

Préparation et structure cristalline de $K_2Nb_2As_2O_{11}$

MOHAMED FAOUZI ZID* ET TAHAR JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus
Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

NOUREDDINE JOUINI

*Ecole Nationale d'Ingénieur de Gabès, Route de Medenine,
6029 Gabès, Tunisie*

ET MOHAMED OMEZZINE

*Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques de Monastir,
5000 Monastir, Tunisie*

Received August 5, 1987; in revised form December 14, 1987

$K_2Nb_2As_2O_{11}$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/a$, with $a = 10.342(6)$, $b = 10.446(5)$, $c = 9.971(4)$ Å, $\beta = 96.72(4)^\circ$, $M = 589.86$, $V = 1069.8(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 3.67$ g cm⁻³. The crystal structure was refined (105 variables) from 1782 independent reflections collected on a Philips PW 1100 automatic diffractometer with $AgK\alpha$ radiation. The final R index and weighted R_w index are 0.058 and 0.056, respectively. The structure consists of NbO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra sharing vertices, forming infinite chains $(NbO_6-AsO_4)_\infty$ parallel to the a axis. Two chains are linked together by Nb-O-Nb and Nb-O-As bonds. These double chains are connected by vertices, forming a three-dimensional network. The potassium atoms are located in tunnels parallel to the a axis. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

L'étude du système $Na_2O-Sb_2O_5-As_2O_5$ entreprise dans notre laboratoire a conduit à isoler entre autre l'antimoniote $Na_3Sb_3As_2O_{14}$ (1) dont la charpente $(Sb_3As_2O_{14})^{3-}$ délimite des tunnels entrecroisés accueillant les ions Na^+ . Ce composé révèle des propriétés d'échange d'ions en milieu acide (2). Dans l'objectif de l'élaboration de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés de conduction ionique, nous avons entrepris l'exploration du système

$K_2O-Nb_2O_5-As_2O_5$ qui, à notre connaissance, n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure. Nous décrivons ici les méthodes de préparation et la structure de $K_2Nb_2As_2O_{11}$.

Partie expérimentale

1. Préparation et identification du composé

Le composé $K_2Nb_2As_2O_{11}$ à l'état polycristallin a été synthétisé à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de K_2CO_3 , $NH_4H_2AsO_4$ et Nb_2O_5 . Le mélange

* To whom correspondence should be addressed.

est préchauffé à 300°C pendant 6 heures en vue de la décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, puis porté à 800°C pendant 48 heures à l'air. La préparation de cristaux de taille suffisante a été effectuée dans les mêmes conditions mais avec un excès de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Les cristaux obtenus sont incolores et se présentent sous forme de bâtonnets.

L'analyse qualitative effectuée au microscope électronique à balayage sur des monocristaux révèle l'existence des trois éléments chimiques Nb, As et K.

2. Etude radiocristallographique

Une étude préliminaire à l'aide des méthodes radiocristallographiques usuelles (Weissenberg, laue) montre que $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions relevées sur les diagrammes de diffraction: $h0l$ n'existe que pour $h = 2n + 1$ et $0k0$ n'existe que pour $k = 2n + 1$, conduisent à lui attribuer le groupe d'espace $P21/a$.

Les paramètres de la maille élémentaire affinés à partir du diagramme de poudre

(Tableau I) réalisé sur chambre à focalisation Enraf-Nonius de type Guinier-Dewolf ($\lambda\text{CuK}\bar{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) avec $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ comme étalon interne sont: $a = 10,342(6)$; $b = 10,446(5)$; $c = 9,971(4) \text{ \AA}$; $\beta = 96,72(4)^\circ$; avec $Z = 4$; et $\rho = 3,67 \text{ g cm}^3$. Les intensités (I_{obs}) ont été déduites d'un diagramme de poudre enregistré à l'aide d'un diffractomètre automatique à 2 cercles "STOE/CSS".

3. Données expérimentales

Un cristal de forme approximativement cubique d'arête mesurant environ 140μ a été utilisé pour les mesures. La collecte des données a été effectuée au moyen d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 opérant à la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ de l'argent ($\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$) et avec un monochromateur à lame de graphite. L'exploration du demi-espace réciproque entre $\theta = 3^\circ$ et $\theta = 25^\circ$ permet de mesurer 1864 réflexions avec un balayage de type $\omega - 2\theta$, de largeur $S(^\circ) = 1.20 + 0.20 \text{ tg } \theta$ et à la vitesse de $0.03^\circ/\text{sec}$. Le fond continu est mesuré pendant 5s à chaque extrémité du domaine balayé. Les

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUFRE INDEXÉ DE $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> _{obs} / <i>I</i> ₀	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> _{obs} / <i>I</i> ₀
0	1	1	7,188	7,187	<5	0	1	4	2,409	2,409	6
1	1	1	5,669	5,667	<5	-1	3	3	2,378	2,378	25
2	0	0	5,123	5,135	<5	-2	4	1	2,293	2,294	<5
0	2	1	4,620	4,621	22	-3	2	3	2,276	2,276	<5
2	2	1	3,338	3,345	17	-1	4	3	2,037	2,037	5
0	0	3	3,298	3,298	15	-4	2	3	1,9899	1,9898	<5
2	1	2	3,205	3,209	16	0	1	5	1,9458	1,9457	<5
-1	3	1	3,167	3,166	77	1	5	2	1,8744	1,8769	52
3	1	1	2,989	2,994	20	1	1	5			
-2	0	3	2,940	2,937	11	4	2	3	1,8030	1,8028	<5
-3	1	2	2,868	2,869	7	0	4	4	1,7965	1,7968	77
3	2	0	2,857	2,863	13	-1	4	4			
0	3	2	2,847	2,849	13	2	0	5	1,7755	1,7792	19
-2	1	3	2,829	2,827	49	-3	5	1			
2	3	1	2,718	2,720	51	-5	2	3	1,7387	1,7382	<5
-3	2	2	2,593	2,591	100	3	4	3	1,7029	1,7041	7
2	1	3	2,558	2,559	5	0	0	6	1,6501	1,6502	<5
0	4	1	2,527	2,526	20	0	2	6	1,5743	1,5746	16

réflexions inobservées sont définies par $(I_{top} - 2\sqrt{I_{top}}) < I_{bck}$ (I_{top} , intensité en coups par seconde enregistrée au sommet du pic; I_{bck} , moyenne des mesures du fond continu). Trois réflexions de référence mesurées toutes les 60 minutes n'ont pas révélé de variation significative. Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. 1782 réflexions indépendantes satisfaisant à la condition $F > \sigma(F)$ ont été retenues pour l'affinement. De plus, une correction d'absorption assimilant le cristal à une sphère a été appliquée ($\mu = 110,4 \text{ cm}^{-1}$).

Résolution de la structure

Les coordonnées des atomes lourds ont été déterminées par les méthodes directes: programme MULTAN (3). A ce stade $R = 0,20$ et $R_w = 0,27$.

Les positions de tous les autres atomes ont été déduites à partir de synthèses de Fourier—Différence successives alternées avec quelques cycles d'affinement. Le pic relatif à $K^+(3)$ apparaît à proximité d'un centre de symétrie, donc en position générale. Pour des raisons de neutralité électrique cette position doit être à moitié occupée. D'ailleurs une occupation totale conduit à un facteur d'agitation thermique très élevé et l'affinement diverge. On observe les mêmes faits en plaçant $K^+(3)$ sur le centre de symétrie. L'affinement final par pleine matrice des moindres carrés (105 paramètres variables; 17 données par paramètres) effectué au moyen du programme ORXFLS4 (4) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que les oxygènes et isotropes pour ces derniers; en appliquant une correction de diffusion anormale pour les atomes de niobium, d'arsenic et de potassium; converge vers des valeurs des facteurs de fiabilité pondéré $R_w = \sqrt{\sum W(F_o - F)^2} / \sqrt{\sum WF_o^2} = 0,056$ et non pondéré $R = \sum |F_o - F| / \sum F_o = 0,058$.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes conduit à deux oxygènes dont les ellipsoïdes ne sont pas définis. (La liste des facteurs de structure est disponible chez les auteurs.) Les coordonnées atomiques finales et les coefficients de température sont rassemblés dans le tableau II.

Description de la structure

Cette structure est formée d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres AsO_4 partageant des sommets, chaque tétraèdre ne partage ses sommets qu'avec des octaèdres, pour former des chaînes en zigzag infinies parallèles à a . Ces dernières se groupent par paires parallèles, au moyen de liaisons de deux types Nb—O—Nb et Nb—O—As (figure 1).

Ces chaînes doubles à leur tour s'associent parallèlement au plan (011) et (0 $\bar{1}$ 1) par mise en commun de sommets oxygènes entre un octaèdre NbO_6 et un tétraèdre

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS
D'AGITATION THERMIQUE (Å^2) POUR $K_2Nb_2As_2O_{11}$

Atome	x/a	y/b	z/c	B_{eq} ou B_{iso}
Nb(1)	0,1340 (1)	0,4070 (1)	0,8541 (1)	0,75 (4) ^a
Nb(2)	0,1471 (1)	0,1821 (1)	0,5654 (1)	0,73 (4) ^a
As(1)	0,3113 (1)	0,1144 (1)	0,8891 (1)	0,72 (5) ^a
As(2)	0,3558 (1)	0,4221 (1)	0,6317 (1)	0,78 (5) ^a
K(1)	0,2948 (5)	0,2951 (5)	0,2604 (5)	4,1 (2) ^a
K(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,1 (2) ^a
K(3)	0,5072 (9)	0,4421 (11)	0,0082 (11)	4,1 (5) ^a
O(1)	0,0155 (10)	0,0570 (10)	0,6363 (10)	1,2 (2)
O(2)	0,2788 (9)	0,0851 (10)	0,7238 (10)	1,2 (2)
O(3)	0,4721 (9)	0,1510 (9)	0,9249 (10)	0,9 (2)
O(4)	0,2218 (10)	0,2277 (10)	0,9531 (10)	1,4 (2)
O(5)	0,0819 (10)	0,5547 (10)	0,7930 (11)	1,7 (2)
O(6)	0,0600 (10)	0,2382 (10)	0,4165 (11)	1,5 (2)
O(7)	0,2200 (9)	0,4731 (9)	0,0362 (10)	1,0 (2)
O(8)	0,3258 (9)	0,4255 (10)	0,7937 (10)	1,1 (2)
O(9)	0,1017 (9)	0,3093 (9)	0,6878 (9)	0,8 (2)
O(10)	0,3135 (10)	0,2847 (10)	0,5500 (10)	1,3 (2)
O(11)	0,2291 (9)	0,0367 (10)	0,4600 (10)	1,1 (2)

$${}^a B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

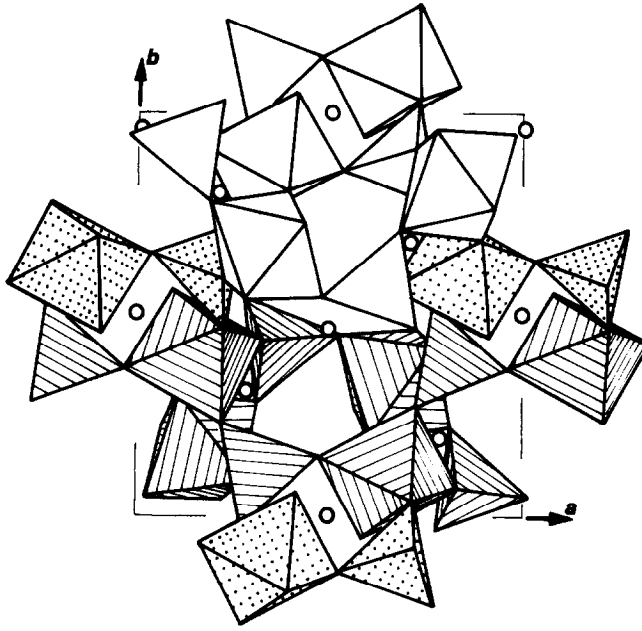


FIG. 1. Projection de la structure de $K_2Nb_2As_2O_{11}$ sur le plan (001) montrant une double chaîne (hachurée) parallèle à a et les cycles $Nb_2As_2O_{14}$ (hachurés et pointillés) résultant de l'association des doubles chaînes parallèlement à (011).

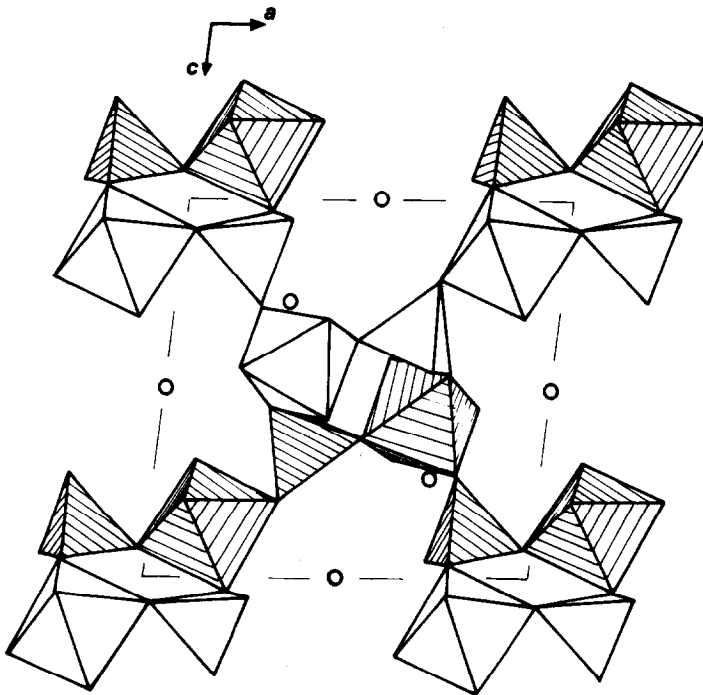


FIG. 2. Projection de la moitié du contenu de la maille de $K_2Nb_2As_2O_{11}$ sur le plan (010) mettant en évidence la moitié d'une double chaîne parallèle à a (hachurée) et les cycles $Nb_2As_2O_{14}$ résultant de l'association des chaînes parallèlement au plan (011).

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) DE LIAISON DANS $K_2Nb_2As_2O_{11}$

Octaèdre Nb(1)O ₆				Tétraèdre As(1)O ₄			
Nb(1)-O(5)	1,72 (1)	O(5) -Nb(1)-O(9)	98,8 (5)	As(1)-O(2)	1,67 (1)	O(2) -As(1)-O(4)	116,7 (5)
-O(9)	1,94 (1)	-O(3)	99,1 (4)	-O(4)	1,67 (1)	-O(7)	104,2 (5)
-O(3)	1,97 (1)	-O(7)	95,6 (4)	-O(7)	1,70 (1)	-O(3)	109,1 (5)
-O(7)	2,04 (1)	-O(8)	94,7 (4)	-O(3)	1,70 (1)	O(4) -As(1)-O(7)	107,7 (5)
-O(8)	2,15 (1)	-O(4)	172,4 (4)			-O(3)	109,4 (5)
-O(4)	2,26 (1)	O(9) -Nb(1)-O(3)	94,3 (4)			O(7) -As(1)-O(3)	109,5 (5)
		-O(7)	161,5 (4)	Tétraèdre As(2)O ₄			
		-O(8)	83,1 (4)	As(2)-O(1)	1,66 (1)	O(1) -As(2)-O(8)	105,4 (5)
		-O(4)	87,5 (4)	-O(8)	1,68 (1)	-O(10)	109,1 (5)
		O(3) -Nb(1)-O(7)	94,9 (4)	-O(10)	1,68 (1)	-O(11)	111,9 (5)
		-O(8)	166,3 (4)	-O(11)	1,69 (1)	O(8) -As(2)-O(10)	114,6 (5)
		-O(4)	84,5 (4)			-O(11)	111,2 (5)
		O(7) -Nb(1)-O(8)	84,2 (4)			O(10)-As(2)-O(11)	104,7 (5)
		-O(4)	77,4 (4)	Polyèdre K(1)O ₇			
		O(8) -Nb(1)-O(4)	81,9 (4)	K(1) -O(10)	2,87 (1)		
Octaèdre Nb(2)O ₆				-O(5)	2,89 (1)		
Nb(1)-O(6)	1,74 (1)	O(6) -Nb(2)-O(9)	99,8 (5)	-O(7)	2,94 (1)		
-O(9)	1,90 (1)	-O(10)	96,6 (5)	-O(6)	3,01 (1)		
-O(10)	2,05 (1)	-O(1)	102,0 (4)	-O(6)	3,09 (1)		
-O(1)	2,07 (1)	-O(11)	90,9 (4)	-O(2)	3,13 (1)		
-O(11)	2,08 (1)	-O(2)	167,5 (4)	-O(4)	3,14 (1)		
-O(2)	2,21 (1)			Polyèdre K(2)O ₈			
		O(9) Nb(2) -O(10)	87,4 (4)	K(2) -O(11)	2,81 (1) × 2		
		-O(1)	90,0 (4)	-O(9)	2,85 (1) × 2		
		-O(11)	168,4 (4)	-O(6)	2,95 (1) × 2		
		-O(2)	92,3 (4)	-O(5)	3,00 (1) × 2		
		O(10)-Nb(2)-O(1)	161,3 (4)	Polyèdre K(3)O ₆			
		-O(11)	87,0 (4)	K(3) -O(8)	2,68 (1)		
		-O(2)	80,8 (4)	-O(8)	2,83 (1)		
		O(1) -Nb(2)-O(11)	92,0 (4)	-O(4)	2,94 (1)		
		-O(2)	80,8 (4)	-O(7)	3,03 (1)		
		O(11)-Nb(2)-O(2)	76,9 (4)	-O(7)	3,04 (1)		
				-O(3)	3,16 (1)		

AsO₄ qui forment avec leurs centrosymétriques des cycles Nb₂As₂O₁₄ (figures 1 et 2) assurant les liaisons entre doubles chaînes. Il en résulte une charpente tridimensionnelle qui possède un canal, parallèle à la direction des chaînes, dans lequel se loge le cation K⁺(1), situé en position générale. Les ions K⁺(2) et K⁺(3) sont également situés dans ce canal mais excentrés.

Les distances interatomiques et les angles de liaison (tableau III) ont été calculés au moyen du programme ORFFE4 (5).

Les tétraèdres AsO₄ partagent tous leurs sommets avec des octaèdres NbO₆. Les distances As-O varient de 1,66 à 1,70 Å (moyenne, 1,68 Å). Elles sont conformes à celles rencontrées en bibliographie.

Les octaèdres NbO₆ sont irréguliers, les longueurs de liaisons Nb-O dans ces polyèdres dépendent de la nature de la liaison contractée par ailleurs par l'oxygène: les moyennes des distances Nb-O sont respectivement 2,10 Å (oxygène lié à un arsenic), 1,92 Å (oxygène lié à un autre niobium) et 1,73 Å (oxygène formant une liaison faible avec un cation K⁺). Pour ce type d'oxygène (Nb-O . . . K⁺) les facteurs d'agitation thermique sont élevés respectivement 1,7 et 1,5 Å² pour O(5) et O(6).

Cette variation de longueurs de liaison Nb-O selon la nature de la liaison engagée par ailleurs par l'oxygène est observée pour d'autres composés du niobium notamment CsNbOP₂O₇ (6) et RbNbOP₂O₇ (7). Dans

ces composés, les octaèdres NbO_6 partagent cinq de leurs sommets avec cinq tétraèdres appartenant à cinq groupes pyrophosphates P_2O_7 . La distance la plus courte Nb–O (1,72 Å) dans ces octaèdres correspond au sixième oxygène non partagé.

Si on se limite à une sphère de coordination de rayon 3,5 Å les ions potassium: $\text{K}^+(1)$, $\text{K}^+(2)$ et $\text{K}^+(3)$ s'entourent respectivement de sept, huit, six atomes d'oxygène formant des polyèdres irréguliers. Deux polyèdres $\text{K}(1)\text{O}_7$ successifs mettent un sommet en commun pour former une chaîne infinie parallèle à a .

La comparaison de l'organisation tridimensionnelle des chaînes ($\text{NbO}_6\text{--AsO}_4$) avec celle relative à des chaînes similaires (Oh–Td) dans d'autres composés montre que $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ présente une analogie avec $\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ (8). Dans les deux structures, les octaèdres NbO_6 (WO_6) partagent quatre de leurs sommets avec quatre tétraèdres. L'un des deux oxygènes restant est lié à un autre octaèdre, l'autre oxygène étant non partagé. La différence structurale réside dans le fait que pour $\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, chaque tétraèdre PO_4 relie quatre paires d'octaèdres WO_6 , alors que pour $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$, chaque tétraèdre ne relie que trois paires d'octaèdres NbO_6 en effet deux sommets du tétraèdre sont en commun avec les deux octaèdres d'une même paire.

$\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ et $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ ainsi que d'autres composés oxygénés du tungstène et du phosphore (9, 10) possèdent des tétraèdres

XO_4 ($X = \text{As}, \text{P}$) non directement liés entre eux et partageant leurs sommets avec des octaèdres MO_6 ($M = \text{W}, \text{Nb}$).

Tenant compte de cette caractéristique, Kierkegaard (8) propose pour $\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ la formulation $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$. Une formulation analogue du composé étudié pourrait être $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$. Toutefois cette formulation laisse entendre, contrairement à la description structurale, l'existence de tétraèdres isolés.

References

1. A. HADDAD, M. GUEDIRA, ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
2. A. HADDAD, M. GUEDIRA, ET T. JOUINI, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. 2* **8**, 303 (1986).
3. P. MAIN, S. E. HULL, ET M. M. WOOLFSON "MULTAN," Department of Physics, University of York (1980).
4. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, "Crystallographic Structure-Factor Least-Squares Program," Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1979).
5. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, "ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program," Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1979).
6. V. P. NIKOLAEV, G. G. SADIKOV, A. V. LAVROV, ET M. A. PORAI-KOSHITS, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **264**(4), 859 (1982).
7. Y. PIFFARD, S. OYETOLA, A. VERBAERE, ET M. TOURNOUX, communication privée.
8. P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **14**(3), 657 (1960).
9. P. KIERKEGAARD, *Arkiv. Kemi.* **18**(37), 553 (1962).
10. P. KIERKEGAARD, *Arkiv. Kemi.* **19**(4), 51 (1962).