

Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

*Acta Cryst.* (1998). **C54**, 1731–1733

## $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)_2$

HABIB BOUGHZALA ET TAHAR JOUINI

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

(Reçu le 30 octobre 1997, accepté le 8 mai 1998)

### Abstract

Pentasodium dibismuth arsenate bis(diarsenate) has been synthesized by solid-state reaction and characterized by single-crystal X-ray diffraction. The structure is a three-dimensional framework comprising distorted  $\text{BiO}_6$  octahedra,  $\text{As}_2\text{O}_7$  groups and  $\text{AsO}_4$  tetrahedra sharing corners. Along the  $c$  axis, the structure exhibits large tunnels where  $\text{Na}^+$  cations are located.

### Commentaire

Les systèmes renfermant  $\text{Bi}^{3+}$  présentent un intérêt particulier du fait de l'existence d'une paire d'électrons libre. Ceci peut engendrer des coordinences oxygénées, assymétriques autour du bismuth et entraîne dans certains cas des structures non-centrosymétriques. Seuls quelques composés ternaires ont été identifiés dans les systèmes  $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5/\text{As}_2\text{O}_5)$ :  $\text{NaBi}_7\text{P}_2\text{O}_{16}$ ,  $\text{NaBi}_7\text{As}_2\text{O}_{16}$  (Eysel & Jie, 1992),  $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$  ( $P2_1/c$  et  $Pnam$ ; Mairesse *et al.*, 1990).

La charpente de ce composé est tridimensionnelle mixte, formée par des octaèdres  $\text{BiO}_6$  distordus et des tétraèdres  $\text{AsO}_4$  partageant des sommets. L'édifice anionique laisse libre des canaux parallèles à l'axe  $c$  où logent les cations  $\text{Na}^+$ . L'unité assymétrique (Fig. 1) est formée de deux octaèdres reliés par deux unités  $\text{As}_2\text{O}_7$  et un tétraèdre  $\text{AsO}_4$ . Ces unités sont empilées en colonnes parallèlement à l'axe  $c$ , deux unités successives étant reliées par les ponts  $\text{As}_2-\text{O}_5-\text{Bi}_2$  et  $\text{As}_5-\text{O}_{16}-\text{Bi}_1$ . Chaque colonne est connectée à trois voisines par les trois ponts  $\text{As}_5-\text{O}_{17}-\text{Bi}_1$ ,  $\text{As}_4-\text{O}_{13}-\text{Bi}_2$ ,  $\text{As}_1-\text{O}_2-\text{Bi}_2$  et leur centrosymétriques (Fig. 1). Cet arrangement laisse libre des canaux parallèles à  $c$  où logent les cations  $\text{Na}^+$ , vers lesquels pointent les sommets libres des unités  $\text{As}_2\text{O}_7$ . Les dimensions maximales et minimales de ces canaux sont de 3,91(1) Å entre  $\text{O}_{12}$  et  $\text{O}_{15}$  et 3,11(1) Å entre  $\text{O}_{12}$  et  $\text{O}_1$ . Les deux groupements diarsénates présents

dans l'unité assymétrique sont en conformation quasi-éclipsée, en effet leurs angles de torsion sont de 8,4(6)° pour  $\text{O}_1-\text{As}_1-\text{As}_2-\text{O}_5$  et 2,0(5)° pour  $\text{O}_9-\text{As}_3-\text{As}_4-\text{O}_{13}$ .

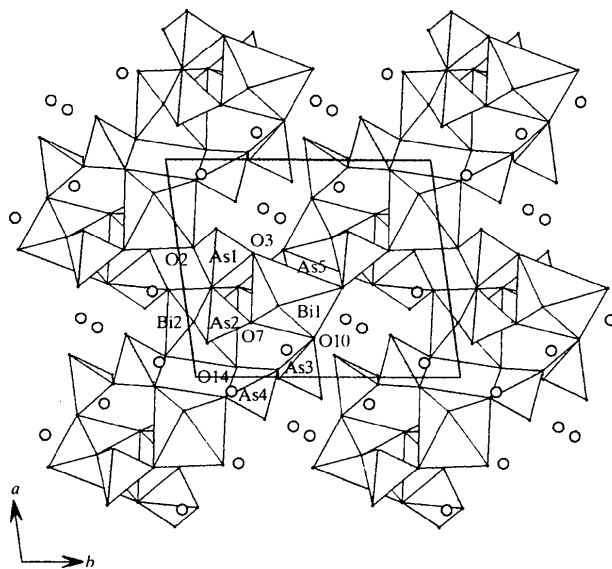


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{Na}_5\text{Bi}_2(\text{AsO}_4)(\text{As}_2\text{O}_7)_2$  le long de l'axe  $c$ .

Les liaisons  $\text{As}-\text{O}$  les plus longues correspondent aux oxygènes des ponts ( $\text{O}_b$ ) dans les groupements diarsénates. Elles sont respectivement de 1,795(8) et 1,719(8) Å pour  $\text{As}_1-\text{O}_4-\text{As}_2$ , et 1,753(9) et 1,744(9) Å pour  $\text{As}_3-\text{O}_{11}-\text{As}_4$ . Bien qu'elles soient supérieures à la moyenne des distances  $\text{As}-\text{O}_b$  (1,68 Å) dans les composés  $M^I M^{III} \text{As}_2\text{O}_7$  ( $M^I$ : alcalin;  $M^{III}$  = Al, Fe) (Boughzala *et al.*, 1993; Driss & Jouini, 1994; Wang *et al.*, 1994; Boughzala & Jouini, 1995), elles restent comprises dans le domaine établi par Effenberg (Effenberg & Pertlik, 1993). Il en est de même pour les écartements angulaires des ponts  $\text{As}-\text{O}_b-\text{As}$  atteignant respectivement 128,4(5) et 132,0(5)° pour  $\text{As}_1-\text{O}_4-\text{As}_2$  et  $\text{As}_3-\text{O}_{11}-\text{As}_4$ .

Le polyèdre de coordination du bismuth est formé de six atomes d'oxygène à des distances interatomiques inférieures à 3 Å. L'utilisation de ces distances pour le calcul de la somme des valences (Brown & Altermatt, 1985) montre que les charges effectives relatives à  $\text{Bi}_1$  et  $\text{Bi}_2$  sont respectivement égales à 3,17 et 3,03. Les octaèdres  $\text{BiO}_6$  sont très déformés, ainsi les angles définis par les sommets opposés et le centre d'un octaèdre sont de 151,9(3)° pour  $\text{O}_7-\text{Bi}_1-\text{O}_{17}^{\text{II}}$  et 162,4(3)° pour  $\text{O}_6-\text{Bi}_2-\text{O}_5^{\text{I}}$  (Tableau 1).

La série de Fourier finale révèle quatre pics résiduels situés dans l'environnement de  $\text{Bi}_1$  et  $\text{Bi}_2$  (0,93–1,07 Å). Ils peuvent être attribués à une éventuelle

délocalisation de ces atomes comme cela à été suggéré pour le composé PbBi<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>34</sub> (Enjalbert *et al.*, 1997).

Malgré des distances Na—O relativement comparables, tous les cations Na<sup>+</sup> adoptent une coordination octaédrique très déformée comme le prouvent les valeurs des angles comprises entre 169,1 (4)° pour O17<sup>viii</sup>—Na3—O9 et 58,7 (3)° pour O9—Na3—O8.

## Partie expérimentale

Un mélange de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> dans les proportions 1:1:4 a été préparé dans le but de synthétiser NaBiAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Il a été préchauffé à 573 K pendant une nuit pour décomposer le sel d'ammonium puis porté à 973 K pendant 15 jours où il se présente à l'état pâteux. Il a été ensuite refroidi lentement (<5° h<sup>-1</sup>) puis lavé à l'eau chaude. L'étude par diffraction sur monocristal a révélé la présence de deux phases: BiAsO<sub>4</sub> forme monoclinique (P2<sub>1</sub>/n) (Bedlivy & Mereiter, 1982) et Na<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.

### Données cristallines

Na<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>

*M<sub>r</sub>* = 1195,51

Triclinique

P $\bar{1}$

*a* = 10,041 (3) Å

*b* = 12,127 (3) Å

*c* = 7,039 (2) Å

α = 92,08 (2)°

β = 90,67 (3)°

γ = 97,72 (2)°

*V* = 848,7 (4) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>x</sub>* = 4,678 Mg m<sup>-3</sup>

*D<sub>m</sub>* non mesurée

### Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage ω/2θ

Correction d'absorption:

ψ scan (North *et al.*, 1968)

*T<sub>min</sub>* = 0,110, *T<sub>max</sub>* = 0,216

3152 réflexions mesurées

2997 réflexions

indépendantes

### Affinement

Affinement à partir des *F*<sup>2</sup>

*R*[*F*<sup>2</sup> > 2σ(*F*<sup>2</sup>)] = 0,029

ω*R*(*F*<sup>2</sup>) = 0,084

*S* = 1,145

2997 réflexions

182 paramètres

*w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0,0184*P*)<sup>2</sup> + 28,2753*P*]

où *P* = (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3

(Δ/σ)<sub>max</sub> = -0,003

Mo Kα radiation

λ = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 11–12°

μ = 30,604 mm<sup>-1</sup>

*T* = 298 (2) K

Parallélépipède

0,16 × 0,07 × 0,05 mm

Incolore

2311 réflexions avec

*I* > 2σ(*I*)

*R<sub>int</sub>* = 0,019

θ<sub>max</sub> = 25°

*h* = -11 → 11

*k* = -14 → 0

*l* = -8 → 8

1 réflexion de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: 0,1%

Δρ<sub>max</sub> = 2,821 e Å<sup>-3</sup>

Δρ<sub>min</sub> = -2,123 e Å<sup>-3</sup>

Correction d'extinction:

*SHELXL93* (Sheldrick, 1993)

Coefficient d'extinction:

0,00248 (14)

Facteurs de diffusion des

*International Tables for Crystallography* (Vol. C)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

As1—O1	1,659 (9)	Bi2—O5 <sup>s</sup>	2,465 (9)
As1—O2	1,666 (9)	Na1—O15 <sup>vi</sup>	2,312 (10)
As1—O3	1,673 (10)	Na1—O6	2,357 (10)
As1—O4	1,795 (8)	Na1—O12 <sup>iii</sup>	2,383 (11)
As2—O5	1,656 (9)	Na1—O1 <sup>ii</sup>	2,402 (10)
As2—O6	1,686 (9)	Na1—O2 <sup>ii</sup>	2,465 (10)
As2—O7	1,689 (9)	Na1—O2	2,757 (11)
As2—O4	1,719 (8)	Na2—O8 <sup>iii</sup>	2,322 (11)
As3—O8	1,625 (10)	Na2—O12 <sup>ii</sup>	2,421 (11)
As3—O9	1,642 (10)	Na2—O3 <sup>iii</sup>	2,443 (11)
As3—O10	1,699 (9)	Na2—O18	2,512 (10)
As3—O11	1,753 (9)	Na2—O17 <sup>ii</sup>	2,520 (11)
As4—O12	1,631 (9)	Na2—O10	2,676 (10)
As4—O13	1,676 (9)	Na3—O17 <sup>iii</sup>	2,358 (11)
As4—O14	1,679 (10)	Na3—O9	2,407 (11)
As4—O11	1,744 (9)	Na3—O1 <sup>ii</sup>	2,430 (11)
As5—O15	1,665 (9)	Na3—O10 <sup>s</sup>	2,517 (10)
As5—O16	1,674 (10)	Na3—O12 <sup>ii</sup>	2,521 (11)
As5—O17	1,684 (9)	Na3—O8	2,968 (12)
As5—O18	1,686 (9)	Na4—O9 <sup>iii</sup>	2,250 (11)
Bi1—O7	2,156 (9)	Na4—O5	2,363 (11)
Bi1—O10	2,276 (9)	Na4—O13 <sup>vi</sup>	2,458 (10)
Bi1—O18	2,285 (9)	Na4—O5 <sup>iii</sup>	2,475 (11)
Bi1—O16 <sup>i</sup>	2,354 (10)	Na4—O14 <sup>iii</sup>	2,489 (11)
Bi1—O17 <sup>ii</sup>	2,510 (10)	Na4—O1 <sup>ii</sup>	2,573 (10)
Bi1—O3	2,545 (9)	Na5—O8 <sup>s</sup>	2,214 (12)
Bi2—O6	2,264 (8)	Na5—O16 <sup>i</sup>	2,274 (12)
Bi2—O13 <sup>iii</sup>	2,290 (9)	Na5—O9	2,316 (11)
Bi2—O2 <sup>ii</sup>	2,352 (9)	Na5—O14 <sup>i</sup>	2,514 (11)
Bi2—O15	2,356 (9)	Na5—O11 <sup>i</sup>	2,553 (10)
Bi2—O14	2,387 (10)	Na5—O18 <sup>i</sup>	2,842 (10)
O1—As1—O2	114,3 (5)	O13—As4—O14	113,0 (5)
O1—As1—O3	113,3 (5)	O12—As4—O11	104,5 (4)
O2—As1—O3	115,5 (5)	O13—As4—O11	108,5 (4)
O1—As1—O4	105,4 (4)	O14—As4—O11	99,0 (4)
O2—As1—O4	101,6 (4)	O15—As5—O16	108,8 (5)
O3—As1—O4	105,0 (4)	O15—As5—O17	112,3 (5)
O5—As2—O6	111,3 (4)	O16—As5—O17	112,0 (5)
O5—As2—O7	115,1 (4)	O15—As5—O18	111,5 (4)
O6—As2—O7	108,6 (4)	O16—As5—O18	103,9 (5)
O5—As2—O4	102,5 (4)	O17—As5—O18	108,0 (4)
O6—As2—O4	109,5 (4)	O18—Bi1—O16 <sup>i</sup>	163,6 (3)
O7—As2—O4	109,6 (4)	O7—Bi1—O17 <sup>ii</sup>	151,9 (3)
O8—As3—O9	110,1 (5)	O13 <sup>iii</sup> —Bi2—O15	167,4 (3)
O8—As3—O10	114,2 (5)	O2 <sup>ii</sup> —Bi2—O14	172,2 (3)
O9—As3—O10	112,6 (5)	O6—Bi2—O5 <sup>s</sup>	162,4 (3)
O8—As3—O11	105,6 (5)	O17 <sup>iii</sup> —Na3—O9	169,1 (4)
O9—As3—O11	113,4 (5)	O9—Na3—O8	58,7 (3)
O10—As3—O11	100,4 (4)	As2—O4—As1	128,4 (5)
O12—As4—O13	117,0 (5)	As4—O11—As3	132,0 (5)
O12—As4—O14	112,7 (5)		

Codes de symétrie: (i) *x*, *y*, *z* - 1; (ii) 1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*; (iii) - *x*, - *y*, 1 - *z*; (iv) 1 - *x*, - *y*, 1 - *z*; (v) *x*, *y*, 1 + *z*; (vi) 1 - *x*, - *y*, - *z*; (vii) - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*; (viii) *x* - 1, *y*, *z* - 1; (ix) *x* - 1, *y*, *z*; (x) - *x*, 1 - *y*, - *z*; (xi) - *x*, - *y*, - *z*.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: *MOLÉN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93*. Graphisme moléculaire: *ATOMS* (Dowty, 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: GS1000). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

## Références

Bedlivy, D. & Mereiter, K. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1559–1561.

- Boughzala, H., Driss, A. & Jouini, T. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 425–427.
- Boughzala, H. & Jouini, T. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 179–181.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Dowty, E. (1993). *ATOMS*. Version 2.3. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.
- Driss, A. & Jouini, T. (1994). *J. Solid State Chem.* **112**, 277–280.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Effenberger, H. & Pertlik, F. (1993). *Z. Kristallogr.* **207**, 223–236.
- Enjalbert, R., Hasselmann, G. & Galy, J. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 269–272.
- Eysel, W. & Jie, Y. C. (1992). Mineralogische und Petrographische Institut, Universität Heidelberg, Allemagne.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Mairesse, G., Drache, M., Nowogrocki, G. & Abraham, F. (1990). *Phase Transitions*, **27**, 91–105.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität de Göttingen, Allemagne.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität de Göttingen, Allemagne.
- Wang, S.-L., Wu, C.-H. & Liu, S.-N. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 37–40.

*Acta Cryst.* (1998). **C54**, 1733–1735

**(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>V<sub>2</sub><sup>IV</sup>V<sub>6</sub><sup>V</sup>O<sub>28</sub>].10H<sub>2</sub>O**

YAN XU,<sup>a</sup> JI-QING XU,<sup>a\*</sup> GUO-YU YANG,<sup>a</sup> YAN XING,<sup>b</sup>  
YONG-HUA LIN<sup>b</sup> AND HENG-QING JIA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, People's Republic of China, and <sup>b</sup>Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Jilin 130022, People's Republic of China. E-mail: people@mail.jlu.edu.cn

(Received 5 January 1998; accepted 29 June 1998)

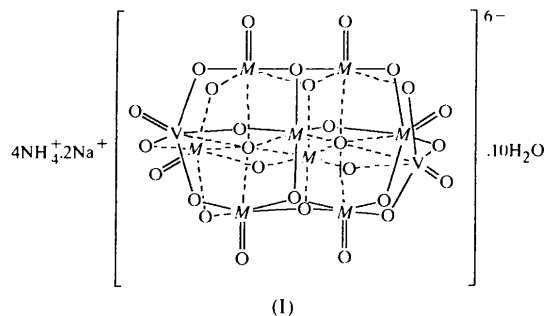
**Abstract**

The title compound, tetraammonium disodium octacosaoxo(dimolybdenumoctavanadium)ate decahydrate, is a mixed V/Mo salt which has a well known decavanadate structure. The centrosymmetric polyanion consists of eight (V/Mo)O<sub>6</sub> and two VO<sub>6</sub> edge-sharing distorted octahedra. Each of the two Na<sup>+</sup> cations is surrounded by six water molecules in a distorted octahedral arrangement. The V—O and (V/Mo)—O distances are between 1.571 (6) and 2.432 (5) Å.

**Comment**

Numerous crystal structures of decavanadates have been reported, for example, Na<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>.12H<sub>2</sub>O (Xu *et al.*,

1996) and (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>4</sub>[Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>].4H<sub>2</sub>O (Zavalij *et al.*, 1997). However, only one example of the structure of a mixed decaoxometallate of vanadium with molybdenum, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>2</sub>MoV<sub>9</sub>O<sub>28</sub>].6H<sub>2</sub>O, has been reported (Strukan *et al.*, 1997). We report here the single-crystal structure of the reduced V/Mo decaoxometallate (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>V<sub>2</sub><sup>IV</sup>V<sub>6</sub><sup>V</sup>O<sub>28</sub>).10H<sub>2</sub>O, (I), where eight Mo/V-atom positions in the structure are occupied by six V and two Mo atoms.



The structure of the centrosymmetric polyanion [Mo<sub>2</sub>V<sub>2</sub><sup>IV</sup>V<sub>6</sub><sup>V</sup>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup> is similar to that of the polyanions [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup> (Xu *et al.*, 1996; Zavalij *et al.*, 1997) and [MoV<sub>9</sub>O<sub>28</sub>]<sup>5-</sup> (Strukan *et al.*, 1997), and consists of eight Mo/VO<sub>6</sub> and two VO<sub>6</sub> edge-sharing octahedra. The O atoms in the anion can be divided into four groups, O<sub>c</sub>, O<sub>3b</sub>, O<sub>2b</sub> and O<sub>t</sub>, where O<sub>t</sub> represents a terminal O atom bound to one metal atom (Mo/V or V atom), O<sub>2b</sub> represents a doubly bridging O atom bound to two metal atoms, O<sub>3b</sub> represents a triply bridging O atom bound to three metal atoms and O<sub>c</sub> represents a central O atom coordinated to six metal atoms. The distances from metal M (Mo/V

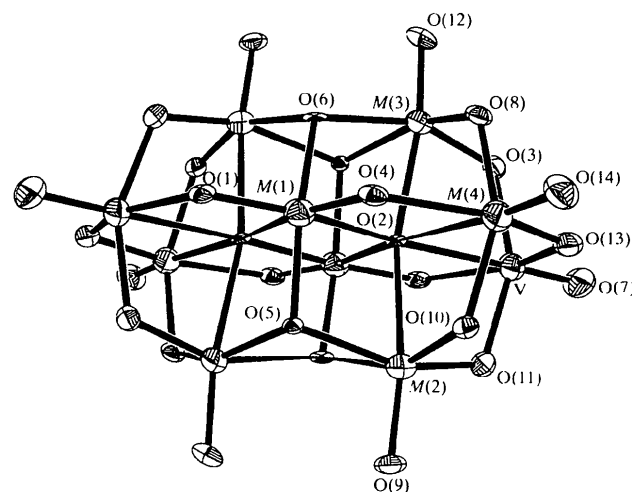


Fig. 1. The structure of [Mo<sub>2</sub>V<sub>2</sub><sup>IV</sup>V<sub>6</sub><sup>V</sup>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup> drawn with 50% probability displacement ellipsoids. The eight metal (M) positions are randomly occupied by two Mo and six V atoms.