

K_{1.65}V_{1.78}W_{0.22}O₂(AsO₄)₂

Sabrina Belkhir, * Mohammed Kars et Djillali Mezaoui

Université Houari-Boumediene, Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux USTHB, BP 32 El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie

Correspondence e-mail: belkhirisab@yahoo.fr

Reçu le 11 juillet 2009; accepté le 20 août 2009

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(V-O) = 0.007$ Å; disorder in main residue; R factor = 0.048; wR factor = 0.064; data-to-parameter ratio = 32.1.

The title potassium vanadium tungsten bis(arsenate oxide) was synthesized by a solid-state reaction at 973 K. The crystal structure is isotypic with $KVOPO_4$ and contains a $[MVAs_2O_{10}]_\infty$ framework built up from single MO_6 ($M = V+W$) octahedra sharing corners with single VO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra. This structure shows the existence of infinite $[VAsO_8]_\infty$ and $[MAsO_8]_\infty$ chains running along the a and c directions, respectively. All atoms are located on general positions. The metal position M is statistically occupied by 78% V and 22% W.

Littérature associée

La phase $KVOPO_4$ a été décrite en premier par Benhamada *et al.* (1991). Quant à l'étude de la propriété optique du composé $KTiOPO_4$ elle a été réalisée par Phillips *et al.* (1990). Les structures isotypes arséniate de formulation $MTiOAsO_4$ ($M =$ métal alcalin) ont été obtenues par réaction à l'état solide (El Haidouri *et al.*, 1990; Nakagawa *et al.*, 1999; El Brahimi & Durand, 1986). Pour la synthèse par la voie hydrothermale des composés isotypes de formulation $MScFAsO_4$ ($M =$ Rb et Cs), voir Harrison & Phillips (1999).

Partie expérimentale*Données cristallines* $K_{1.65}V_{1.78}W_{0.22}O_2(AsO_4)_2$ $M_r = 505,2$ Orthorhombique, $Pc2_1n$ $a = 6,5322$ (7) Å $b = 10,7228$ (9) Å $c = 13,0782$ (5) Å $V = 916,04$ (13) Å³ $Z = 4$ Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 12,70$ mm⁻¹ $T = 293$ K
 $0,07 \times 0,04 \times 0,03$ mm*Collection de données*Diffractomètre Nonius KappaCCD
Correction d'absorption: Gaussian
(*JANA2000*; Petříček *et al.*, 2000)
 $T_{\min} = 0,314$, $T_{\max} = 0,564$ 13762 réflexions mesurées
3754 réflexions indépendantes
2938 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,044$ *Affinement* $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,048$ $wR(F^2) = 0,064$ $S = 2,88$

3754 réflexions

117 paramètres

5 contraintes

 $\Delta\rho_{\max} = 3,19$ e Å⁻³ $\Delta\rho_{\min} = -2,75$ e Å⁻³

Structure absolue: Flack (1983),

1502 Friedel pairs

Paramètre Flack: 0,43 (3)

Collection des données: *KappaCCD Software* (Nonius, 1998); affinement des paramètres de la maille: *DENZO* et *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); réduction des données: *DENZO* et *SCALEPACK*; méthode pour la solution de la structure: coordonnées prises de $KVOPO_4$ (Benhamada *et al.*, 1991); programme(s) pour l'affinement de la structure: *JANA2000* (Petříček *et al.*, 2000); graphisme moléculaire: *ATOMS* (Dowty, 1994) et *GRETEP* (Laugier & Bochu, 2002); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *JANA2000*.

Des documents complémentaires et figures concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: BR2112).

Références

- Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1138–1141.
- Dowty, E. (1994). *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, les Etats Unis.
- El Brahimi, M. & Durand, J. (1986). *Rev. Chim. Mineral.* **23**, 146–153.
- El Haidouri, A., Durand, J. & Cot, L. (1990). *Mater. Res. Bull.* **25**, 1193–1202.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Harrison, W. T. A. & Phillips, M. L. F. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 3555–3560.
- Laugier, J. & Bochu, B. (2002). *GRETEP*. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), France.
- Nakagawa, T., Matsumoto, T., Chani, V. I. & Fukuda, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1391–1393.
- Nonius (1998). *KappaCCD Software*. Nonius BV, Delft, les Pays-Bas.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, édité par C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2000). *JANA2000*. Institut de Physique, Prague, la République tchèque.
- Phillips, M. L. F., Harrison, W. T. A., Gier, T. E., Stucky, G. D., Kulkarni, G. V. & Burdett, J. K. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 2158–2163.

supplementary materials

Acta Cryst. (2009). E65, i69 [doi:10.1107/S1600536809033133]

K_{1.65}V_{1.78}W_{0.22}O₂(AsO₄)₂

S. Belkhiri, M. Kars et D. Mezaoui

Comment

Les composés de la famille KTiPO_5 sont essentiellement connus pour leurs propriétés physiques en particulier la propriété optique non linéaire (Phillips *et al.*, 1990; Harrison & Phillips, 1999; El Haidouri *et al.*, 1990). Pour cette raison de nombreux composés isostructuraux à cette famille ont été synthétisés et étudiés (El Haidouri *et al.*, 1990; Nakagawa *et al.*, 1999; El Brahim & Durand, 1986). Notre intérêt s'est porté sur les arséniate à base de vanadium dans le but de synthétiser des composés pouvant présenter des propriétés catalytiques, d'échange ioniques, d'optique non linéaire et de conduction ionique ainsi que des propriétés de transport. L'étude du système K–V–W–As–O nous a permis d'isoler une phase monocristalline de composition $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ isotype à KVOPO_4 (Benhamada *et al.*, 1991) par l'introduction du tungstène et de l'arsenic. La charpente $[\text{MVAs}_2\text{O}_{10}]_\infty$ ($M = 78\% \text{ V}$ et $22\% \text{ W}$) est constituée d'octaèdres MO_6 , VO_6 et de tétraèdres AsO_4 reliés par les sommets, formant des chaînes infinies $[\text{MASO}_8]_\infty$ (Fig. 1) et $[\text{VASO}_8]_\infty$ (Fig. 2) allongées respectivement suivant les directions a et c . Deux chaînes $[\text{VASO}_8]_\infty$ sont reliées entre elles par une chaîne $[\text{MASO}_8]_\infty$ et *vice versa*. Cette charpente $[\text{MVAs}_2\text{O}_{10}]_\infty$ délimite ainsi deux sortes de tunnels pseudo hexagonaux, dirigés selon a et c , dans lesquels sont localisés les ions potassium. Le premier type est construit par deux octaèdres VO_6 , deux octaèdres MO_6 et deux tétraèdres AsO_4 (Fig. 1), quant au second tunnel il est formé par deux octaèdres VO_6 , un seul octaèdre MO_6 et de trois tétraèdres AsO_4 (Fig. 2). Ces tunnels ont été déjà observés dans les composés de la famille KTiPO_5 . Les tétraèdres AsO_4 ont la géométrie habituelle des monoarséniate avec des distances As–O (1,664 (7)–1,709 (7) Å), semblables à celles observées dans ATiOAsO_4 ($A = \text{K, Rb, Cs et Tl}$) (1,63 (2)–1,76 (2) Å) (El Haidouri *et al.*, 1990; El Brahim & Durand, 1986). Les octaèdres VO_6 sont caractérisés par des distances V–O (1,823 (7)–2,069 (7) Å) semblables à celles observées dans le composé KVOPO_4 (1,653 (4)–2,185 (4) Å) (Benhamada *et al.*, 1991) avec une courte et une longue distance de 1,823 (7) Å et 2,069 (8) Å respectivement ainsi que quatre distances intermédiaires (de 1,944 (7) à 2,006 (5) Å) correspondant aux atomes d'oxygènes communs avec les tétraèdres AsO_4 (Fig. 3). Ce n'est pas le cas des octaèdres MO_6 ($M = \text{W+V}$), où on observe deux courtes distances de 1,774 (7) Å et 1,824 (8) Å correspondant aux oxygènes communs avec les octaèdres VO_6 . Enfin, l'assemblage alterné de polyèdres VO_6 et MO_6 ($M = \text{V+W}$) (Fig. 4) conduit à la formation de chaînes octaédriques infinies $[\text{MO}_3]_\infty$, qui laissent présager une certaine conduction électronique.

Experimental

Les cristaux de $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ ont été préparés à partir d'un mélange stoechiométrique de K_2CO_3 , V_2O_5 , WO_3 et As_2O_3 chauffé dans un creuset en platine à 573 K pendant 24 heures. Une quantité adéquate du vanadium métallique est additionnée au mélange réactionnel ce dernier est ensuite placé dans un tube en quartz scellé sous vide et chauffé pendant 15 jours à 973 K. Une analyse qualitative au M.E.B confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: K (32.93%), V (30.14%), As (31.86%) et W (5.07%), de composition proche de celle obtenue enfin d'affinement [K(at.%) = 29.20, V(at.%) = 31.50, As(at.%) = 35.40, W(at.%) = 3.89].

Refinement

La structure a été déterminée par isotopie au composé KVOPO_4 dans le groupe d'espace noncentrosymétrique $Pc2_1n$. En effet comme c'est le cas de la plupart des composés de la famille KTiPO_5 , les essais d'affinements dans le groupe d'espace centrosymétrique $Pcmm$ n'ont pas donné de modèles de structure acceptables. Le site mixte M a été affiné avec une contrainte d'occupation totale égale à l'unité, donnant enfin d'affinement la formulation $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$. Le cristal étudié correspondant à une macle d'inversion dont la fraction a été affiné à 0.43 (3).

Figures

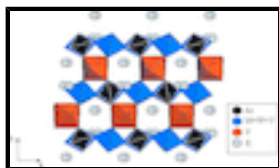


Fig. 1. Projection de la structure $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ selon c montrant la chaîne infinie $[\text{MAsO}_8]_\infty$ ($M = \text{W} + \text{V}$) allongée suivant la direction a .

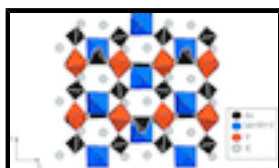


Fig. 2. Projection de la structure $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ selon a montrant la chaîne infinie $[\text{VAsO}_8]_\infty$ ($M = \text{W} + \text{V}$) allongée suivant la direction c .

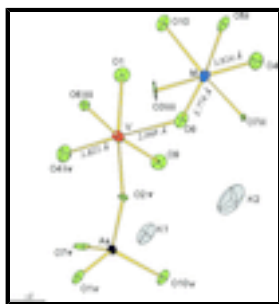


Fig. 3. Fragment de la structure $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 60% de probabilité. codes de symétrie (i) $x + 1/2 y + 1/2 - z + 3/2$ (ii) $x y z$ (iii) $-x + 1/2 y z + 1/2$ (iv) $x - 1/2 y - 1/2 - z + 3/2$ (v) $x + 1/2 y - 1/2 - z + 3/2$

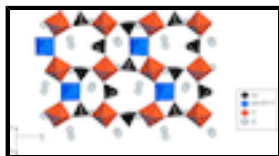


Fig. 4. Projection de la structure $\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ selon la couche (110) montrant les chaînes purement octaédriques constituées de polyèdres alternés MO_6 et VO_6 .

potassium vanadium tungsten bis(arsenate oxide)

Crystal data

$\text{K}_{1.65}\text{V}_{1.78}\text{W}_{0.22}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$

$M_r = 505.2$

Orthorhombic, $Pc2_1n$

Hall symbol: P -2n -2ac

$a = 6.5322$ (7) Å

$b = 10.7228$ (9) Å

$c = 13.0782$ (5) Å

$F_{000} = 938$

$D_x = 3.662$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 5.8\text{--}36.0^\circ$

$\mu = 12.70$ mm⁻¹

$T = 293$ K

$V = 916.04 (13) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$

Block, black
 $0.07 \times 0.04 \times 0.03 \text{ mm}$

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer	3754 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	2938 reflections with $I > 3\sigma(I)$
Monochromator: graphite	$R_{\text{int}} = 0.044$
$T = 293 \text{ K}$	$\theta_{\text{max}} = 36.0^\circ$
φ scans	$\theta_{\text{min}} = 5.8^\circ$
Absorption correction: Gaussian (Petříček <i>et al.</i> , 2000)	$h = -10 \rightarrow 10$
$T_{\text{min}} = 0.314, T_{\text{max}} = 0.564$	$k = -17 \rightarrow 17$
13762 measured reflections	$l = -20 \rightarrow 21$

Refinement

Refinement on F	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.0003$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.19 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.064$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.75 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 2.88$	Extinction correction: B–C type 1 Gaussian isotropic (Becker & Coppens, 1974)
3754 reflections	Extinction coefficient: 2559
117 parameters	Absolute structure: Flack (1983), with how many Friedel pairs?
5 restraints	Flack parameter: 0.43 (3)
Weighting scheme based on measured s.u.'s $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0001F^2]$	

Special details

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > n*\sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. The program used for refinement, Jana2000, uses the weighting scheme based on the experimental expectations, see `_refine_ls_weighting_details`, that does not force S to be one. Therefore the values of S are usually larger than the ones from the *SHELX* program.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
V1	0.2630 (3)	0.2468 (2)	0.24971 (13)	0.0168 (3)	
W	0.50139 (17)	0.5	0.87349 (4)	0.00878 (14)	0.220 (2)
V2	0.50139 (17)	0.5	0.87349 (4)	0.00878 (14)	0.780 (2)
As	0.17664 (8)	0.25354 (16)	0.50018 (8)	0.00581 (11)	
As1	0.00101 (18)	0.50644 (9)	0.81691 (5)	0.00690 (13)	
O6	0.3321 (10)	0.2386 (6)	0.3990 (5)	0.0087 (13)	
O8	0.4578 (13)	0.3816 (6)	0.7822 (6)	0.0134 (7)	

supplementary materials

K1	0.3033 (5)	0.5700 (3)	0.6047 (2)	0.0213 (8)	0.642 (9)
K2	0.7220 (5)	0.3138 (4)	0.6181 (3)	0.0639 (13)	
O4	0.5533 (11)	0.6264 (6)	0.7830 (6)	0.0116 (7)	
O7	-0.2009 (11)	0.4750 (6)	0.8937 (5)	0.0116 (7)	
O1	0.0429 (12)	0.3840 (6)	0.7363 (6)	0.0113 (12)	
O3	0.0142 (13)	0.3730 (6)	0.4904 (6)	0.0134 (7)	
O5	0.0306 (13)	0.1243 (6)	0.5126 (6)	0.0134 (7)	
O2	-0.0408 (12)	0.6253 (6)	0.7377 (7)	0.0160 (18)	
O9	0.3212 (11)	0.2750 (7)	0.6060 (5)	0.0113 (12)	
O10	0.2004 (10)	0.5412 (6)	0.8927 (5)	0.0116 (7)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
V1	0.0307 (7)	0.0156 (5)	0.0042 (4)	-0.0159 (5)	-0.0026 (4)	0.0014 (4)
W	0.0070 (2)	0.0118 (2)	0.0075 (3)	-0.00182 (17)	-0.0009 (4)	-0.0018 (4)
V2	0.0070 (2)	0.0118 (2)	0.0075 (3)	-0.00182 (17)	-0.0009 (4)	-0.0018 (4)
As	0.0070 (2)	0.00636 (17)	0.0040 (2)	-0.0010 (4)	0.0017 (4)	0.00093 (18)
As1	0.0054 (2)	0.00608 (19)	0.0092 (3)	0.00066 (15)	-0.0001 (5)	-0.0006 (3)
O6	0.008 (2)	0.011 (2)	0.007 (3)	0.0035 (19)	-0.0005 (18)	0.0001 (19)
O8	0.0123 (14)	0.0181 (11)	0.0099 (13)	-0.0028 (14)	-0.0004 (17)	0.0051 (9)
K1	0.0174 (13)	0.0400 (16)	0.0066 (13)	-0.0027 (11)	-0.0056 (10)	0.0009 (11)
K2	0.0193 (11)	0.086 (3)	0.087 (3)	-0.0147 (14)	0.0165 (16)	-0.0306 (19)
O4	0.0061 (10)	0.0160 (11)	0.0128 (13)	-0.0011 (9)	0.0026 (16)	0.0031 (14)
O7	0.0061 (10)	0.0160 (11)	0.0128 (13)	-0.0011 (9)	0.0026 (16)	0.0031 (14)
O1	0.012 (2)	0.018 (2)	0.004 (2)	0.0023 (15)	-0.0047 (17)	-0.0012 (16)
O3	0.0123 (14)	0.0181 (11)	0.0099 (13)	-0.0028 (14)	-0.0004 (17)	0.0051 (9)
O5	0.0123 (14)	0.0181 (11)	0.0099 (13)	-0.0028 (14)	-0.0004 (17)	0.0051 (9)
O2	0.018 (3)	0.012 (2)	0.018 (4)	0.012 (2)	0.005 (3)	0.007 (2)
O9	0.012 (2)	0.018 (2)	0.004 (2)	0.0023 (15)	-0.0047 (17)	-0.0012 (16)
O10	0.0061 (10)	0.0160 (11)	0.0128 (13)	-0.0011 (9)	0.0026 (16)	0.0031 (14)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

V1—W ⁱ	3.461 (2)	As—K2 ^{vii}	3.407 (4)
V1—V2 ⁱ	3.461 (2)	As—O4 ^{viii}	3.251 (9)
V1—As	3.3257 (17)	As—O7 ^{ix}	3.410 (7)
V1—As ⁱⁱ	3.2867 (17)	As—O1	3.497 (8)
V1—As1 ⁱⁱⁱ	3.222 (2)	As—O3	1.671 (7)
V1—As1 ⁱⁱ	3.301 (2)	As—O5	1.688 (7)
V1—O6	2.006 (5)	As—O2 ⁱⁱⁱ	3.520 (8)
V1—O8 ⁱⁱ	2.069 (7)	As—O9	1.695 (7)
V1—O4 ⁱ	1.823 (7)	As—O10 ⁱⁱ	3.474 (7)
V1—O7 ⁱⁱⁱ	3.494 (7)	As1—O6 ^v	3.243 (6)
V1—O1 ⁱⁱ	1.944 (7)	As1—O8	3.294 (7)
V1—O2 ⁱⁱⁱ	1.960 (7)	As1—K1	3.475 (3)

V1—O9 ⁱⁱ	1.979 (7)	As1—O4 ^{vii}	3.224 (7)
W—As ^{iv}	3.3815 (19)	As1—O7	1.685 (7)
W—As ^v	3.3284 (19)	As1—O1	1.709 (7)
W—As1	3.3521 (18)	As1—O2	1.664 (7)
W—As1 ^{vi}	3.3470 (18)	As1—O9 ^x	3.284 (7)
W—O6 ^v	3.557 (6)	As1—O10	1.684 (6)
W—O8	1.774 (7)	O6—K1 ⁱ	2.998 (7)
W—O4	1.824 (8)	O8—K1	3.240 (8)
W—O7 ^{vi}	1.980 (7)	O8—K2	2.854 (8)
W—O3 ^v	2.047 (7)	K1—O4	2.911 (9)
W—O5 ^{iv}	2.014 (7)	K1—O1	3.132 (8)
W—O10	2.034 (7)	K1—O3	3.181 (8)
V2—As ^{iv}	3.3815 (18)	K1—O5 ^{xi}	2.718 (8)
V2—As ^v	3.3284 (18)	K1—O2	2.903 (8)
V2—As1	3.3521 (13)	K1—O9	3.147 (8)
V2—As1 ^{vi}	3.3470 (13)	K1—O10 ⁱⁱ	2.775 (6)
V2—O6 ^v	3.557 (6)	K2—O4 ^{ix}	3.228 (8)
V2—O8	1.774 (7)	K2—O7 ⁱⁱ	3.414 (8)
V2—O4	1.824 (8)	K2—O1 ^{vi}	2.715 (8)
V2—O7 ^{vi}	1.980 (7)	K2—O3 ^{vi}	2.619 (8)
V2—O3 ^v	2.047 (7)	K2—O5 ^{vi}	3.145 (8)
V2—O5 ^{iv}	2.014 (7)	K2—O2 ^{ix}	3.250 (8)
V2—O10	2.034 (7)	K2—O9	2.656 (7)
As—O6	1.676 (6)	K2—O10 ^{ix}	2.937 (8)
As—O8 ⁱⁱ	3.279 (8)		
O6—V1—O8 ⁱⁱ	89.1 (3)	O9—As—O10 ⁱⁱ	94.0 (3)
O6—V1—O4 ⁱ	92.9 (3)	O6 ^v —As1—K1	104.26 (12)
O6—V1—O7 ⁱⁱⁱ	120.7 (2)	O6 ^v —As1—O4 ^{vii}	134.43 (16)
O6—V1—O1 ⁱⁱ	88.3 (3)	O6 ^v —As1—O7	83.4 (2)
O6—V1—O2 ⁱⁱⁱ	93.5 (3)	O6 ^v —As1—O1	58.1 (3)
O6—V1—O9 ⁱⁱ	172.3 (3)	O6 ^v —As1—O2	159.4 (3)
O8 ⁱⁱ —V1—O4 ⁱ	177.4 (3)	O6 ^v —As1—O9 ^x	142.85 (15)
O8 ⁱⁱ —V1—O7 ⁱⁱⁱ	127.7 (2)	O6 ^v —As1—O10	74.7 (2)
O8 ⁱⁱ —V1—O1 ⁱⁱ	86.7 (3)	O8—As1—K1	57.12 (14)
O8 ⁱⁱ —V1—O2 ⁱⁱⁱ	86.1 (3)	O8—As1—O4 ^{vii}	164.2 (2)
O8 ⁱⁱ —V1—O9 ⁱⁱ	83.8 (3)	O8—As1—O7	134.6 (3)
O4 ⁱ —V1—O7 ⁱⁱⁱ	49.7 (3)	O8—As1—O1	56.8 (3)
O4 ⁱ —V1—O1 ⁱⁱ	95.1 (3)	O8—As1—O2	111.9 (3)
O4 ⁱ —V1—O2 ⁱⁱⁱ	92.0 (3)	O8—As1—O9 ^x	136.53 (17)
O4 ⁱ —V1—O9 ⁱⁱ	94.3 (4)	O8—As1—O10	58.4 (2)
O7 ⁱⁱⁱ —V1—O1 ⁱⁱ	131.3 (3)	O4 ^{vii} —As1—O7	56.8 (3)

supplementary materials

O7 ⁱⁱⁱ —V1—O2 ⁱⁱⁱ	53.2 (2)	O4 ^{vii} —As1—O1	111.7 (3)
O7 ⁱⁱⁱ —V1—O9 ⁱⁱ	66.4 (2)	O4 ^{vii} —As1—O2	57.6 (3)
O1 ⁱⁱ —V1—O2 ⁱⁱⁱ	172.6 (3)	O4 ^{vii} —As1—O9 ^x	50.74 (17)
O1 ⁱⁱ —V1—O9 ⁱⁱ	88.4 (3)	O4 ^{vii} —As1—O10	134.1 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —V1—O9 ⁱⁱ	88.9 (3)	O7—As1—O1	109.3 (3)
O6 ^v —W—O8	52.8 (2)	O7—As1—O2	113.4 (3)
O6 ^v —W—O4	138.9 (3)	O7—As1—O9 ^x	74.0 (3)
O6 ^v —W—O7 ^{vi}	118.5 (2)	O7—As1—O10	107.5 (3)
O6 ^v —W—O3 ^v	51.6 (2)	O1—As1—O2	103.5 (4)
O6 ^v —W—O5 ^{iv}	120.6 (2)	O1—As1—O9 ^x	157.9 (3)
O6 ^v —W—O10	64.1 (2)	O1—As1—O10	114.2 (3)
O8—W—O4	97.2 (3)	O2—As1—O9 ^x	57.0 (3)
O8—W—O7 ^{vi}	98.4 (3)	O2—As1—O10	109.0 (3)
O8—W—O3 ^v	91.3 (3)	O9 ^x —As1—O10	84.3 (2)
O8—W—O5 ^{iv}	173.4 (3)	O6 ^{xii} —K1—O8	98.39 (18)
O8—W—O10	94.6 (3)	O6 ^{xii} —K1—O4	56.08 (19)
O4—W—O7 ^{vi}	90.3 (3)	O6 ^{xii} —K1—O1	145.5 (2)
O4—W—O3 ^v	169.5 (3)	O6 ^{xii} —K1—O3	149.53 (19)
O4—W—O5 ^{iv}	88.0 (3)	O6 ^{xii} —K1—O5 ^{xi}	119.1 (2)
O4—W—O10	96.0 (3)	O6 ^{xii} —K1—O2	119.8 (2)
O7 ^{vi} —W—O3 ^v	82.3 (3)	O6 ^{xii} —K1—O9	125.3 (2)
O7 ^{vi} —W—O5 ^{iv}	85.6 (3)	O6 ^{xii} —K1—O10 ⁱⁱ	93.41 (19)
O7 ^{vi} —W—O10	164.8 (2)	O8—K1—O4	51.74 (18)
O3 ^v —W—O5 ^{iv}	84.0 (3)	O8—K1—O1	51.25 (18)
O3 ^v —W—O10	89.4 (2)	O8—K1—O3	95.96 (19)
O5 ^{iv} —W—O10	80.8 (3)	O8—K1—O5 ^{xi}	142.1 (2)
O6 ^v —V2—O8	52.8 (2)	O8—K1—O2	86.3 (2)
O6 ^v —V2—O4	138.9 (3)	O8—K1—O9	50.10 (18)
O6 ^v —V2—O7 ^{vi}	118.5 (2)	O8—K1—O10 ⁱⁱ	130.1 (2)
O6 ^v —V2—O3 ^v	51.6 (2)	O4—K1—O1	89.6 (2)
O6 ^v —V2—O5 ^{iv}	120.6 (2)	O4—K1—O3	147.2 (2)
O6 ^v —V2—O10	64.1 (2)	O4—K1—O5 ^{xi}	148.6 (2)
O8—V2—O4	97.2 (3)	O4—K1—O2	84.7 (2)
O8—V2—O7 ^{vi}	98.4 (3)	O4—K1—O9	100.3 (2)
O8—V2—O3 ^v	91.3 (3)	O4—K1—O10 ⁱⁱ	145.5 (2)
O8—V2—O5 ^{iv}	173.4 (3)	O1—K1—O3	61.2 (2)
O8—V2—O10	94.6 (3)	O1—K1—O5 ^{xi}	91.4 (2)
O4—V2—O7 ^{vi}	90.3 (3)	O1—K1—O2	51.88 (18)
O4—V2—O3 ^v	169.5 (3)	O1—K1—O9	51.67 (18)
O4—V2—O5 ^{iv}	88.0 (3)	O1—K1—O10 ⁱⁱ	118.1 (2)
O4—V2—O10	96.0 (3)	O3—K1—O5 ^{xi}	54.16 (19)

O7 ^{vi} —V2—O3 ^v	82.3 (3)	O3—K1—O2	87.7 (2)
O7 ^{vi} —V2—O5 ^{iv}	85.6 (3)	O3—K1—O9	50.68 (18)
O7 ^{vi} —V2—O10	164.8 (2)	O3—K1—O10 ⁱⁱ	57.2 (2)
O3 ^v —V2—O5 ^{iv}	84.0 (3)	O5 ^{xi} —K1—O2	71.5 (2)
O3 ^v —V2—O10	89.4 (2)	O5 ^{xi} —K1—O9	104.8 (2)
O5 ^{iv} —V2—O10	80.8 (2)	O5 ^{xi} —K1—O10 ⁱⁱ	57.1 (2)
O6—As—O8 ⁱⁱ	60.7 (2)	O2—K1—O9	103.3 (2)
O6—As—O4 ^{viii}	143.3 (3)	O2—K1—O10 ⁱⁱ	127.9 (2)
O6—As—O7 ^{ix}	96.0 (3)	O9—K1—O10 ⁱⁱ	83.97 (19)
O6—As—O1	152.0 (2)	O8—K2—O4 ^{ix}	105.3 (2)
O6—As—O3	113.1 (3)	O8—K2—O7 ⁱⁱ	120.0 (2)
O6—As—O5	111.0 (3)	O8—K2—O1 ^{vi}	88.5 (2)
O6—As—O2 ⁱⁱⁱ	54.5 (2)	O8—K2—O3 ^{vi}	149.5 (3)
O6—As—O9	108.8 (3)	O8—K2—O5 ^{vi}	151.0 (2)
O6—As—O10 ⁱⁱ	67.8 (2)	O8—K2—O2 ^{ix}	53.10 (19)
O8 ⁱⁱ —As—O4 ^{viii}	150.29 (17)	O8—K2—O9	58.7 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O7 ^{ix}	141.90 (17)	O8—K2—O10 ^{ix}	105.1 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O1	122.41 (17)	O4 ^{ix} —K2—O7 ⁱⁱ	133.4 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O3	56.6 (3)	O4 ^{ix} —K2—O1 ^{vi}	55.0 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O5	105.8 (3)	O4 ^{ix} —K2—O3 ^{vi}	85.3 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O2 ⁱⁱⁱ	47.58 (16)	O4 ^{ix} —K2—O5 ^{vi}	49.5 (2)
O8 ⁱⁱ —As—O9	143.0 (3)	O4 ^{ix} —K2—O2 ^{ix}	74.43 (19)
O4 ^{viii} —As—O3	103.5 (3)	O4 ^{ix} —K2—O9	126.1 (2)
O4 ^{viii} —As—O5	55.0 (3)	O4 ^{ix} —K2—O10 ^{ix}	55.25 (19)
O4 ^{viii} —As—O2 ⁱⁱⁱ	122.96 (18)	O7 ⁱⁱ —K2—O1 ^{vi}	112.7 (2)
O4 ^{viii} —As—O9	59.1 (3)	O7 ⁱⁱ —K2—O3 ^{vi}	50.0 (2)
O4 ^{viii} —As—O10 ⁱⁱ	141.36 (16)	O7 ⁱⁱ —K2—O5 ^{vi}	88.3 (2)
O7 ^{ix} —As—O1	92.65 (16)	O7 ⁱⁱ —K2—O2 ^{ix}	142.3 (2)
O7 ^{ix} —As—O3	149.2 (3)	O7 ⁱⁱ —K2—O9	89.2 (2)
O7 ^{ix} —As—O5	51.8 (3)	O7 ⁱⁱ —K2—O10 ^{ix}	116.94 (19)
O7 ^{ix} —As—O2 ⁱⁱⁱ	94.61 (16)	O1 ^{vi} —K2—O3 ^{vi}	74.1 (2)
O7 ^{ix} —As—O9	70.2 (3)	O1 ^{vi} —K2—O5 ^{vi}	86.3 (2)
O7 ^{ix} —As—O10 ⁱⁱ	153.03 (15)	O1 ^{vi} —K2—O2 ^{ix}	104.5 (2)
O1—As—O3	66.3 (3)	O1 ^{vi} —K2—O9	147.0 (3)
O1—As—O5	95.2 (3)	O1 ^{vi} —K2—O10 ^{ix}	110.1 (2)
O1—As—O2 ⁱⁱⁱ	150.96 (15)	O3 ^{vi} —K2—O5 ^{vi}	54.4 (2)
O1—As—O10 ⁱⁱ	93.27 (15)	O3 ^{vi} —K2—O2 ^{ix}	155.1 (2)
O3—As—O5	105.7 (3)	O3 ^{vi} —K2—O9	136.3 (3)
O3—As—O2 ⁱⁱⁱ	94.6 (3)	O3 ^{vi} —K2—O10 ^{ix}	104.4 (2)
O3—As—O9	107.2 (4)	O5 ^{vi} —K2—O2 ^{ix}	100.8 (2)
O3—As—O10 ⁱⁱ	55.3 (3)	O5 ^{vi} —K2—O9	120.2 (2)

supplementary materials

O5—As—O2 ⁱⁱⁱ	68.1 (3)	O5 ^{vi} —K2—O10 ^{ix}	50.97 (18)
O5—As—O9	110.9 (4)	O2 ^{ix} —K2—O9	54.5 (2)
O5—As—O10 ⁱⁱ	153.1 (3)	O2 ^{ix} —K2—O10 ^{ix}	51.97 (18)
O2 ⁱⁱⁱ —As—O9	157.2 (3)	O9—K2—O10 ^{ix}	78.3 (2)
O2 ⁱⁱⁱ —As—O10 ⁱⁱ	92.87 (15)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (ii) $-x+1/2, y, z-1/2$; (iii) $-x, y-1/2, -z+1$; (iv) $x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (v) $-x+1/2, y, z+1/2$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x-1, y, z$; (viii) $x-1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ix) $x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (x) $x-1/2, y+1/2, -z+3/2$; (xi) $-x, y+1/2, -z+1$; (xii) $-x+1, y+1/2, -z+1$.

Fig. 1

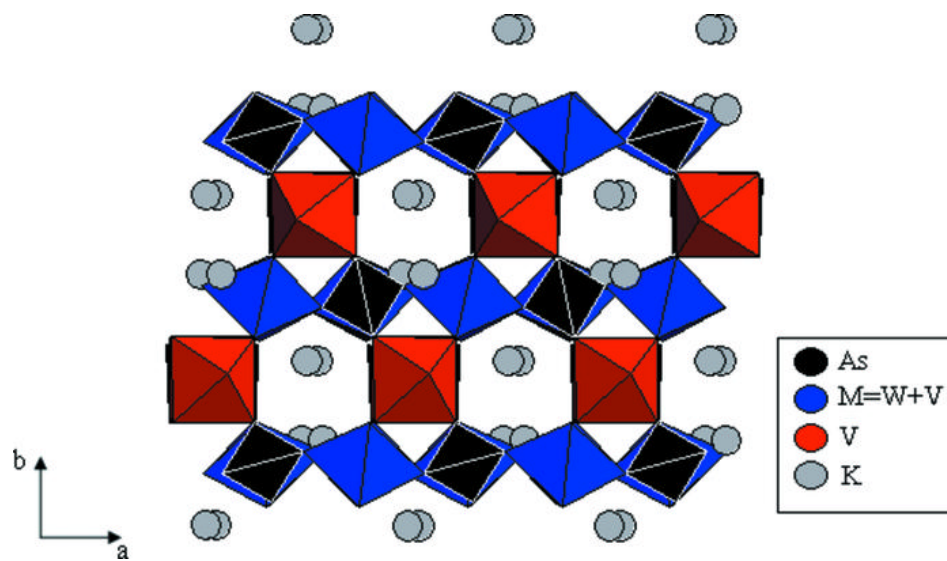


Fig. 2

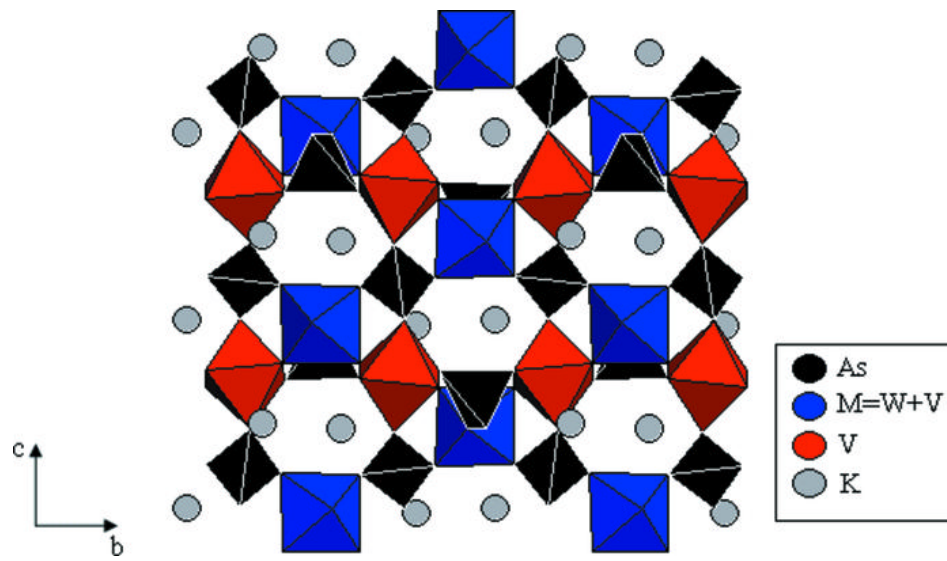


Fig. 3

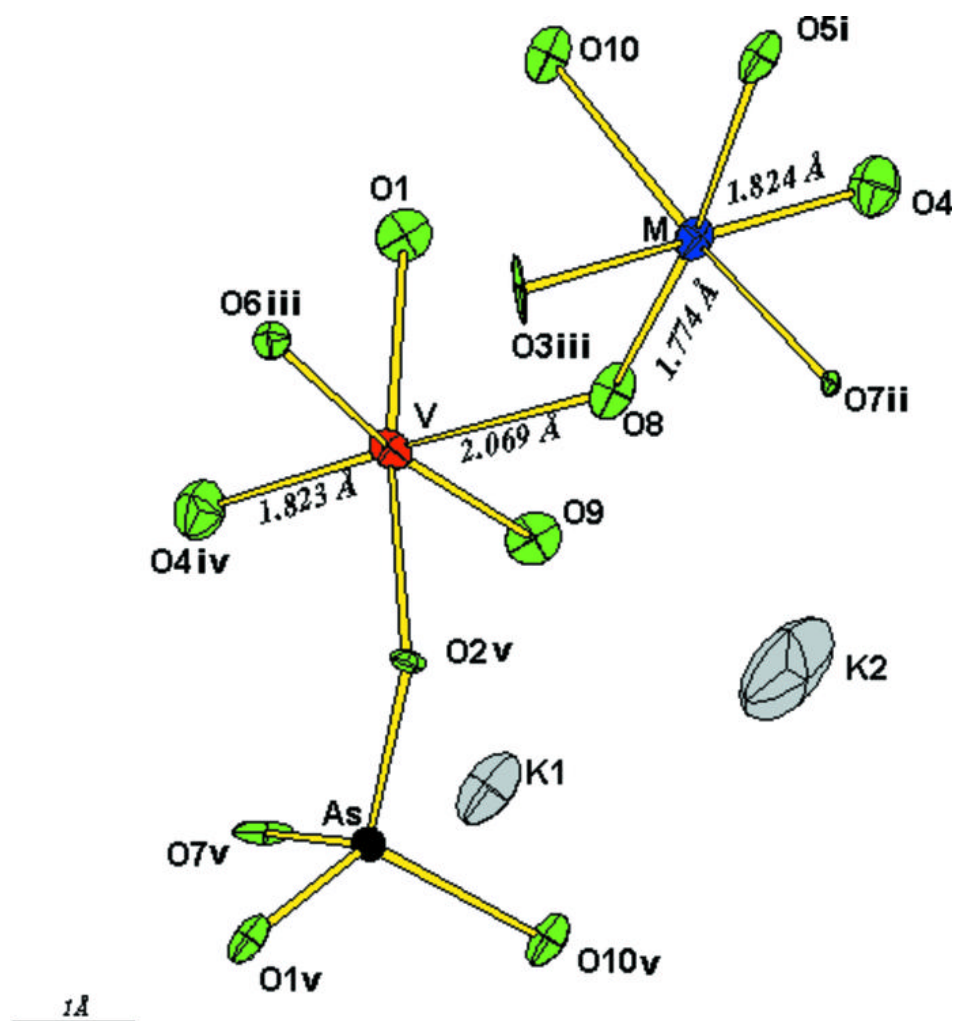


Fig. 4

