

Mounir Hajji* et
Mohamed Faouzi ZidLaboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université de
Tunis ElManar, 2092 El Manar II Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: faouzi.zid@yahoo.fr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.005\text{ \AA}$
 R factor = 0.032
 wR factor = 0.097
Data-to-parameter ratio = 13.4For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.**Ag(MoO₂)(AsO₄)**

Silver molybdiyl arsenate has been synthesized by a solid-state reaction. The structure consists of AsO₄ tetrahedra and MoO₆ octahedra sharing corners to form a three-dimensional framework containing channels running along [010], in which the Ag⁺ ions are located. Structural relationships between the different monoarsenates of the *AMoO₂AsO₄* series (*A* = Ag, Li, Na, K and Rb) are discussed.

Reçu le 16 mars 2006
Accepté le 4 avril 2006

Commentaire

Dans le cadre de la synthèse des matériaux à charpente covalente ouverte nous avons poursuivi l'exploitation des systèmes *A-Mo-As-O* (*A* = cation monovalent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé la série des composés β -LiMoO₂AsO₄ (Hajji *et al.*, 2004), RbMoO₂AsO₄ (Zid & Jouini, 1999), NaMoO₂AsO₄ (Zid *et al.*, 1997) et KMoO₂AsO₄ (Zid & Jouini, 1996). Un nouveau composé appartenant à cette série, de formulation AgMoO₂AsO₄, a été préparé par réaction à l'état solide.

L'unité formulaire du composé AgMoO₂AsO₄ est constituée d'un octaèdre MoO₆ et d'un tétraèdre AsO₄ partageant un sommet (Fig. 1). La structure peut être décrite à partir des chaînes doubles (Mo₂As₂O₁₄)_{*n*} parallèles à la direction [010], reliées entre elles par des ponts mixtes Mo-O-As selon les directions [101] et $[\bar{1}01]$ pour former une charpente tridimensionnelle délimitant des tunnels selon *b* où logent les cations Ag⁺ (Fig. 2). L'atome d'argent se situe dans un polyèdre irrégulier AgO₈ avec un taux d'occupation égal à 50%.

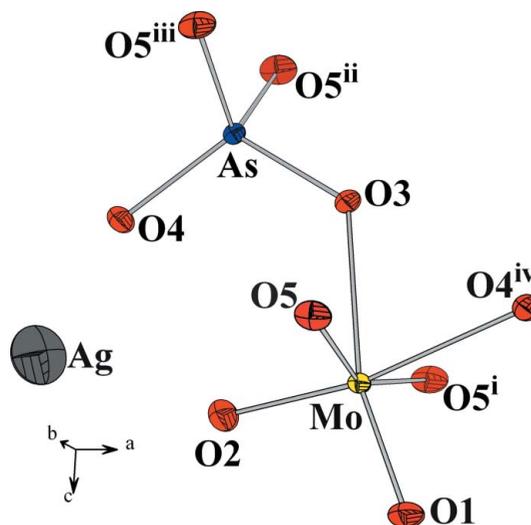


Figure 1

Unité asymétrique dans AgMoO₂AsO₄. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$.]

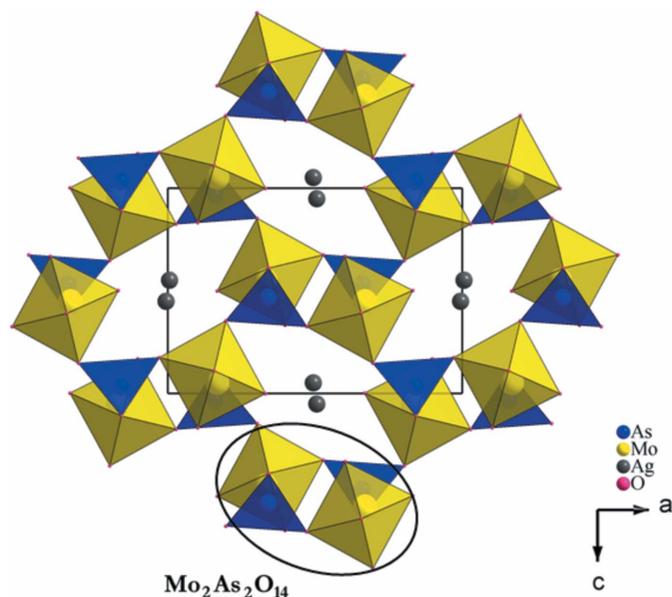


Figure 2

Projection de la structure de $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$ selon la direction $[010]$, mettant en évidence les sections des tunnels où logent les cations Ag^+ .

L'examen des caractéristiques géométriques dans la série $\text{AMoO}_2\text{AsO}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$) montre que les composés ayant des volumes moléculaires (volume de la maille/ Z) proches présentent la même charpente anionique: $\text{Ag} = 119,6 \text{ \AA}^3$, $\text{Na} = 122,4 \text{ \AA}^3$ et $\text{K} = 123,3 \text{ \AA}^3$. Les deux composés $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$ et $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$ sont isostructuraux; ils diffèrent seulement par la disposition des cations monovalents dans la structure. Cependant, les composés à volumes moléculaires très différents ($\text{Rb} = 144,3 \text{ \AA}^3$, $\beta\text{-Li} = 112,5 \text{ \AA}^3$ et $\alpha\text{-Li} = 102,2 \text{ \AA}^3$; Linnros, 1970) possèdent des structures différentes.

Les deux composés $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ (Kierkegaard & Holmen, 1965) et $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$ à symétrie différente possèdent des charpentes anioniques similaires. Ils diffèrent par la disposition de l'argent dans la structure.

La répartition des cations Ag^+ dans les tunnels de la structure du composé $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$ à 50% de taux d'occupation, et une agitation thermique double à celle des atomes d'oxygène, pourrait manifester à ce matériau la propriété de conduction ionique, et comme $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ (Zhang *et al.*, 2003) il pourrait être utilisé en catalyse hétérogène.

Partie expérimentale

Le composé $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$ a été préparé à partir de AgNO_3 (Biotechnica, 99,8%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01-0775) et $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (Fluka, 85%) pris dans les rapports $\text{Ag}:\text{Mo}:\text{As} = 1:1:1$. Le mélange, finement broyé, est préchauffé à l'air à 673 K en vue d'éliminer NH_3 , H_2O et CO_2 . Le résidu final est porté à la fusion à 963 K puis refroidi lentement à la vitesse de 5 K toutes les 3 heures jusqu'à 853 K, avant d'être ramener à la température ambiante. Des cristaux de couleur jaune, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du résidu par l'eau bouillante.

Données cristallines

$\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$
 $M_r = 374,73$
 Orthorhombique, $Pnma$
 $a = 10,241 (1) \text{ \AA}$
 $b = 6,587 (1) \text{ \AA}$
 $c = 7,095 (1) \text{ \AA}$
 $V = 478,61 (11) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 5,201 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 10\text{--}16^\circ$
 $\mu = 13,52 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 298 (2) \text{ K}$
 Prisme, jaune
 $0,20 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,108$, $T_{\max} = 0,264$
 1278 réflexions mesurées
 753 réflexions indépendantes
 724 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,035$
 $\theta_{\text{max}} = 30,0^\circ$
 $h = -1 \rightarrow 14$
 $k = -9 \rightarrow 3$
 $l = -1 \rightarrow 9$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,032$
 $wR(F^2) = 0,097$
 $S = 1,24$
 753 réflexions
 56 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,038P)^2 + 5,3764P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,08 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,54 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,075 (4)

Tableau 1

Distances interatomiques (\AA).

As—O3	1,676 (5)	Ag—O2 ⁱⁱⁱ	2,367 (4)
As—O4	1,678 (5)	Ag—O2	2,461 (4)
As—O5 ⁱ	1,694 (4)	Ag—O4	2,640 (4)
Mo—O1	1,700 (5)	Ag—O1 ^{iv}	2,688 (4)
Mo—O2	1,710 (5)	Ag—O3 ^v	2,816 (4)
Mo—O5	1,987 (4)	Ag—O3 ^{vi}	2,846 (4)
Mo—O3	2,163 (5)	Ag—O5 ^v	2,930 (4)
Mo—O4 ⁱⁱ	2,201 (5)	Ag—O4 ⁱⁱⁱ	3,093 (4)

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

L'affinement de la structure utilisant l'ion Ag^+ dans la position spéciale (4b) du groupe spatial $Pnma$ (62) conduit à un facteur de réabilité égal à 0,08. L'analyse d'une Fourier différence révèle l'existence d'un pic résiduel très proche de la position spéciale. Un affinement a été réalisé avec des ions Ag^+ occupant statistiquement des positions très proches du centre d'inversion avec un taux d'occupation de l'ordre de 50%, conduit à un résultat très satisfaisant. Notons que des affinements réalisés moyennant un taux d'occupation variable de l'ion Ag^+ conduisent à des ellipsoïdes mieux définies mais à une formulation non stoechiométrique $\text{Ag}_{0,96}\text{MoO}_2\text{AsO}_4$. $\Delta\rho_{\text{max}}$ est $0,82 \text{ \AA}$ de As et $\Delta\rho_{\text{min}}$ est $0,85 \text{ \AA}$ de Mo.

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

- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Hajji, M., Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, i76–i78.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Kierkegaard, P. & Holmen, S. (1965). *Ark. Kemi*, **23**, 213–217.
- Linnros, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3711–3722.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Zhang, X., Wan, H.-L., Weng, W.-Z. & Yi, X.-D. (2003). *Appl. Surf. Sci.* **220**, 117–124.
- Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1997). *J. Solid State Chem.* **133**, 386–390.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 843–845.