

- Siemens (1995). *P4 Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Smith, J. V. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 149–182.
- Watkin, D. J., Prout, C. K., Carruthers, J. R. & Betteridge, P. (1996). *CRYSTALS*. Issue 10. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.
- Watkin, D. J., Prout, C. K. & Pearce, L. J. (1996). *CAMERON*. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.
- Whitaker, A. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 495–496.

AsO_4 (Fig. 1). Chaque chaîne $[\text{TiO}(\text{AsO}_4)_2]_n$ est liée à quatre voisines situées à des distances Ti—Ti de 7,72 et 7,94 Å, au moyen de liaisons Na—O (Fig. 2).

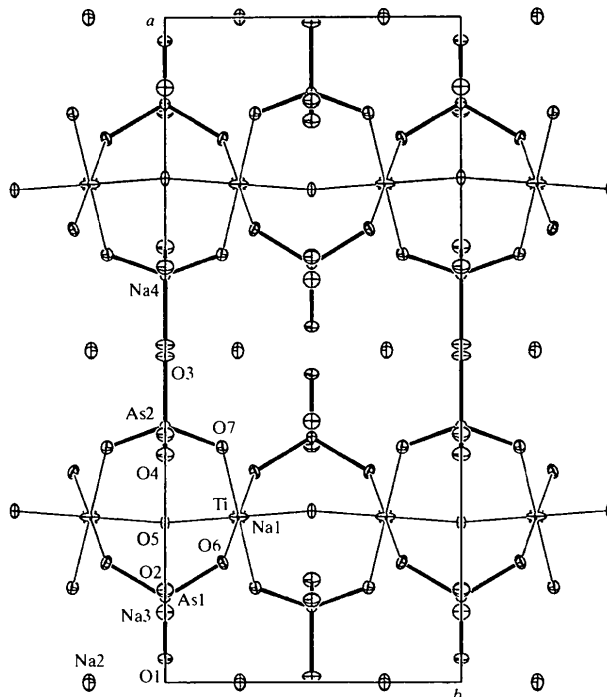


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Na}_4\text{TiAs}_2\text{O}_9$ sur le plan (001). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

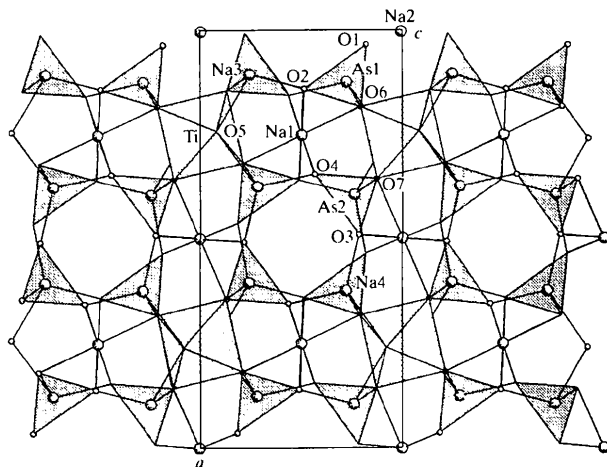


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{Na}_4\text{TiAs}_2\text{O}_9$ sur le plan (010).

Les colonnes $[\text{TiO}(\text{AsO}_4)_2]_n$ ménagent entre elles trois types de tunnels partiellement occupés par les ions sodium. Les cations Na1 et Na2 sont situés respectivement dans les sites 4f (1) et 4g (2) sur les axes des tunnels limités par deux chaînes voisines.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1200–1202

$\text{Na}_4\text{TiAs}_2\text{O}_9$

ARBIA YAAKOUBI ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

(Reçu le 27 février 1997, accepté le 22 décembre 1997)

Abstract

The three-dimensional framework of tetrasodium titanium nonaoxodarsenate, $\text{Na}_4\text{TiAs}_2\text{O}_9$, consists of infinite $[\text{TiO}(\text{AsO}_4)_2]_n$ chains linked together by Na^+ cations. The structure is compared with those of $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$ ($P2_12_12_1$) and $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ ($P2/c$, *Ibam* and *Bmcm*).

Commentaire

Les études effectuées dans les systèmes ternaires $\text{A}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{As}_2\text{O}_5$ ont permis d'isoler la série de formulation $\text{ATi}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($A = \text{Li, Na, K et Ag}$) (Yaakoubi *et al.*, 1991) de type Nasicon caractérisé par une conductivité ionique élevée (Hagman & Kierkegaard, 1968) et les composés ATiOAsO_4 ($A = \text{alcalin}$). Ces derniers adoptent trois types de structures: LiTiOAsO_4 (Robertson *et al.*, 1994) a une charpente tridimensionnelle analogue à celle de $\beta\text{-LiVOPO}_4$ (Lii *et al.*, 1991), le titanyl-arséniate de sodium et de potassium $\text{Na}_{0,87}\text{K}_{0,13}\text{TiOAsO}_4$ (Phillips *et al.*, 1992) isotype de CaTiOSiO_4 (Donnay & Ondik, 1973) et de NaVOAsO_4 (Haddad *et al.*, 1992), et enfin les composés KTiOAsO_4 (El Brahimy & Durand, 1986), CsTiOAsO_4 (Protas *et al.*, 1989), RbTiOAsO_4 (Thomas *et al.*, 1992) et $\text{Ag}_{0,98}\text{K}_{0,02}\text{TiOAsO}_4$ (Phillips *et al.*, 1992) isostructuraux de KTiOPO_4 (Tordjman *et al.*, 1974) connu pour ses propriétés optiques de doubleur de fréquence (Zumesteg *et al.*, 1976). Le présent travail est consacré à la préparation et à l'étude structurale de $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{AsO}_4)_2$.

La structure renferme des chaînes d'octaèdres TiO_6 , parallèles à $[010]$, partageant des sommets. Deux octaèdres successifs sont bridés par deux tétraèdres

Les ions Na3 et Na4 sont logés, entre deux tétraèdres successifs d'une même chaîne, à la limite des canaux. Chaque octaèdre Na1O₆ ou Na2O₆ lie deux colonnes [TiO(AsO₄)₂]_n, par contre chaque polyèdre Na3O₅ ou Na4O₅ assure la cohésion de trois chaînes (Fig. 2).

Cette structure est étroitement reliée à celles de Na₃SbO(PO₄)₂ (NSP) (Guyomard *et al.*, 1991) et Na₄TiP₂O₉ (NTP) (Klokova *et al.*, 1993; Tamazyan *et al.*, 1994; Bolotina *et al.*, 1993, 1995; Maximov, Bolotina & Tamazyan, 1994; Maximov, Bolotina, Simonov *et al.*, 1994; Maksimov *et al.*, 1990). Les trois charpentes ont en commun l'existence du même type de chaînes [MO(XO₄)₂]_n. Elles ne diffèrent que par leurs conformations et par leurs dispositions relatives les unes par rapport aux autres. Dans notre composé NTA et dans NTP haute température (Klokova *et al.*, 1993; Tamazyan *et al.*, 1994; Bolotina *et al.*, 1993; Maximov, Bolotina & Tamazyan, 1994; Maksimov *et al.*, 1990), les octaèdres TiO₆ d'une même chaîne ont une configuration éclipsée par contre ceux de NTP basse température (Bolotina *et al.*, 1995; Maximov, Bolotina, Simonov *et al.*, 1994) ainsi que les octaèdres SbO₆ de NSP (Guyomard *et al.*, 1991) sont légèrement décalés.

Les valeurs des angles M—O—M dans NTA [142,0(4)°], NTP basse température [131,8(2)°], les deux formes de NTP haute température [Ibam: 133,9(3)°; Bmcm: 133,7(2)°] et NSP [128,0(4)°] présentent des écarts angulaires pouvant résulter d'une part de la configuration des octaèdres MO₆ et d'autre part de la taille des tétraèdres XO₄ (X = As ou P) pontant deux octaèdres consécutifs d'une même chaîne.

L'examen de la Fig. 1. montre que les ellipsoïdes d'agitation thermique relatives à Ti présentent une élongation selon les axes O—Ti—O des chaînes [TiO(AsO₄)₂]_n. Ce fait est à prendre en considération car il révèle la tendance du titane à se déplacer du centre de l'octaèdre de manière à former des liaisons titanyles. Si un tel déplacement se faisait de façon ordonnée il n'y aurait pas de symétrie donnée par le miroir. Mais le déplacement du titane est probablement dynamique ou si faible que l'affinement dans C2 n'est pas possible. Nous avons alors cherché à confirmer ce comportement du titane en effectuant les représentations ORTEP (Johnson, 1965) sur quelques titanates. Il est avéré que l'élongation de Ti se manifeste dans d'autres composés ayant des chaînes d'octaèdres TiO₆ parallèles ou entrecroisées comme CaSn_{0,95}Ti_{0,05}OSiO₄ (Higgins & Ribbe, 1977), Ca(Ti_{0,90}Al_{0,09}Fe_{0,01})O_{0,98}SiO_{3,96}(OH_{0,08}F_{0,02}) (Hollabaugh & Foit, 1984), Na₄TiP₂O₉ (Maximov, Bolotina, Simonov *et al.*, 1994; Maximov, Bolotina & Tamazyan, 1994), NaScTiO₄ (Reid *et al.*, 1968), Al₂Ti₇O₁₅ (Remy *et al.*, 1988), BaTiO₃ (Buttner & Maslen, 1992), SrTiO₃ (Abramov *et al.*, 1995) et TiO₂ la forme rutil (Gonschorek, 1982; Gonschorek & Feld, 1982; Seki *et al.*, 1984; Sugiyama & Takeuchi, 1991; Howard *et al.*, 1991; Swope *et al.*, 1995).

Partie expérimentale

Le composé étudié a été préparé sous forme de monocristaux à partir d'un mélange de TiO₂, NH₄H₂AsO₄ et NaNO₃ avec une composition nominale Na₁₃TiAs₅O₂₁. Ce mélange est initialement chauffé à 673 K pendant 4 h puis porté à 1123 K pendant 48 h. Il est ensuite refroidi à raison de 10 K h⁻¹ jusqu'à 773 K, avant d'être retiré du four. Les cristaux obtenus sont lavés à l'eau chaude puis séchés.

Données cristallines

Na₄TiAs₂O₉
M_r = 433,70
 Monoclinique
 C2/m
a = 15,883 (2) Å
b = 7,233 (1) Å
c = 7,718 (1) Å
 β = 90,29 (1)°
V = 886,6 (2) Å³
Z = 4
D_x = 3,249 Mg m⁻³
D_m non mesurée

Radiation Mo K α
 λ = 0,71069 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 27 réflexions
 θ = 7–14°
 μ = 8,597 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Plaquette
 0,108 × 0,036 × 0,018 mm
 Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage ω -2 θ
 Correction d'absorption:
 empirique *via* balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
T_{min} = 0,630, *T_{max}* = 0,746
 1232 réflexions mesurées
 1043 réflexions indépendantes

694 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,037$
 $\theta_{\text{max}} = 26,97^\circ$
 $h = -20 \rightarrow 20$
 $k = 0 \rightarrow 9$
 $l = -9 \rightarrow 1$
 1 réflexion de référence
 fréquence: 75 min
 variation d'intensité: 2,2%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,036$
 $wR(F^2) = 0,097$
 $S = 1,154$
 1043 réflexions
 91 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0265P)^2 + 9,9155P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,47 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL93 (Sheldrick, 1993)
 Coefficient d'extinction:
 0,0010 (3)
 Facteurs de diffusion des
 International Tables for
 Crystallography (Tome C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

As1—O2	1,652 (7)	Na1—O6	2,524 (4)
As1—O1	1,656 (6)	Na1—O6 ⁱⁱⁱ	2,524 (4)
As1—O6	1,715 (4)	Na2—O1 ^v	2,389 (5)
As1—O6 ⁱ	1,715 (4)	Na2—O1	2,389 (5)
As2—O4	1,653 (7)	Na2—O3 ^{vi}	2,446 (6)
As2—O3	1,658 (6)	Na2—O3 ^{vii}	2,446 (6)
As2—O7	1,713 (5)	Na2—O7 ^{vi}	2,524 (4)
As2—O7 ⁱ	1,713 (5)	Na2—O7 ^{viii}	2,524 (4)
Ti—O5 ⁱⁱ	1,912 (2)	Na3—O2	2,160 (8)
Ti—O5	1,912 (2)	Na3—O1 ^{ix}	2,285 (7)
Ti—O6 ⁱⁱⁱ	1,985 (4)	Na3—O7 ⁱⁱⁱ	2,458 (5)
Ti—O6 ^v	1,985 (4)	Na3—O7 ^{iv}	2,458 (5)
Ti—O7 ⁱⁱⁱ	2,001 (4)	Na3—O5	2,493 (7)
Ti—O7 ^v	2,001 (4)	Na4—O3	2,179 (7)
Na1—O4	2,402 (4)	Na4—O4 ^{xi}	2,249 (8)

Na1—O4 ⁱⁱⁱ	2,402 (4)	Na4—O6 ^{xii}	2,441 (5)
Na1—O2 ⁱⁱⁱ	2,512 (5)	Na4—O6 ^{xiii}	2,441 (5)
Na1—O2	2,512 (5)	Na4—O5 ^{xi}	2,631 (8)
O2—As1—O1	121,9 (3)	O5—Ti—O6 ⁱⁱⁱ	88,3 (2)
O2—As1—O6	104,1 (2)	O5 ⁱⁱ —Ti—O6 ^{iv}	88,3 (2)
O1—As1—O6	107,8 (2)	O5—Ti—O6 ^v	91,7 (2)
O2—As1—O6 ⁱ	104,1 (2)	O6 ⁱⁱⁱ —Ti—O6 ^{iv}	180,0
O1—As1—O6 ⁱ	107,8 (2)	O5 ⁱⁱ —Ti—O7 ⁱⁱⁱ	91,5 (2)
O6—As1—O6 ⁱ	111,0 (3)	O5—Ti—O7 ⁱⁱⁱ	88,5 (2)
O4—As2—O3	120,2 (3)	O6 ⁱⁱⁱ —Ti—O7 ⁱⁱⁱ	90,5 (2)
O4—As2—O7	109,5 (2)	O6 ^{iv} —Ti—O7 ⁱⁱⁱ	89,5 (2)
O3—As2—O7	104,0 (2)	O5 ⁱⁱ —Ti—O7 ^{iv}	88,5 (2)
O4—As2—O7 ⁱ	109,5 (2)	O5—Ti—O7 ^{iv}	91,5 (2)
O3—As2—O7 ⁱ	104,0 (2)	O6 ⁱⁱⁱ —Ti—O7 ^{iv}	89,5 (2)
O7—As2—O7 ⁱ	109,2 (3)	O6 ^{iv} —Ti—O7 ^{iv}	90,5 (2)
O5 ⁱⁱⁱ —Ti—O5	180,0	O7 ⁱⁱⁱ —Ti—O7 ^{iv}	180,0
O5 ⁱⁱ —Ti—O6 ⁱⁱⁱ	91,7 (2)		

Codes de symétrie: (i) $x, -y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $-x, -y, 2 - z$; (vi) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (vii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, 2 - z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 2 - z$; (ix) $-x, -y, 1 - z$; (x) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$; (xi) $1 - x, -y, 1 - z$; (xii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; (xiii) $\frac{1}{2} + x, y - \frac{1}{2}, z$.

La largeur de balayage est $(0,50 + 0,60\text{tg}\theta)^\circ$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Enraf-Nonius, 1992). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL93 (Sheldrick, 1993). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL93.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: BR1184). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Abramov, Y. A., Tsirelson, V. G., Zavodnik, V. E., Ivanov, S. A. & Brown, I. D. (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 942–951.
- Bolotina, N. B., Maksimov, B. A., Tamazyan, R. A. & Klokov, N. E. (1993). *Crystallogr. Rep.* **38**, 451–454.
- Bolotina, N. B., Maximov, B. A., Petricek, V. & Simonov, V. I. (1995). *Crystallogr. Rep.* **40**, 560–573.
- Buttner, R. H. & Maslen, E. N. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 764–769.
- Donnay, J. D. H. & Ondik, H. M. (1973). *Crystal Data Determinative Tables*, Tome II, 3ème édition, p. M49. National Bureau of Standards: Washington DC.
- El Brahimi, M. & Durand, J. (1986). *Rev. Chim. Miner.* **23**, 146–153.
- Enraf-Nonius (1992). CAD-4 EXPRESS. Version 1.1. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Gonschorek, W. (1982). *Z. Kristallogr.* **160**, 187–203.
- Gonschorek, W. & Feld, R. (1982). *Z. Kristallogr.* **161**, 1–5.
- Guyomard, D., Pagnoux, C., Zah Letho, J. J., Verbaere, A. & Piffard, Y. (1991). *J. Solid State Chem.* **90**, 367–372.
- Haddad, A., Jouini, T. & Piffard, Y. (1992). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57–63.
- Hagman, L. & Kierkegaard, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822–1832.
- Higgins, J. B. & Ribbe, P. H. (1977). *Am. Miner.* **62**, 801–806.
- Hollabaugh, C. L. & Foit, F. F. Jr (1984). *Am. Miner.* **69**, 725–732.
- Howard, C. J., Sabine, T. M. & Dickson, F. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 462–468.
- Johnson, C. K. (1965). ORTEP. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

- Klokov, N. E., Maksimov, B. A. & Tamazyan, R. A. (1993). *Crystallogr. Rep.* **38**, 454–456.
- Lii, K. H., Li, C. H., Cheng, C. Y. & Wang, S. L. (1991). *J. Solid State Chem.* **95**, 352–359.
- Maksimov, B. A., Klokov, N. E., Verin, I. A. & Timofeeva, V. A. (1990). *Sov. Phys. Crystallogr.* **35**, 497–500.
- Maximov, B. A., Bolotina, N. B., Simonov, V. I., Petricek, V. & Schulz, H. (1994). *Acta Cryst.* **B50**, 261–268.
- Maximov, B., Bolotina, N. & Tamazyan, R. (1994). *Z. Kristallogr.* **209**, 649–656.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Phillips, M. L. F., Harrison, W. T. A., Stucky, G. D., McCarron, E. M. III, Calabrese, J. C. & Gier, T. E. (1992). *Chem. Mater.* **4**, 222–233.
- Protas, J., Marnier, G., Boulanger, B. & Menaert, B. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1123–1125.
- Reid, A. F., Wadsley, A. D. & Sienko, M. J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 112–118.
- Remy, F., Monnerau, O. & Casalot, A. (1988). *J. Solid State Chem.* **76**, 167–177.
- Robertson, A., Fletcher, J. G., Skakle, J. M. S. & West, A. R. (1994). *J. Solid State Chem.* **109**, 53–59.
- Seki, H., Ishizawa, N., Mizutani, N. & Kato, M. (1984). *Yogyo Kyokai Shi (J. Ceram. Assoc. Jpn)*, **92**, 219–223.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Université de Göttingen, Allemagne.
- Sugiyama, K. & Takeuchi, Y. (1991). *Z. Kristallogr.* **194**, 305–313.
- Swope, R. J., Smyth, J. R. & Larson, A. C. (1995). *Am. Miner.* **80**, 448–453.
- Tamazyan, R. A., Maksimov, B. A., Bolotina, N. B., Novikova, N. E. & Simonov, V. I. (1994). *Crystallogr. Rep.* **39**, 422–427.
- Thomas, P. A., Mayo, S. C. & Watts, B. E. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 401–407.
- Tordjman, I., Masse, R. & Guitel, J. C. (1974). *Z. Kristallogr.* **139**, 103–115.
- Yaakoubi, A., Jouini, T. & Jouini, N. (1991). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **312**, 451–453.
- Zumesteg, F. C., Bierlein, J. D. & Gier, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 4980–4985.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1202–1204

CS₂V₃(As_{0,635}V_{0,365})₄O₁₇

AMOR HADDAD,^a HABIB BOUGHZALA^b ET TAHAR JOUINI^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie, et ^bDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie.
E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

(Reçu le 18 décembre 1996, accepté le 16 mai 1997)

Abstract

The three-dimensional network structure of the title compound (arsenic caesium vanadium oxide) comprises VO₅ pyramids and (As,V)₂O₇ groups sharing corners to form puckered layers. The layers are linked to each other by chains of VO₆ octahedra. The framework exhibits