

## K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)

Safa Ezzine, Mohamed Faouzi Zid\* and Ahmed Driss

 Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences, Université de Tunis-ElManar, 2092 El-Manar, Tunis, Tunisia  
 Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Received 3 March 2009; accepted 30 March 2009

 Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{V}-\text{O}) = 0.003$  Å;  $R$  factor = 0.026;  $wR$  factor = 0.066; data-to-parameter ratio = 13.6.

A new potassium vanadium arsenate, tripotassium trivandium bis(arsenate) hexaoxide, K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), was synthesized by a solid-state reaction at 743 K. The structure is built up from VO<sub>5</sub> pyramids, VO<sub>4</sub> tetrahedra (*m*. symmetry) and AsO<sub>4</sub> tetrahedra linked together by corner-sharing to form a three-dimensional framework. The two crystallographically independent K<sup>+</sup> cations, one of which has *m*. symmetry, are located in the interconnected tunnels running along the **a** and **b** directions.

### Related literature

For preparative details, see: Hajji & Zid (2006); Ouerfelli *et al.* (2007); Ben Amor *et al.* (2008). For structural relationships, see: Haddad & Jouini (1994); Berrah *et al.* (1999). For properties of related compounds, see: Lii & Wang (1989); Lii *et al.* (1990); Haddad *et al.* (1992); Aranda *et al.* (1992); Berrah *et al.* (1999); Amoros *et al.* (1988); Leclaire *et al.* (2002); Daidouh *et al.* (1997); Nguyen & Sleight (1996). For bond-valence data, see: Brown & Altermatt (1985).

### Experimental

#### Crystal data

K <sub>3</sub> V <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	$V = 1310.4(4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 643.96$	$Z = 4$
Orthorhombic, <i>Pnma</i>	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 7.749(1) \text{ \AA}$	$\mu = 8.13 \text{ mm}^{-1}$
$b = 16.560(3) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$c = 10.212(2) \text{ \AA}$	$0.22 \times 0.16 \times 0.10 \text{ mm}$

#### Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	1451 independent reflections
Absorption correction: $\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	1210 reflections with $I > 2s(I)$
$T_{\min} = 0.224$ , $T_{\max} = 0.444$	$R_{\text{int}} = 0.025$
1950 measured reflections	2 standard reflections
	frequency: 120 min
	intensity decay: 1.1%

#### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$	107 parameters
$wR(F^2) = 0.066$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.75 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.07$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.55 \text{ e \AA}^{-3}$
1451 reflections	

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: MG2068).

### References

- Amoros, P., Beltran-Porter, D., Le Bail, A., Ferey, G. & Villeneuve, G. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 599–607.
- Aranda, M. A. G., Attfied, J. P., Bruque, S. & Martinez-Lara, M. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 1045–1049.
- Ben Amor, R., Guesmi, A., Mazza, D. & Zid, M. F. (2008). *J. Soc. Chim. Tunisie*, **10**, 83–92.
- Berrah, F., Borel, M. M., Leclaire, A., Daturi, M. & Raveau, B. (1999). *J. Solid State Chem.* **145**, 643–648.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–34.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Haddad, A. & Jouini, T. (1994). *J. Solid State Chem.* **112**, 218–221.
- Haddad, A., Jouini, T. & Piffard, Y. (1992). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57–63.
- Hajji, M. & Zid, M. F. (2006). *J. Soc. Chim. Tunisie*, **8**, 229–236.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (2002). *J. Solid State Chem.* **163**, 534–539.
- Lii, K. H., Tsai, H. J. & Wang, S. L. (1990). *J. Solid State Chem.* **87**, 396–401.
- Lii, K. H. & Wang, S. L. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 239–246.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Nguyen, P. T. & Sleight, A. W. (1996). *J. Solid State Chem.* **122**, 259–265.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Ouerfelli, N., Guesmi, A., Mazza, D., Madani, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 1224–1229.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

**supplementary materials**

*Acta Cryst.* (2009). E65, i31 [ doi:10.1107/S1600536809011775 ]

## **K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)**

**S. Ezzine, M. F. Zid and A. Driss**

### **Comment**

La flexibilité des polyèdres VO<sub>n</sub> et leur association aux tétraèdres XO<sub>4</sub> (X = P ou As) peuvent conduire à des composés possédant des charpentes anioniques ouvertes mixtes unidimensionnelles (Leclaire *et al.*, 2002; Amoros *et al.*, 1988), bidimensionnelles (Lii & Wang, 1989; Lii *et al.*, 1990) et tridimensionnelles (Haddad & Jouini, 1994; Berrah *et al.*, 1999). Ces matériaux à base de métaux monovalents (A = alcalins, Ag) manifestent certaines propriétés physiques intéressantes notamment: de conduction ionique (Daidouh *et al.*, 1997), d'échange d'ions (Aranda *et al.*, 1992) ou parfois catalytique (Nguyen & Sleight, 1996). C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'investigation des systèmes A—V—As—O (A = alcalins, Ag). Un nouveau composé de formulation K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) a été synthétisé par réaction à l'état solide à 743 K.

L'unité asymétrique (Fig. 1) dans la structure renferme un tétraèdre VO<sub>4</sub>, deux tétraèdres AsO<sub>4</sub> et deux pyramides VO<sub>5</sub> reliés par mise en commun des sommets. L'association des polyèdres AsO<sub>4</sub> et VO<sub>5</sub> forme des couches infinies V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub> parallèles au plan (010) (Fig. 2). La jonction entre ces dernières est assurée par partage de sommets entre les tétraèdres V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disposés dans l'espace intercouche et les tétraèdres AsO<sub>4</sub> appartenant aux couches adjacentes. Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant de larges canaux entrecroisés, disposés respectivement selon la direction *a* où se situent les cations K<sub>2</sub><sup>+</sup> (Fig. 3) et selon la direction *b* où logent les cations K<sub>1</sub><sup>+</sup> (Fig. 2). Les atomes d'oxygène non engagés dans les ponts mixtes V—O—As pointent vers les canaux et forment des groupements vanadényl VO<sub>2</sub>.

Le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs des charges des ions V1(4,99), As(4,95), V2(4,84), K1(1,19) et K2(1,01) dans la phase étudiée.

La comparaison de la structure de K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) avec des travaux antérieurs révèle la présence des unités classiques V<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> dans les composés Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (Haddad & Jouini, 1994) et KV<sub>2</sub>PO<sub>8</sub> (Berrah *et al.*, 1999) analogues à celles rencontrées dans la phase étudiée. En effet, ces unités se connectent entre elles, d'une part dans KV<sub>2</sub>PO<sub>8</sub> pour former des rubans qui s'associent au moyen de chaînes de pyramides VO<sub>5</sub> pour constituer une charpente tridimensionnelle de type V<sub>2</sub>PO<sub>8</sub> et d'autre part dans Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub> pour former des couches infinies de formulation V<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. La jonction de ces dernières dans le composé au sodium est réalisée par partage de sommets avec des chaînes d'octaèdres VO<sub>6</sub> et non de tétraèdres VO<sub>4</sub>, comme c'est le cas dans notre composé, pour conduire à une charpente tridimensionnelle. De plus, l'examen des volumes molaires calculés des atomes d'oxygène (volume de la maille/nombre d'atomes d'oxygène par maille) dans ces trois phases conduit respectivement à 19,6 Å<sup>3</sup> dans Na<sub>2</sub>V<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, 20,6 Å<sup>3</sup> dans KV<sub>2</sub>PO<sub>8</sub> et 23,4 Å<sup>3</sup> dans K<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) et montre que la charpente anionique dans la phase étudiée est plus ouverte. Cette caractéristique structurale ainsi que la présence de larges canaux entrecroisés dans notre matériau nous encourage à synthétiser les phases pures de formulation analogues A<sub>3</sub>VO<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) (A = Li, Na, K, Ag), procéder aux mesures de la conductivité ionique en fonction de la température par la méthode des impédances complexes et relier ces caractéristiques structurales aux propriétés physico-chimiques (Hajji & Zid, 2006; Ouerfelli *et al.*, 2007; Ben Amor *et al.*, 2008).

## Experimental

Les cristaux relatifs à  $K_3VO_2(V_2As_2O_{12})$  ont été synthétisés à partir du mélange formé de  $NH_4H_2AsO_4$  (préparé au laboratoire, ASTM 01–775),  $NH_4VO_3$  (Riedel-De Haën) et  $KNO_3$  (Fluka). Afin d'éliminer  $NH_3$ ,  $H_2O$  et  $NO_2$ , le mélange a été broyé et préchauffé par palier de  $150^\circ$ , suivi de broyages, à l'air jusqu'à  $723\text{ K}$ . Il est ensuite porté lentement proche de la fusion jusqu'à  $743\text{ K}$  puis abandonné à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination des cristaux. Le résidu final a subi d'abord un refroidissement lent ( $5^\circ/h$ ) jusqu'à  $688\text{ K}$  puis un second rapide ( $50^\circ/h$ ) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux jaunâtres, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été sélectionnés. Une analyse qualitative au M.E.B. de type Philips XL30 confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: As, V, et K.

## Figures

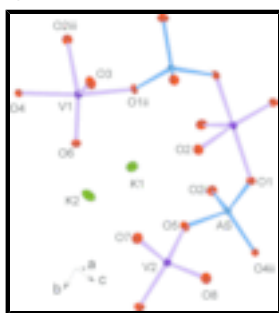


Fig. 1. : Unité asymétrique dans  $K_3V_3As_2O_{14}$ . Les éllipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité. Codes de symétrie: (i)  $x - 1/2, y, -z + 3/2$ ; (ii)  $x, y, z + 1$ ; (iii)  $-x + 1/2, -y, z - 1/2$ .

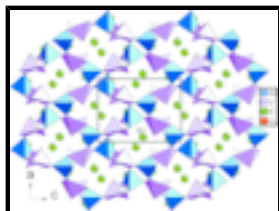


Fig. 2. : Projection de la structure de  $K_3V_3As_2O_{14}$  selon  $b$  montrant les cavités où logent les ions  $K1^+$ .

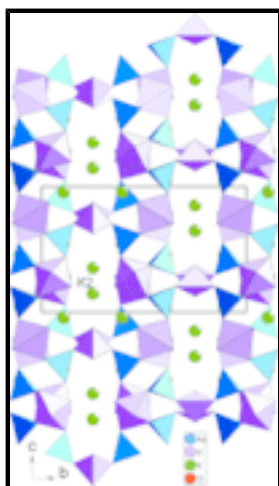


Fig. 3. : Projection de la structure de  $K_3V_3As_2O_{14}$  selon  $a$  montrant les cavités où logent les ions  $K2^+$ .

tripotassium trivanadium bis(arsenate) hexaoxide

*Crystal data*

$K_3V_3As_2O_{14}$	$F_{000} = 1216$
$M_r = 643.96$	$D_x = 3.264 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pnma$	Mo $K\alpha$ radiation
Hall symbol: -P 2ac 2n	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 7.749 (1) \text{ \AA}$	Cell parameters from 25 reflections
$b = 16.560 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 10\text{--}15^\circ$
$c = 10.212 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 8.13 \text{ mm}^{-1}$
$V = 1310.4 (4) \text{ \AA}^3$	$T = 298 \text{ K}$
$Z = 4$	Prism, yellow
	$0.22 \times 0.16 \times 0.10 \text{ mm}$

*Data collection*

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.025$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$\theta_{\text{max}} = 27.0^\circ$
Monochromator: graphite	$\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
$T = 298 \text{ K}$	$h = -9 \rightarrow 1$
$\omega/2\theta$ scans	$k = -21 \rightarrow 1$
Absorption correction: $\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	$l = -1 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0.224$ , $T_{\text{max}} = 0.444$	2 standard reflections
1950 measured reflections	every 120 min
1451 independent reflections	intensity decay: 1.1%
1210 reflections with $I > 2s(I)$	

*Refinement*

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.025P)^2 + 1.8132P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.066$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$S = 1.07$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.75 \text{ e \AA}^{-3}$
1451 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.55 \text{ e \AA}^{-3}$
107 parameters	Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008),
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	$F_c^* = kFc [1 + 0.001x Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
	Extinction coefficient: 0.0051 (2)

# supplementary materials

---

## Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**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  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

## Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
As	0.10840 (5)	0.07562 (2)	0.90501 (4)	0.00747 (13)
V1	0.20184 (8)	0.05848 (4)	0.21845 (6)	0.00838 (16)
V2	0.24092 (12)	0.2500	0.77176 (9)	0.0104 (2)
K1	0.08189 (12)	0.10726 (6)	0.54286 (9)	0.0174 (2)
K2	0.46435 (18)	0.2500	0.35139 (14)	0.0203 (3)
O1	0.2795 (3)	0.01438 (15)	0.8753 (3)	0.0101 (5)
O2	0.4117 (3)	0.03661 (16)	0.6225 (3)	0.0113 (6)
O3	0.4050 (4)	0.04567 (16)	0.1786 (3)	0.0152 (6)
O4	0.1232 (4)	0.11681 (16)	0.0562 (3)	0.0126 (6)
O5	0.1237 (4)	0.15388 (16)	0.7961 (3)	0.0143 (6)
O6	0.1942 (4)	0.14453 (16)	0.2994 (3)	0.0127 (6)
O7	0.3063 (5)	0.2500	0.6193 (4)	0.0164 (9)
O8	0.4069 (6)	0.2500	0.8710 (4)	0.0195 (9)

## Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
As	0.0077 (2)	0.00609 (19)	0.0086 (2)	-0.00023 (14)	-0.00015 (14)	0.00011 (14)
V1	0.0085 (3)	0.0072 (3)	0.0094 (3)	0.0000 (2)	-0.0009 (3)	-0.0002 (2)
V2	0.0136 (5)	0.0064 (4)	0.0111 (5)	0.000	0.0007 (4)	0.000
K1	0.0220 (5)	0.0163 (4)	0.0138 (4)	-0.0007 (4)	0.0004 (4)	-0.0022 (4)
K2	0.0182 (6)	0.0116 (5)	0.0312 (8)	0.000	-0.0029 (6)	0.000
O1	0.0081 (13)	0.0104 (12)	0.0117 (13)	0.0032 (10)	0.0014 (11)	-0.0020 (11)
O2	0.0047 (13)	0.0139 (13)	0.0153 (14)	-0.0009 (11)	0.0009 (10)	0.0008 (11)
O3	0.0112 (14)	0.0168 (14)	0.0178 (14)	0.0026 (11)	0.0032 (11)	0.0047 (12)
O4	0.0202 (14)	0.0094 (12)	0.0083 (12)	0.0051 (12)	-0.0027 (11)	-0.0009 (11)
O5	0.0185 (14)	0.0098 (12)	0.0145 (14)	-0.0007 (11)	-0.0016 (12)	0.0033 (11)
O6	0.0188 (14)	0.0090 (11)	0.0101 (12)	-0.0005 (11)	0.0004 (11)	-0.0009 (10)
O7	0.018 (2)	0.0172 (19)	0.014 (2)	0.000	0.0003 (17)	0.000
O8	0.023 (2)	0.015 (2)	0.020 (2)	0.000	-0.0077 (18)	0.000

Geometric parameters (Å, °)

As—O2 <sup>i</sup>	1.679 (3)	K1—O3 <sup>v</sup>	2.834 (3)
As—O4 <sup>ii</sup>	1.692 (3)	K1—O1 <sup>iii</sup>	2.853 (4)
As—O1	1.696 (3)	K1—O8 <sup>i</sup>	2.864 (4)
As—O5	1.712 (3)	K1—O3 <sup>vi</sup>	2.889 (5)
V1—O3	1.640 (4)	K1—O1 <sup>i</sup>	2.925 (4)
V1—O6	1.648 (3)	K1—O2	2.926 (5)
V1—O1 <sup>iii</sup>	2.011 (3)	K1—O7	3.037 (5)
V1—O4	2.012 (3)	K2—O4 <sup>vii</sup>	2.696 (4)
V1—O2 <sup>iii</sup>	2.053 (4)	K2—O4 <sup>viii</sup>	2.696 (4)
V2—O7	1.637 (4)	K2—O6	2.778 (4)
V2—O8	1.637 (5)	K2—O6 <sup>iv</sup>	2.778 (4)
V2—O5	1.849 (4)	K2—O6 <sup>vii</sup>	2.931 (4)
V2—O5 <sup>iv</sup>	1.849 (4)	K2—O6 <sup>viii</sup>	2.931 (4)
K1—O6	2.706 (3)	K2—O7	2.997 (4)
K1—O5	2.718 (3)		
O2 <sup>i</sup> —As—O4 <sup>ii</sup>	111.68 (14)	O1 <sup>iii</sup> —V1—O4	164.98 (11)
O2 <sup>i</sup> —As—O1	116.70 (17)	O3—V1—O2 <sup>iii</sup>	101.17 (14)
O4 <sup>ii</sup> —As—O1	110.56 (14)	O6—V1—O2 <sup>iii</sup>	152.50 (14)
O2 <sup>i</sup> —As—O5	104.21 (14)	O1 <sup>iii</sup> —V1—O2 <sup>iii</sup>	87.18 (14)
O4 <sup>ii</sup> —As—O5	106.44 (16)	O4—V1—O2 <sup>iii</sup>	81.10 (14)
O1—As—O5	106.39 (15)	O7—V2—O8	110.2 (2)
O3—V1—O6	105.71 (14)	O7—V2—O5	106.24 (12)
O3—V1—O1 <sup>iii</sup>	92.92 (13)	O8—V2—O5	107.62 (13)
O6—V1—O1 <sup>iii</sup>	97.02 (15)	O7—V2—O5 <sup>iv</sup>	106.24 (12)
O3—V1—O4	98.53 (14)	O8—V2—O5 <sup>iv</sup>	107.62 (13)
O6—V1—O4	89.24 (15)	O5—V2—O5 <sup>iv</sup>	118.8 (2)

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

Fig. 1

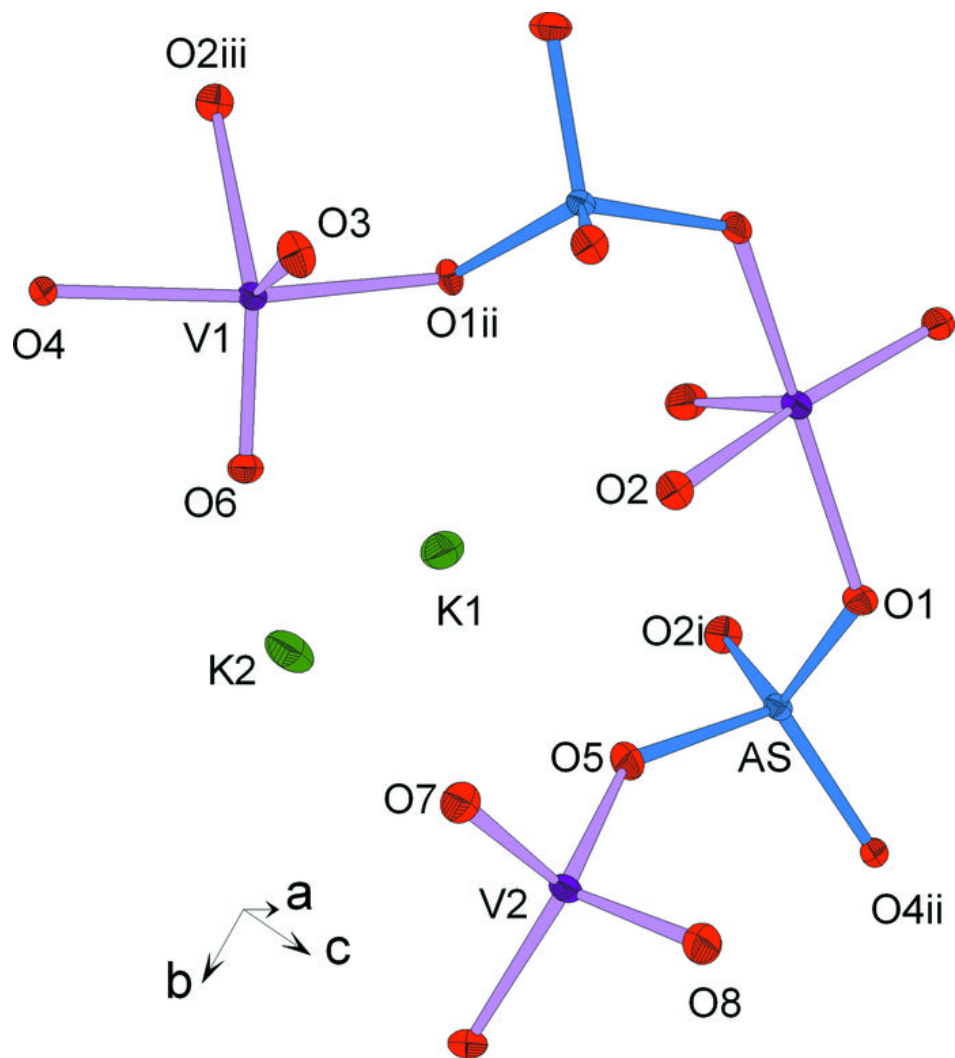


Fig. 2

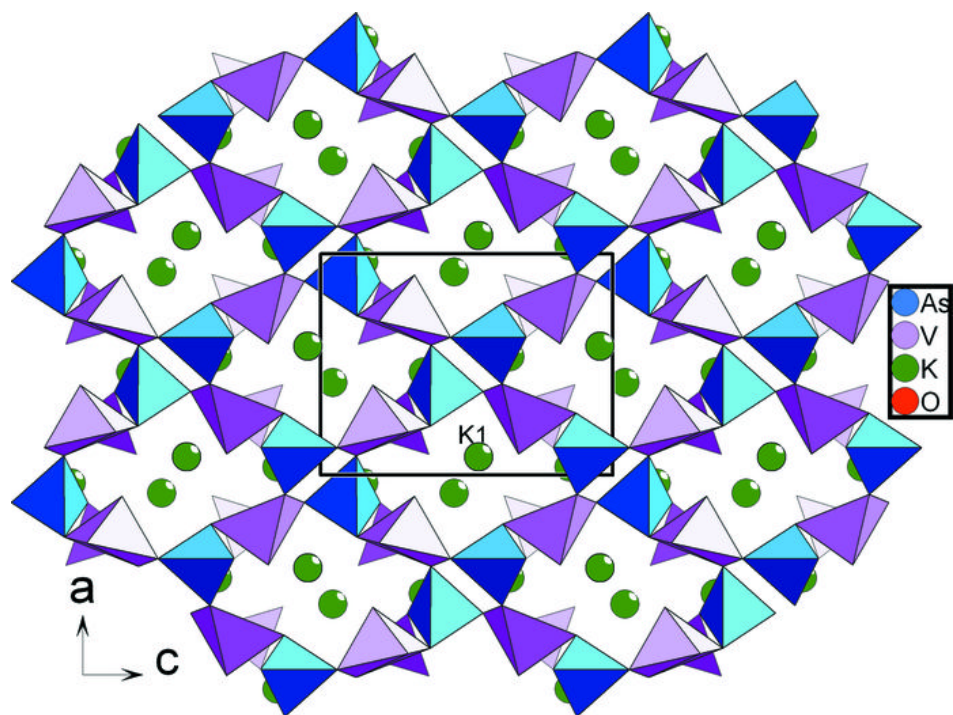


Fig. 3

