

Rym Ben Amor et
Mohamed Faouzi Zid*Laboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Université de Tunis–El-
Manar, 2092 El-Manar, Tunis, Tunisia

Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298$ K
Mean $\sigma(\text{As–O}) = 0.002$ Å
 R factor = 0.019
 wR factor = 0.051
Data-to-parameter ratio = 16.4For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>. $\text{NaCa}_{1.5}(\text{NbO})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$

The structure of the title compound, sodium calcium niobate oxide arsenate, $\text{NaCa}_{1.5}(\text{NbO})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$, is built up from chains of NbO_6 octahedra, parallel to the c axis, corner-sharing with AsO_4 . There are two types of AsO_4 tetrahedron; one is connected to three different NbO_6 octahedra, whereas the other is linked to two NbO_6 octahedra only. The non-bonded O atoms point towards the inter-layer space where the sodium and calcium ions are located. A relationship between the structure of the title compound and the related $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$ (one-dimensional), $\text{Na}_2\text{NbO}_2\text{AsO}_4$ (two-dimensional) and NaVOAsO_4 and SbOPO_4 (three-dimensional) structures is discussed.

Reçu le 15 août 2005
Accepté le 3 octobre 2005
Internet 15 octobre 2005

Commentaire

L'association des éléments de transition dans la structure des phosphates et des arsénates a rendu possible la synthèse d'un nombre considérable de produits notamment des molybdyl, niobyl et vanadyl phosphates ou bien arsénates. En effet, ils peuvent présenter des charpentes anioniques oxygénés mixtes mono-, bi- ou tri-dimensionnelles. Ces matériaux présentent dans certains cas des propriétés de conduction ioniques (Masquelier *et al.*, 1995), d'échange d'ions (Oyetola *et al.*, 1988) ou bien être utilisés en catalyse hétérogène ou comme produits d'intercalation (Goubitz *et al.*, 2001). C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'exploration du système Na–Ca–Nb–As–O. Un nouveau produit de symétrie monoclinique, de formulation $\text{NaCa}_{1.5}(\text{NbO})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ a été synthétisé par réaction à l'état solide.

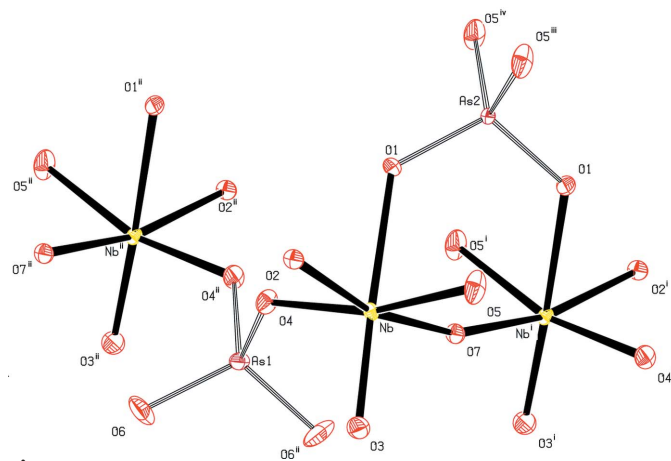


Figure 1

Vue montrant l'arrangement des octaèdres et des tétraèdres par mise en commun des atomes d'oxygène. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%. Les cations ont été omis pour la clarté du dessin. [Codes de symétrie: (i) $1 -x, y, \frac{3}{2}-z$; (ii) $2 -x, y, \frac{3}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2} + z$.]

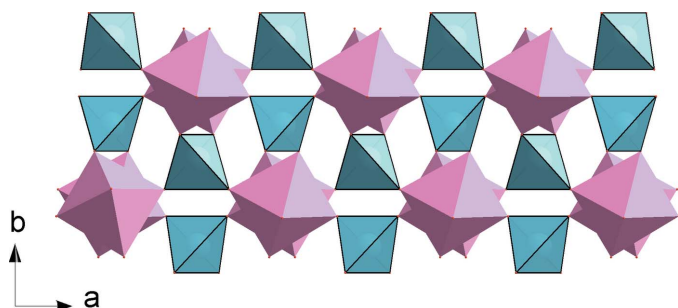


Figure 2
Représentation d'une bicouche $(\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{12})^{4-}$ mettant en évidence l'association des polyèdres.

L'unité structurale dans le composé $\text{NaCa}_{1,5}\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{12}$ est formée par deux octaèdres NbO_6 partageant un sommet, relié à deux tétraèdres AsO_4 différents par mise en commun de sommets (Fig. 1). Les octaèdres NbO_6 forment, par partage de sommets, des chaînes infinies $(\text{NbO}_5)_n$ disposées selon c . Ces dernières se lient au moyen de tétraèdres AsO_4 pour former des couches infinies $(\text{NbAsO}_6)^{2-}$ parallèles au plan (010) . Deux couches successives se connectent entre elles par partage de sommets entre polyèdres de nature différente pour former des bicouches infinies de formulation $(\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{12})^{4-}$ (Fig. 2). Au sein d'une bi-couche chaque tétraèdre As_2O_4 partage ses quatre sommets avec seulement trois chaînes $(\text{NbO}_5)_n$ différentes. En effet, il met en commun deux sommets oxygénés avec deux octaèdres appartenant à la même chaîne. Cependant un tétraèdre As_1O_4 partage deux sommets avec deux octaèdres NbO_6 appartenant à deux chaînes successives. Les atomes d'oxygène non engagés dans des ponts mixtes $\text{Nb}-\text{O}-\text{As}$ pointent vers l'espace intercouches où sont situés les cations Na^+ et Ca^{2+} (Fig. 3). Dans cette charpente anionique bidimensionnelle, les octaèdres NbO_6 sont caractérisés par la présence d'une distance courte [$\text{Nb}-\text{O} = 1,793(2) \text{ \AA}$] formant un groupement niobyl NbO . Les moyennes des distances $\text{Nb}-\text{O}$ et $\text{As}-\text{O}$ dans la structure sont conformes à celles rencontrées dans la littérature (Zid *et al.*, 1989; Zid & Jouini, 1992; Harrison *et al.*, 1994; Bestaoui *et al.*, 1998).

Les polyèdres de coordination des cations Na^+ et Ca^{2+} sont irréguliers comme c'est souvent le cas (Lii *et al.*, 1992; Zuniga & Darriet, 2003; Serra & Hwu, 1992; Zid *et al.*, 2005). Les calculs des valences des liaisons dans la structure, utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) conduisent aux valeurs des charges des ions: Nb (4,98), As1 (4,96), As2 (4,97), Ca1 (1,70), Ca2 (1,81) et Na (0,69). La comparaison de la structure de $\text{NaCa}_{1,5}(\text{NbO})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$, avec d'autres travaux rencontrés dans la littérature et renfermant le même type de chaînes $(\text{NbO}_5)_n$ montre, d'une part un lien de parenté avec celle du composé $\text{Na}_2\text{NbO}_2\text{AsO}_4$ (Hizaoui *et al.*, 1999) et d'autre part révèle qu'une filiation structurale peut être établie entre la structure unidimensionnelle de $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$ (Guyomard *et al.*, 1991), celles bidimensionnelle de $\text{Na}_2\text{NbO}_2\text{AsO}_4$ (Hizaoui *et al.*, 1999) et $\text{NaCa}_{1,5}\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{12}$ (ce travail) et celles tridi-

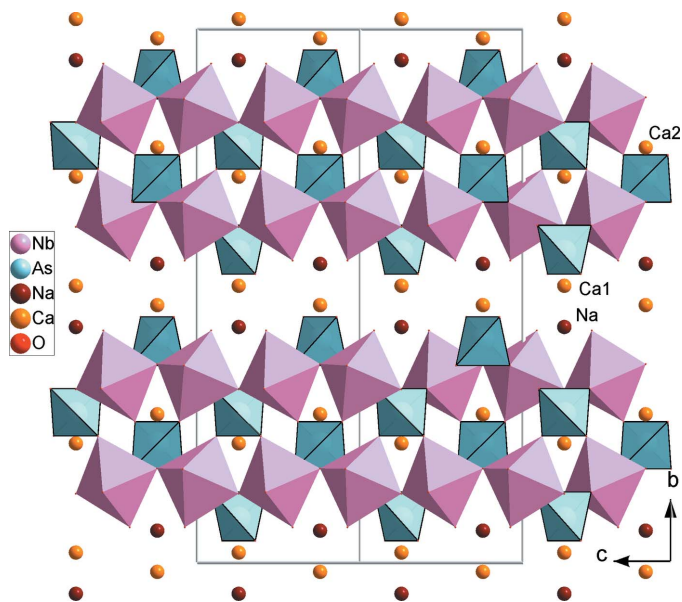


Figure 3
Projection de la structure de $\text{NaCa}_{1,5}\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{12}$ selon a montrant l'espace intercouches où logent les cations.

mensionnelles rencontrées dans NaVOAsO_4 (Haddad *et al.*, 1992) et SbOPO_4 (Piffard *et al.*, 1986). En effet, on peut considérer que par mise en commun de sommets entre des rubans voisins dans la structure mono-dimensionnelle de $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$ (Guyomard *et al.*, 1991), on a passage à une structure bi-dimensionnelle similaire à celle rencontrée dans le composé $\text{Na}_2\text{NbO}_2\text{AsO}_4$ (Hizaoui *et al.*, 1999). La jonction par paire des couches adjacentes dans cette dernière conduit à la structure bi-dimensionnelle du composé étudié. De plus, La mise en commun de tous les sommets oxygénés, non engagés dans des ponts mixtes entre octaèdres et tétraèdres, dans la charpente bi-dimensionnelle conduit à celle tridimensionnelle, rencontrée, soit dans la structure de NaVOAsO_4 (Haddad *et al.*, 1992), soit dans celle de l'oxyde SbOPO_4 (Piffard *et al.*, 1986). Dans ces derniers composés, la compensation de la charge relative aux atomes d'oxygène mis en commun, est réalisée par abaissement du degré d'oxydation des atomes de vanadium et perte d'un ion Na^+ dans le vanadate NaVOAsO_4 ou par élimination totale des cations et formation d'un oxyde simple dans SbOPO_4 ou bien NbOPO_4 (Amos & Sleight, 2001).

Partie expérimentale

Les cristaux relatifs à $\text{NaCa}_{1,5}(\text{NbO})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ ont été préparés à partir d'un mélange formé de 0,39 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01-775), de 0,78g de $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 2767926), de 0,66g de Nb_2O_5 (Fluka, 72520) et 0,25 g de CaCO_3 (Prolabo, 2767962). Après un broyage très fin, le mélange est mis dans un creuset en porcelaine qui est à son tour placé dans un four à l'air. Un préchauffage par palier de 150° , suivi de broyage jusqu'à 623 K a été appliqué. A cette température le mélange est abandonné pendant une nuit afin d'éliminer les produits volatils. Après refroidissement et broyage, le résidu final a subi un chauffage par palier

jusqu'à 973 K. Le mélange est alors à l'état fondu. Il est refroidit lentement (5 K h⁻¹) jusqu'à 923 K puis rapide (50 K h⁻¹) jusqu'à la température ambiante. Une analyse qualitative des cristaux réalisée au moyen d'un M. E. B. de marque Phillips de type XL30 a mis en évidence les éléments Na, Ca, As et Nb dans l'oxyde préparé.

Données cristallines

NaCa_{1.5}(NbO)₂O₂(AsO₄)₂
 $M_r = 610,78$
 Monoclinique, C2/c
 $a = 6,730$ (2) Å
 $b = 22,302$ (3) Å
 $c = 7,4309$ (9) Å
 $\beta = 113,827$ (1)°
 $V = 1020,3$ (4) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 3,977$ Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 Paramètres de la maille à l'aide de
 25 réflexions
 $\theta = 12\text{--}14^\circ$
 $\mu = 9,54$ mm⁻¹
 $T = 298$ (2) K
 Prisme, incolore
 0,16 × 0,12 × 0,10 mm

Collection des données

Diffractionnètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ scan (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,261$, $T_{\max} = 0,386$
 1683 réflexions mesurées
 1495 réflexions indépendantes
 1337 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,015$
 $\theta_{\max} = 30,0^\circ$
 $h = -8 \rightarrow 9$
 $k = -1 \rightarrow 31$
 $l = -10 \rightarrow 1$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1.2%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,019$
 $wR(F^2) = 0,051$
 $S = 1,10$
 1495 réflexions
 91 paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0195P)^2 + 2,343P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,021$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,65$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,75$ e Å⁻³

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992; Enraf Nonius, 1994); 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), ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996) and ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997);

logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL97.

Références

- Amos, T. G. & Sleight, A. W. (2001). *J. Solid State Chem.* **160**, 230–238.
 Bestaoui, N., Verbaere, A., Piffard, Y., Coulibaly, V. & Zah-Letho, J. (1998). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 473–482.
 Brandenburg, K. (1998). DIAMOND. Version 2.0. Université de Bonn, L'Allemagne.
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
 Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Enraf-Nonius (1994). CAD-4 EXPRESS. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Goubitz, K., Cakova, P., Melanova, K., Molleman, W. & Schenk, H. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 178–183.
 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.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). XCAD4. Université de Marburg, L'Allemagne.
 Harrison, W. T. A., Liano, C. S., Nenouff, T. M. & Stucky, G. D. J. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 367–372.
 Hizaoui, K., Jouini, N., Driss, A. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1972–1974.
 Lii, K. H., Chueh, B. R., Kang, H. Y. & Wang, S. L. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 72–77.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 Masquelier, C., D'Yvoire, F. & Collin, G. (1995). *J. Solid State Chem.* **118**, 33–42.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Oyetola, S., Verbaere, A., Piffard, Y. & Tournoux, M. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 259–278.
 Piffard, Y., Oyetola, S., Verbaere, A. & Tournoux, M. (1986). *J. Solid State Chem.* **63**, 81–85.
 Serra, D. L. & Hwu, S.-J. (1992). *J. Solid State Chem.* **98**, 174–180.
 Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97 (Release 97–2). Université de Göttingen, L'Allemagne.
 Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Ommezine, M. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 14–20.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1992). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **315**, 59–62.
 Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, i46–i48.
 Zuniga, F. J. & Darriet, J. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, i18–i20.