

Synthèse et structure cristalline de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$

Khaled Hizaoui, Noureddine Jouini,[†] et Tahar Jouini^{*1}

^{*}Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie; and [†]Laboratoire de Chimie divisée et Catalyse, Université de Paris VII, 2 Place Jussieu, 75250, Paris Cedex 05, France

Received April 14, 1998; in revised form November 25, 1998; accepted December 5, 1998

The compound $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ was prepared by a solid-state reaction. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$, with $a = 9.637(3) \text{ \AA}$, $b = 8.509(2) \text{ \AA}$, $c = 10.593(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.67(2)^\circ$, $M = 455.72$, $V = 822.9(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 3.687 \text{ g cm}^{-3}$. The crystal structure was refined (137 variables) from 1440 independent reflections collected on a Nonius CAD4 automatic diffractometer with $\text{MoK}\alpha$ radiation. The final R index and weighted wR index are 0.022 and 0.045, respectively. The three-dimensional network is built up from NbO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra-sharing corners; each NbO_6 octahedron is bonded to five AsO_4 tetrahedra. This arrangement delimits three different tunnels running along $[100]$, $[010]$, and $[001]$, respectively, at the intersection of which the sodium ions are located in a six-coordination mode. This structure is compared with those of the $A_3MX_2O_9$ ($A = \text{Na, K}$; $M = \text{Nb, Sb}$; $X = \text{P, As}$). © 1999

Academic Press

INTRODUCTION

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés de conduction ionique performates, les travaux de Hong ont abouti à la mise au point de nouveaux composés $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ manifestant une conductivité comparable à celle de l'alumine β (1); leurs structures sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle formée de tétraèdres PO_4 et/ou SiO_4 partageant des sommets oxygènes avec les octaèdres ZrO_6 et laissant libre des tunnels entrecroisés dans lesquels peuvent se déplacer les ions alcalins. Depuis, plusieurs équipes se sont attachées à l'élaboration de matériaux pouvant présenter ces caractéristiques. On peut citer notamment les travaux de Pintard-Scépel *et al.* sur les phases $\text{Na}_3M_2^{(\text{III})}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{(\text{III})}$: Cr, Fe) (2, 3), isotopes du NASICON, ainsi que ceux de M. Tournoux et Y. Piffard sur les systèmes $\text{K}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{X}_2\text{O}_5$ (X : P, As) (4–9). Les études entreprises dans notre laboratoire des systèmes $M_2^{\text{VI}}\text{O}-$

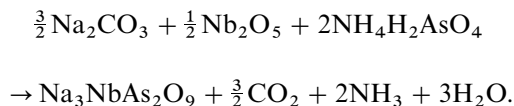
$M_2\text{O}_5-\text{As}_2\text{O}_5$ ($M^{(\text{VI})} = \text{Na, K, Rb, Tl}$, et $M = \text{Nb, Sb, Mo}$, et V) ont permis la caractérisation et la détermination structurale de plusieurs composés à charpente ouverte: KSb_2AsO_8 (10), $\text{Na}_3\text{Sb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ (11), $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$ (12), $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (13), $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ (14), $\text{Rb}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ (15), $\text{Tl}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ (15), KMoAsO_6 (6), NaVAsO_5 (17).

C'est dans ce cadre que nous poursuivons l'étude du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{As}_2\text{O}_5$ dans lequel a été récemment caractérisé le composé $\text{NaNb}_2\text{AsO}_8$ (18). Dans ce système nous avons isolé et caractérisé quatre autres nouvelles phases: $\text{Na}_2\text{NbAsO}_6$, $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$, $\text{NaNb}_4\text{AsO}_{13}$, et $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$. Nous décrivons dans cet article la méthode de synthèse et la structure du dernier composé. Les trois autres feront l'objet de publications ultérieures. Dans le Tableau 1 nous avons rassemblé les paramètres des mailles de ces quatre phases.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation

Le composé $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$, pur a été synthétisé à partir d'un mélange des réactifs: Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ et Nb_2O_5 , pris dans les proportions stœchiométriques correspondant à la réaction chimique:



Le mélange, finement broyé, est préchauffé à 350°C pendant 6 h dans un creuset en porcelaine, en vue d'éliminer CO_2 , NH_3 , et H_2O . Le produit obtenu est minutieusement broyé puis porté à 750°C pendant trois jours à l'air libre.

Ce traitement thermique, suivi d'un refroidissement de 50°C/h jusqu'à 300°C puis retiré du four, permet d'obtenir des monocristaux sous forme de bâtonnet bien cristallisés incolore rassemblés en blocs et présentant une forte tendance au clivage. Un monocristal de dimension $(0.08 \times 0.08 \times 0.06) \text{ mm}^3$ a été isolé pour la détermination structurale.

¹A qui adresser toute correspondance. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn. Fax: 216(1) 88 50 08.

TABLEAU 1
Caractéristiques radiocristallographiques

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Groupe d'espace
Na ₂ NbAsO ₆	14.593(3)	10.801(2)	7.309(2)	108.43	1094.8(2)	<i>C2/c</i>
Na ₃ NbAs ₂ O ₉	9.637(3)	8.509(2)	10.593(2)	108.67	822.9(4)	<i>P21/n</i>
Na ₃ Nb ₄ As ₃ O ₁₉	12.981(4)	24.116(4)	5.083(2)		1591.4(1)	<i>C2221</i>
NaNb ₄ AsO ₁₃	10.387(1)	10.409(1)	9.999(1)		1081.2(2)	<i>Cmcm</i>

Cristallographie aux rayons-X

Les constantes radiocristallographiques, les conditions expérimentales d'enregistrement, et les résultats de l'affinement relatives au composé Na₃NbAs₂O₉, sont rassemblés dans le Tableau 2.

La largeur de balayage est $(0.43 + 0.35 \text{ tg } \theta)^\circ$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes SHELXS-86 (20), puis affinée par la méthode des moindres carrés SHELXL-93 (21). Les paramètres de la maille ont été affinés au moyen du logiciel de pilotage du diffractomètre

CAD-4-Express (22) et la réduction des données au moyen du programme MolEN (23).

L'enregistrement du diagramme de poudre a été effectué au moyen d'un diffractomètre de marque RIGAKU opérant avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 1.78892$ Å). Son dépouillement est présenté au Tableau 3. Il conduit à des paramètres de maille: $a = 9.670(7)$ Å, $b = 8.503(7)$ Å, $c = 10.591(6)$ Å, et $\beta = 108.92(5)^\circ$; égaux, aux erreurs près, à ceux obtenus sur monocristal.

Les coordonnées atomiques, les principaux angles de liaison et distances interatomique et les coefficients d'agitation thermique anisotropes, relatives au composé Na₃NbO(AsO₄)₂, sont donnés dans les Tableaux 4, 5, et 6.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de Na₃NbO(AsO₄)₂ est constituée par une charpente mixte formée de tétraèdres AsO₄ et d'octaèdres NbO₆ partageant des sommets. Le motif de base comprend un octaèdre NbO₆ encadré par deux tétraèdres As(1)O₄ et As(2)O₄ pointant dans deux directions opposées. Chaque motif est connecté au moyen de deux paires de ponts Nb–O–As (Fig. 1): [(As(2)–O(4)–Nb(1)); (Nb(1)^e–O(4)^e–

TABLEAU 2
Données cristallographiques, Condition de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de Na₃NbAs₂O₉

Na ₃ NbO(AsO ₄) ₂	Radiation: $K\alpha(\text{Mo}) \lambda = 0.71073$ Å
$M_r = 455.72 \text{ g mol}^{-1}$	$F(000) = 848$
Monoclinique	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions $\theta = 11 \rightarrow 16^\circ$
<i>P21/n</i> (N° 14)	$\mu = 9.629 \text{ mm}^{-1}$
$a = 9.637(3)$ Å	$\mu R = 4.3$
$b = 8.509(2)$ Å	$T = 293$ (2)
$c = 10.593$ (2) Å	Forme: prismatique
$\beta = 108.67^\circ$	Taille: $0.08 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$
$V = 822.9(4)$ Å ³	Incolore
$Z = 4$	
$D_x = 3.678 \text{ g cm}^{-3}$	
Condition de la collecte des données	
Diffractomètre: Enraf–Nonius CAD-4	
Scan: $\omega-2\theta$	$R_{\text{int}} = 0.0207$
Correction d'absorption empirique par Ψ scan (19):	$\theta = 2.23 \rightarrow 24.96^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.862, T_{\text{max}} = 0.997$	$h = (-10) \rightarrow 11$
	$k = (-10) \rightarrow 0$
	$l = (-12) \rightarrow 0$
1524 réflexions mesurées	
1440 réflexions indépendantes	1 réflexion de référence
1193 réflexions observées	Mesurée toutes les 2 h
[$l > 2\sigma(l)$]	Variation d'intensité: 1%
Affinement:	
Affinement basé sur les F^2	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.63 e \text{ Å}^{-3}$
$R = 0.022$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.54 e \text{ Å}^{-3}$
$R_w = 0.045$	Correction d'extinction: SHELXL 93 (Sheldrick, 1993)
$S = 1.100$	
1193 réflexions	Coefficient d'extinction: 0.056(3)
137 paramètres	Facteurs de diffusion des
$w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0140P)^2 + 0.096P]$ ou $P = (F^2 + 2F_o^2)/3$	"International Tables for X-ray Crystallography"
$R_w = [S(w(F_o^2 - F_c^2))/S(w(F_o^2))]^{1/2}$	(1992 Tome C, Tableaux 4.2.6.8) et 6.1.1.4)

TABEAU 3
Diagramme de poudre indexé de Na₃NbAs₂O₉

<i>h</i>	<i>h</i>	<i>l</i>	2θ	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
1	0	-1	12.48	8.229	8.20	77
0	1	1	15.80	6.508	6.48	44
1	0	1	17.50	5.879	5.87	3
0	0	2	20.60	5.002	5.009	20
1	1	1	21.50	4.842	4.838	100
2	0	0	22.60	4.565	4.574	13
1	1	-2	23.40	4.411	4.408	16
0	1	2	23.90	4.320	4.316	15
0	2	0	24.30	4.250	4.253	6
2	1	-1	24.82	4.162	4.171	6
2	1	0	25.60	4.037	4.028	74
1	2	0	26.80	3.860	3.856	43
2	1	-2	28.08	3.697	3.697	3
2	1	1	30.40	3.411	3.415	65
1	2	-2	31.60	3.285	3.280	80
1	1	-3	31.95	3.265	3.258	58
2	2	0	33.40	3.113	3.114	15
0	1	3	33.60	3.095	3.109	30
2	2	-2	35.32	2.950	2.953	15
3	1	-2	36.00	2.894	2.901	20
1	0	3	36.46	2.860	2.853	2
2	2	1	37.60	2.804	2.803	12
-3	0	3	38.00	2.747	2.737	63
1	3	-1	39.00	2.679	2.679	29
3	1	-3	40.30	2.569	2.605	32
1	3	1	41.00	2.554	2.553	6
-3	2	2	42.00	2.496	2.498	8
2	2	2	43.50	2.414	2.416	7
1	3	2	45.90	2.294	2.291	15
3	1	2	47.60	2.216	2.215	9
1	0	-5	50.40	2.101	2.105	45
0	4	1	50.90	2.081	2.079	20
2	1	-5	51.90	2.044	2.041	6
3	0	-5	53.20	1.999	1.998	10
1	2	4	54.00	1.977	1.980	8
0	1	5	57.80	1.944	1.950	30
1	2	-5	56.56	1.888	1.887	12
4	0	2	57.40	1.862	1.864	20
5	1	-3	58.40	1.833	1.837	10
3	2	-5	59.20	1.811	1.808	6
1	1	5	59.80	1.794	1.795	4
4	3	0	60.40	1.778	1.779	8
3	4	0	61.80	1.742	1.743	15
2	1	-6	62.20	1.731	1.727	12
5	0	1	63.34	1.703	1.704	20
1	4	-4	65.60	1.651	1.657	12
5	0	-5	66.00	1.642	1.642	19
4	1	3	66.80	1.624	1.623	23
3	3	3	67.20	1.616	1.610	15
5	3	-1	68.42	1.591	1.585	19
5	3	-1	68.80	1.583	1.585	23

As(2)^e] et [(Nb(1)^e-O(8)-As(1)); (As(1)^e-O(8)^e-Nb(1))], à deux autres motifs; il en résulte des chaînes infinies parallèles à la direction *a*, situées aux cotes $Z = 0$ et $Z = 0.5$ et se déduisant l'une de l'autre par l'axe 2_1 . Chaque chaîne est liée à quatre voisines au moyen de ponts Nb-O(5)-As(2)

TABEAU 4
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents en Å²

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a
Nb	0.22170(4)	0.07772(5)	0.38680(4)	0.00693(12)
As1	0.57281(5)	0.23694(5)	0.02486(4)	0.00852(13)
As2	0.06814(4)	0.17444(5)	0.64034(4)	0.00738(13)
Na1	0.16576(2)	-0.54805(2)	0.49191(2)	0.01859(4)
Na2	0.19767(2)	-0.23327(2)	0.64728(2)	0.02524(5)
Na3	0.53393(2)	-0.45600(3)	0.75918(2)	0.03018(5)
O1	0.01710(3)	0.00150(4)	0.37140(3)	0.01236(7)
O2	0.22440(3)	0.00012(4)	0.23666(3)	0.01612(7)
O3	0.41426(3)	-0.28385(4)	0.31707(3)	0.01703(7)
O4	0.21778(3)	0.14993(4)	0.59409(3)	0.01381(7)
O5	0.11692(3)	0.28265(3)	0.30693(3)	0.01047(6)
O6	0.03627(3)	-0.31320(4)	0.45089(3)	0.01469(7)
O7	0.37613(3)	-0.41051(4)	0.54945(3)	0.01579(7)
O8	0.32804(3)	-0.10105(4)	0.49880(3)	0.01516(7)
O9	0.40016(3)	0.20789(4)	0.43370(3)	0.01984(8)

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

(Fig. 2). Cet arrangement engendre une charpente tridimensionnelle laissant libre trois canaux d'axes parallèles respectivement aux directions [100], [001], et [010] de différentes largeurs. Les distances oxygène-oxygène, prises transversalement, sont reportées sur les figures 2 à 4. Les équations des axes de propagation des tunnels: x , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (Fig. 2), $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, z (Fig. 3), et $\frac{1}{2}$, y , $\frac{1}{4}$ (Fig. 4); montrent que ces axes ne s'entrecroisent pas cependant les canaux correspondants sont tangents deux à deux, c'est à dire ils communiquent par des fenêtres; par exemple les cations Na⁺(2), au centre du canal parallèle à [001], se trouvent à la périphérie du canal parallèle à [010] contenant Na⁺(3) (Figs. 3 et 4). Il convient

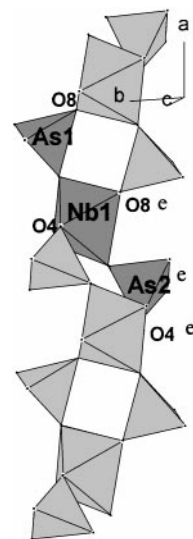


FIG. 1. Projection d'une chaîne d'octaèdres NbO₆ et de tétraèdres AsO₄ sur le plan *ab* dans la structure de Na₃NbO(AsO₄)₂.

TABLEAU 5
Principales distances interatomiques (Å) et angles de torsions (°) dans Na₃NbAs₂O₉

Octaédres NbO ₆						
Nb	O(2)	O(9)	O(8) ^a	O(1)	O(5)	O(4)
O(2)	1.730(3)	2.844(4)	2.770(4)	2.802(4)	2.811(4)	4.015(4)
O(9)	100.2(2)	1.971(3)	2.859(5)	3.948(4)	2.704(4)	2.851(4)
O(8) ^a	95.7(1)	92.2(1)	1.998(3)	2.991(4)	4.035(4)	2.719(4)
O(1)	96.0(1)	161.0(1)	96.0(1)	2.032(3)	2.745(4)	2.825(4)
O(5)	95.5(1)	84.3(1)	168.7(1)	84.3(1)	2.056(3)	3.095(4)
O(4)	173.1(1)	83.6(1)	78.3(1)	81.3(1)	90.6(1)	2.292(3)
Tétraèdre As(1)O ₄						
As(1)	O(7) ^h	O(3)	O(9) ^f	O(8) ^f		
O(7) ^h	1.638(3)	2.817(4)	2.721(4)	2.698(4)		
O(3)	118.0(2)	1.648(3)	2.750(5)	2.800(4)		
O(9) ^f	109.2(2)	110.4(2)	1.701(3)	2.646(4)		
O(8) ^f	105.9(2)	111.4(2)	100.5(2)	1.741(3)		
Tétraèdre As(2)O ₄						
As(2)	O(6) ^a	O(4)	O(1) ^e	O(5) ^b		
O(6) ^a	1.649(3)	2.721(4)	2.795(4)	2.779(4)		
O(4)	109.7(2)	1.678(3)	2.729(4)	2.786(4)		
O(1) ^e	113.5(1)	108.1(2)	1.693(3)	2.673(4)		
O(5) ^b	115.5(1)	110.4(2)	103.3(1)	1.714(3)		
Polyèdres Na(1) O ₆ , Na(2) O ₆ , et Na(3) O ₆						
<i>Na(1)O₆</i>						
Na(1)	O(7) ^k	O(6) ^a	O(5) ^b	O(2) ^c	O(6) ^r	O(4) ^b
O(7) ^k	2.249(4)	3.211(4)	3.943(4)	2.917(4)	4.617(4)	4.124(4)
O(6) ^a	89.2(1)	2.322(4)	3.939(4)	3.386(4)	3.485(4)	4.953(5)
O(5) ^b	117.8(1)	114.7(1)	2.355(3)	4.711(4)	3.354(4)	3.095(4)
O(2) ^c	75.5(1)	89.0(1)	151.6(1)	2.504(4)	3.096(4)	3.330(5)
O(6) ^r	151.7(1)	92.2(1)	87.1(1)	76.2(1)	2.511(4)	2.721(4)
O(4) ^b	110.0(1)	152.9(1)	73.8(1)	78.1(1)	61.8(1)	2.771(4)
<i>Na(2)O₆</i>						
Na(2)	O(6) ^b	O(3)	O(2) ^q	O(8)	O(7) ^f	O(1) ^b
O(6) ^b	2.267(4)	4.467(4)	3.386(4)	3.242(4)	3.211(4)	3.386(4)
O(3)	158.2(1)	2.282(4)	2.986(5)	3.350(4)	3.200(4)	4.392(4)
O(2) ^q	91.9(1)	78.3(1)	2.442(4)	4.526(4)	2.917(4)	4.798(5)
O(8)	84.0(1)	87.2(1)	129.3(1)	2.566(4)	2.698(4)	4.074(4)
O(7) ^f	79.4(1)	78.8(1)	68.4(1)	61.2(1)	2.728(4)	5.405(4)
O(1) ^d	82.7(1)	118.4(1)	131.4(1)	98.2(1)	153.8(1)	2.820(4)
<i>Na(3)O₆</i>						
Na(3)	O(7)	O(3) ^a	O(3) ^b	O(4)	O(8) ^a	O(2) ^a
O(7)	2.288(4)	3.319(4)	3.200(4)	4.514(5)	4.992(5)	2.917(4)
O(3) ^a	88.6(1)	2.462(4)	4.935(3)	4.000(4)	3.350(4)	4.135(5)
O(3) ^b	83.4(1)	165.2(1)	2.515(4)	3.553(4)	4.195(5)	2.986(5)
O(4)	136.9(2)	105.5(1)	88.78(1)	2.564(4)	2.719(4)	5.251(4)
O(8) ^a	161.2(1)	79.4(1)	104.9(1)	61.1(1)	2.772(4)	4.411(5)
O(2) ^a	66.5(1)	99.5(1)	65.8(1)	145.1(1)	101.1(1)	2.939(4)

^{a-r}Code de symétrie: (a) $x + 1, -y, -z + 1$; (b) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (c) $x, y, z + 1$; (d) $x + 1, y, z$; (e) $-x, -y, -z + 1$; (f) $x, -y + 1/2, z - 1/2$; (g) $x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$; (h) $x, y, z - 1$; (i) $x + 1, y, z - 1$; (j) $-x, -y, -z + 2$; (k) $-x + 1, -y, -z + 2$; (l) $x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$; (m) $x - 1, y, z$; (n) $x - 1, -y + 1/2, z + 1/2$; (o) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (p) $-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2$; (q) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (r) $x - 1, y, z + 1$.

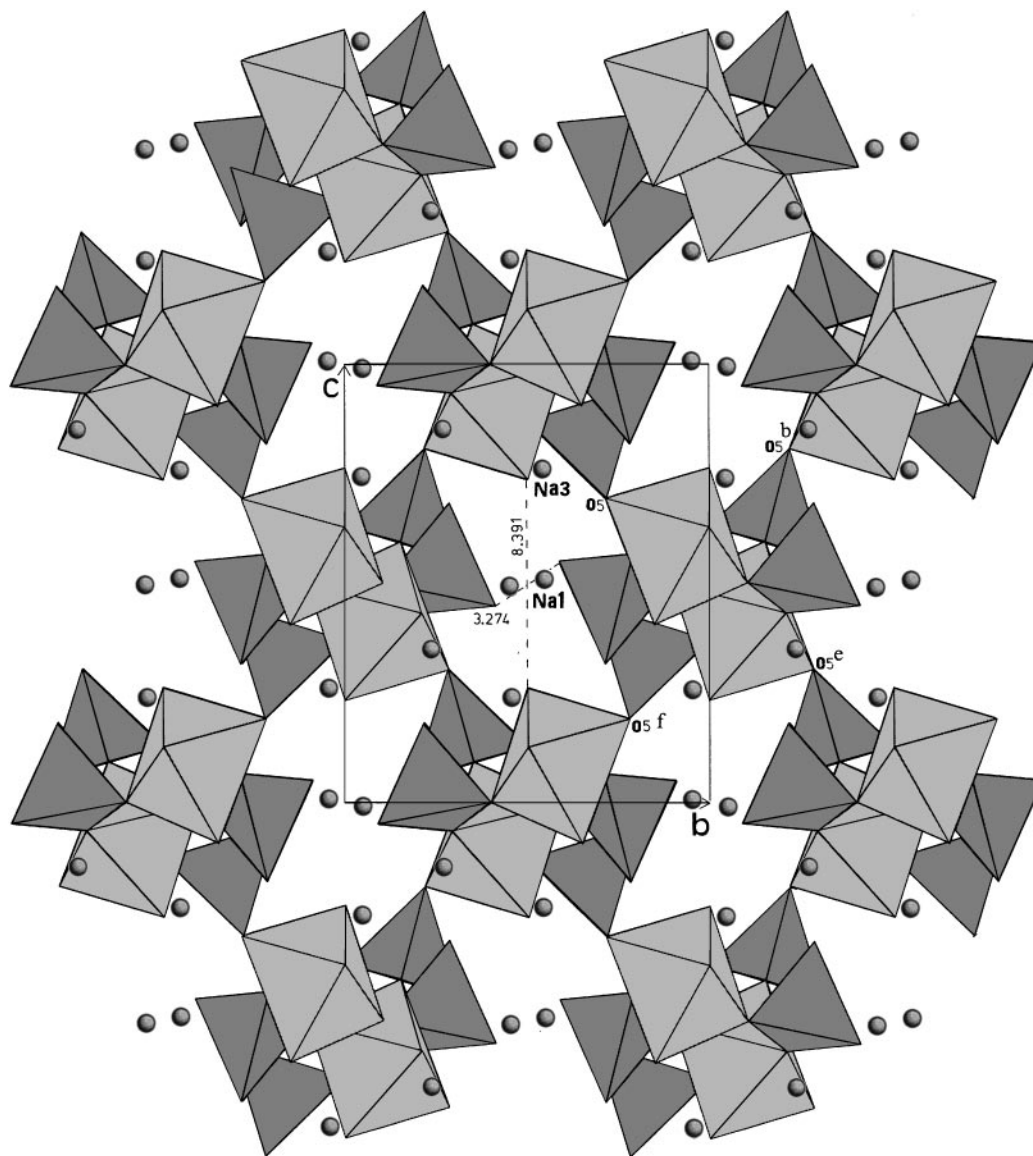


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ sur le plan bc mettant en évidence le canal parallèle à $[100]$ et les connexions entre chaînes.

de remarquer que les cations $\text{Na}^+(1)$, $\text{Na}^+(2)$ et $\text{Na}^+(3)$ sont situés à proximité des axes des canaux.

La projection de la structure selon la direction $[001]$ (Fig. 3) montre que les cations $\text{Na}^+(3)$ se placent de plus en face de fenêtres aménagées dans les chaînes et faisant communiquer deux tunnels voisins parallèles à la direction $[010]$.

Les tétraèdres AsO_4

Chaque tétraèdre $\text{As}(1)\text{O}_4$ partage deux sommets oxygène, O(8) et O(9) avec deux octaèdres NbO_6 de la même chaîne et possède deux sommets libres, O(3) et O(7), pointant respectivement vers les deux canaux parallèles aux

directions $[100]$ et $[010]$. Les distances As(1)–O varient de 1.638(3) à 1.741(3) Å [moyenne 1.682(3) Å]. Elles sont conformes à celles que nous avons observé dans d'autres structures d'arséniates (10–18).

Les tétraèdres $\text{As}(2)\text{O}_4$ partagent deux sommets oxygène, O(1) et O(4) avec deux octaèdres NbO_6 appartenant à la même chaîne et un troisième sommet O(5) avec un octaèdre NbO_6 d'une autre chaîne voisine. La moyenne des distances As(1)–O est 1.683(3) Å. On distingue trois liaisons longues comprises entre 1.678(3) et 1.714(3) Å correspondant aux oxygènes engagés dans une deuxième liaison forte avec un atome de niobium et une liaison courte, 1.649(3) Å, avec l'oxygène O(6), formant par ailleurs une liaison faible avec le cation $\text{Na}^+(1)$.

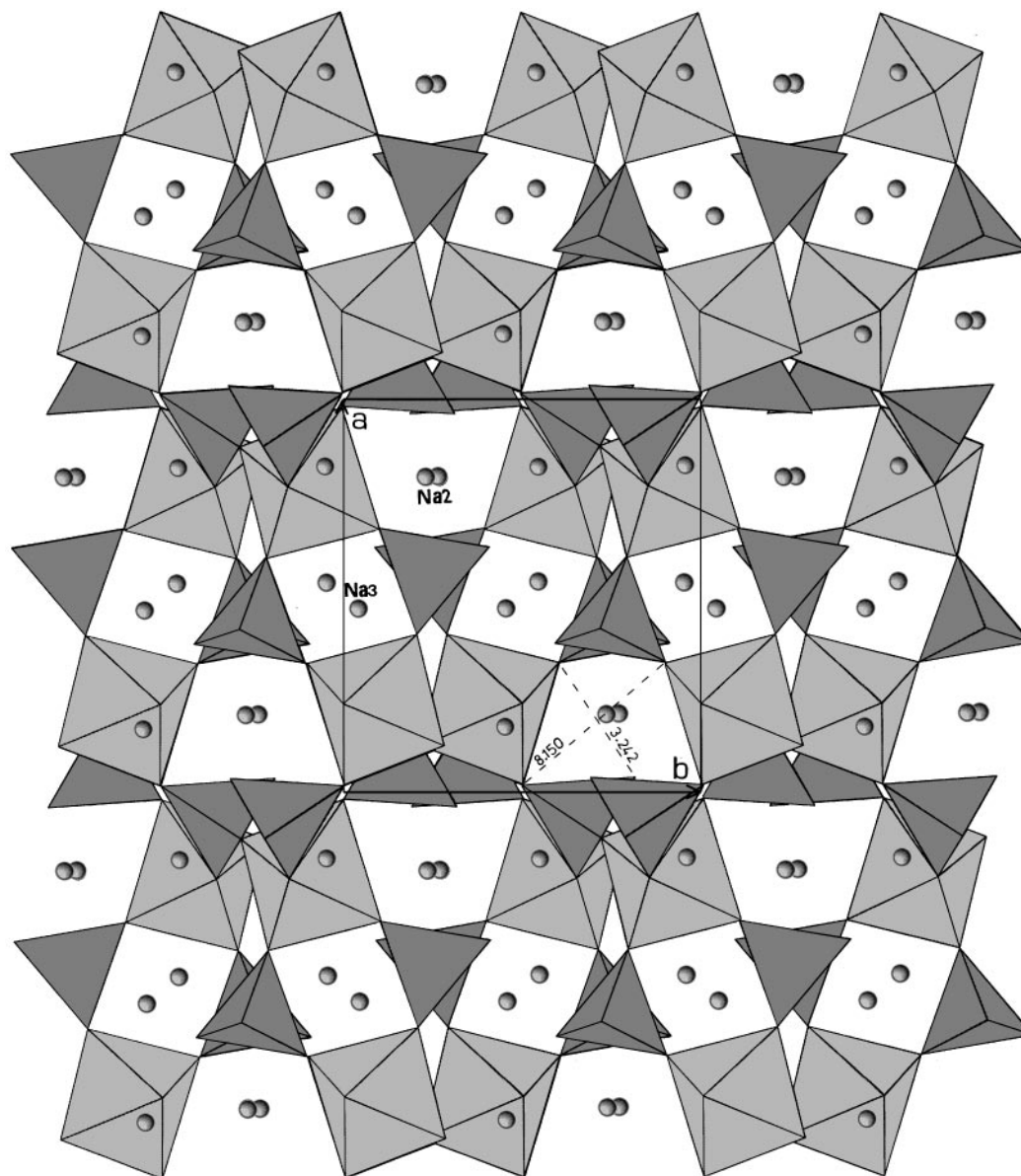


FIG. 3. Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ sur le plan ab mettant en évidence le canal parallèle à $[001]$ et les fenêtres de communication entre les tunnels parallèles à $[010]$.

Les octaèdres NbO_6

L'environnement de l'atome de niobium est assez irrégulier (Tableau 5), il comporte quatre atomes d'oxygène équatoriaux formant un pseudo-carré peu déformé d'arêtes comprises entre 2.802(4) et 2.851(4) Å. L'atome de niobium est décentré de 0.239(3) Å vers l'atome d'oxygène axial O(2), non lié par ailleurs dans la charpente covalente, avec lequel il forme une liaison courte de type niobyl [$d(\text{Nb}-\text{O}(2)) = 1.730(3)$ Å]. En se décentrant Nb s'éloigne du deuxième atome axial O(4) lié, en plus, à As(2) [$d(\text{Nb}-\text{O}(4)) = 2.290(3)$ Å] et pénètre dans une pyramide à base carrée. Ce

comportement, rencontré aussi dans $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (13), $\text{NaNb}_2\text{AsO}_8$ (18), $\text{K}_3\text{NbP}_2\text{O}_9$ (26), Ti_2NbPO_6 (31), $\text{K}_6\text{Nb}_{19.9}\text{O}_{30}$ (28) n'est pas propre au niobium il est observé également par exemple pour Ti (24), V (25), Mo (27), Ta (29), ..., respectivement, dans les titanyls, les vanadyls, les molybdenyls, les tantanyls ... Il conduit certains auteurs à proposer la coordinence cinq pour ces éléments (18, 25, 27).

Les polyèdres NaO_6

L'unité asymétrique renferme trois atomes de sodium distincts entourés chacun de six oxygènes en un arrange-

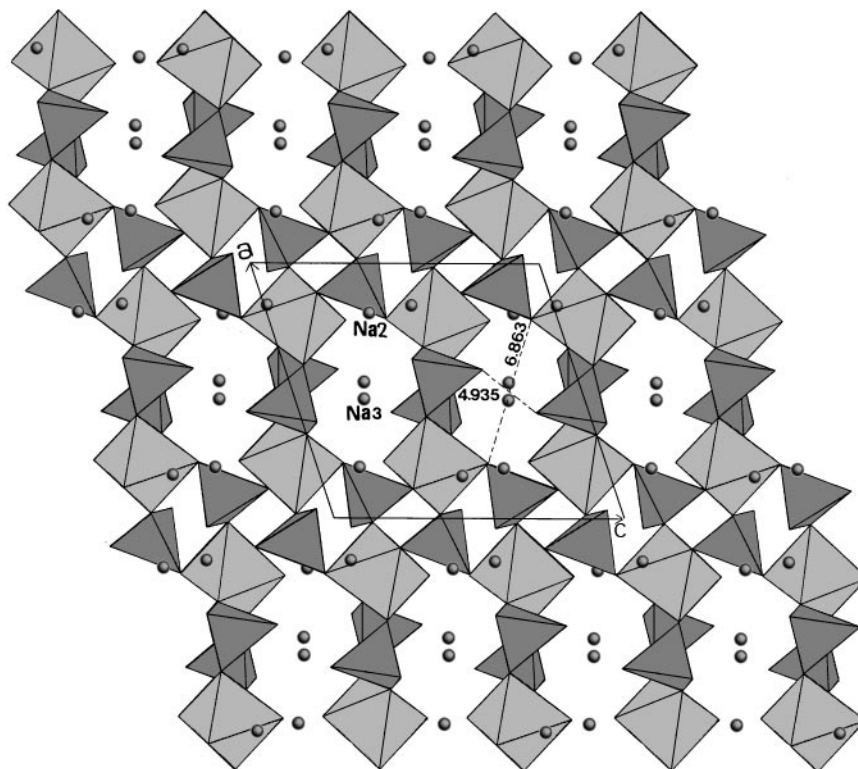


FIG. 4. Projection de la structure de Na₃NbO(AsO₄)₂ sur le plan *ac* mettant en évidence le canal parallèle à [010].

ment octaédrique déformé (Tableau 5). Ces polyèdres sont groupés par triplets, Na(1)O₆–Na(2)O₆–Na(3)O₆. L'arête O(3)–O(8) étant commune aux trois, de plus le polyèdre Na(2)O₆ partage deux faces triangulaires de sommets O(6), O(8), O(3) et O(7), O(8), O(3) avec respectivement ses deux voisins: Na(1)O₆ et Na(3)O₆. Chaque triplet est relié à trois

autres au moyen de ponts Na(3)–O(4)–Na(1) et d'arêtes O(3)–O(8) et O(6)–O(6)^f; cet arrangement engendre des plans de polyèdres NaO₆ parallèles au plan [120].

Les moyennes des distances Na–O: 2.452(4) Å dans Na(1)O₆, 2.517(4) Å dans Na(2)O₆, et 2.590(4) Å dans Na(3)O₆–sont en bon accord avec celles relevées sur les

TABLEAU 6
Facteurs d'agitation thermique anisotropes en Å² dans l'expression:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}hl^2b^*c^*)]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb	0.00645(19)	0.00720(21)	0.00701(20)	0.00021(15)	0.00199(15)	0.00032(15)
As(1)	0.00762(22)	0.00844(24)	0.00887(23)	–0.00129(18)	0.00176(17)	0.00055(18)
As(2)	0.00691(22)	0.00817(23)	0.00689(23)	–0.00058(17)	0.00199(17)	–0.00116(17)
Na(1)	0.02021(96)	0.01566(99)	0.0225(10)	0.00390(79)	0.01054(81)	0.00489(78)
Na(2)	0.0247(11)	0.0268(11)	0.0157(10)	0.00096(85)	–0.00553(84)	–0.00560(91)
Na(3)	0.0330(12)	0.0334(13)	0.0182(11)	0.0049(9)	–0.0002(9)	–0.0158(10)
O(1)	0.0113(15)	0.0117(20)	0.0146(16)	–0.0006(13)	0.0049(12)	–0.0030(14)
O(2)	0.0196(16)	0.0162(17)	0.0128(16)	–0.0020(14)	0.0054(13)	0.0056(15)
O(3)	0.0201(17)	0.0210(18)	0.0083(16)	0.0021(14)	0.0022(13)	–0.0063(15)
O(4)	0.0071(14)	0.0225(2)	0.013(16)	–0.0062(14)	0.0048(12)	–0.0053(14)
O(5)	0.0152(15)	0.0094(15)	0.0064(15)	0.0018(12)	0.0030(12)	0.0026(13)
O(6)	0.0159(16)	0.0116(16)	0.0116(16)	0.006(13)	–0.0026(13)	0.0018(13)
O(7)	0.0161(16)	0.0123(16)	0.0203(18)	0.0033(14)	0.0078(14)	–0.0038(14)
O(8)	0.0199(16)	0.0121(16)	0.0150(17)	0.0048(13)	0.0078(13)	0.0092(14)
O(9)	0.009(15)	0.0264(20)	0.0209(18)	–0.0018(15)	0.0002(14)	–0.0081(14)

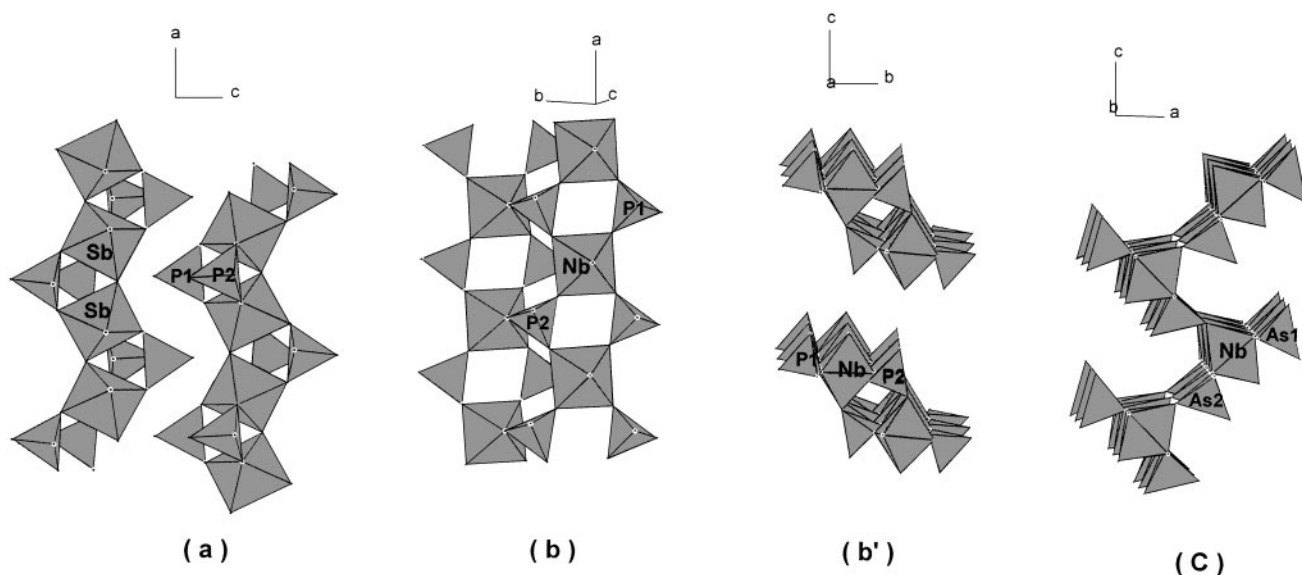


FIG. 5. Filiation entre structures de différentes dimensionnalités comportant l'unité $\text{MO}_6(\text{XO}_4)_2$. (a) Chaîne d'octaèdres SbO_6 et de tétraèdres PO_4 dans la structure de $\text{Na}_3\text{SbP}_2\text{O}_9$. (b et b') Ruban d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres PO_4 dans la structure de $\text{K}_3\text{NbP}_2\text{O}_9$. (c) Couche formée d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres AsO_4 dans la structure de $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$.

“Tables Internationales de Cristallographie” pour ce cation en coordinence six.

DISCUSSION

La comparaison de cette structure avec celles de composés de formulation analogue permet d'établir une filiation entre $\text{Na}_3\text{SbP}_2\text{O}_9$ (30), $\text{K}_3\text{NbP}_2\text{O}_9$ (26), $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (13), et $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (ce travail). En effet les charpentes de toutes ces structures sont construites à partir de chaînes formées de motifs résultant de la même association de polyèdres: un octaèdre encadré par deux tétraèdres adoptant différentes conformations. Ces chaînes peuvent se manifester isolées (Fig. 5a), établir des connexions entre elles de manière à donner lieu à des rubans (Figs. 5b et 5b') à des charpentes anioniques bi (Fig. 5c) ou tridimensionnelles (Fig. 2).

Ainsi on peut passer de la structure 5a à 5b (Fig. 5) par ouverture de toutes les liaisons octaèdre–octaèdre $\text{SbO}-\text{SbO}_6$ des chaînes et formation de ponts mixtes entre deux chaînes voisines; ceci nécessite une réorientation des octaèdres SbO_6 de manière à ramener les atomes d'oxygènes équatoriaux, d'une même chaîne, dans un même plan (comme c'est le cas des octaèdres dans NbO_6 dans $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$) et diriger un sommet oxygène de chaque octaèdre SbO_6 vers un sommet oxygène non partagé d'un tétraèdre PO_4 .

L'ouverture de l'un des deux ponts $\text{Nb}-\text{O}-\text{P}(2)$, de la double chaîne (Fig. 5b') et l'établissement d'un nouveaux ponts $\text{Nb}-\text{O}-\text{P}(1)$ ou $\text{Nb}-\text{O}-\text{P}(2)$ avec une

double chaîne voisine, permet de passer de la structure 5b' à 5c (Fig. 5).

Dans la structure de $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$, les chaînes considérées, dont l'axe de progression est perpendiculaire au plan de la Fig. 2, adoptent une allure en zigzag (les unités apparaissent décalées en projection) de manière à permettre à chacune d'elles l'établissement de connexions avec quatre voisines. On peut supposer que le faible rayon du cation alcalin Na^+ , comparativement à celui de K^+ , a permis, par rapprochement des chaînes, de passer de la structure 2D de $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (Fig. 5c) à celle 3D de $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$ (Fig. 2).

REFERENCES

1. Y. F. Yav et J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453 (1967).
2. F. d'Yvoire, M. Pintard-Scépel, et E. Bretey, *C. R. Acad. Sci. Paris* **290**, 185 (1980).
3. M. Pintard-Scépel, F. d'Yvoire, et F. Remy, *C. R. Acad. Sci. Paris* **286**, 381 (1978).
4. Y. Piffard, A. Lachgar, et M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **58**, 253 (1985).
5. Y. Piffard, A. Lachgar, et M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **60**, 209 (1985).
6. Y. Piffard, A. Lachgar, et M. Tournoux, *Res. Mater. Bull.* **20**, 715 (1985).
7. A. Lachgar, S. Deniard-Courant, et Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **63**, 409 (1986).
8. Y. Piffard, A. Lachgar, et M. Tournoux, *Res. Mater. Bull.* **21**, 1231 (1986).
9. A. Lachgar, S. Deniard-Courant, et Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **73**, 572 (1988).
10. M. F. Zid, T. Jouini, et N. Jouini, *C. R. Acad. Sci. Paris* **309**, Ser. II, 29 (1989).

11. A. Haddad, M. Guedira, et T. Jouini, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1155 (1988).
12. A. Haddad, N. Jouini, et Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **77**, 293 (1988).
13. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, et M. Omezzine, *J. Solid State Chem.* **82**, 14 (1989).
14. M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini, et M. Omezzine, *J. Solid State Chem.* **74**, 337 (1988).
15. M. F. Zid, et T. Jouini, *C. R. Acad. Sci. Paris* **315**, Ser. II, 59 (1992).
16. M. F. Zid, et T. Jouini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **52**, 3 (1996).
17. A. Haddad, T. Jouini, et Y. Piffard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57 (1992).
18. William, T. A. Harisson, Cheryl, S. Liang, Tina M. Nenoff, Galen, et D. Stuky, *J. Solid State Chem.* **113**, 367 (1994).
19. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 351 (1968).
20. G. M. Sheldrik, "SHELXS86: Programme for the Solution of the Crystal Structure." University of Göttingen, 1985.
21. G. M. Sheldrik, "SHELXL93: Programme for the Refinement of the Crystal Structure." University of Göttingen, 1993.
22. Enraf-Nonius, "CAD-4-EXPRESS, Software," Version 5.0. Delft, 1989.
23. C. K. Fair, "Molen: An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis." Enraf-Nonius, Delft, 1990.
24. M. El Brahimi, et J. Durand, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 146 (1986).
25. Chi-Shen Lee, et Kwang-Hwa Lii, *J. Solid State Chem.* **92**, 362 (1991).
26. M. F. Zid, T. Jouini, et Ypiffard, *J. Solid State Chem.* **99**, 201 (1992).
27. Andre Leclaire, Jean-Claude Monier, et Bernard Reveau, *J. Solid State Chem.* **48**, 147 (1983).
28. N. Kumada, et N. Kinomura, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 65 (1997).
29. A. A. Awadalla, et B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).
30. D. Guyomard, C. Pagnoux, J. J. Zah Letho, Averbaer, et Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* **90**, 367 (1991).
31. M. Fakhfakh, M. F. Zid, N. Jouini, et M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **102**, 368 (1993).