

KNb₄AsO₁₃: Preparation et structure cristalline

AMOR HADDAD* ET TAHAR JOUINI

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

YVES PIFFARD

*Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279, 2, rue de la Houssinière,
44072 Nantes Cedex 03, France*

ET NOUREDDINE JOUINI

*Ecole Nationale d'ingénieurs de Gabes, Route de Médenine,
6029 Gabes, Tunisie*

Received February 16, 1988; in revised form July 11, 1988

KNb₄AsO₁₃; $M_r = 693,64$ crystallizes in the orthorhombic system, space group: $Cmcm$, $a = 10,477(4)$, $b = 10,312(4)$, $c = 10,006(4)$ Å, $Z = 4$. The crystal structure was refined from 760 independent reflections. The final R index and weighted R_w index are 0,026 and 0,030, respectively. The three-dimensional network is constituted of infinite chains $(NbO_6-NbO_6-AsO_4)_n$ parallel to the a axis and linked to each other by pairs of edge-sharing octahedra. Each pair links together four infinite chains. The potassium ions occupy interconnected cavities parallel to the c axis with an occupancy rate equal to 50%. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

L'exploration des systèmes $A_2O-Sb_2O_5-M'_2O_5$ (A : alcalin, M' : P, As) a déjà permis l'élaboration de nouveaux matériaux (1-9) dans lesquels l'alcalin est parfois facilement échangeable notamment en milieu acide, conduisant ainsi aux acides minéraux correspondants qui sont à la fois de bons échangeurs d'ions et des superconducteurs protoniques (10).

Dans le cadre d'un travail à caractère exploratoire nous avons entrepris l'étude du

système $K_2O-Nb_2O_5-As_2O_5$ qui a récemment donné naissance au composé $K_2Nb_2As_2O_{11}$ (11). Nous rapportons ici la synthèse et la structure cristalline d'une nouvelle phase de ce système: KNb_4AsO_{13} .

Partie expérimentale

Les cristaux de KNb_4AsO_{13} sont préparés à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de KNO_3 , Nb_2O_5 et $NH_4H_2AsO_4$, placé dans un creuset en porcelaine et porté à 300°C pendant quatre heures en vue de la décomposition du sel d'ammonium puis à 900°C pendant 48 hr.

* A qui toute correspondance doit être adressée.

TABLEAU I
DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AUX MESURES D'INTENSITÉ ET À L'AFFINEMENT
DE LA STRUCTURE

Enregistrement	
Appareillage	Diffractomètre automatique Nonius CAD4
Radiation	MoK α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage	$\Delta\omega = 1,0 + 0,35 \tan \theta$
Domaine angulaire	$1.5 < 2\theta < 35.0$
Valeur minimale des indices h, k, l	0
Valeur maximale des indices h, k, l	16
Nombre de réflexions indépendantes	{ Mesurées: 1358
	{ Observées ($\sigma(I)/I < 1,0$): 963
	{ Utilisées pour l'affinement: ($\sigma(I)/I < 0,33$): 760
Affinement	
Nombre de variables	57
$R = \Sigma[F_o - F_c]/\Sigma F_o $	0,026
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2/\Sigma F_o^2]^{1/2}$	0,030
Pondération unitaire	$w = 1$
Facteur d'extinction secondaire	$3,38 \times 10^{-7}$

Les cristaux obtenus sont incolores et se présentent sous forme de prismes allongés. Une étude préliminaire par la technique de Weissenberg permet d'attribuer à ce composé la symétrie orthorhombique. Les règles d'extinction:

$$hkl, h + k = 2n + 1;$$

$$h0l, l = 2n + 1$$

sont compatibles avec les groupes d'espace *Cmcm* et *Cmc2*.

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4 utilisant la radiation K α du molybdène (monochromateur à lame de graphite).

Les conditions d'enregistrement sont données au tableau I.

Les paramètres de la maille, obtenus à l'aide de cet appareil, à partir de 25 réflexions ($1,5 < 2\theta < 35,0$): $a = 10,481(3)$, $b = 10,319(2)$, $c = 10,014(5) \text{ \AA}$, ont été utilisés pour la détermination structurale. Ils diffèrent peu de ceux, reportés au résumé et au

tableau II, affinés à partir des raies du diffractogramme de poudre (tableau III) du composé.

Les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées du fait des faibles dimensions du cristal ($(0,1 \times 0,04 \times 0,04) \text{ mm}^3$) et de la faible valeur du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 74,1 \text{ cm}^{-1}$).

Les différentes étapes du calcul ont été effectuées à l'aide de l'ensemble de programmes Enraf-Nonius (13) utilisant les facteurs de diffusion des atomes neutres.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson a permis la détermination des positions des deux atomes de niobium. Une synthèse de Fourier-différence effectuée en tenant compte de ces positions conduit à la détermination de celles

TABLEAU II
CONSTANTES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À KNb₄AsO₁₃

Symétrie	Orthorhombique
<i>a</i> (Å)	10,477(4)
<i>b</i> (Å)	10,312(4)
<i>c</i> (Å)	10,006(4)
<i>V</i> (Å ³)	1081,0
<i>Z</i>	4
Groupe d'espace	<i>Cmcm</i>
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 74,1$ pour MoK α ($\lambda = 0,71069$ Å)

de l'atome d'arsenic, de l'atome de potassium ainsi que des cinq atomes d'oxygène.

Les affinements (dans le groupe centrosymétrique) portant sur les paramètres de position, d'agitation thermique anisotrope et sur le coefficient d'extinction secondaire, ont conduit à des facteurs de reliabilité pondéré $R_w = 0,030$ et non pondéré $R = 0,026$.

Les tableaux IV et V rassemblent les positions atomiques finales et les facteurs de température.

Description et discussion de la structure

La structure du composé KNb₄AsO₁₃ est constituée d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres NbO₆ et de tétraèdres AsO₄ (figure 1). Elle peut être décrite à partir de chaînes, infinies selon *a*, situées en cotes $z = \pm 1/4$, reliées entre elles par des paires d'octaèdres Nb(1)O₆, associés par mise en commun d'une arête et situées en cotes $z = 0$ et $1/2$. Les chaînes résultent de l'associa-

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE KNb₄AsO₁₃

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ ^a	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ ^a
1 1 0	7,348	7,360	28	0 0 4	2,500	2,500	12
1 1 1	5,920	5,927	2	0 4 1	2,495		
2 0 0	5,238	5,244	9	2 2 3	2,469	2,467	2
0 0 2	5,003	5,009	2	3 3 0	2,449	2,449	12
0 2 1	4,583	4,578	15	3 3 1	2,379	2,379	2
1 1 2	4,135	4,131	4	1 1 4	2,367	2,369	1
2 0 2	3,617	3,617	2	3 1 3	2,348	2,348	5
0 2 2	3,589	3,586	100	4 2 0	2,334	2,333	1
2 2 1	3,449	3,449	1	1 3 3	2,333		
3 1 0	3,306	3,311	7	2 4 0	2,312	2,310	6
3 1 1	3,139	3,139	46	4 2 1	2,274	2,272	4
1 3 1	3,103	3,101	4	2 0 4	2,256	2,255	2
2 2 2	2,960	2,960	11	2 4 1	2,253		
0 2 3	2,799	2,797	4	0 2 4	2,250		
3 1 2	2,759	2,757	31	4 2 2	2,116	2,115	2
1 3 2	2,734	2,734	3	5 1 0	2,053	2,054	1
0 4 0	2,577	2,575	6	0 4 3	2,039	2,037	6

^a Les intensités sont calculées au moyen du programme Lazy-Pulverix (12).

TABLEAU IV
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET B_{eq} POUR $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$ ^a

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B_{eq}
Nb(1)	0,17326(6)	0	0	0,502(7)
Nb(2)	0,32954(6)	0,22721(6)	0,25	0,497(7)
As	0	0,1640(1)	0,25	0,46(1)
K	0	0,4396(4)	0,0596(5)	1,86(7)
O(1)	0,2185(4)	0,5786(4)	0,1142(4)	1,00(6)
O(2)	0	0,0683(5)	0,1108(5)	0,79(8)
O(3)	0,3516(3)	0,3415(4)	0,1104(4)	1,14(6)
O(4)	0	0,6577(8)	0,25	0,8(1)
O(5)	0,1287(5)	0,2596(5)	0,25	0,93(8)

$$^a B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j.$$

tion, par mise en commun de sommets, d'octaèdres $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ et de tétraèdres AsO_4 selon la séquence $(\text{Nb}(2)\text{O}_6-\text{Nb}(2)\text{O}_6-\text{AsO}_4)_n$.

Chaque paire d'octaèdres $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ est reliée à quatre des chaînes précédemment décrites par mise en commun de sommets avec les octaèdres $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ d'une part et les tétraèdres AsO_4 d'autre part.

Au sein des paires chacun des atomes d'oxygène constituant l'arête commune est également lié à un atome d'arsenic. Les quatre autres sommets d'un octaèdre $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ sont associés à quatre chaînes différentes.

Au sein d'une chaîne, chaque octaèdre $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ est lié par deux sommets opposés à

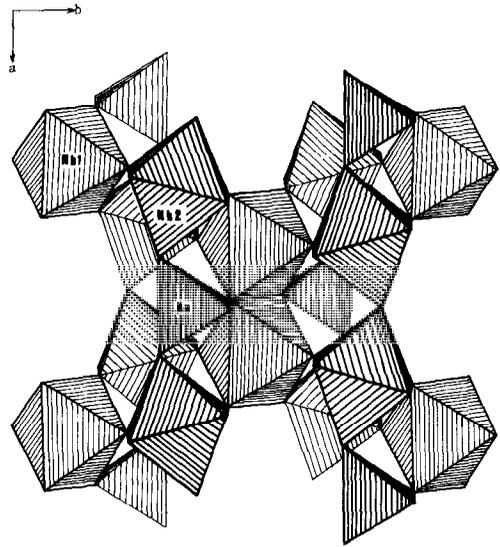


FIG. 1. Vue en perspective de la charpente tridimensionnelle de la structure de $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$.

un octaèdre $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ et à un tétraèdre AsO_4 ; les quatre autres sommets sont liés à quatre octaèdres $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ appartenant à quatre paires différentes.

Chaque tétraèdre AsO_4 partage au sein de la chaîne, deux de ses sommets avec des octaèdres $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ et les deux autres avec deux paires d'octaèdres $\text{Nb}(1)\text{O}_6$.

La charpente $(\text{Nb}_4\text{AsO}_{13})^-$ délimite des

TABLEAU V

FACTEURS DE TEMPÉRATURE EN $\text{Å}^2 (\times 10^3)$ DANS L'EXPRESSION:
 $\text{EXP} [-2\Pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb(1)	4,6(2)	9,3(2)	5,1(2)	0	0	-1,2(2)
Nb(2)	5,3(2)	5,4(2)	8,3(2)	-0,8(2)	0	0
As	4,0(3)	6,9(4)	6,6(4)	0	0	0
K	11(1)	27(2)	33(2)	0	0	-1(2)
O(1)	13(1)	12(1)	13(1)	-0(1)	3(1)	-6(1)
O(2)	4(2)	16(2)	10(2)	0	0	-6(2)
O(3)	10(2)	14(2)	20(2)	-1(1)	-0(1)	9(1)
O(4)	7(3)	9(3)	14(3)	0	0	0
O(5)	4(2)	8(2)	23(2)	-3(2)	0	0

cavités (figure 2) communiquant entre elles par des fenêtres perpendiculaires à *c*. A l'intérieur de ces cavités, les ions potassium qui occupent statistiquement, la moitié des sites de la position (8*f*), sont heptacoordinés. Chacun des polyèdres de coordination partage avec ses deux voisins une face quadrilatère d'une part et la face triangulaire opposée d'autre part. Cette

dernière constitue la fenêtre de communication entre deux cavités. Les polyèdres ainsi liés, forment un enchaînement en zigzag dans la direction de *c*.

Les distances interatomiques et les angles de liaisons calculés au moyen du programme ORFFE4 (14) sont consignés au tableau VI.

La moyenne des distances Nb–O est

TABLEAU VI
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS
(°) DANS KNb₄AsO₁₃

Octaèdre Nb(1)O ₆		Octaèdre Nb(2)O ₆	
Nb(1)–O(1) ⁱ	1,804(3)	Nb(2)–O(3)	1,843(3)
–O(1) ^j	1,804(3)	–O(3) ^g	1,843(3)
–O(3) ⁱ	1,992(3)	–O(4) ^d	1,925(2)
–O(3) ^j	1,992(3)	–O(1) ^e	2,110(3)
–O(2)	2,242(2)	–O(1) ^j	2,110(3)
–O(2) ^b	2,242(2)	–O(5)	2,131(4)
O(1) ⁱ –Nb(1)–O(1) ^j	102,1(2)	O(1) ^e –Nb(2)–O(1) ^j	80,2(2)
O(1) ⁱ –Nb(1)–O(2)	164,7(1)	O(1) ^j –Nb(2)–O(3)	90,3(2)
O(1) ^j –Nb(1)–O(2) ^b	164,7(1)	O(1) ^e –Nb(2)–O(3) ^g	90,3(2)
O(1) ⁱ –Nb(1)–O(2) ^b	93,1(1)	O(1) ^e –Nb(2)–O(3)	169,5(1)
O(1) ^j –Nb(1)–O(2)	93,1(1)	O(1) ^j –Nb(2)–O(3) ^g	169,5(1)
O(1) ^j –Nb(1)–O(3) ^j	95,7(1)	O(1) ^e –Nb(2)–O(4) ^d	87,2(1)
O(1) ⁱ –Nb(1)–O(3) ⁱ	95,7(1)	O(1) ^j –Nb(2)–O(4) ^d	87,2(1)
O(1) ^j –Nb(1)–O(3) ^j	93,7(1)	O(1) ^e –Nb(2)–O(5)	83,0(1)
O(1) ⁱ –Nb(1)–O(3) ⁱ	93,7(1)	O(1) ^j –Nb(2)–O(5)	83,0(1)
O(2)–Nb(1)–O(2) ^b	71,8(2)	O(3)–Nb(2)–O(3) ^g	98,7(2)
O(2)–Nb(1)–O(3) ⁱ	84,9(1)	O(3)–Nb(2)–O(4) ^d	97,0(1)
O(2) ^b –Nb(1)–O(3) ^j	84,9(1)	O(3) ^g –Nb(2)–O(4) ^d	97,0(1)
O(2)–Nb(1)–O(3) ^j	83,0(1)	O(3)–Nb(2)–O(5)	91,4(1)
O(2) ^b –Nb(1)–O(3) ⁱ	83,0(1)	O(3) ^g –Nb(2)–O(5)	91,4(1)
O(3) ⁱ –Nb(1)–O(3) ^j	165,0(2)	O(4) ^d –Nb(2)–O(5)	167,1(2)
Tétraèdre AsO ₄		Polyèdre KO ₇	
As–O(5)	1,670(4)	K–O(1)	2,757(3)
–O(5) ^a	1,670(4)	–O(1) ^h	2,757(3)
–O(2)	1,709(4)	–O(1) ^c	2,883(3)
–O(2) ^a	1,709(4)	–O(1) ^f	2,883(3)
O(2)–As–O(2) ^a	109,4(3)	–O(4)	2,950(5)
O(2)–As–O(5)	109,9(1)	–O(5)	2,984(4)
O(2) ^a –As–O(5)	109,9(1)	–O(5) ^a	2,984(4)
O(2)–As–O(5) ^a	109,9(1)		
O(2) ^a –As–O(5) ^a	109,9(1)		
O(5)–As–O(5) ^a	107,7(3)		

Note. Code de symétrie. *a*: $-x, y, 1/2 - z$; *b*: $x, -y, -z$; *c*: $x, 1 - y, -z$; *d*: $1/2 + x, y - 1/2, z$; *e*: $1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$; *f*: $-x, 1 - y, -z$; *g*: $x, y, 1/2 - z$; *h*: $-x, y, z$; *i*: $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; *j*: $1/2 - x, y - 1/2, z$.

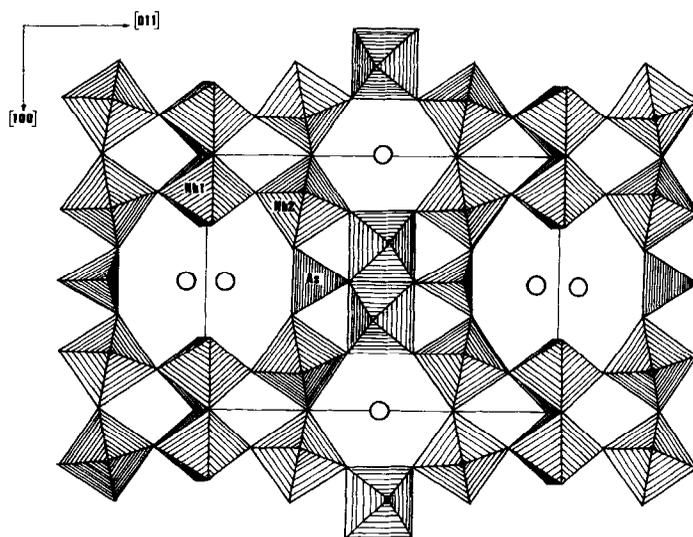


FIG. 2. Représentation d'une couche de plan moyen (011) de la structure de $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$ (les K^+ situés hors des cavités de cette couche n'ont pas été représentés).

égale à 2,012(3) et à 1,994(3) Å pour $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ et $\text{Nb}(2)\text{O}_6$, respectivement. Ces valeurs sont conformes à celles correspondant généralement au niobium en coordination 6. On peut citer par exemple, les distances Nb–O égales à 2,026(3) Å dans KNb_3O_8 (15) et à 1,995 Å dans $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (16).

On constate par ailleurs, comme c'est généralement le cas, que pour chaque octaèdre, le niobium forme une liaison relativement plus longue, 2,242 Å pour $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ et 2,131 Å pour $\text{Nb}(2)\text{O}_6$, avec l'oxygène engagé dans une liaison avec l'arsenic.

Dans les tétraèdres AsO_4 , la moyenne des distances As–O est égale à 1,690(4) Å.

L'occupation statistique à 50% par le potassium de cavités interconnectées laisse présager une certaine mobilité pour ce cation (17). Les études physiques destinées à évaluer cette mobilité sont en cours.

References

1. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Rev. Chim. Minér.* **22**, 101 (1985).
2. Y. PIFFARD, S. OYETOLA, S. COURANT, ET A. LACHGAR, *J. Solid State Chem.* **60**, 209 (1985).
3. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Mat. Res. Bull.* **20**, 715 (1985).
4. A. LACHGAR, S. DENIARD-COURANT, ET Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.* **63**, 409 (1986).
5. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **57**, 253 (1985).
6. Y. PIFFARD, A. LACHGAR, ET M. TOURNOUX, *Mat. Res. Bull.* **21**, 1231 (1986).
7. A. LACHGAR, S. DENIARD-COURANT, ET Y. PIFFARD, *J. Solid State Chem.*, accepté.
8. A. HADDAD, M. GHEDIRA, ET T. JOUINI, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **303**, 661 (1986).
9. A. HADDAD, M. GHEDIRA, ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
10. Y. PIFFARD, A. VERBAERE, A. LACHGAR, S. DENIARD-COURANT, ET M. TOURNOUX, *Rev. Chim. Minér.* **23**, 766 (1986).
11. M. F. ZID, T. JOUINI, N. JOUINI, ET M. OMEZ-ZINE, *J. Solid State Chem.* **77**, 337 (1988).
12. R. YVON, W. JEITSCHKO, ET E. PARTHE, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
13. B. FRENZ, "Enraf-Nonius Structure Determination Package," Delft Univ. Press (1982).
14. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFFEA, Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, TN (1979).
15. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* **38**, 2024 (1982).
16. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* **37**, 641 (1981).
17. J. ROUXEL, *La Recherche* **17**(181), 1184 (1986).