

# Synthèse et structure cristalline de $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$

Amor Haddad<sup>1</sup>

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie*

et

Tahar Jouini

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

Received January 16, 1996; in revised form June 2, 1997; accepted June 3, 1997

---

$\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$ ,  $M_r = 2403.03 \text{ g mol}^{-1}$ , crystallizes in the hexagonal crystal system, space group  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$ . The lattice parameters are  $a = 7.5150(2) \text{ \AA}$  and  $c = 36.3540(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1778.04(8) \text{ \AA}^3$ ,  $D_x = 4.488 \text{ Mg m}^{-3}$ . The crystal structure was refined from 665 independent reflections. The final  $R$  index and weighted  $R_w$  index are 0.0285 and 0.0718, respectively. The title compound has a three-dimensional network, constituted by two types of layers,  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$  and  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , parallel to (0001). Those layers are linked together, in the  $c$  direction, according to the sequence  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n - \text{NbO}_6 - (\text{Nb}_3\text{O}_9)_n - (\text{Nb}_3\text{O}_9)_n - \text{NbO}_6$ , by pooling corners of  $\text{NbO}_6$  octahedra.  $\text{V}^{3+}$  ions are located in trigonal prismatic sites, between two  $\text{Nb}_3\text{O}_9$  units belonging to two neighboring  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$  layers. This framework has cavities which communicate with interconnected tunnels, parallel to the  $a$  axis.  $\text{Rb}^+$  ions are located in these cavities. © 1997 Academic Press

---

## INTRODUCTION

L'intérêt suscité par la recherche de nouveaux matériaux à charpente covalente ouverte est justifié par la facilité que peuvent posséder les cations à se déplacer dans les interstices de cette charpente. Cette mobilité ionique est en mesure de conférer à ces composés d'importantes propriétés d'échange et de conduction ionique.

Dans ce cadre, nous avons procédé à l'exploration des systèmes  $A_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_n$  ( $A = \text{alcalin}$ ;  $n = 3, 4, 5$ ) dans lesquels nous avons précédemment mis en évidence le composé  $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{VO}_{19}$  (1). Le présent travail est relatif à l'élaboration et l'étude structurale d'un nouveau composé:  $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$ .

<sup>1</sup> Auquel toute correspondance doit être adressée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation

Un mélange de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , et  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  effectué dans les proportions (3:4:3) correspondant à la stoechiométrie de  $\text{Rb}_3\text{V}_2\text{Nb}_3\text{O}_{14}$ , finement broyé, est placé au four à l'air, à  $200^\circ\text{C}$  pendant une nuit, puis porté à  $850^\circ\text{C}$  pendant une semaine.

Après refroidissement, il apparaît des cristaux jaunâtres, sous forme de bâtonnets pouvant atteindre 0.1 mm de longueur et 0.02 mm d'épaisseur.

L'analyse chimique qualitative de ces cristaux, effectuée au microscope électronique à balayage, révèle la présence d'atomes de rubidium, de vanadium, et de niobium.

### Analyse radiocristallographique

Un cristal de dimensions  $0.09 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}$  a été choisi pour la détermination structurale. Les mesures des paramètres de maille ainsi que des intensités diffractées, ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4.

Un diffractogramme de poudre a été effectué sur un diffractomètre STOE/CSS, toutes les raies ont été indexées à partir des paramètres cristallographiques obtenus sur monocristal, à l'exception d'une seule réflexion d'intensité relative 0.17, révélatrice de l'existence d'une impureté très minoritaire dans la préparation.

Le Tableau 1 regroupe les constantes radiocristallographiques et les conditions de mesures des intensités diffractées par ce cristal.

Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées par le programme MOLEN (2). Une correction d'absorption empirique par psi scan n'a apporté aucune amélioration, du fait des faibles dimensions du cristal qui,

**TABLEAU 1**  
**Constantes radiocristallographiques et données expérimentales relatives aux mesures d'intensités et à l'affinement de la structure de  $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$**

Formule: $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$	Données cristallines
Masse molaire: $2403.03 \text{ g mol}^{-1}$	$Z = 2$
Système: hexagonal	$D_x = 4.488 \text{ Mg m}^{-3}$
GSS: $P6_3/mmc$	Paramètres de maille à partir de 25 réflexions
$a = 7.5150(2) \text{ \AA}$	$\mu(\text{MoK}\alpha) (\text{cm}^{-1}): 114.94$
$c = 36.3540(8) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$V = 1778.04(8) \text{ \AA}^3$	Forme du cristal: $0.09 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$
	Couleur: jaune
	Collecte des données
Diffractomètre: Enraf-Nonius CAD-4	Domaine angulaire: $2.5 < \theta < 25$
Radiation: $\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )	$h: -8 \rightarrow 8$
Monochromateur: graphite	$k: -8 \rightarrow 8$
Balayage: $\omega/2\theta$	$l: 0 \rightarrow 43$
Réflexions mesurées: 5889	$R(\text{int}): 0.0397$
Réflexions indépendantes: 665	1 réflexion de référence (2 0 21)
Réflexions observées [ $\sigma(I)/I < 0.5$ ]: 565	fréquence: 120 min
	variation d'intensité: 1.17%
	Affinement
Affinement basé sur les $F^2$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.693; \Delta\rho_{\text{min}} = -1.336$
$R[F > 4\sigma(F)] = 0.0285$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.000$
$wR^2 = 0.0718$	Correction d'extinction: SHELXL
$S = 1.110$	Facteur d'extinction secondaire: 0.00038(7)
Nombre de variables: 70	
Pondération: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0314P)^2 + 28.159P]$ , $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Facteurs de diffusion atomique des <i>International Tables for Crystallography</i> (1992, Vol. C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4)

assimilé à une sphère de même volume, conduit à un produit  $\mu R = 0.235$ .

Les conditions d'extinctions,

$$(h h - 2h 1):l = 2n \quad \text{et} \quad (0001):l = 2n,$$

relevées sur la liste des réflexions mesurées conduisent à trois groupes d'espaces possibles:  $P-62c$ ,  $P6_3mc$ , et  $P6_3/mmc$ .

#### Détermination de la structure

La structure a été déterminée sur un ordinateur PC, HP-Vectra. Des tentatives de résolution ont été effectuées par la méthode de l'atome lourd, mise en oeuvre par le programme SHELXS86 (3), dans les trois groupes d'espace possibles. Seule l'utilisation du groupe  $P6_3mc$  a permis de localiser deux atomes de niobium. Des affinements successifs, basés sur  $F^2$ , à l'aide du programme SHELXL93 (4), suivis de synthèses de Fourier-différence, ont conduit aux positions de tous les autres atomes contenus dans la maille. A ce stade, la formulation obtenue pour ce composé est  $\text{Rb}_5\text{VNb}_{14}\text{O}_{39}$ , le facteur de reliabilité non pondéré  $R$  est égal à 0.0317, mais de nombreux ellipsoïdes d'agitation thermique sont indéfinis. Le nombre de données par paramètres (4.65) devenant alors faible.

Nous avons alors repris les affinements, dans le groupe centrosymétrique  $P6_3/mmc$ , en partant seulement des atomes de niobium non équivalents dans le nouveau groupe. Une nouvelle série d'affinements et de synthèses de Fourier-différence, nous a conduit à retrouver la structure avec la même formulation. Les coefficients d'agitation thermique de tous les atomes étant alors positifs.

Par ailleurs, la couleur jaunâtre du cristal étudié paraît en contradiction avec le degré d'oxydation (III+) du vanadium. En fait, il n'en est rien puisque la couleur ne dépend pas uniquement du degré d'oxydation, mais surtout de la configuration des électrons  $d$  dans le champ des ligands, donc de l'environnement de l'ion. Une brève exploration bibliographique (5, 6) montre que les composés au vanadium(III+) peuvent manifester différentes couleurs dont le vert jaunâtre pour  $\text{VF}_3$  et l'orangé pour  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ .

Dans le Tableau 1, sont aussi consignés les conditions et les résultats des affinements. Les Tableaux 2 et 3 rassemblent respectivement les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

#### DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de  $\text{Rb}_5\text{VNb}_{14}\text{O}_{39}$  est caractérisée par une charpente covalente tridimensionnelle résultant uniquement

**TABLEAU 2**  
**Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique**  
**pour  $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$ <sup>a</sup>**

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Nb(1)	0	0	0.11808(3)	0.0100(3)
Nb(2)	-0.17192(7)	2x	0.19667(2)	0.0176(3)
Nb(3)	2y	-0.16753(6)	0.03429(2)	0.0060(2)
V	0	0	$\frac{1}{4}$	0.0080(7)
Rb(1) <sup>b</sup>	2y	0.3578(6)	0.13679(11)	0.071(3)
Rb(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0491(8)
Rb(3)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.07604(8)	0.0547(7)
O(1)	2y	-0.1239(4)	0.08216(14)	0.0113(12)
O(2)	-0.1909(7)	2x	$\frac{1}{4}$	0.016(2)
O(3)	-0.1422(4)	2x	0.02313(15)	0.0087(12)
O(4)	2y	-0.5409(5)	0.1883(2)	0.0121(12)
O(5)	2y	-0.1190(4)	0.2080(2)	0.0134(13)
O(6)	-0.1244(5)	2x	0.1451(2)	0.0113(12)
O(7)	-0.5498(4)	2x	0.0366(2)	0.0108(12)

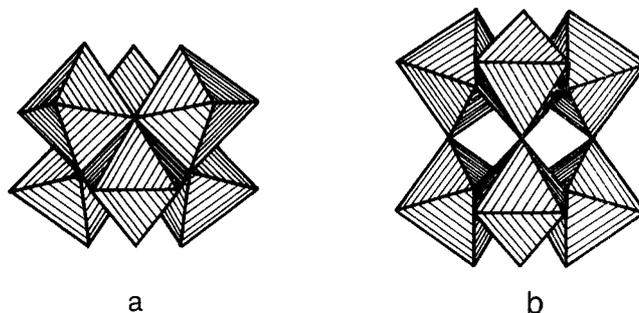
$${}^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j.$$

$${}^b \text{Taux d'occupation: } \frac{1}{3}.$$

de l'assemblage d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ . Ceux-ci peuvent être répartis en trois catégories:

- Les octaèdres  $\text{Nb(3)O}_6$ . Partageant des arêtes et des sommets, ils forment des groupements  $\text{Nb}_6\text{O}_{15}$  (Fig. 1a). Ces derniers sont directement liés entre eux par mise en commun de leurs sommets oxygène équatoriaux pour former des couches  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$ , parallèles au plan (0001) (Fig. 2).

- Les octaèdres  $\text{Nb(2)O}_6$ . Ils forment des couches  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , de type bronzes hexagonaux de Magnéli (7) (Fig. 3), associées par les oxygènes axiaux en bicouches parallèles au plan (0001). Chaque couche est constituée de groupements  $\text{Nb}_3\text{O}_9$  reliés par leurs oxygènes équatoriaux.



**FIG. 1.** (a) Groupement  $\text{Nb}_6\text{O}_{15}$ . (b) Cage limitée par deux unités  $\text{Nb}_3\text{O}_9$ .

Cette disposition laisse libre, entre deux couches  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , des cages limitées par deux groupements  $\text{Nb}_3\text{O}_9$  appartenant à deux couches voisines (Fig. 1b).

- Les octaèdres  $\text{Nb(1)O}_6$ . Ils assurent la liaison entre les deux types de couches précédentes  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$  et  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$  qui se succèdent selon la séquence  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n - (\text{Nb}_3\text{O}_9)_n - (\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , l'atome  $\text{Nb(1)}$  se liant à trois sommets oxygène axiaux de chaque couche (Fig. 4).

A l'intérieur des cages situées entre les couches  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , logent les ions vanadium(III). L'environnement oxygène du vanadium forme un prisme trigonal déformé.

Par ailleurs, on relève au sein de la charpente covalente, l'existence de canaux entrecroisés, parallèles respectivement aux directions [100] et [010]. Ces tunnels passant entre deux couches  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$  et  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , sont limités latéralement par les octaèdres  $\text{Nb(1)O}_6$ . Ils communiquent, par des fenêtres hexagonales qui se manifestent au niveau des couches  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$ , avec deux types de cavités contenant les ions  $\text{Rb}^+$ .

**TABLEAU 3**  
**Facteurs de température en  $\text{\AA}^2$  dans l'expression  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb(1)	0.0114(4)	0.0114(4)	0.0072(6)	0	0	0.0057(2)
Nb(2)	0.0163(4)	0.0189(5)	0.0184(4)	0.0057(3)	0.0028(2)	0.0095(2)
Nb(3)	0.0043(4)	0.0055(3)	0.0078(4)	0.0002(1)	0.0003(3)	0.0022(2)
V	0.0119(11)	0.0119(11)	0.0002(15)	0	0	0.0059(5)
Rb(1)	0.051(6)	0.082(5)	0.069(2)	0.0067(12)	0.013(2)	0.025(3)
Rb(2)	0.051(1)	0.051(1)	0.045(2)	0	0	0.0255(6)
Rb(3)	0.0426(8)	0.0426(8)	0.079(2)	0	0	0.0213(4)
O(1)	0.006(3)	0.015(2)	0.010(3)	-0.001(1)	-0.003(2)	0.003(1)
O(2)	0.017(3)	0.025(5)	0.009(4)	0	0	0.013(3)
O(3)	0.006(2)	0.006(3)	0.014(3)	0.001(2)	0.001(1)	0.003(2)
O(4)	0.013(3)	0.010(2)	0.014(3)	0.003(1)	0.006(2)	0.007(2)
O(5)	0.011(3)	0.010(2)	0.019(3)	0.003(1)	0.005(3)	0.005(2)
O(6)	0.013(2)	0.010(3)	0.010(3)	-0.001(2)	-0.001(1)	0.005(2)
O(7)	0.006(2)	0.005(3)	0.021(3)	0.001(2)	0.001(1)	0.002(2)

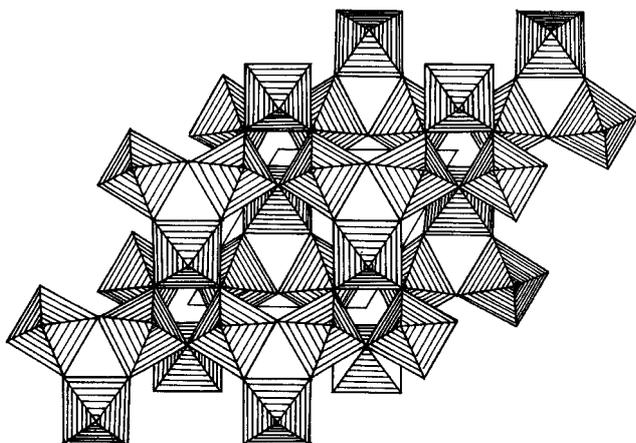


FIG. 2. Projection d'une couche  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$  sur le plan  $(a, b)$ .

Les cavités du premier type sont allongées dans la direction  $c$ , elles passent à travers les couches  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$  et sont limitées, dans le sens de la longueur, par deux couches  $(\text{Nb}_6\text{O}_{15})_n$  (Fig. 5a). Celles du second type sont plus petites, elles sont limitées par deux couches voisines différentes (Fig. 5b).

Le Tableau 4 regroupe les principales distances et angles de liaisons calculés pour cette structure.

Les octaèdres  $\text{Nb}(1)\text{O}_6$  présentent deux types de liaisons  $\text{Nb}-\text{O}$ : celles  $\text{Nb}(1)-\text{O}(6)$ , relativement courtes (1.894 Å), formées avec les oxygènes axiaux des groupements  $\text{Nb}(3)_6\text{O}_{15}$ , et celles  $\text{Nb}(1)-\text{O}(1)$ , plus longues (2.075 Å, assurant la liaison avec les groupements  $\text{Nb}(2)_3\text{O}_9$ .

Les octaèdres  $\text{Nb}(3)\text{O}_6$  sont déformés, on y relève trois types de liaisons  $\text{Nb}-\text{O}$ . Celles formées avec les oxygènes axiaux sont relativement courtes (1.831 Å). Les liaisons ap-

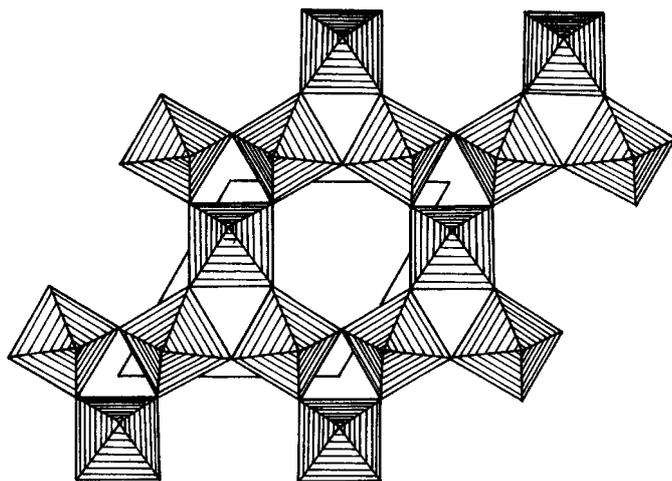


FIG. 3. Projection d'une couche  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_n$  sur le plan  $(a, b)$ .

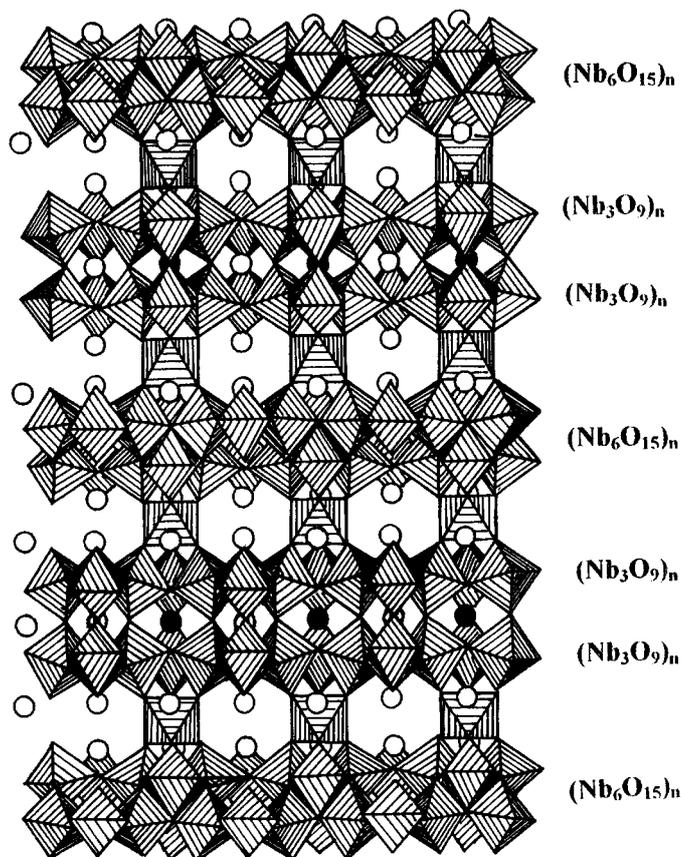


FIG. 4. Succession et mode de liaison des couches dans la structure de  $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$ .

partenant au pont  $\text{Nb}(3)-\text{O}(7)-\text{Nb}(3)$ , entre groupements  $\text{Nb}(3)_6\text{O}_{15}$  différents, possèdent des longueurs conformes à celles rencontrées habituellement (moyenne 1.922 Å). Enfin, les distances  $\text{Nb}(3)-\text{O}$  relatives aux oxygènes appartenant aux arêtes communes sont plus longues (2.076 et 2.113 Å).

Les octaèdres  $\text{Nb}(2)\text{O}_6$  sont plus réguliers, les distances  $\text{Nb}-\text{O}$  observées sont comparables à celles rencontrées généralement pour le niobium de coordination octaédrique. On peut cependant différencier les liaisons des ponts  $\text{Nb}(2)-\text{O}(6)-\text{Nb}(1)$  et  $\text{Nb}(2)-\text{O}(4)-\text{Nb}(2)$  entre groupements  $\text{Nb}(2)_3\text{O}_9$  (moyenne 1.950 Å) de celle des ponts  $\text{Nb}(2)-\text{O}(5)-\text{Nb}(2)$  qui assurent les liaisons entre les octaèdres au sein de ces groupements (2.028(2) Å).

Les ions  $\text{Rb}^+(1)$  sont situés dans les cavités du premier type, entre deux couches de types différents (Fig. 5a). Ces ions sont octacoordinés et forment des liaisons  $\text{Rb}-\text{O}$  de longueurs variant de 3.032 à 3.636 Å.

Ces mêmes cavités renferment également les ions  $\text{Rb}^+(2)$ , logés entre deux fenêtres hexagonales appartenant à la même bicouche  $(\text{Nb}_3\text{O}_9)_2$  (Fig. 5a). Ils sont dodéca-

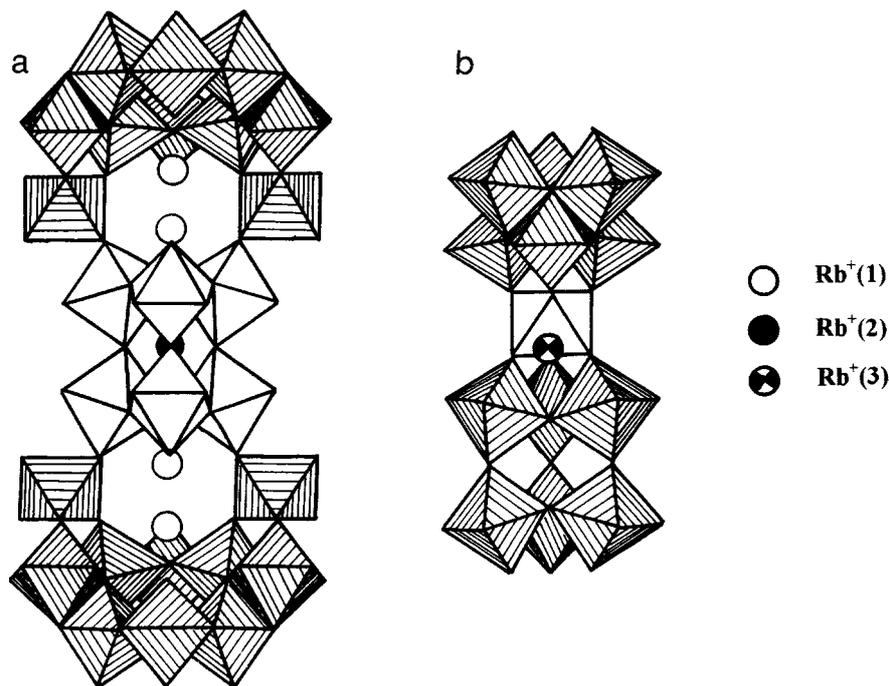


FIG. 5. (a) Cavité allongée contenant  $\text{Rb}^+(1)$  et  $\text{Rb}^+(2)$ . (b) Cavité contenant  $\text{Rb}^+(3)$ .

coordinés, leurs polyèdres de coordination sont des prismes droits à base hexagonale. Les distances  $\text{Rb}(2)\text{-O}$  varient de 3.180 à 3.510 Å.

Les ions  $\text{Rb}^+(3)$ , hexacoordinés, sont situés dans le deuxième type de cavités (Fig. 5b). Les distances  $\text{Rb}(3)\text{-O}$  varient de 3.144 à 3.162 Å.

Les distances  $\text{V-O}$  sont plus longues (2.174 Å) que celles observées dans les environnements oxygènes du vanadium ayant la forme de tétraèdres, d'octaèdres ou de pyramides à bases carrées (moyenne: 1.70 Å pour le tétraèdre et 1.95 Å pour l'octaèdre). Ceci pourrait s'expliquer si l'on considère que le vanadium, dans cette structure, ne fait pas partie de la charpente covalente, mais se situe dans les cavités de cette dernière. L'ion  $\text{V}^{3+}$  jouerait alors le rôle d'un cation, au même titre que  $\text{Rb}^+$  et n'appartiendrait pas au polyanion. De ce fait, la formule en accord avec la structure serait  $\text{Rb}_5\text{VONb}_{14}\text{O}_{38}$ . On pourrait considérer que ce composé et celui précédemment mis en évidence dans le même système  $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{VO}_{19}$  (1), dérivent tous les deux du composé hypothétique  $A_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ , le premier par remplacement dans la partie cationique d'un ion  $\text{Rb}^+$  par un ion  $(\text{VO})^+$ , le deuxième par remplacement dans la partie anionique de  $\text{Nb}(\text{V}^+)$  par  $\text{V}(\text{V}^+)$ . Des tentatives de préparation de  $A_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) sont en cours.

Ce comportement de l'ion  $\text{V}^{3+}$ , présence dans les cavités et distances  $\text{V-O}$  longues, est aussi adopté par l'ion  $\text{Y}^{3+}$

dans la structure de  $\text{K}_2\text{YNb}_3\text{O}_{15-\delta}$  (8), alors que l'yttrium possède souvent la coordination octaédrique (9).

Les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  manifestent aussi une coordination bipyramide pentagonale dans  $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$  (10) et dans  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{17}\text{O}_{47}$  (11), bipyramide trigonale dans  $\text{KTa}_{3,4}\text{O}_9$  (12) et prismatique trigonale dans  $\text{K}_6\text{Ta}_{10,8}\text{O}_{30}$  (13). Dans ces composés, les liaisons  $M^v\text{-O}$ , formées par les cations, sont en moyenne plus longues que celles observées en coordination octaédrique au sein de la charpente.

La comparaison de cette structure avec celles de composés analogues, montre qu'elle est isotype de  $A_{10}M_{29,2}O_{78}$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}; M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) (14). Les deux structures ne diffèrent que par la nature des cations logés dans les cavités prismatiques: 1.2 cations  $M^{5+}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) pour  $A_{10}M_{29,2}O_{78}$  et deux cations  $\text{V}^{3+}$ , pour le composé étudié. Les distances  $M\text{-O}$  dans les deux cas, sont relativement longues. L'originalité du présent composé réside dans la présence et le comportement inhabituel du vanadium qui ne forme pas de groupement vanadyle, mais joue le rôle d'un cation, comme nous l'avons souligné ci-dessus.

Notons enfin que les cavités allongées observées dans cette structure ont déjà été décrites dans l'étude des composés  $A_{10}M_{29,2}O_{78}$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}; M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) (14), mais en dissociant la même cavité en trois plus petites, l'une étant identique à celles observées dans les structures pyrochlores, les deux autres comparables à celles rencontrées dans les

**TABLEAU 4**  
**Principales distances (en Å) et angles de liaisons (en degrés) pour Rb<sub>3</sub>VONb<sub>14</sub>O<sub>38</sub>**

Nb(1)	O(6)	O(6) <sup>a</sup>	O(6) <sup>b</sup>	O(1)	O(1) <sup>a</sup>	O(1) <sup>b</sup>
O(6)	<u>1.894(6)</u>					
O(6) <sup>a</sup>	95.5(2)	<u>1.894(6)</u>				
O(6) <sup>b</sup>	95.5(2)	95.5(2)	<u>1.894(6)</u>			
O(1)	89.7(2)	172.2(2)	89.7(2)	<u>2.075(6)</u>		
O(1) <sup>a</sup>	89.7(2)	89.7(2)	172.2(2)	84.6(2)	<u>2.075(6)</u>	
O(1) <sup>b</sup>	172.2(2)	89.7(2)	89.7(2)	84.6(2)	84.6(2)	<u>2.075(6)</u>
Nb(2)	O(4)	O(4) <sup>c</sup>	O(2)	O(6)	O(5)	O(5) <sup>a</sup>
O(4)	<u>1.935(2)</u>					
O(4) <sup>c</sup>	94.2(3)	<u>1.935(2)</u>				
O(2)	94.1(2)	94.1(2)	<u>1.955(2)</u>			
O(6)	93.4(2)	93.4(2)	169.0(3)	<u>1.974(6)</u>		
O(5)	174.0(3)	91.5(2)	83.6(3)	88.1(2)	<u>2.028(2)</u>	
O(5) <sup>a</sup>	91.5(2)	174.0(3)	83.6(3)	88.1(2)	82.8(3)	<u>2.028(2)</u>
Nb(3)	O(1)	O(7)	O(7) <sup>d</sup>	O(3)	O(3) <sup>b</sup>	O(3) <sup>c</sup>
O(1)	<u>1.831(5)</u>					
O(7)	100.6(2)	<u>1.922(2)</u>				
O(7) <sup>d</sup>	100.6(2)	86.5(3)	<u>1.922(2)</u>			
O(3)	89.9(2)	167.7(2)	85.3(2)	<u>2.076(2)</u>		
O(3) <sup>b</sup>	89.9(2)	85.3(2)	167.7(2)	101.1(3)	<u>2.076(2)</u>	
O(3) <sup>c</sup>	153.0(2)	99.0(2)	99.0(2)	73.3(2)	73.3(2)	<u>2.113(5)</u>
V	O(5) <sup>a</sup>	O(5) <sup>b</sup>	O(5)	O(5) <sup>f</sup>	O(5) <sup>g</sup>	O(5) <sup>h</sup>
O(5) <sup>a</sup>	<u>2.174(6)</u>					
O(5) <sup>b</sup>	76.2(2)	<u>2.174(6)</u>				
O(5)	76.2(2)	76.2(2)	<u>2.174(6)</u>			
O(5) <sup>f</sup>	138.3(1)	89.2(3)	138.3(1)	<u>2.174(6)</u>		
O(5) <sup>g</sup>	89.2(3)	138.3(1)	138.3(1)	76.2(2)	<u>2.174(6)</u>	
O(5) <sup>h</sup>	138.3(1)	138.3(1)	89.2(3)	76.2(2)	76.2(2)	<u>2.174(6)</u>
<b>Rb(1)–O(4)<sup>j</sup></b>	3.032(9)	<b>Rb(12)–O(5)<sup>i</sup></b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(3)<sup>b</sup></b>	3.144(6)	
<b>Rb(1)–O(1)<sup>d</sup></b>	3.257(7)	<b>Rb(2)–O(5)<sup>k</sup></b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(3)<sup>j</sup></b>	3.144(6)	
<b>Rb(1)–O(1)<sup>i</sup></b>	3.257(7)	<b>Rb(2)–O(5)<sup>d</sup></b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(3)<sup>o</sup></b>	3.144(6)	
<b>Rb(1)–O(4)<sup>c</sup></b>	3.432(7)	<b>Rb(2)–O(5)<sup>h</sup></b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(7)</b>	3.162(6)	
<b>Rb(1)–O(4)<sup>b</sup></b>	3.432(7)	<b>Rb(2)–O(5)</b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(7)<sup>p</sup></b>	3.162(6)	
<b>Rb(1)–O(6)<sup>d</sup></b>	3.566(6)	<b>Rb(2)–O(5)<sup>l</sup></b>	3.180(6)	<b>Rb(3)–O(7)<sup>q</sup></b>	3.162(6)	
<b>Rb(1)–O(6)<sup>i</sup></b>	3.566(6)	<b>Rb(2)–O(4)<sup>i</sup></b>	3.510(6)			
<b>Rb(1)–O(1)</b>	3.636(9)	<b>Rb(2)–O(4)<sup>p</sup></b>	3.510(6)			
		<b>Rb(2)–O(4)<sup>f</sup></b>	3.510(6)			
		<b>Rb(2)–O(4)<sup>m</sup></b>	3.510(6)			
		<b>Rb(2)–O(4)<sup>c</sup></b>	3.510(6)			
		<b>Rb(2)–O(4)<sup>n</sup></b>	3.510(6)			

Code de symétrie: a,  $-y, x-y, z$ ; b,  $-x+y, -x, z$ ; c,  $y-1, x-y-1, z$ ; d,  $-x+y-1, -x-1, z$ ; e,  $y, -x+y, -z$ ; f,  $-x+y, -x, -z+\frac{1}{2}$ ; g,  $-y, x-y, -z+\frac{1}{2}$ ; h,  $x, y, -z+\frac{1}{2}$ ; i,  $x-1, y, z$ ; j,  $-y-1, x-y, z$ ; k,  $-y-1, x-y, -z+\frac{1}{2}$ ; l,  $-x+y-1, -x-1, -z+\frac{1}{2}$ ; m,  $x-1, y, -z+\frac{1}{2}$ ; n,  $-y-1, x-y-1, -z+\frac{1}{2}$ ; o,  $x, y+1, z$ ; p,  $-y, x-y+1, z$ ; q,  $-x+y-1, -x, z$ .

composés  $A_2M_6TiO_{18}$  ( $A = Rb, Cs; M = Nb, Ta$ ) (15). Ces trois petites cavités, contenant chacune un cation Rb<sup>+</sup>, sont situées dans le prolongement l'une de l'autre, elles communiquent entre elles par les fenêtres hexagonales des couches (Nb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub> et peuvent être considérées comme une seule cavité (Fig. 5a).

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. Haddad and T. Jouini, *J. Solid State Chem.* **124**, 244 (1996).
2. C. K. Fair, "MoIEN: An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis." Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.

3. G. M. Sheldrick, "SHELXS86, Program for the Solution of the Crystal Structure." University of Göttingen, Germany, 1985.
4. G. M. Sheldrick, "SHELXL93, Program for the Refinement of the Crystal Structure." University of Göttingen, Germany, 1993.
5. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry." 5th edn. Wiley Interscience, New York, 1988.
6. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements." Pergamon Press, Oxford, 1989.
7. A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
8. N. Kumada and N. Kinomura, *J. Solid State Chem.* **123**, 285 (1996).
9. A. Hamady, Thèse d'Université, Tunis, 1996.
10. S. Anderson, *Acta Chem. Scand.* **19**, 2285 (1965).
11. E. T. Keve and A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. A*, 1280 (1971).
12. B. M. Gatehouse, *J. Less-Common Met.* **50**, 139 (1976).
13. A. A. Awadalla and B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).
14. C. Michel, A. Guyomarc'h, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **25**, 251 (1978).
15. G. Desgardin, C. Robert, D. Groult, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **22**, 101 (1977).