

## Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>: un Arsenioantimoniate à Tunnels Entrecroisés

PAR AMOR HADDAD ET TAHAR JOUINI

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

ET MOUNIR GHEDIRA

*Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques, 5000 Monastir, Tunisie*

(Reçu le 30 avril 1987, accepté le 11 février 1988)

**Abstract.** Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>,  $M_r = 808.06$ , monoclinic,  $P2_1/a$ ,  $a = 12.67$  (4),  $b = 7.31$  (1),  $c = 6.52$  (1) Å,  $\beta = 107.1$  (2)°,  $V = 577.17$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 4.603$  (in bromobenzene),  $D_x = 4.618$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu_{Mo} = 13.18$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 728$ . The final  $R$  and  $wR$  values are 0.0359 and 0.0422 respectively for 845 unique reflections. This structure consists of sheets of corner-sharing SbO<sub>6</sub> octahedra linked together by AsO<sub>4</sub> tetrahedra to form a continuous three-dimensional skeleton with intersecting  $b$ -axis and  $c$ -axis tunnels. The Na<sup>+</sup>(1) ions are located at the intersections of these two tunnels and the Na<sup>+</sup>(2) ions in the tunnel running along  $c$ . The replacement of the Na<sup>+</sup> ions by K<sup>+</sup> results in a modification of the structure which is discussed, and leads to the compound K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> isotypic to the corresponding phosphate. The title compound exhibits ion exchange properties in an acid aqueous solution.

**Introduction.** L'étude structurale d'arsénates condensés (rapport O/As < 4) (Driss, 1979; Dung & Jouini, 1978) où l'arsenic présente les coordinences 4 et 6 nous a amenés à envisager des remplacements arsenic-antimoine, ce dernier n'adoptant que la coordenance 6, qui pourraient conduire à la synthèse d'hétéropolyanions de ces deux éléments. Dans ce but, nous avons entrepris l'exploration de la région du système Na<sub>2</sub>O–As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> caractérisée par un rapport Na/(As + Sb) < 1. Nous présentons ci-dessous la structure d'une phase de ce système.

**Partie expérimentale.** Les conditions de préparation de ce sel ainsi que ses caractéristiques radiocristallographiques ont fait l'objet d'une note antérieure (Haddad, Ghedira & Jouini, 1986).

L'étude structurale a été entreprise sur un fragment cubique de cristal d'arête mesurant environ 0,2 mm. La collecte des données a été effectuée au moyen d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å; monochromateur à lame de graphite). Les paramètres de la maille obtenus à l'aide de cet appareil à partir de 22 réflexions ( $15 < 2\theta < 26^\circ$ ) sont:  $a = 12,69$ ;  $b =$

$7,346$ ;  $c = 6,528$  Å;  $\beta = 107,29^\circ$ . Ils ont été utilisés pour la détermination structurale et diffèrent peu de ceux affinés à partir de 46 raies du diffractogramme de poudre et reportés dans le résumé.

Chaque réflexion était mesurée en balayage de type  $\omega - 2\theta$  de largeur  $(1,20 + 0,15\text{tg}\theta)^\circ$  et de vitesse  $0,03^\circ \text{s}^{-1}$ . Après le premier balayage, les réflexions ne satisfaisant pas à la condition  $I_{\text{top}} - 2 I_{\text{top}}^{1/2} > I_{\text{bck}}$  sont abandonnées (inobservées);  $I_{\text{top}}$ : intensité en coups par seconde enregistrée au sommet du pic;  $I_{\text{bck}}$ : moyenne en coups par seconde des mesures préliminaires du fond continu pendant 5 s à chaque extrémité du domaine balayé. A la fin des balayages, dont le nombre maximal est fixé égal à 3, le fond continu est mesuré à chaque extrémité du domaine balayé pendant une durée égale à  $(\text{pkt}/2) (I_{\text{bck}}/I_{\text{int}})^{1/2}$ ; pkt: temps en secondes des balayages successifs du pic;  $I_{\text{bck}}$ : défini ci-dessus;  $I_{\text{int}}$ : moyenne en coups par seconde des impulsions enregistrées lors des balayages successifs du pic. Trois réflexions de référence (62 $\bar{1}$ , 2 $\bar{2}3$ , 003) mesurées toutes les 120 minutes n'ont pas révélé de variation significative (écart moyen = 1,7%). L'exploration du domaine angulaire  $3 < \theta < 25^\circ$  ( $-14 \leq h \leq 14$ ;  $0 \leq k \leq 8$ ;  $-7 \leq l \leq 0$ ) a permis de mesurer 1196 réflexions indépendantes dont 845 observées. Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. De plus, une correction d'absorption assimilant le cristal à une sphère de rayon 0,2 mm a été appliquée ( $\mu R = 2,64$ ;  $17,8 < A^* < 26,8$ ).

La structure a été résolue sur un ordinateur digital VAX 11/780, par la méthode de l'atome lourd. L'affinement final (basé sur  $F$ ) par pleine matrice des moindres carrés (173 paramètres variables; 4,9 données par paramètre), effectué au moyen du programme ORXFLS4 (Busing, Martin & Levy; 1979a), des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope en appliquant une correction de diffusion anormale aux atomes d'arsenic et d'antimoine, conduit à des valeurs des facteurs de fiabilité non pondéré  $R = 0,0359$  et pondéré  $wR = 0,0422$  avec  $w = 1/\sigma^2$  et  $S = 1,36$ . Une synthèse de Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif [ $\Delta\rho_{\text{max}}$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) dans Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$
Sb(1)	0,5	0	0	1,000
Sb(2)	0,7531 (1)	0,2594 (1)	0,0232 (1)	0,956
As	0,8391 (1)	0,2654 (2)	0,5840 (2)	1,142
Na(1)	0,0671 (4)	0,2136 (7)	0,4641 (9)	2,368
Na(2)	0	0	0	2,663
O(1)	0,5941 (6)	0,2008 (11)	0,9667 (14)	1,352
O(2)	0,9141 (6)	0,3131 (11)	0,0986 (13)	1,344
O(3)	0,7386 (6)	0,2261 (11)	0,7059 (13)	1,301
O(4)	0,7567 (6)	0,3118 (12)	0,3287 (14)	1,719
O(5)	0,9073 (6)	0,4666 (11)	0,6838 (13)	1,005
O(6)	0,5725 (6)	0,5958 (11)	0,3912 (14)	1,437
O(7)	0,8014 (6)	0,0061 (11)	0,0648 (12)	1,235

= (0,60, -1,39) e Å<sup>-3</sup>]. Les facteurs de diffusion atomique et de correction de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La correction de l'extinction secondaire n'a pas été effectuée. Les coordonnées atomiques se trouvent dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** Il s'agit d'une structure à tunnels entrecroisés dont la charpente est constituée par un anion tridimensionnel infini (Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>)<sup>3-</sup> possédant des canaux parallèles aux axes **b** et **c**, dans lesquels viennent se loger les cations: Na<sup>+</sup>(1) est situé à l'intersection de ces deux tunnels (Fig. 1 et 2) tandis que le cation Na<sup>+</sup>(2), placé sur un centre de symétrie, n'occupe que le canal parallèle à **c** (Fig. 1).

La charpente (Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>)<sup>3-</sup> est formée par des couches perpendiculaires à **c**, d'octaèdres SbO<sub>6</sub> partageant des sommets (Fig. 1), analogues à celles des bronzes hexagonaux de Magnéli (1953) où se manifestent des cycles de six octaèdres. Deux couches successives sont reliées entre elles par les tétraèdres AsO<sub>4</sub> (Fig. 2) qui mettent en commun deux sommets oxygène avec deux octaèdres SbO<sub>6</sub> appartenant à une couche et un troisième sommet avec un octaèdre de l'autre couche. Le quatrième sommet pointe vers l'intersection des deux tunnels. Les distances interatomiques et les angles de liaison (Tableau 2) ont été calculés au moyen du programme ORFFE4 (Busing, Martin & Levy, 1979b).

**Tétraèdre AsO<sub>4</sub>.** La moyenne des distances As—O est 1,703 Å. On distingue trois liaisons longues comprises entre 1,71 et 1,73 Å correspondant aux oxygènes engagés dans une deuxième liaison forte avec un atome d'antimoine et une liaison courte, 1,65 Å, avec l'oxygène non lié par ailleurs.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44763: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

**Octaèdre Sb(1)O<sub>6</sub>.** La moyenne des distances Sb—O est 1,99 Å. L'antimoine étant placé sur un centre de symétrie, sur les trois liaisons Sb—O non équivalentes, on observe deux courtes, 1,94 et 1,97 Å, correspondant aux oxygènes liés à deux atomes d'antimoine et une longue, 2,07 Å, avec l'oxygène engagé dans une liaison plus forte avec un atome d'arsenic.

**Octaèdre Sb(2)O<sub>6</sub>.** L'atome d'antimoine, Sb(2), occupe une position générale (Tableau 1) mais les distances Sb(2)—O sont deux à deux, aux écarts standards près, égales entre elles et à celles de Sb(1)—O.

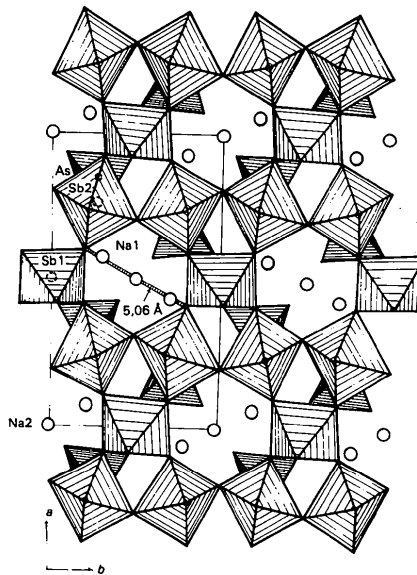


Fig. 1. Projection de la structure de Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> sur le plan (001). La bande hachurée représente la plus petite distance O—O dans le tunnel.

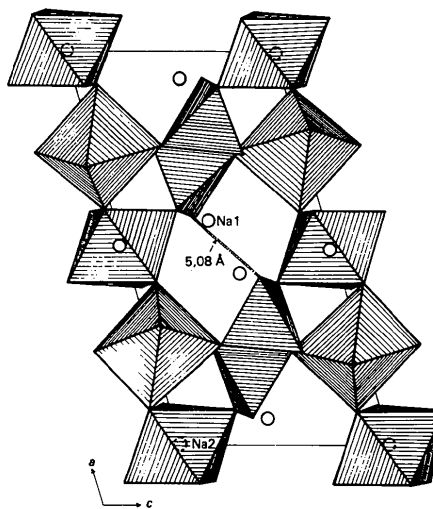


Fig. 2. Projection de la structure de Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> sur le plan (010). La bande hachurée représente la plus petite distance O—O dans le tunnel.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>

Octaèdre Sb(1)O <sub>6</sub>		Octaèdre Sb(2)O <sub>6</sub>	
Sb(1)—O(1)	1,94 (1)	Sb(2)—O(7)	1,94 (1)
—O(2)	1,97 (1)	—O(7 <sup>III</sup> )	1,96 (1)
—O(5 <sup>I</sup> )	2,07 (1)	—O(1)	1,98 (1)
O(1)—Sb(1)—O(1 <sup>II</sup> )	180,0	—O(2)	1,99 (1)
—O(2 <sup>III</sup> )	94,1 (3)	—O(4)	2,02 (1)
—O(5 <sup>III</sup> )	90,8 (3)	—O(3)	2,04 (1)
O(2)—Sb(1)—O(2 <sup>III</sup> )	180,0	O(7)—Sb(2)—O(7 <sup>III</sup> )	171,4 (1)
—O(5 <sup>I</sup> )	92,1 (3)	—O(1)	94,7 (3)
O(5)—Sb(1)—O(5 <sup>III</sup> )	180,0	—O(2)	84,0 (3)
		—O(4)	97,4 (3)
		—O(3)	87,6 (3)
Tétraèdre AsO <sub>4</sub>		O(7 <sup>III</sup> )—Sb(2)—O(1)	83,9 (3)
As—O(6 <sup>III</sup> )	1,65 (1)	—O(2)	98,0 (3)
—O(3)	1,71 (1)	—O(4)	91,0 (3)
—O(4)	1,72 (1)	—O(3)	83,9 (3)
—O(5)	1,73 (1)	O(1)—Sb(2)—O(2)	176,5 (3)
O(6 <sup>III</sup> )—As—O(3)	114,0 (4)	—O(4)	87,2 (3)
—O(4)	116,5 (4)	—O(3)	90,1 (3)
—O(5)	110,6 (4)	O(2)—Sb(2)—O(4)	89,7 (3)
O(3)—As—O(4)	99,2 (4)	—O(3)	93,1 (3)
—O(5)	108,9 (4)	O(4)—Sb(2)—O(3)	174,5 (3)
O(4)—As—O(5)	106,9 (4)		
Polyèdres Na(1)O <sub>6</sub> et Na(2)O <sub>8</sub>		O(1 <sup>I</sup> )—Na(2)—O(1 <sup>III</sup> )	180,0
Na(1)—O(6 <sup>I</sup> )	2,32 (1)	—O(6 <sup>I</sup> )	106,5 (3)
—O(3)	2,32 (1)	—O(7)	119,2 (2)
—O(6 <sup>III</sup> )	2,40 (1)	—O(2)	61,3 (2)
—O(5 <sup>I</sup> )	2,59 (1)	O(6 <sup>I</sup> )—Na(2)—O(6 <sup>III</sup> )	180,0
—O(2)	2,69 (1)	—O(7)	85,7 (2)
—O(4)	2,80 (1)	—O(2)	92,7 (2)
Na(2)—O(1 <sup>I</sup> )	2,53 (1)	O(7)—Sb(2)—O(7 <sup>II</sup> )	180,0
—O(6 <sup>I</sup> )	2,54 (1)	—O(2 <sup>II</sup> )	121,2 (2)
—O(7)	2,67 (1)	O(2 <sup>I</sup> )—Sb(2)—O(2 <sup>II</sup> )	180,0
—O(2)	2,69 (1)		

Code de symétrie: (i)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$ ; (ii)  $-x, -y, -z$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z$ .

**Polyèdres Na(1)O<sub>6</sub> et Na(2)O<sub>8</sub>.** Le cation Na<sup>+</sup>(1) est situé dans un environnement octaédrique déformé d'oxygènes. Le cation Na<sup>+</sup>(2) exerce une coordinence bipyramidale à base hexagonale assez régulière (Tableau 2). Ces polyèdres partageant des sommets et des arêtes, forment une chaîne dans le canal parallèle à c.

La comparaison de cette structure avec celle du composé de formulation analogue K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (Piffard, Lachgar & Tournoux, 1985) montre que dans

cette dernière se manifestent les mêmes couches d'octaèdres SbO<sub>6</sub> mais elles ne sont pas reliées entre elles par les tétraèdres PO<sub>4</sub>: ces derniers ne mettant des sommets en commun qu'avec des octaèdres de la même couche. Nous attribuons cette modification structurale au rayon de l'ion K<sup>+</sup> qui provoque un écartement des feuillets ne permettant pas à l'élément P ou As de former des liaisons avec deux couches successives.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à la synthèse de Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> et de K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> qui se sont révélés effectivement être isotopes respectivement de Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> et de K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> avec les caractéristiques radiocristallographiques suivantes: Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>: monoclinique;  $a = 12,579$  (9);  $b = 7,224$  (4);  $c = 6,216$  (3) Å;  $\beta = 107,60$  (5)°; K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub>: rhomboédrique;  $a = 7,219$  (2);  $c = 3,155$  (2) Å.

Au cours de la rédaction du présent mémoire, nous avons appris qu'une étude plus détaillée de la structure de K<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (M: P, As) a été effectuée par Piffard et col. (à paraître dans *J. Solid State Chem.*). Elle confirme cette isotopie.

Le composé du titre a révélé des propriétés d'échange d'ions en solution acide. Une étude systématique est en cours.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1979a). *ORXFLS4. Crystallographic Structure-Factor Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1979b). *ORFFE4. Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- DRISS, A. (1979). Thèse de spécialité. Univ. de Tunis.
- DUNG, HUY-NGUYEN & JOUINI, T. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3727–3729.
- HADDAD, A., GHEDIRA, M. & JOUINI, T. (1986). *C. R. Acad. Sci.* 303, 661–663.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* 7, 315–324.
- PIFFARD, Y., LACHGAR, A. & TOURNOUX, M. (1985). *J. Solid State Chem.* 58, 253–256.

*Acta Cryst.* (1988). C44, 1157–1162

## Melt Growth and Characterization of Lead-Doped Crystals of Cadmium Iodide

BY U. P. TYAGI AND G. C. TRIGUNAYAT

*Department of Physics and Astrophysics, University of Delhi, Delhi-7, India*

(Received 6 November 1987; accepted 8 March 1988)

**Abstract.** A systematic study of the effect of doping metallic lead and lead iodide into cadmium iodide has been carried out. Both material purification and the

growth of doped single crystals have been carried out by the method of zone melting. The crystals have been characterized by X-ray diffraction and physical