

$\text{Ag}_3\text{Nb}(\text{NbO})_2\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2$ Rym Ben Amor* et
Mohamed Faouzi ZidLaboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Université de
Tunis-ElManar, 2092 El-Manar, Tunis, Tunisie

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

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298 \text{ K}$
Mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.005 \text{ \AA}$
Disorder in main residue
 $R \text{ factor} = 0.032$
 $wR \text{ factor} = 0.086$
Data-to-parameter ratio = 10.6For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, trisilver niobium niobate tetraoxide bis(arsenate), contains $(\text{NbAsO}_8)_n$ corrugated layers cross-linked *via* NbO_6 polyhedra to form a three-dimensional framework that delimits elliptical tunnels running along the *a* axis where the highly disordered Ag^+ cations are located.

Reçu le 18 septembre 2006
Accepté le 25 octobre 2006

Commentaire

Les travaux ultérieurs relatifs aux arsénates et aux phosphates ont montré que ces matériaux sont susceptibles de manifester parfois une forte mobilité ionique (Ledain *et al.*, 1997), conduction ionique (Piffard *et al.*, 1985) ou échange ionique (Haddad *et al.*, 1988). Ceci nous a conduit à explorer le système $\text{Ag}-\text{O}-\text{As}-\text{Nb}$.

La structure du composé $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ peut être décrite à partir des octaèdres NbO_6 et des tétraèdres AsO_4 partageant des sommets. L'unité asymétrique montre que les octaèdres et les tétraèdres forment des groupements cycliques (Fig. 1). Les octaèdres se lient pour former l'unité Nb_3O_{11} conduisant à des rubans se propageant selon *a*. La jonction de ces derniers, disposés perpendiculairement entre eux, est assurée par la mise en commun de sommets au moyen des tétraèdres AsO_4 . Il en résulte une charpente tridimensionnelle (Fig. 2) possédant des canaux allongés où résident les cations Ag^+ . Au sein de la charpente anionique $(\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14})^{3-}$, nous remarquons la présence de chaînes classiques $(\text{NbAsO}_8)_n$ reliées entre elles

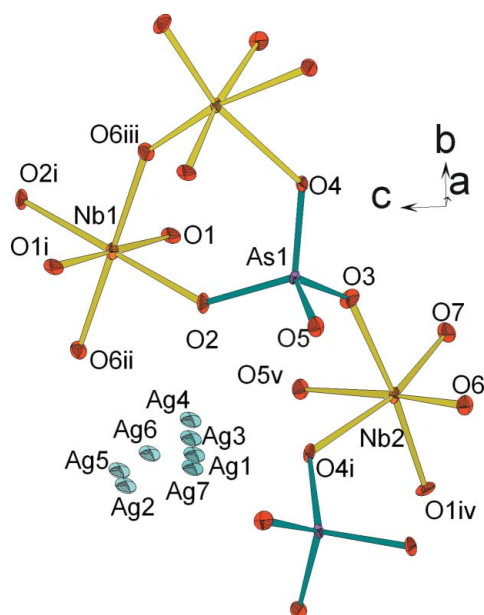
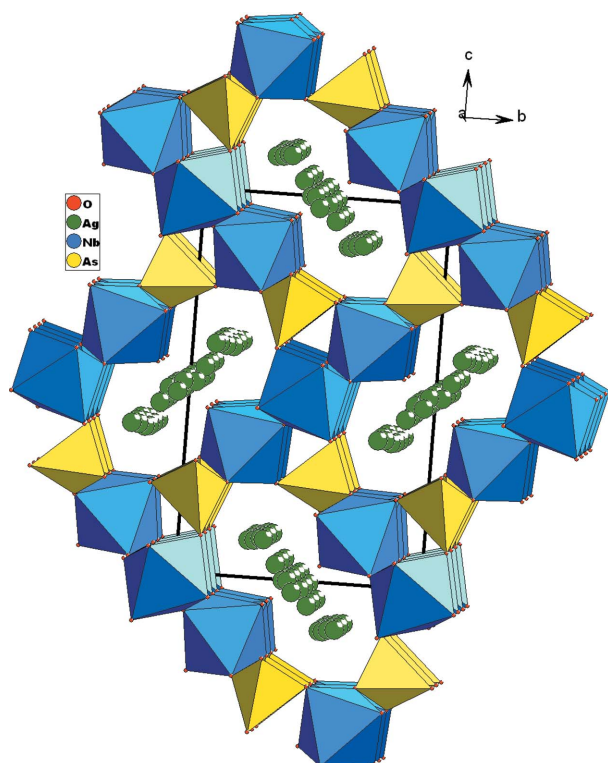


Figure 1

A fragment of the title compound, showing the polyhedral building units. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. See Table 1 for symmetry codes.

**Figure 2**

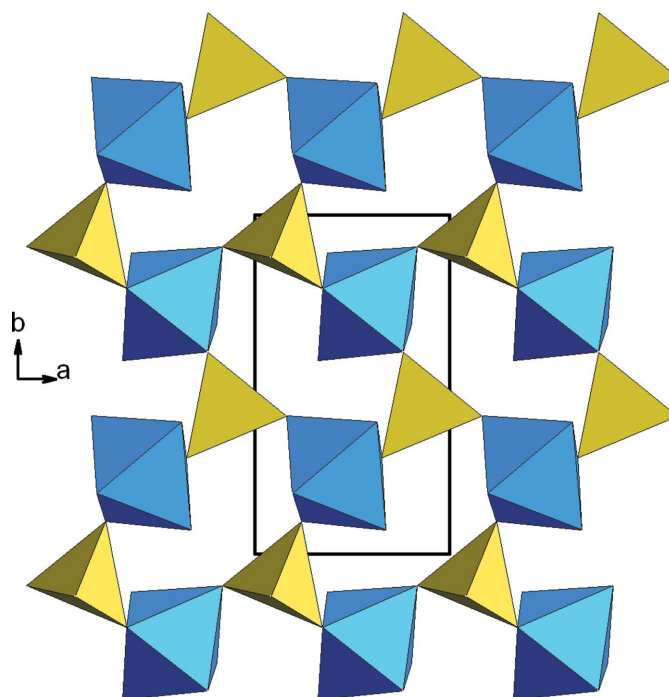
Projection de la structure de $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ selon a , montrant les cavités elliptiques où logent les Ag^+ cations.

pour former des couches infinies $(\text{NbAsO}_7)_n$ (Fig. 3). Les atomes d'oxygène non engagés pointent vers les canaux et forment des groupements niobyl Nb_2O (Ben Amor & Zid, 2005). Le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique de Brown & Altermatt (1985) vérifie bien les valeurs de charges des ions dans la structure.

La comparaison de la structure de $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ avec des travaux antérieurs révèle une filiation structurale entre la structure unidimensionnelle de $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (Zid *et al.*, 1989), celles bidimensionnelles de $\text{AM}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_2$ (Oyetola *et al.*, 1988) et celle tridimensionnelle de $\text{LiMo}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ledain *et al.*, 1996). En effet, on peut considérer que la mise en commun des sommets entre polyèdres de natures différentes forment des chaînes et conduisent à la structure unidimensionnelle de $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (Zid *et al.*, 1989). La jonction de ces chaînes au moyen de tétraèdres, dans le plan ab , conduit à une structure bidimensionnelle similaire à celle dans $\text{AM}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_2$ (Oyetola *et al.*, 1988). Finalement, on a passage à une structure tridimensionnelle d'une part par la mise en commun de sommets entre les octaèdres MoO_6 similaire à celle rencontrée dans $\text{LiMo}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ledain *et al.*, 1996) et d'autre part par insertion d'octaèdres NbO_6 entre les couches dans le composé étudié.

Partie expérimentale

Les cristaux relatifs à $\text{Ag}_3\text{Nb}(\text{NbO})_2\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2$ ont été préparés à partir d'un mélange formé de NH_4AsO_4 (préparé au laboratoire, ASTM 01-775), Nb_2O_5 (Fluka, 72520) et AgNO_3 (Merck, 101510). Le

**Figure 3**

Représentation d'une couche $(\text{NbAsO}_7)_n$.

mélange, finement broyé, est préchauffé à l'air à 673 K en vue d'éliminer NH_3 , H_2O et NO_2 . Il est ensuite porté jusqu'à 1123 K pendant une nuit. Le résidu a subi en premier un refroidissement lent (5 K h^{-1}) jusqu'à 773 K puis un second rapide (50 K h^{-1}) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux incolores, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du flux par l'eau bouillante.

Données cristallines

$\text{Ag}_3\text{Nb}(\text{NbO})_2\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2$
 $M_r = 976,18$
 Monoclinique, $P2_1/c$
 $a = 5,087 (1) \text{ \AA}$
 $b = 8,713 (1) \text{ \AA}$
 $c = 13,740 (1) \text{ \AA}$
 $\beta = 99,11 (1)^\circ$
 $V = 601,3 (1) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$
 $D_x = 5,392 \text{ Mg m}^{-3}$
 Radiation Mo $K\alpha$
 $\mu = 13,09 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 298 (2) \text{ K}$
 Prisme, incolore
 $0,20 \times 0,10 \times 0,07 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\text{min}} = 0,226$, $T_{\text{max}} = 0,400$
 1962 réflexions mesurées

1299 réflexions indépendantes
 1169 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,035$
 $\theta_{\text{max}} = 27,0^\circ$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,032$
 $wR(F^2) = 0,086$
 $S = 1,12$
 1299 réflexions
 123 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0366P)^2 + 6,6131P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,007$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,20 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,40 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,0049 (4)

Tableau 1

Distances interatomiques (Å).

Nb1–O1 ⁱ	1,955 (5)	Nb2–O1 ^{iv}	1,891 (5)
Nb1–O1	1,955 (5)	Nb2–O5 ^v	2,109 (5)
Nb1–O2 ⁱ	2,026 (5)	Nb2–O3	2,138 (5)
Nb1–O2	2,026 (5)	Nb2–O4 ^{vi}	2,168 (5)
Nb1–O6 ⁱⁱ	1,973 (5)	As1–O3	1,676 (5)
Nb1–O6 ⁱⁱⁱ	1,973 (5)	As1–O4	1,682 (5)
Nb2–O7	1,804 (5)	As1–O5	1,695 (5)
Nb2–O6	1,935 (5)	As1–O2	1,706 (5)

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

L'analyse des Fourier différences finales révèle l'existence de certains pics résiduels très proche des positions des ions Ag⁺ [Ag1–Ag4 = 0.94, Ag2–Ag5 = 0.74 et Ag3–Ag7 = 0.93 (1) Å]. L'affinement de la structure a été donc mené lentement utilisant un par un les différents pics parus. Un affinement final a été réalisé, avec sept ions Ag⁺ occupant statistiquement des positions avec un taux d'occupation globale vérifiant bien la condition de la neutralité électrique (Ag1 0.433, Ag2 0.297, Ag3 0.361, Ag4 0.091, Ag5 0.089, Ag6 0.098, Ag7 0.132). Il conduit à un résultat très satisfaisant. Notons que dans le dernier affinement nous avons choisi les ellipsoïdes les mieux définies.

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

- Ben Amor, R. & Zid, M. F. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, i228–i230.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Haddad, A., Jouini, T. & Ghedira, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1155–1157.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Ledain, S., Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (1996). *J. Solid State Chem.* **124**, 322–328.
- Ledain, S., Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (1997). *J. Solid State Chem.* **129**, 298–302.
- 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.
- Oyetola, S., Verbaere, A., Piffard, Y. & Tournoux, M. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 259–278.
- Piffard, Y., Lachgar, A. & Tournoux, M. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 253–256.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97* (Release 97-2). Université de Göttingen, Allemagne.
- Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Omezzine, M. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 14–20.