

Synthesis and structural characterization of new cadmium, zinc and iron based pyrophosphate: $(\text{Cd,Zn})_{2.5}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Jamal Khmiyas, Abderrazzak Assani, Mohamed Saadi and Lahcen El Ammari.

Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux, Centre des Sciences des Matériaux, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Avenue Ibn Battouta, BP 1014, Rabat, Morocco.

Abstract. The novel compound with the following nominal formulation $(\text{Cd, Zn})_{2.5}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ has been successfully prepared by the solid state reaction and characterized by single-crystal X-ray diffraction. This phosphate crystallizes in the orthorhombic system with the $C222_1$ space group. Its crystal structure is formed by five types of cationic sites and by two unique $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ anionic groups with a staggered conformation. In the structure, three sites are fulfilled by Zn^{2+} : $(\text{Zn}(3), \text{Zn}(4))$ and $\text{Fe}(1)^{3+}$, the fourth site is localized in the Wyckoff position $4a$ (site symmetry $2..$) and is statically occupied by $\text{Cd}^{2+} : \text{Zn}^{2+}$ with ratio $0.586(2) : 0.413(8)$. The last site, localized in $8c$ Wyckoff position (site symmetry 1) is also occupied by a mixture of the two cations $\text{Cd}^{2+} : \text{Zn}^{2+}$ with occupancies of $0.444(6) : 0.555(4)$. Within this framework, the metallic polyhedra $[\text{MO}_n]$ ($n = 5$ or 6) form corrugated layers stacked along the b -axis, and intercalated by P_2O_7 groups.

1 Introduction

La chimie des matériaux phosphatés poreux et à charpente ouverte est en plein essor actuellement [1]. Ceci est dû essentiellement à la grande richesse et la diversité structurales et topologiques affichées par cette classe de matériaux. L'originalité des pyrophosphates tient, en majeure partie, à leurs diverses propriétés physicochimiques remarquables directement liées à leurs structures cristallines. Les pyrophosphates sont recherchées pour diverses applications potentielles à savoir : la catalyse [2], sorption & désorption [3], autant que récepteur et capteur biologique [4], agent thérapeutique en hémodialyse [5], en agroalimentaire [6], conception de composite [7], biocéramique [8], inhibiteur endogène de la bio-minéralisation [9].

Dans ce cadre, on peut citer les pyrophosphates : $\text{Na}_{3,12}\text{Fe}_{2,44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [10], $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [11] isotypes de $\text{Na}_7\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, Cr, Fe}$) [12] et $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co}$) qui affichent d'excellents taux de capacités et de réversibilités ainsi qu'une grande stabilité thermique [13]. Par ailleurs, la famille des composés $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag}$) et ($\text{M} = \text{Al, Ga, métal de transition}$), adoptent une structure à cage construite à partir des tétraèdres PO_4 et MO_6 partageant des sommets. Le site crée par cet agencement est occupé par des cations monovalents de coordinence $\text{CN} = 6$ [14].

L'élargissement des dimensions des espaces interstitiels, ainsi que l'occupation totale ou partielle des

sites au sein de la structure cristalline est l'un des facteurs favorables à la mobilité des cations monovalents. De même, divers travaux ont été consacrés aux pyrophosphates métalliques et métalliques mixtes : $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ [15] ($\text{A} = \text{Ba, Pb}$; $\text{B} = \text{Pb, Co, Mn, Cu}$), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [16-18] ($\text{A} = \text{Sr, Pb, Cu}$; $\text{B} = \text{Fe}$), et $\text{A}^{\text{I}}\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$) [19]. Le présent travail relate la synthèse et la caractérisation structurale du pyrophosphate à base de cadmium, de zinc et de fer, $(\text{Cd,Zn})_{2.5}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

2 Synthèse et cristallisation

Les cristaux du nouveau pyrophosphate : $(\text{Cd,Zn})_{2.5}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ont été synthétisés par réaction de diffusion à l'état solide, à partir des réactifs : CdO (0,1284g), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5949g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,4040g) et de H_3PO_4 (85%) (0,20mL), selon les rapports $\text{Cd} : \text{Zn} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 2 : 1 : 3$. Dans un bécher contenant de l'eau distillée, le mélange réactionnel est homogénéisé par agitation à l'ambiante pendant 24 heures. Après une évaporation lente, une poudre homogène de couleur jaune est obtenue. Cette poudre est ensuite broyée pendant 30 minutes dans un mortier en agate, puis mis dans un creuset en platine et porté lentement à la fusion à 1218K et maintenu à cette température pendant 4 heures.

Après un refroidissement lent avec une vitesse de 5°C/h et un lavage à l'éthanol, dans un bain à ultrasons, nous avons obtenus des cristaux marron relatifs à cette nouvelle phase.

3 Etude structurale du nouveau pyro-phosphate : $(\text{Cd,Zn})_{2.5}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

3.1 collecte des intensités diffractées

Un cristal marron de bonne qualité et de taille exploitable, a été sélectionné et monté sur le diffractomètre à 4 cercles X8 APEXII de l'UATRS (Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique) du CNRS (Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique). La collecte des intensités de diffraction des rayons-X, a été effectuée dans les conditions mentionnées dans le tableau(1).

3.2 Résolution et affinement structural

La structure a été résolue par la méthode de Patterson à l'aide du programme SHLEXS-97 et affinée par la méthode des moindres carrées à l'aide du programme SHELXL-97 [20]. La résolution nous a permis de localiser les atomes lourds Cd, Zn, Fe et P. Suite aux séries d'affinements successifs suivies de Fourier-différences, nous avons pu localiser les quatorze atomes d'oxygène indépendants dans l'unité asymétrique. La structure est caractérisée par désordre partiel.

En effet le dernier cycle d'affinement conduit aux résultats suivants : les atomes Cd(1) et Zn(1) sont réparties statiquement sur la position particulière (4a) avec un taux d'occupation de 0,586(6) et 0,414(6) respectivement. De même Cd(2) et Zn(2) occupent la même position générale (8c) avec le taux de 0.445(5) et 0.555(5) respectivement. Le reste des atomes occupent totalement leur site cristallographique.

Cette dernière répartition conduit à la formulation suivante : $\text{Cd}_{0.74}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. L'affinement structural a abouti à de bons facteurs de fiabilité consignés dans le tableau (1). Les coordonnées réduites et les déplacements atomiques isotropes et anisotropes sont rassemblés dans les tableaux (2) et (3), respectivement.

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées du nouveau pyrophosphate $\text{Cd}_{0.74}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Cd}_{0.74}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$C222_1$
Paramètres de la maille	$a = 8,4761 (1) \text{ \AA}$ $b = 9,7581 (1) \text{ \AA}$ $c = 24,0557 (3) \text{ \AA}$
Volume de la maille (\AA^3)	1989,66 (4)
Nombre de motif par maille Z	8
Densité calculée (Mg.m^{-3})	4.018
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7.934

Collecte des données et résultats d'affinement	
Diffractomètre	Bruker X8 APEXII
Température (K)	296
Longueur d'onde Mo(K α) (\AA)	0,7071
Correction d'absorption	multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)
Domaine de θ ($^\circ$)	$\theta_{\text{max}} = 36.6$ $\theta_{\text{min}} = 3.2$
Indices de Miller	$h = -14 \rightarrow 14$ $k = -16 \rightarrow 16$ $l = -40 \rightarrow 35$
Réflexions mesurées	16814
Réflexions indépendantes	4898
Réflexions pour $I > 2\sigma(I)$	4796
R_{int}	0.021
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.020
$wR(F^2)$	0.051
S	1.09
Nombre des paramètres affinés	199

3.3 Description de la structure

La structure du nouveau pyrophosphate de cadmium, zinc et de fer $\text{Cd}_{0.74}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ est isotype de : $\text{Fe}^{\text{II}}_5\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [21], $\text{Cd}_3\text{MIII}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ($M = \text{V}, \text{Fe}$) [22] et $\text{Cd}_{4.12}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.88}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [23]. Les principales distances et angles interatomiques de la structure de $\text{Cd}_{0.74}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sont reportés dans le tableau (4).

Dans la structure de ce nouveau pyrophosphate, la séquence de polyèdres $(\text{Cd}(1)/\text{Zn}(1))\text{O}_6 - \text{FeO}_6 - (\text{Cd}(2)/\text{Zn}(2))\text{O}_5 - \text{FeO}_6 - (\text{Cd}(2)/\text{Zn}(2))\text{O}_5 - \text{Zn}(4)\text{O}_6$ permet de construire un anneau à six polyèdres (Figure 1-a). En effet, les cinq premiers polyèdres de cette succession sont liés entre eux par la mise en commun d'une arête, l'octaèdre $\text{Zn}(4)\text{O}_6$ partage deux de ces oxygènes avec $(\text{Cd}(1)/\text{Zn}(1))\text{O}_6$ et $(\text{Cd}(2)/\text{Zn}(2))\text{O}_5$. De même, chacun des anneaux partage une arête de l'octaèdre $\text{Zn}(4)\text{O}_6$ avec l'octaèdre $(\text{Cd}(1)/\text{Zn}(1))\text{O}_6$ de l'anneau adjacent, pour engendrer des chaînes d'anneaux infinies évoluant le long de l'axe-a à $z \approx 0$ et à $z \approx 1/2$ (Figure 1-b).

Les octaèdres $\text{Zn}(3)\text{O}_6$, qui ne contribuent pas à la formation des anneaux, viennent relier ces deux types de chaînes entre elles pour former des feuilletts $[(\text{Cd,Zn})_3\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{O}_{24}]_\infty$ ondulés parallèles au plan (010) (Figure 2a et 2b). Les deux types de groupements P_2O_7 sont isolés (Figure 3) et sont disposés de manière ondulée suivant l'axe c. Les feuilletts $[(\text{Cd,Zn})_3\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{O}_{24}]_\infty$ sont inter-connectés par les groupements P_2O_7 pour aboutir à un réseau tridimensionnel (Figure 4).

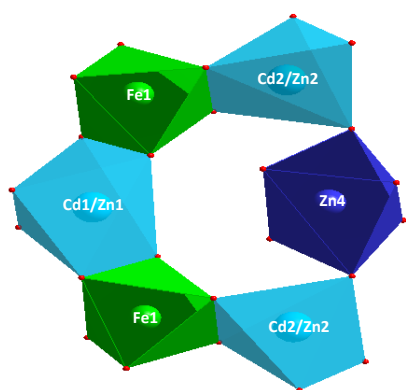
Signalons que les groupements P_2O_7 adoptent une conformation décalée, également observée dans l'homologue : $\text{Co}_5\text{V}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [24].

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes équivalents (\AA^2)

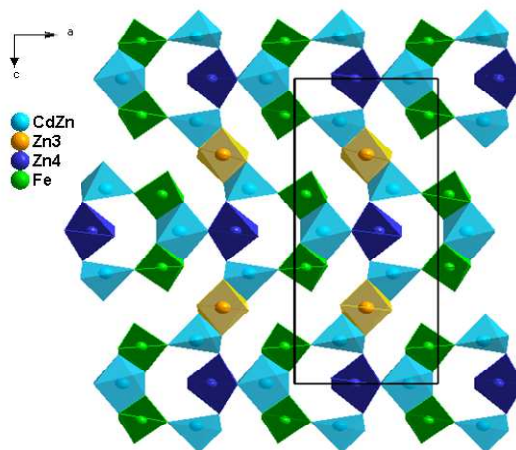
Atome	Site cristallographique	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occupation
Cd1	4a	0.19839 (4)	0.5	0.5	0.0104 (1)	0,586 (6)
Zn1	4a	0.19839 (4)	0.5	0.5	0.0104 (1)	0,414 (6)
Cd2	8c	0.31562 (3)	0.64219 (3)	0.86008 (2)	0.01278 (9)	0,445 (5)
Zn2	8c	0.31562 (3)	0.64219 (3)	0.86008 (2)	0.01278 (9)	0,555 (5)
Zn3	4b	0	0.29054 (5)	0.75	0.00867 (9)	1
Zn4	4a	0.08425 (6)	1	0.5	0.0225 (1)	1
Fe1	8c	0.07277 (4)	0.65109 (4)	0.62175 (2)	0.00626 (7)	1
P1	8c	0.40301 (8)	0.79463 (7)	0.49719 (3)	0.0077 (1)	1
P2	8c	0.24181 (8)	0.54279 (7)	0.73124 (3)	0.0075 (1)	1
P3	8c	0.37948 (8)	0.44633 (7)	0.62565 (3)	0.0070 (1)	1
P4	8c	0.39000 (8)	0.85839 (7)	0.61800 (3)	0.0070 (1)	1
O1	8c	0.3317 (3)	0.6361 (2)	0.77110 (9)	0.0133 (4)	1
O2	8c	0.3839 (2)	1.0141 (2)	0.62598 (9)	0.0099 (3)	1
O3	8c	0.2267 (2)	0.4950 (2)	0.59825 (8)	0.0106 (3)	1
O4	8c	0.3991 (3)	0.6393 (2)	0.49590 (9)	0.0127 (3)	1
O5	8c	0.3867 (3)	0.2886 (2)	0.62753 (9)	0.0114 (3)	1
O6	8c	0.2298 (3)	0.7948 (2)	0.6163 (1)	0.0140 (4)	1
O7	8c	0.5060 (3)	0.7911 (2)	0.6573 (1)	0.0149 (4)	1
O8	8c	0.1817 (3)	0.4171 (2)	0.7593 (1)	0.0169 (4)	1
O9	8c	0.5384 (2)	0.8524 (2)	0.46189 (9)	0.0119 (3)	1
O10	8c	0.1177 (3)	0.6188 (2)	0.69813 (9)	0.0129 (4)	1
O11	8c	0.5240 (2)	0.5101 (2)	0.5995 (1)	0.0138 (4)	1
O12	8c	0.4653 (3)	0.8385 (3)	0.5573 (1)	0.0168 (4)	1
O13	8c	0.2462 (3)	0.8551 (3)	0.4830 (1)	0.0201 (5)	1
O14	8c	0.3786 (2)	0.4973 (2)	0.68812 (9)	0.0124 (3)	1

Tableau 3. Facteurs de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2).

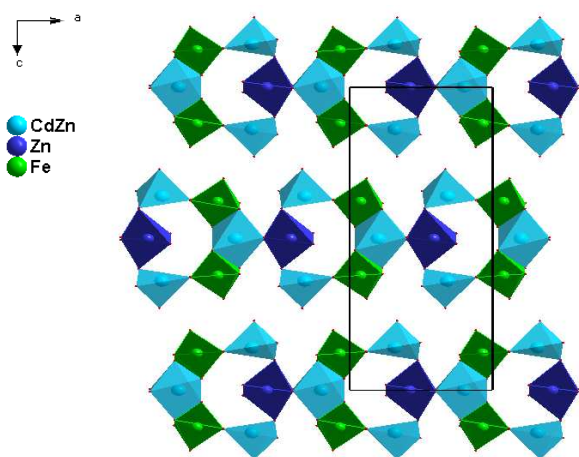
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cd1/Zn1	0.0083 (1)	0.0087 (1)	0.0143 (1)	0.000	0.000	-0.0029 (1)
Cd2/Zn2	0.0072 (1)	0.0115 (1)	0.0197 (1)	-0.00155 (8)	0.00004 (8)	0.00535 (9)
Zn3	0.0086 (1)	0.0076 (1)	0.0099 (1)	0.000	0.0008 (1)	0.000
Zn4	0.0041 (1)	0.0057 (1)	0.0582 (4)	0.000	0.000	-0.0059 (2)
Fe1	0.0069 (1)	0.0055 (1)	0.0065 (1)	-0.0005 (1)	-0.0004(1)	0.0007 (1)
P1	0.0087 (2)	0.0054 (2)	0.0089 (2)	-0.0009 (1)	0.0012 (2)	0.0005 (2)
P2	0.0090 (3)	0.0069 (2)	0.0064 (2)	-0.0010 (2)	-0.0011 (1)	-0.0008 (2)
P3	0.0079 (2)	0.0055 (2)	0.0076 (3)	0.0015 (1)	0.0010 (1)	0.0006 (2)
P4	0.0087 (2)	0.0051 (2)	0.0073 (2)	-0.0011 (2)	-0.0009(1)	-0.0001 (2)
O1	0.0153 (9)	0.0131 (8)	0.0116 (8)	-0.0007 (8)	-0.0041 (7)	-0.0061 (7)
O2	0.0149 (8)	0.0040 (7)	0.0108 (8)	-0.0007 (6)	0.0010 (6)	0.0008 (6)
O3	0.0097 (7)	0.0125 (8)	0.0096 (8)	0.0021 (7)	-0.0016 (6)	0.0015 (7)
O4	0.0202 (9)	0.0062 (7)	0.0118 (8)	-0.0016 (7)	-0.0026 (8)	0.0008 (7)
O5	0.0160 (9)	0.0056 (7)	0.0126 (9)	0.0018 (6)	0.0010 (7)	0.0012 (6)
O6	0.0106 (8)	0.0109 (8)	0.021(1)	-0.0044 (7)	0.0003 (7)	-0.0011 (8)
O7	0.0169 (9)	0.0108 (8)	0.0170 (9)	0.0032 (7)	-0.0062 (8)	0.0023 (7)
O8	0.0225 (1)	0.0127 (9)	0.016 (1)	-0.0042 (8)	0.0020 (8)	0.0045 (7)
O9	0.0109 (7)	0.0151 (8)	0.0097 (8)	-0.0008 (7)	0.0031 (6)	0.0047 (7)
O10	0.0117 (8)	0.0184 (9)	0.0086 (8)	0.0038 (7)	-0.0020 (6)	-0.0002 (7)
O11	0.0110 (8)	0.0134 (8)	0.0170 (9)	0.0004 (7)	0.0058 (7)	0.0040 (8)
O12	0.0148 (9)	0.0223 (1)	0.0132 (9)	-0.0062 (8)	0.0035 (7)	-0.0095 (8)
O13	0.0101 (8)	0.0175 (1)	0.033 (1)	0.0010 (8)	-0.0003 (8)	0.005(1)
O14	0.0102 (7)	0.0168 (8)	0.0102 (8)	0.0017 (7)	-0.0009 (6)	-0.0032 (8)



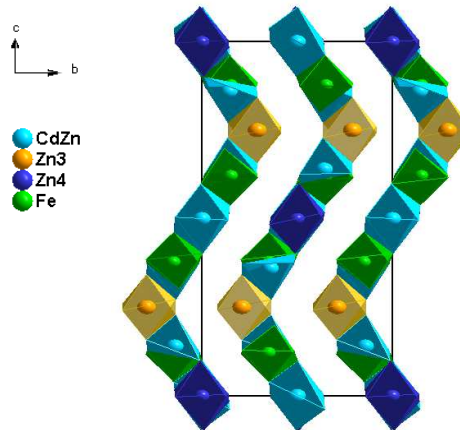
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig.1. (a) : Alternance des octaèdres MO_6 ($M= Fe^{III}$, Zn, Cd(1), Zn(1)) et la pyramide à base carrée (Cd(2)/Zn(2)) O_5 formant l'anneau à 6 polyèdres. **(b) :** Succession des chaînes d'anneaux dans le plan (001).

Fig.2 (a) : Projection d'une couche disposée parallèlement au plan (010).**(b) :** Projection des couches dans le plan (b, c).

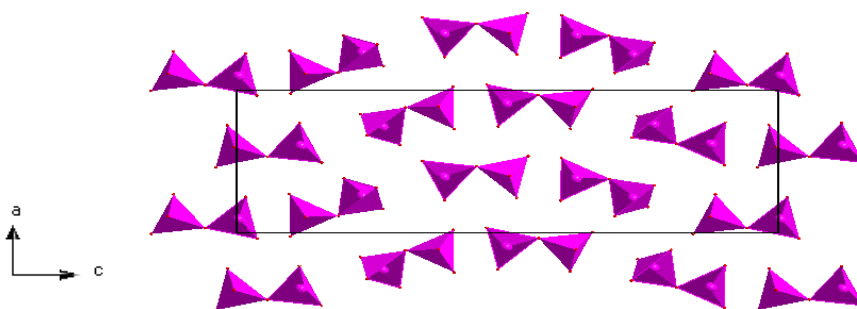


Fig.3 : Agencement des groupements P_2O_7 reparti suivant l'axe b.

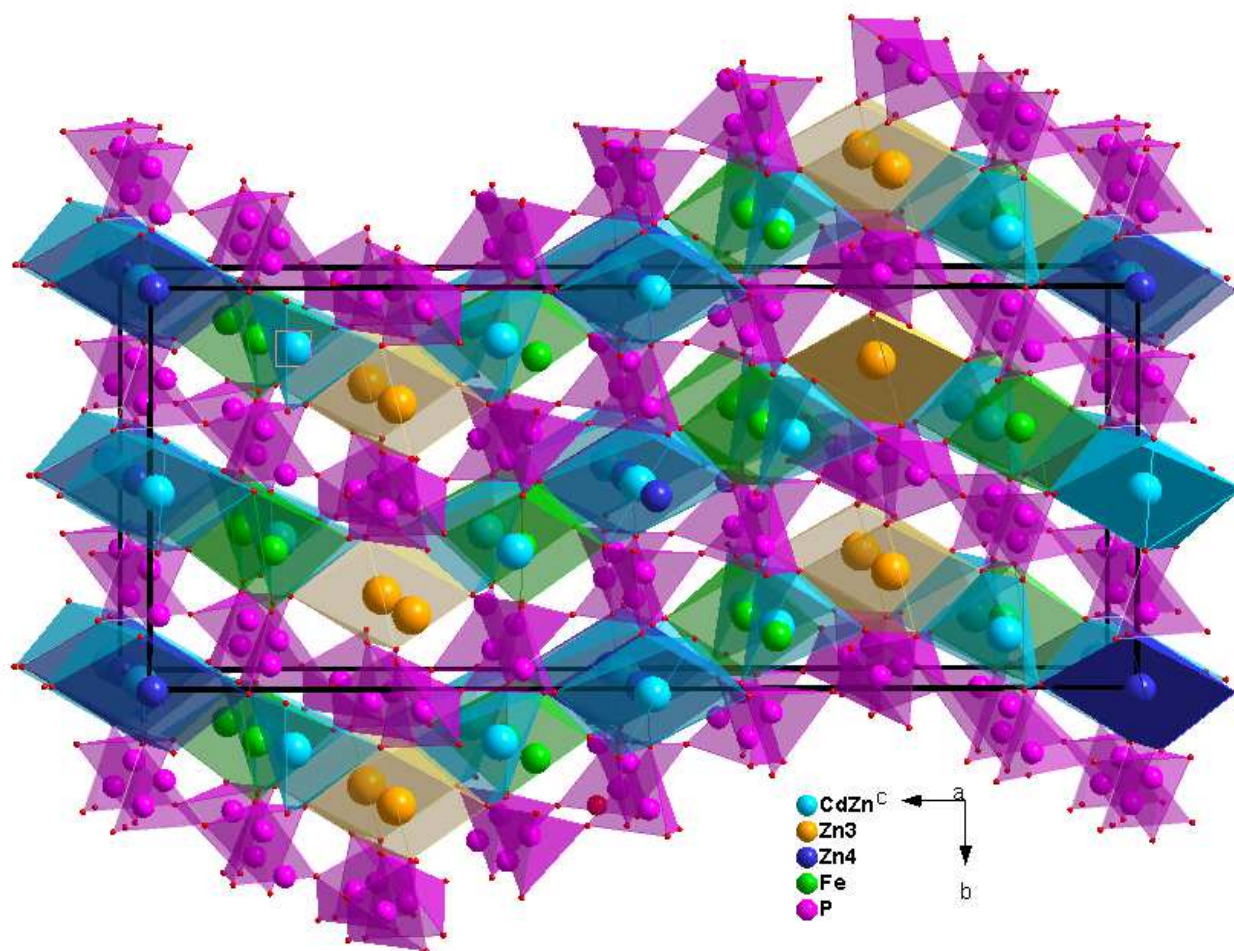


Fig.4. Structure tridimensionnelle du nouveau pyrophosphate $Cd_{0.74}Zn_{1.76}Fe(P_2O_7)_2$.

Tableau 4. Distances (Å) et angles interatomiques (°) pour le pyrophosphate $Cd_{0.74}Zn_{1.76}Fe(P_2O_7)_2$.

Distances Fe(1) - O (Å)	
Fe1—O10	1.903 (2)
Fe1—O6	1.938 (2)
Fe1—O9 ⁱⁱⁱ	2.033 (2)
Fe1—O5 ^x	2.075 (2)
Fe1—O3	2.084 (2)
Fe1—O2 ⁱⁱ	2.088 (2)
Distance moyenne < Fe(1) - O >	2.020
Angles O - Fe(1) - O (°)	
O6—Fe1—O9 ⁱⁱⁱ	92.5 (1)
O10—Fe1—O5 ^x	101.20 (9)
O6—Fe1—O5 ^x	93.36 (9)
O9 ⁱⁱⁱ —Fe1—O5 ^x	88.17 (9)
O10—Fe1—O3	90.90 (9)
O6—Fe1—O3	94.61 (9)
O9 ⁱⁱⁱ —Fe1—O3	79.00 (8)
O10—Fe1—O2 ⁱⁱ	90.02 (9)
O9 ⁱⁱⁱ —Fe1—O2 ⁱⁱ	85.85 (9)
O5 ^x —Fe1—O2 ⁱⁱ	80.10 (8)
O3—Fe1—O2 ⁱⁱ	91.46 (8)
O10—Fe1—O6	92.7 (1)
O6—Fe1—O2 ⁱⁱ	173.29 (9)
Distances Cd(1)/Zn(1) - O (Å)	

Cd1/Zn1—O4	2.179 (2)
Cd1/Zn1—O4 ⁱ	2.179 (2)
Cd1/Zn1—O9 ⁱⁱ	2.181 (2)
Cd1/Zn1—O9 ⁱⁱⁱ	2.181 (2)
Cd1/Zn1—O3 ⁱ	2.376 (2)
Cd1/Zn1—O3	2.376 (2)
Distance moyenne < Cd(1)/Zn(1) - O >	2.245
Angles O - Cd(1)/Zn(1) - O (°)	
O4—Cd1/Zn1—O4 ⁱ	77.4 (1)
O4 ⁱ —Cd1/Zn1—O9 ⁱⁱ	95.32 (8)
O4—Cd1/Zn1—O9 ⁱⁱⁱ	95.32 (8)
O9 ⁱⁱ —Cd1/Zn1—O9 ⁱⁱⁱ	103.1(1)
O4—Cd1/Zn1—O3 ⁱ	82.14 (8)
O4 ⁱ —Cd1/Zn1—O3 ⁱ	88.79 (8)
O9 ⁱⁱ —Cd1/Zn1—O3 ⁱ	70.02 (7)
O9 ⁱⁱⁱ —Cd1/Zn1—O3 ⁱ	117.87 (7)
O4—Cd1/Zn1—O3	88.79 (8)
O4 ⁱ —Cd1/Zn1—O3	82.14 (8)
O9 ⁱⁱ —Cd1/Zn1—O3	117.87 (8)
O9 ⁱⁱⁱ —Cd1/Zn1—O3	70.02 (7)
O3 ⁱ —Cd1/Zn1—O3	168.40 (10)
Distances Cd(2)/Zn(2) - O (Å)	
Cd2/Zn2—O11 ^v	2.110 (2)
Cd2/Zn2—O2 ^{vi}	2.130 (2)
Cd2/Zn2—O7 ^v	2.138 (2)

Cd2/Zn2—O1	2.146 (2)
Cd2/Zn2—O5 ^{vii}	2.252 (2)
Distance moyenne < Cd(2)/Zn(2) - O >	2.1552
Angles O - Cd(2)/Zn(2)- O (°)	
O11 ^v —Cd2/Zn2—O2 ^{vi}	94.64 (8)
O11 ^v —Cd2/Zn2—O7 ^v	92.85 (9)
O11 ^v —Cd2/Zn2—O1	113.66 (8)
O2 ^{vi} —Cd2/Zn2—O1	101.03 (8)
O7 ^v —Cd2/Zn2—O1	77.22 (9)
O2 ^{vi} —Cd2/Zn2—O5 ^{vii}	75.32 (7)
O7 ^v —Cd2/Zn2—O5 ^{vii}	97.65 (8)
O1—Cd2/Zn2—O5 ^{vii}	101.42 (8)
Distances Zn(3) - O (Å)	
Zn3—O8 ^{viii}	1.987 (2)
Zn3—O8	1.987 (2)
Zn3—O1 ⁱⁱ	2.136 (2)
Zn3—O1 ^{vi}	2.136 (2)
Zn3—O7 ⁱⁱ	2.230 (2)
Zn3—O7 ^{vi}	2.230 (2)
Distance moyenne < Zn(3) - O >	2.117
Angles O - Zn(3) - O (°)	
O8 ^{viii} —Zn3—O8	103.2 (1)
O8 ^{viii} —Zn3—O1 ⁱⁱ	87.0 (1)
O8—Zn3—O1 ^{vi}	87.0(1)
O7 ⁱⁱ —Zn3—O7 ^{vi}	179.71 (11)
O1 ⁱⁱ —Zn3—O1 ^{vi}	90.3 (1)
O8 ^{viii} —Zn3—O7 ⁱⁱ	84.44 (9)
O8—Zn3—O7 ⁱⁱ	95.38 (9)
O1 ⁱⁱ —Zn3—O7 ⁱⁱ	104.75 (8)
O1 ^{vi} —Zn3—O7 ⁱⁱ	75.46 (8)
O8 ^{viii} —Zn3—O7 ^{vi}	95.38 (9)
O8—Zn3—O7 ^{vi}	84.44 (9)
O1 ⁱⁱ —Zn3—O7 ^{vi}	75.46 (8)
O1 ^{vi} —Zn3—O7 ^{vi}	104.76 (8)
Distances Zn(4) - O (Å)	
Zn4—O13	2.013 (3)
Zn4—O13 ^{ix}	2.013 (3)
Zn4—O4 ⁱⁱⁱ	2.079 (2)
Zn4—O4 ^x	2.079 (2)
Zn4—O11 ⁱⁱⁱ	2.451 (2)
Zn4—O11 ^x	2.451 (2)
Distance moyenne < Zn(4) - O >	2.181
Angles O - Zn(4) - O (°)	
O13—Zn4—O13 ^{ix}	94.1 (1)
O13—Zn4—O4 ⁱⁱⁱ	93.75 (9)
O13 ^{ix} —Zn4—O4 ^x	93.75 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn4—O4 ^x	81.9 (1)
O13—Zn4—O11 ⁱⁱⁱ	85.11 (9)
O13 ^{ix} —Zn4—O11 ⁱⁱⁱ	111.7 (1)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn4—O11 ⁱⁱⁱ	82.10 (8)
O4 ^x —Zn4—O11 ⁱⁱⁱ	79.78 (8)
O13 ^{ix} —Zn4—O4 ⁱⁱⁱ	164.70 (10)
O13—Zn4—O11 ^x	111.7 (1)
O13 ^{ix} —Zn4—O11 ^x	85.11 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn4—O11 ^x	79.78 (8)
O4 ^x —Zn4—O11 ^x	82.10 (8)
Distances P(1) - O (Å)	
P1—O13	1.494 (2)
P1—O4	1.517 (2)
P1—O9	1.535 (2)

P1—O12	1.600 (2)
Distance moyenne < P(1) - O >	1.5365
Angles O - P(1) - O (°)	
O13—P1—O4	111.8 (1)
O13—P1—O9	113.2(1)
O4—P1—O9	111.9 (1)
O13—P1—O12	113.4 (1)
O4—P1—O12	107.1 (1)
O9—P1—O12	99.0 (1)
Distances P(2) - O (Å)	
P2—O8	1.490 (2)
P2—O10	1.514 (2)
P2—O1	1.526 (2)
P2—O14	1.618 (2)
Distance moyenne < P(2) - O >	1.537
Angles O - P(2) - O (°)	
O8—P2—O10	113.9 (1)
O8—P2—O1	112.2 (1)
O10—P2—O1	112.7 (1)
O8—P2—O14	108.1 (1)
O10—P2—O14	107.2 (1)
O1—P2—O14	102.1 (1)
Distances P(3) - O (Å)	
P3—O11	1.511 (2)
P3—O3	1.528 (2)
P3—O5	1.541 (2)
P3—O14	1.583 (2)
Distance moyenne < P(3) - O >	1.54075
Angles O - P(3) - O (°)	
O11—P3—O3	112.3 (1)
O11—P3—O5	113.1 (1)
O3—P3—O5	110.9 (1)
O11—P3—O14	105.6(1)
O3—P3—O14	108.0(1)
O5—P3—O14	106.7(1)
Distances P(4) - O (Å)	
P4—O6	1.494 (2)
P4—O7	1.514 (2)
P4—O2	1.533 (2)
P4—O12	1.604 (2)
Distance moyenne < P(4) - O >	1.53625
Angles O - P(4) - O (°)	
O6—P4—O7	115.5 (1)
O6—P4—O2	112.70 (1)
O7—P4—O2	112.0 (1)
O6—P4—O12	106.7 (1)
O7—P4—O12	104.9 (1)
O2—P4—O12	104.3 (1)

Code de symétrie : (i) $x, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1/2, y-1/2, z$; (iii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (iv) $x+1/2, y-1/2, z$; (v) $-x+1, y, -z+3/2$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (viii) $-x, y, -z+3/2$; (ix) $x, -y+2, -z+1$; (x) $x-1/2, y+1/2, z$; (xi) $x+1/2, y+1/2, z$; (xii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$

4 Conclusion

Le nouveau pyrophosphate métallique mixte : $Cd_{0.74}Zn_{1.76}Fe(P_2O_7)_2$ a été synthétisé par réaction de diffusion à l'état solide, et a été caractérisé par diffraction de rayons X sur monocristal. Ce nouveau pyrophosphate cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $C222_1$ et les paramètres de maille : $a = 8,4761$ (1) Å, $b = 9,7581$ (1) Å, $c = 24,0557$ (3) Å, $V = 1989.66$ (4), $Z = 8$. La structure de ce nouveau composé est formée par des polyèdres métalliques déformés : quatre octaèdres MO_6 ($M = Zn, Fe, Cd(1)/Zn(1)$), et une pyramide à base carrée $(Cd(2)/Zn(2))O_5$, formant des feuillets ondulés parallèles interconnectés par les groupements isolés P_2O_7 le long de (010).

Références

- C. Bouzidi, W. Frigui, and M. F. Zid, *Acta Cryst. E*, **71**, 1, 69–72, (2015).
- S. Loridant, I. C. Marcu, G. Bergeret, J. M. M. Millet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 20, 4384–4389, (2003).
- R. J. Xie, A. F. MacKenzie, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1, 71–77, (1990).
- D. H. Lee, S. Y. Kim, J. I. Hong, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **43**, 36, 4777–4780, (2004).
- A. Gupta, N. B. Amin, A. Besarab, S. E. Vogel, G. W. Divine, J. yee, J. V. Anandan, *Kidney Int.*, **55**, 5, 1891–1898, (1999).
- S. Navas-Carretero, A. M. Pérez-Granados, B. Sarriá, M. P. Vaquero, *Nutrition*, **25**, 1, 20–24, (2009).
- Y. Zhang, A. C. Marschlok, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, *MRS Adv.*, **2**, 7, 395–400, (2017).
- A. Bolarinwa, U. Gbureck, P. Purnell, M. Bold, L. M. Grover, *Adv. Appl. Ceram.*, **109**, 5, 291–295, (2010).
- I. R. Orriss, T. R. Arnett, and R. G. G. Russell, *Curr. Opin. Pharmacol.*, **28**, 7–68, (2016).
- B. Lin, S. Zhang, and C. Deng, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 7, 2550–2559, (2016).
- C. Deng, S. Zhang, B. Zhao, *Energy Storage Mater.*, **4**, 71–78, (2016).
- C. Masquelier, F. D'Yvoire, E. Bretey, P. Berthet, C. Peytour-Chansac, *Solid State Ionics*, **67**, 3–4, 183–189, (1994).
- G. S. Gopalakrishna, B. H. Doreswamy, M. J. Mahesh, M. Mahendra, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, K. G. Ashamanjari, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, 1, 1–7, (2005).
- Ģ. Vītiņš, Z. Kaņepe, A. Vītiņš, J. Ronis, A. Dindūne, A. Lūsis, *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 3, 146–152, (2000).
- A. Elmarzouki, A. Boukhari, E. M. Holt, A. Berrada, *J. Alloys Compd.*, **227**, 2, 25–130, (1995).
- A. Boufessi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Cryst. Sect. C*, **51**, 3, 346–348, (1995).
- A. Boufessi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Cryst. Sect. C*, **52**, 1594–1597, (1996).
- A. Boufessi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Cryst. Sect. C*, **52**, 1597–1599, (1996).
- K. H. Lii, P. F. Shih, and T. M. Chen, *Inorg. Chem.*, **32**, 20, 4373–4377, (1993).
- G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **64**, 1, 112–122, (2008).
- B. Malaman, M. Ijjaali, R. Gerardin, G. Venturini, C. Gleitzer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 1269–1284, (1992).
- S. Boudin, A. Grandin, Ph. Labbe', D. Grebille, N. Nguyen, A. Ducouret, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **121**, 291–300, (1996).
- A. ELBelghitti, A. Boukhari, M. E. Holt, *Acta Cryst.*, **C50**, 1648–1650, (1994).
- A. Bronova, R. Glaum, C. Litterscheid, *Acta Cryst.*, **E69**, i26, (2013).