

- Gelato, L. M. & Parthé, E. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 139–143.
 Hall, S. R., Flack, H. D. & Stewart, J. M. (1992). *Xtal3.2 User's Guide*. Univs. of Western Australia, Australia, Geneva, Switzerland, and Maryland, USA.
 Hiraga, K., Kaneko, M., Matsuo, Y. & Hashimoto, S. (1993). *Philos. Mag.* **67B**, 193–205.
 Hofmann, W. (1938). *Aluminium*, **20**, 865.
 Kang, S. S., Malaman, B., Venturini, G. & Dubois, J. M. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 770–776.
 Li, X. Z., Shi, D. & Kuo, K. H. (1992). *Philos. Mag.* **66B**, 331–340.
 Shi, N. C., Li, X. Z., Ma, Z. S. & Kuo, K. H. (1994). *Acta Cryst.* **B50**, 22–30.
 Taylor, M. A. (1960). *Acta Metall.* **8**, 256–262.
 Taylor, M. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 84.
 Zachariassen, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 794–796

Silicatoniobate de Potassium, K₃Nb₃O₆Si₂O₇

S. JAULMES, S. LAUNAY, P. MAHÉ ET M. QUARTON

Laboratoire de Cristallographie du Solide,
URA 1388 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 17 juin 1994, accepté le 26 octobre 1994)

Abstract

Single crystals of tripotassium niobium oxide silicate, K₃Nb₃O₆Si₂O₇, have been obtained by slow cooling from a melt. This compound crystallizes in the hexagonal system with space group $P\bar{6}2c$. The framework, built up from Si₂O₇ ditetrahedra and a group of three corner-linked NbO₆ octahedra, is isotopic with that of Ba₃Nb₆O₁₂(Si₂O₇)₂. The filling of tunnels by K⁺ (or Ba²⁺) cations determines the space group to be $P\bar{6}2c$ (or $P\bar{6}2m$).

Commentaire

Les composés K₃M₃O₆Si₂O₇ avec M = Nb ou Ta ont été synthétisés et leurs structures cristallines affinées à partir des diffractogrammes de poudres (Choisnet, Nguyen, Groult & Raveau, 1976) par isotypie avec la structure de Ba_{1,5}Nb₃O₆Si₂O₇ (Shannon & Katz, 1970). L'obtention de monocristaux de K₃Nb₃O₆Si₂O₇ nous a permis de déterminer avec précision sa structure cristalline.

Chaque cation présente une coordination oxygénée classique compte tenu de sa taille: quatre pour Si^{IV} ($r_i = 0,26 \text{ \AA}$), six pour Nb^V ($r_i = 0,64 \text{ \AA}$) et 12 pour K^I ($r_i = 1,64 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976). La structure est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO₄ et d'octaèdres NbO₆ qui ne partagent que des sommets

pour former un squelette structural tout à fait comparable à celui de Ba₃Nb₆O₁₂(Si₂O₇)₂ (Shannon & Katz, 1970).

Bien qu'elle soit tridimensionnelle, cette structure se décrit commodément par une succession de plans (001). Une section équatoriale carrée de chacun des octaèdres NbO₆ est confondue avec le plan *ab* ainsi que la face triangulaire équilatérale de chaque tétraèdre SiO₄; il en résulte donc un agencement planaire de ces polyèdres (Fig. 1). Les octaèdres NbO₆ constituent des blocs Nb₃O₁₅ liés entre eux par des tétraèdres SiO₄ qui sont en disposition hexagonale et pointent alternativement un sommet au-dessus et en dessous du plan *ab*.

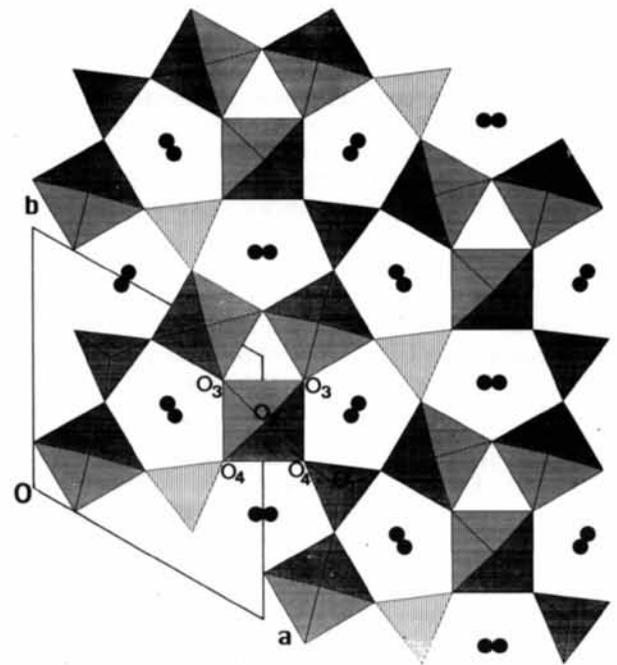


Fig. 1. Projection sur *ab* de l'arrangement planaire des octaèdres NbO₆ et des tétraèdres SiO₄. Les disques noirs figurent les atomes de potassium.

La superposition de ces plans (001) entraîne le partage de sommets oxygénés axiaux entre polyèdres de même nature d'où l'existence de colonnes (Nb₃O₁₂)_∞ orientées selon [001] et liées entre elles par des groupements Si₂O₇ indépendants. Cette succession de plans (001) met en évidence deux types de tunnels rectilignes selon l'axe *c*, dont les sections triangulaires ou pentagonales sont clairement visibles sur la Fig. 1. Les atomes de potassium, situés dans les tunnels à section pentagonale, sont à égales distances des plans de polyèdres et s'entourent de 12 atomes d'oxygène distants de 3,25 Å au plus. Deux autres anions O(4) situés à 3,48(1) Å du potassium peuvent être intégrés à son polyèdre de coordination.

La forte covalence du squelette structural est mise en évidence par les longueurs des liaisons Nb—O et Si—O, toujours plus faibles que la somme des rayons ioniques correspondants. Ce phénomène est particulièrement notable dans le plan équatorial des blocs de trois octaèdres NbO₆ formant un groupement Nb₃O₁₅; Nb—O(3) = 1,928 Å alors que $r_i(\text{Nb}^V) + r_i(\text{O}^{2-}) = 2,02$ Å. D'autres structures, comportant ces mêmes groupements M₃O₁₅, présentent également cette particularité qui témoigne de la grande stabilité d'un tel arrangement (Shannon & Katz, 1970; Choynet, Nguyen, Groult & Raveau, 1976; Pagnoux, Verbaere, Piffard & Tournoux, 1993).

Ce type structural est particulièrement peu compact puisque le volume apparent d'un anion oxygène vaut environ 21,5 Å³ alors qu'il est habituellement compris entre 15,6 et 20,2 Å³ pour la plupart des édifices ioniques (Galy, Meunier, Andersson & Aström, 1975). Cette particularité est due à l'existence de larges tunnels rectilignes qui renferment les ions alcalins ou alcalinoterreux.

Le groupe d'espace de la structure de Ba₃Nb₆O₁₂-(Si₂O₇)₂ est $P\bar{6}2m$. Shannon & Katz (1970) ont montré que les ions baryum, occupant les positions de Wyckoff 3(g), sont en coordinence [10+3]. Par isotypie, la structure de K₃Nb₃O₆Si₂O₇ avait été affinée par Choynet, Nguyen, Groult & Raveau (1976) dans le même groupe spatial, les cations K⁺ étant positionnés sur deux sites différents: 3(g) en coordinence [10+3] et 3(f) en coordinence [10+5]. Des résultats identiques ont été obtenus avec les composés homologues au tantale; dès lors les compositions K_{6-2x}Ba_xTa₆O₁₂(Si₂O₇)₂ étaient attribuées à une solution solide présentant un domaine d'homogénéité remarquablement étendu (0 ≤ x ≤ 3) correspondant à l'occupation variable du site 3(f) tandis que le site 3(g) demeurerait toujours occupé préférentiellement (Choynet, Nguyen & Raveau, 1977). Un calcul d'énergie soutenait ce modèle en attribuant au site cationique 3(g) un potentiel deux fois plus favorable qu'au site 3(f) (Birkett, Wisemen & Goodenough, 1981).

D'après nos résultats, bien que le composé K₃Nb₃O₆-Si₂O₇ présente le même squelette structural [Nb₃O₆-Si₂O₇]³⁻ que son homologue au baryum, il admet le groupe spatial $P\bar{6}2c$ et tous les atomes de potassium sont équivalents dans les positions 6(h) en coordinence [12+2]. En conséquence, certaines compositions K_{6-2x}Ba_xNb₆O₁₂(Si₂O₇)₂ ne correspondent pas à une solution solide mais au contraire à un mélange des deux phases extrêmes, ce qui a été vérifié par diffraction X sur poudres. A partir des composés K₆Nb₆O₁₂(Si₂O₇)₂ et Ba₃Nb₆O₁₂(Si₂O₇)₂ la substitution cationique hétérovalente 2K⁺ = Ba²⁺ + □ se développe très peu en phase unique; le système chimique évolue rapidement vers un mélange de deux phases ayant le même squelette structural mais l'une à tunnels remplis (K), l'autre à tunnels demi-remplis (Ba).

Partie expérimentale

Le composé est préparé par réaction à l'état solide. Le mélange pulvérulent 3K₂CO₃ + 3Nb₂O₅ + 4SiO₂, broyé et homogénéisé, est chauffé dans une nacelle de platine à 873 K pendant 12 h pour la décomposition du carbonate, puis à 1373 K pendant 5 h à l'air. Les monocristaux sont obtenus par fusion de la poudre vers 1450 K, suivie d'un refroidissement très lent (6 K h⁻¹).

Données cristallines

K ₃ Nb ₃ O ₆ Si ₂ O ₇	Mo Kα radiation
M _r = 660,18	λ = 0,71073 Å
Hexagonal	Paramètres de la maille à l'aide de 18 réflexions
$P\bar{6}2c$	θ = 4,5–10,2°
a = 9,012 (1) Å	μ = 4,254 mm ⁻¹
c = 8,027 (1) Å	T = 293 K
V = 564,6 (2) Å ³	Aiguille
Z = 2	0,350 × 0,052 × 0,038 mm
D _x = 3,889 Mg m ⁻³	Incolore
D _m = 3,84 (4) Mg m ⁻³	

Collection des données

Diffractomètre Syntex-Nicolet P3F	210 réflexions observées [I > σ(I)]
Balayage θ/2θ	θ _{max} = 30°
Correction d'absorption: méthode de Gauss (Busing & Levy, 1957)	h = 0 → 12 k = 0 → 6 l = 0 → 11
T _{min} = 0,808, T _{max} = 0,851	3 réflexions de référence mesurées toutes les 60 réflexions
348 réflexions mesurées	variation d'intensité: 9%
348 réflexions indépendantes	

Affinement

Affinement basé sur les F	Correction d'extinction: Becker & Coppens (1975)
R = 0,045	Coefficient d'extinction: g = 0,22 (7) × 10 ⁻⁶
wR = 0,061	Facteurs de diffusion des <i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1974, Tome IV)
S = 0,8	
210 réflexions	
38 paramètres	
w = 1/σ(F)	
(Δ/σ) _{max} = 0,0002	
Δρ _{max} = 0,6 e Å ⁻³	
Δρ _{min} = -0,7 e Å ⁻³	

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U _{eq}
Nb	0,7626 (2)	0	0	0,025 (1)
K	0,3846 (6)	0,9677 (6)	1/4	0,018 (2)
Si	1/3	2/3	0,9527 (6)	0,008 (1)
O(1)	2/3	1/3	1/4	0,008 (5)
O(2)	0,758 (2)	0,009 (2)	1/4	0,017 (8)
O(3)	0,178 (1)	0	0	0,012 (6)
O(4)	0,690 (1)	0,176 (1)	0,983 (1)	0,014 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Tétraèdres SiO ₄			
Si—O(4) × 3	1,62 (1)	O(4)··O(4) × 3	2,66 (2)
Si—O(1)	1,627 (6)	O(4)··O(1) × 3	2,635 (9)
O(4)—Si—O(4) × 3	110,3 (4)	O(1)—Si—O(4) × 3	108,6 (4)

Octaèdres NbO₆

Nb—O(3) × 2	1,928 (4)	O(3)··O(2) × 2	2,79 (1)
Nb—O(4) × 2	2,000 (9)	O(3)··O(2) × 2	2,86 (1)
Nb—O(2) × 2	2,0099 (8)	O(4)··O(4)	2,77 (2)
O(3)··O(3)	2,78 (3)	O(4)··O(2) × 2	2,85 (1)
O(3)··O(4) × 2	2,79 (2)	O(4)··O(2) × 2	2,73 (2)
O(3)··O(4) × 2	3,92 (1)	O(2)··O(2)	4,016 (2)
O(3)—Nb—O(3)	92,1 (8)	O(4)—Nb—O(4)	87,5 (7)
O(4)—Nb—O(3) × 2	90,3 (5)	O(2)—Nb—O(4) × 2	90,7 (5)
O(4)—Nb—O(3) × 2	175,4 (4)	O(2)—Nb—O(4) × 2	85,7 (5)
O(2)—Nb—O(3) × 2	90,2 (5)	O(2)—Nb—O(2)	175,1 (9)
O(2)—Nb—O(3) × 2	93,2 (4)		

Polyèdres KO₁₂

K··O(4) × 2	2,84 (1)	K··O(2)	3,19 (2)
K··O(3) × 2	2,85 (1)	K··O(2)	3,24 (2)
K··O(4) × 2	2,93 (1)	K··O(4) × 2	3,25 (1)
K··O(1)	2,990 (5)	K··O(4) × 2	3,48 (1)
K··O(2)	3,08 (2)		

Programme(s) pour la solution de la structure: *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *ORXFLS* (Busing, 1971) modifié par P. Laruelle. Les dessins ont été obtenus à l'aide de *MOLVIEW* (Cense, 1990). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

Les auteurs remercient M. A. Mazurier (Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris) qui a réalisé l'enregistrement des intensités diffractées aux rayons X.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1095). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 Birkett, D. P., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. (1981). *J. Solid State Chem.* **37**, 6–15.
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 Busing, W. R. & Levy, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
 Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Cense, J.-M. (1990). *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Tome 71, pp. 763–766. Amsterdam: Elsevier.
 Choynet, J., Nguyen, N., Groult, D. & Raveau, B. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 887–894.
 Choynet, J., Nguyen, N. & Raveau, B. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 91–96.
 Galy, J., Meunier, G., Andersson, S. & Aström, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
 Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 Pagnoux, C., Verbaere, A., Piffard, Y. & Tournoux, M. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 111–123.
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 Shannon, J. & Katz, L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 105–109.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 796–798

CaV₂O(PO₄)₂, Isotypic with the Cd Phase

SOPHIE BOUDIN, ANNICK GRANDIN, ANDRÉ LECLAIRE, MARIE-MADELEINE BOREL AND BERNARD RAVEAU

Laboratoire CRISMAT, CNRS URA 1318, ISMRa Université de Caen, Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX, France

(Received 16 September 1994; accepted 14 October 1994)

Abstract

The new V^{III} monophosphate, calcium divanadium oxodiphosphate, CaV₂O(PO₄)₂, is isotypic with the Cd phase. Its structure consists of [V₂PO₇]_∞ layers, built up from [VO₄]_∞ rutile chains and [VPO₈]_∞ chains, interconnected through PO₄ tetrahedra. This framework delimits tunnels running along ⟨011⟩, at the intersection of which the calcium ions are located in a '6 + 1' coordination mode.

Comment

Investigations of vanadium(III) phosphates performed in the last ten years have shown that it is possible to generate original mixed frameworks with [VO₄]_∞ rutile chains. Nevertheless, the formation of such infinite chains remains rare since only two examples, VPO₄ (Kinomura, Muto & Koizumi, 1982) and CdV₂O(PO₄)₂ (Boudin, Grandin, Borel, Leclaire & Raveau, 1994), are known as yet. Calcium, owing to the similarity of its crystal chemistry with that of cadmium, should be considered for the generation of such structures. Two compounds, CaV₂P₂O₁₀ (Lii, Chen, Kang & Wang, 1992) and CaV₂(P₂O₇)₂ (Hwu & Willis, 1991), which are isotypic with the Cd phases CdV₂P₂O₁₀ (Leclaire, Chardon, Grandin, Borel & Raveau, 1993) and CdV₂(P₂O₇)₂ (Boudin, Grandin, Leclaire, Borel & Raveau, 1994), respectively, have already been synthesized, whereas Ca₂V(PO₄)(P₂O₇) (Lii, Wen, Su & Chueh, 1992) does not exhibit structural relationships with the Cd phase. We have investigated the system Ca–V^{III}–P–O, and we report here the synthesis and crystal structure of a new V^{III} monophosphate, CaV₂O(PO₄)₂, isotypic with the cadmium phase.

The results (Table 1) clearly show that CaV₂O(PO₄)₂ is isotypic with CdV₂O(PO₄)₂. Thus, its structure is built up from [V₂P(1)O₇]_∞ infinite waving layers parallel to (100) in which one [V(2)O₄]_∞ rutile chain of edge-sharing octahedra running along *b* alternates with two [V(1)PO₈]_∞ chains of corner-sharing V(1)O₆ octahedra and P(1)O₄ tetrahedra (Fig. 1). Along *a*, the [V₂PO₇]_∞ layers are connected through P(2)O₄ tetrahedra in such