	40
	2	0,121	55	119	51
	3	0,106	61	32	81
O(E11)	1	0,226	63	42	62
	2	0,168	92	123	33
	3	0,144	27	113	106
O(E12)	1	0,181	82	47	45
	2	0,150	24	111	84
	3	0,136	112	129	45
O(E13)	1	0,247	41	107	130
	2	0,183	84	146	57
	3	0,132	49	61	57
O(E21)	1	0,163	105	71	22
	2	0,154	17	93	77
	3	0,106	82	19	108
O(E22)	1	0,158	116	29	76
	2	0,132	26	66	83
	3	0,093	95	106	16
O(E23)	1	0,179	22	93	115
	2	0,120	74	41	55
	3	0,098	75	130	45

<sup>a</sup>  $U_i$ : longueur du  $i^{\text{ème}}$  demi-axe principal de l'ellipsoïde;  $\theta_{ia}$ ,  $\theta_{ib}$ ,  $\theta_{ic}$ : angles entre le  $i^{\text{ème}}$  axe et les axes du réseau.

3 autres distances P–O. Par contre, sa distance à l'atome de chrome, 1,84<sub>9</sub> Å, est nettement supérieure aux trois autres distances Cr–O dont la moyenne est de 1,61<sub>1</sub> Å.

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LES TÉTRAÈDRES  $\text{PO}_4$  ET  $\text{CrO}_4$ <sup>a</sup>

Tétraèdre $\text{PO}_4$				
P	O(L)	O(E21)	O(E22)	O(E23)
O(L)	<u>1,550</u> (2)	2,458(3)	2,545(3)	2,532(3)
O(E21)	103,5(1)	<u>1,580</u> (2)	2,532(3)	2,506(3)
O(E22)	112,5(1)	110,0(1)	<u>1,511</u> (2)	2,494(3)
O(E23)	111,4(1)	108,2(1)	111,0(1)	<u>1,515</u> (2)
Tétraèdre $\text{CrO}_4$				
Cr	O(L)	O(E11)	O(E12)	O(E13)
O(L)	<u>1,849</u> (2)	2,818(4)	2,797(3)	2,758(4)
O(E11)	109,2(1)	<u>1,604</u> (3)	2,635(4)	2,649(4)
O(E12)	106,9(1)	109,3(1)	<u>1,627</u> (3)	2,706(4)
O(E13)	105,9(1)	111,4(2)	113,9(1)	<u>1,602</u> (3)

<sup>a</sup> Pour chaque tétraèdre, les distances P–O (ou Cr–O) sont soulignées; les distances O–O sont indiquées dans les triangles supérieurs et les angles O–P–O (ou O–Cr–O) dans les triangles inférieurs. les écarts standard dont donnés entre parenthèses. P–Cr: 2,918(1) Å; P–O(L)–Cr: 122,76°(13).

La liaison entre le chrome et le phosphore n'est absolument pas linéaire puisque l'angle Cr–O(L)–P est de 122,76°. De ce fait, la distance Cr–P est assez courte: 2,98<sub>8</sub> Å.

Le triangle P–O(L)–Cr est presque parallèle au plan cristallographique ( $\bar{1}01$ ). Les anions  $[\text{PCrO}_7]$  forment des couches dont les plans médians sont les plans ( $\bar{2}02$ ), comme le montre la Fig. 1.

*Coordination des cations (cf. Fig. 2)*

Les cations  $\text{Cu}^{2+}$ , en position spéciale  $2c$ , centres d'inversion, ont une coordination octaédrique (cf. Tableau V) formée d'abord par 4 atomes d'oxygène, à 1,94 Å, deux O(E22) et deux O(E23) disposés en un parallélogramme, presque carré, de côtés 2,70 et 2,80 Å et d'angle 90,07°. Une paire d'O(E12) à 2,52 Å complète l'octaèdre; la droite qui les joint est presque perpendiculaire au pseudo-carré puisqu'elle fait des angles de 92,4° et 87,6° avec les deux liaisons

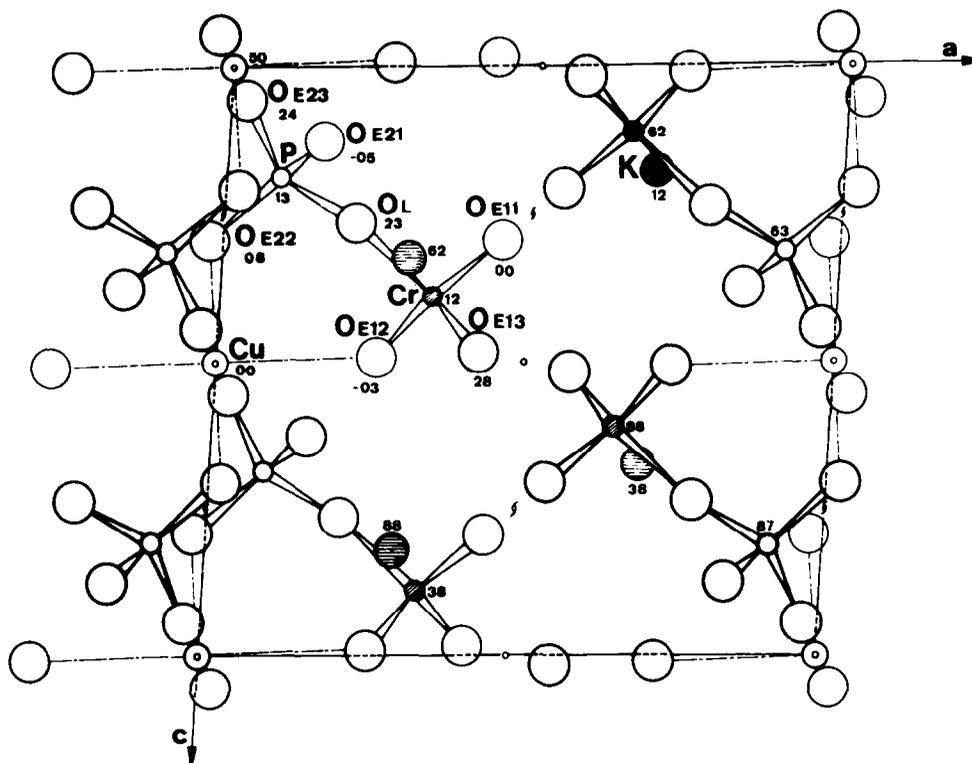


FIG. 1. Structure de  $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2$ ; projection selon  $b$ ; mise en relief des anions. Sont aussi indiqués les centres et les axes de symétrie. Les cotes sont données en centièmes de  $b$ .

$\text{Cu}-\text{O}(\text{E}22)$  et de  $91,2^\circ$  et  $88,8^\circ$  avec les deux liaisons  $\text{Cu}-\text{O}(\text{E}23)$ . L'octaèdre est allongé suivant une direction proche de l'axe  $a$  de la maille; cette déformation est caractéristique de l'effet Jahn-Teller du cation  $\text{Cu}^{2+}$ .

TABLEAU V  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES  
LIAISONS ( $^\circ$ ) DANS L'OCTAÈDRE  $\text{CuO}_6^a$

Cu	O(E12)	O(E22)	O(E23)
O(E12)	<u>2,524</u> (2)	3,120(3)	3,154(3)
O(E12')	180	3,249(3)	3,219(3)
O(E22)	87,6(1)	<u>1,943</u> (2)	2,802(3)
O(E22')	92,4(1)	180	2,696(3)
O(E23)	88,8(1)	92,2(1)	<u>1,945</u> (2)
O(E23')	91,2(1)	87,8(1)	180

<sup>a</sup> Les distances  $\text{Cu}-\text{O}$  sont soulignées; les distances  $\text{O}-\text{O}$  sont indiquées dans le triangle supérieur et les angles  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  dans le triangle inférieur.  $\text{O}(\text{E}23)-\text{O}(\text{E}22)-\text{O}(\text{E}23')$ :  $90,1^\circ(1)$ .

Les cations potassium,  $\text{K}^+$ , ont une coordination de forme irrégulière de 10 voisins oxygène à des distances (cf. Tableau VI) allant de 2,75 à 3,22 Å, dont la moyenne est de 3,02 Å.

Cette coordination comprend un oxygène de liaison (à 2,97 Å) et 9 oxygènes extérieurs: un O(E22) à 2,86 Å et 4 paires d'O(E11), d'O(E12), d'O(E13) et d'O(E21).

TABLEAU VI  
DISTANCES  $\text{K}-\text{O}$  (Å) DANS LES POLYÈDRES  $\text{KO}_{10}^a$

$\text{K}-\text{O}(\text{E}11)$ : 2,751(3) et 3,083(3)
$\text{K}-\text{O}(\text{E}12)$ : 2,980(3) et 3,055(3)
$\text{K}-\text{O}(\text{E}13)$ : 3,061(3) et 3,073(3)
$\text{K}-\text{O}(\text{E}21)$ : 3,176(3) et 3,225(2)
$\text{K}-\text{O}(\text{E}22)$ : 2,862(2)
$\text{K}-\text{O}(\text{L})$ : 2,969(2)

<sup>a</sup> Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

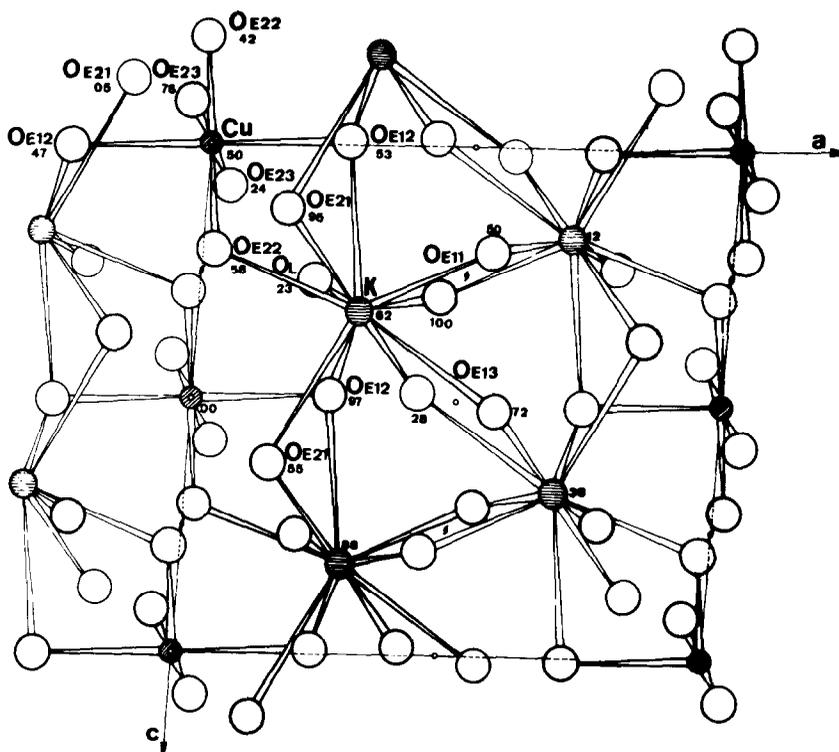


FIG. 2. Structure de  $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2$ ; projection selon  $b$ ; mise en relief de la coordination des cations. Sont aussi indiqués les centres et les axes de symétrie. Les cotes sont données en centièmes de  $b$ .

La moitié des atomes d'oxygène sont liés à deux cations comme le montre la Fig. 2. C'est le cas pour les O(E11), les O(E13) et les O(E21) qui forment des liaisons avec deux atomes de potassium et aussi pour les atomes d'oxygène O(E22) qui sont liés à un potassium et à un cuivre. Quant aux atomes O(E12) ils sont liés à trois cations: deux potassium et un cuivre.

Par contre, les atomes O(L) ne sont liés qu'à un seul potassium et les O(E23) sont liés seulement à un cuivre.

La cohésion de la structure est donc assurée par un enchaînement des polyèdres de coordination des cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , enchaînement qui est tridimensionnel (cf. Fig. 2) et auquel participent tous les types d'oxygène sauf deux: O(L) et O(E23).

Les octaèdres  $\text{CuO}_6$  sont indépendants les uns des autres, à la différence des polyèdres

de coordination du potassium qui sont liés entre eux de telle façon qu'ils forment une nappe de part et d'autre du plan (200).

Remarquons que les cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  résident approximativement dans les mêmes plans ( $\bar{2}02$ ) où se trouvent déjà les atomes Cr et P.

Reste à savoir où sont les 4 hydrogène acides de la maille.

Partons de trois constatations:

(1°) Les oxygène O(E23) ne sont liés qu'à un seul cation (cuivre).

(2°) Les oxygène O(E21) liés à deux potassium ne le sont que faiblement puisque des distances K-O correspondantes, 3, 18 et 3.22 Å, sont les plus grandes de toutes.

(3°) La distance O(E23)-O(E21) de 2,65 Å est la plus courte distance O-O entre oxygènes appartenant à des polyèdres distincts et elle a la valeur habituelle de la

TABLEAU VII  
 DIAGRAMME DE POUDRE DE  $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2^a$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
1	0	0	9,521	9,53	10	$\bar{2}$	2	1	2,7628	2,7621	6
1	1	0	5,736	5,734	10	0	1	3	2,7543	2,7533	18
0	1	1	5,603	5,60	100	$\bar{1}$	2	2	2,7177	2,7168	19
$\bar{1}$	1	1	4,917	4,913	5	3	1	1	2,7143		
2	0	0	4,760	4,747	6	$\bar{3}$	0	2	2,6717	2,6732	4
1	1	1	4,745			1	2	2	2,6583	2,6584	3,5
$\bar{1}$	0	2	4,159	4,153	5	1	1	3	2,6043	2,6040	13
2	1	0	3,969	3,952	9,5	$\bar{2}$	2	2	2,4586	2,4585	1,5
1	0	2	3,951			4	0	0	2,3802	2,3791	3
0	1	2	3,798	3,803	13	3	2	0	2,3787		
$\bar{1}$	1	2	3,596	3,599	8	2	2	2	2,3724	2,3724	4,5
0	2	0	3,5935	3,593	9	3	1	2	2,3715		
2	1	1	3,557	3,557	4	$\bar{3}$	2	1	2,3272		
1	1	2	3,462	3,461	6,5	2	1	3	2,3242	2,3281	5
$\bar{2}$	0	2	3,371	3,371	26	1	3	0	2,3232		
0	2	1	3,335	3,334	57	0	3	1	2,3141	2,3154	4
3	0	0	3,174	3,173	27	3	2	1	2,2715	2,2719	6
$\bar{1}$	2	1	3,171			$\bar{1}$	3	1	2,2574	2,2572	10
2	0	2	3,159	$\bar{1}$	2	3	2,2568				
1	2	1	3,124	3,126	5	0	3	2	2,1118	2,1108	3,5
$\bar{2}$	1	2	3,052	3,052	6,5	$\bar{2}$	2	3	2,1089		
3	1	0	2,903	2,904	4	$\bar{2}$	3	1	2,0952	2,0955	2
2	1	2	2,892	2,895	4,5	2	2	3	2,0278	2,0281	7
2	2	0	2,868	2,870	2	2	0	4	1,9753	1,9753	4,5
$\bar{3}$	1	1	2,811	2,813	2	$\bar{3}$	2	3	1,9055	1,9057	4
0	2	2	2,801	2,802	4	2	1	4	1,9047		

<sup>a</sup> Valeurs déterminées au moyen de la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre (1,54051 Å).

distance entre deux oxygène réunis par une liaison hydrogène forte due à un  $\text{H}^+$  acide.

Nous fondant sur ces trois faits, nous formulons l'hypothèse que le proton  $\text{H}^+$  est situé près de la droite joignant O(E23) et O(E21).

Le Tableau VII donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de  $\text{CuK}_2\text{H}_2(\text{PCrO}_7)_2$  effectué à la longueur d'onde du cuivre  $K\alpha$  à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco en utilisant une vitesse de  $1/8^\circ(\theta)/\text{min}$ . Les  $I_{\text{obs}}$  donnés dans ce tableau sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu. Les données angulaires ainsi recueillies conduisent, après un affinement par moindres carrés à des

valeurs de paramètres de maille légèrement différents de ceux obtenus par diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Ici, nous obtenons:

$$a = 9,541(5); \quad b = 7,187(2);$$

$$c = 8,965(2); \quad \beta = 93,73^\circ(2).$$

### References

1. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **34**, 3725-3727 (1979).
2. C. T. PREWITT, SFLS-5, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (1966).