

Najoua Ouerfelli,
Mohamed Faouzi Zid et Tahar
Jouini*Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université de
Tunis El Manar, 2092 El Manar II Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.nu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{Fe}-\text{O}) = 0.004\text{ \AA}$
Disorder in main residue
 $R\text{ factor} = 0.024$
 $wR\text{ factor} = 0.070$
Data-to-parameter ratio = 15.4For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Un nouveau diarséniate $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ à
environnement exclusivement pentagonal du fer

The crystal structure of the new iron(III) arsenate, *viz.* tricaesium diiron(III) tris(arsenate), $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, is built up from corner-sharing AsO_4 tetrahedra and FeO_5 trigonal bipyramids forming a three-dimensional open framework, which contains two channels running along the c axis where the Cs^+ cations are located. This compound is a rare example of an oxide possessing Fe exclusively in trigonal-bipyramidal coordination.

Reçu le 25 mai 2005
Accepté le 6 juillet 2005
Internet 13 juillet 2005

Commentaire

Suite à la découverte des propriétés de conduction ionique du Nasicon, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (Hong, 1976), de nombreuses études ont été menées sur des composés de formulation analogue. Dans le cadre d'une étude des arsénates de fer de formulation $A^1_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($A^1 = \text{alcalin}$) nous avons isolé une nouvelle phase, $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$.

La charpente tridimensionnelle du composé $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ n'est pas de structure Nasicon. Elle est formée par des couches parallèles au plan ab , constituées de tétraèdres AsO_4 et de polyèdres FeO_5 partageant des sommets. Chaque couche est formée par des anneaux de six polyèdres FeO_5 et six tétraèdres AsO_4 , reliés entre eux par des sommets oxygène appartenant aux polyèdres FeO_5 (Fig. 1). La deuxième couche se déduit de la première par un glissement n à $y = \frac{1}{4}$. Chaque polyèdre FeO_5 de la deuxième couche partage un sommet avec un tétraèdre AsO_4 de la première couche et inverse-

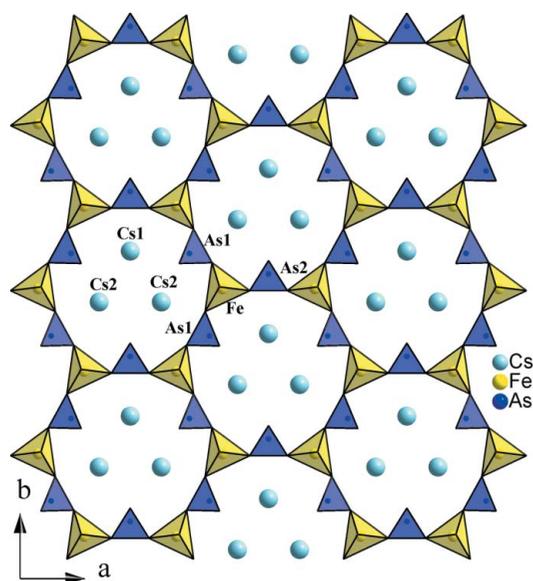


Figure 1
Projection selon c d'une couche de polyèdres montrant l'aspect annulaire de la structure. Pour la clarté de la figure, un seul oxygène de la paire désordonnée $\text{O}3$ et $\text{O}3'$ est représenté. De plus, l'atome d'oxygène $\text{O}2$ de distribution statistique autour d'un miroir est ramené sur celui-ci.

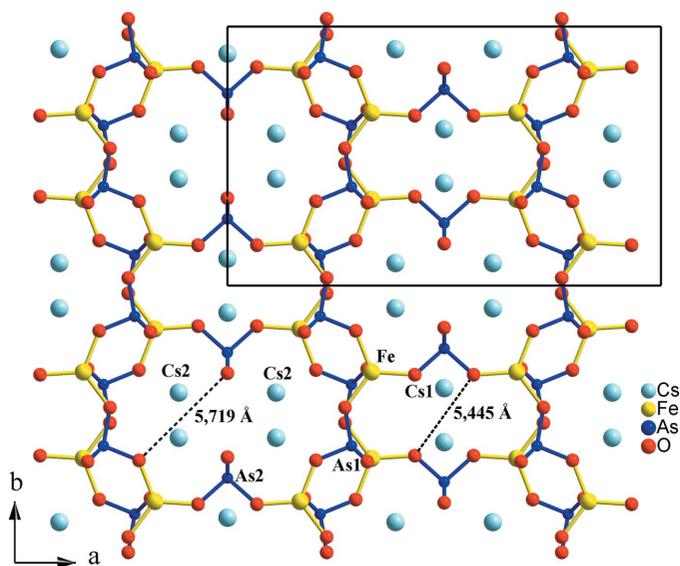


Figure 2
Projection selon l'axe c de la structure de $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, mettant en évidence les sections des canaux et l'emplacement des cations Cs^+ dans ces derniers.

ment, formant ainsi une charpente tridimensionnelle. Cet empilement laisse apparaître deux types de canaux parallèles à la direction c , où logent les cations Cs^+ (Fig. 2).

Tous les atomes d'oxygène forment des ponts mixtes Fe—O—As, à l'exception de deux atomes d'oxygène non partagés, O4 et son symétrique O4^{xviii} appartenant au tétraèdre As2O₄, pointant vers l'intérieur du tunnel [code de symétrie: (xviii) $x, y, \frac{1}{2} - z$].

Le calcul des différentes valences de liaisons, utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), développée ensuite par O'Keeffe (Brese & O'Keeffe, 1991), conduit aux valeurs des charges des ions suivantes: Fe1 3,089, As1 5,204, As2 5,006, Cs1 0,886 et Cs2 0,981, sensiblement égales aux degrés d'oxydation attendus.

Comme il ressort d'une précédente étude (Andrews-Allen *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 1996), le fer admet généralement une coordinence égale à 6, elle peut décroître à 5 ou même à 4 en présence du cation Cs^+ . La coordinence pentagonale est très peu rencontrée dans la bibliographie. Lorsqu'elle se manifeste, il s'agit d'une coordinence mixte du fer, pentagonale et octaédrique (Pintard-Scrépel *et al.*, 1983; Wang *et al.*, 1996; Andrews-Allen *et al.*, 1988; Lajmi *et al.*, 2002; d'Yvoire *et al.*, 1983; Hidouri *et al.*, 2003). Une recherche bibliographique n'a permis de relever qu'un seul arséniate de fer manifestant une coordinence exclusivement pentagonale (Reiff *et al.*, 1993).

La comparaison de la structure étudiée avec un composé de formulation analogue renfermant un aluminium pentacoordiné [$\text{Ti}_3\text{Al}_2(\text{P}_3\text{O}_{12})$; Nandini Devi & Vidyasagar, 2000] révèle des arrangements de polyèdres similaires, mais le composé à l'aluminium cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique ($Pna2_1$). L'auteur signale qu'il s'agit d'un rare exemple d'oxyde renfermant un aluminium de coordinence exclusivement bipyramidale à base triangulaire, comme c'est le cas pour notre composé.

En adaptant les formules de calcul des indices de distorsion des tétraèdres et des octaèdres (Baur, 1974; Wildner, 1992) à un environnement pentagonal, on obtient les résultats reportés dans le tableau 1. On observe une distorsion relativement élevée des angles O—Fe—O, qui pourrait être attribuée à la baisse du nombre de coordination du fer. Le tétraèdre As2O₄ présente une faible distorsion par rapport à As1O₄. Cela pourrait être dû à ce que tous les atomes d'oxygène de As1O₄ sont partagés.

Les cations Cs1 et Cs2 sont entourés par 12 atomes d'oxygène chacun, parmi lesquels un atome d'oxygène est dédoublé sur deux positions O3 et O3', et un autre atome O2 est statistiquement distribué sur deux positions reliées par un miroir ($x, y, \frac{1}{4}$). Ces comportements pourraient se justifier par des raisons structurales: ils ont pour but de compléter l'environnement des cations Cs. Ainsi, parmi les 12 positions d'atomes d'oxygène entourant Cs1 et Cs2, on dénombre quatre positions d'atomes d'oxygène partiellement occupées dans l'environnement de Cs1, et huit dans l'environnement de Cs2. Un exemple de désordre affectant des atomes d'oxygène entourant un atome de césium est signalé dans la structure de $\text{NaCsMn}_{0,35}\text{Cu}_{0,65}\text{P}_2\text{O}_7$ (Huang & Hwu, 1998).

Les cations césium occupent des canaux parallèles à la direction [001], dont les dimensions des sections sont reportées sur la Fig. 2. Les valeurs des goulots d'étranglement des canaux, 5,445 et 5,719 Å, sont inférieures à 6,6 Å (deux fois la somme des rayons du césium et de l'oxygène; Shannon, 1976). D'après Hong (1977), ceci ne laisse pas présager de propriétés de conduction cationique pour notre composé, malgré la présence de canaux.

Partie expérimentale

La synthèse de la phase de $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ a été réalisée dans un creuset en porcelaine. Le mélange de réactifs, CsCl, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$, est pris dans les proportions Cs:Fe:As de 5:2:5. Le mélange a subi deux traitements thermiques, avec un premier traitement de 3 h à la température de 723 K, dans un but d'éliminer les produits volatils, et un second traitement à une température de 853 K, à laquelle il reste pendant 4 jours (température limite, au delà de laquelle le mélange commence à fondre). Le mélange final ainsi obtenu est refroidi par coupure de courant, puis lavé abondamment à l'eau bouillante. Il libère deux phases. Après caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal, la première phase se révèle être $\text{Cs}_7\text{Fe}_7(\text{AsO}_4)_8\text{O}_2$ de forme parallélépipède et de couleur rouille, groupe d'espace $P2_1/c$, et la seconde est une nouvelle phase de formule $\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ de forme parallélépipède et de couleur jaune pâle, groupe d'espace $Cmcm$.

Données cristallines

$\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$
 $M_r = 927,19$
 Orthorhombique, $Cmcm$
 $a = 18,893$ (4) Å
 $b = 11,214$ (3) Å
 $c = 6,573$ (1) Å
 $V = 1392,6$ (5) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 4,422$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10\text{--}14^\circ$
 $\mu = 16,94$ mm⁻¹
 $T = 298$ (2) K
 Parallélépipède, jaune
 $0,22 \times 0,11 \times 0,11$ mm

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,122$, $T_{\max} = 0,161$
 1249 réflexions mesurées
 1127 réflexions indépendantes
 982 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,017$
 $\theta_{\max} = 30,0^\circ$
 $h = -2 \rightarrow 26$
 $k = 0 \rightarrow 15$
 $l = 0 \rightarrow 9$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,024$
 $wR(F^2) = 0,070$
 $S = 1,25$
 1127 réflexions
 73 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0269P)^2 + 8,8431P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1,22 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,75 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Correction d'extinction:
SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction:
 0,00270 (11)

Tableau 1

Indices de distorsion des polyèdres de coordination de Fe et As.

Polyèdre	ID _d	ID _a	ID _o
FeO ₅	0,0046	0,1333	0,0813
As1O ₄	0,0040	0,01462	0,0319
As2O ₄	0,0175	0,0380	0,0219

Notes: ID_d = $[\sum_{i=1}^{n_1} (|d_i - d_m|)/n_1 d_m]$, ID_a = $[\sum_{i=1}^{n_2} (|a_i - a_m|)/n_2 a_m]$ et ID_o = $[\sum_{i=1}^{n_3} (|o_i - o_m|)/n_3 o_m]$, avec d = distance Fe/As–O, a = angle O–Fe/As–O, o = distance O–O, m = valeur moyenne, et n_1 et n_2 valent 4 et 6 pour le tétraèdre et 5 et 9 pour le polyèdre bipyramide à base triangulaire.

La paire O3 et O3' est statistiquement désordonnée sur deux sites. Les taux d'occupation déterminés par affinement sont égaux à 0,5 pour chaque site.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille:

CAD-4 EXPRESS; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Andrews-Allen, E. M. & Robinson, W. R. (1988). *J. Solid State Chem.* **74**, 88–97.
- Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Brese, N. E. & O'Keeffe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- d'Yvoire, F., Pintard-Scrépel, M., Bretey, E. & de la Rochère, M. (1983). *Solid State Ionics*, **9–10**, 851–857.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hidouri, M., Lajmi, B., Wattiaux, A., Furnes, L., Darriet, J. & Ben Amara, M. (2003). *J. Alloys Compds.* **358**, 36–41.
- Hong, H. Y. P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173–182.
- Hong, H. Y. P. (1977). *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, édité par J. B. Goodenough et M. S. Whittingham, p. 180. Washington, DC: American Chemical Society.
- Huang, Q. & Hwu, S.-J. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 5869–5874.
- Lajmi, B., Hidouri, M. & Ben Amara, M. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, i156–i158.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Nandini Devi, R. & Vidyasagar, K. (2000). *Inorg. Chem.* **39**, 2391–2396.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Pintard-Scrépel, M., d'Yvoire, F. & Durand, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 9–12.
- Reiff, W. M., Kwiecien, M. J., Jakeman, R. J. B., Cheetham, A. K. & Torardi, C. C. (1993). *J. Solid State Chem.* **107**, 401–412.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–764.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Release 97–2. Université de Göttingen, Allemagne.
- Wang, B., Wang, S. L. & Lü, K. H. (1996). *Chem. Commun.* pp. 1061–1062.
- Wildner, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **202**, 51–70.