

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

 $\beta$ -Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>

Rawia Nasri, Saïda Fatma Chérif,\* Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,  
 Université de Tunis El Manar, 2092 El Manar Tunis, Tunisia  
 Correspondence e-mail: c.fatouma@yahoo.fr

Received 15 March 2014; accepted 8 April 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{Nb}-\text{O}) = 0.006$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.034;  $wR$  factor = 0.086; data-to-parameter ratio = 10.6.

The title compound, nonaniobium vanadium pentacosaoxide, was prepared by a solid-state reaction at 1198 K. It is isotypic with Nb<sub>9</sub>AsO<sub>25</sub>, Nb<sub>9</sub>PO<sub>25</sub> and Ta<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>. The structure consists of NbO<sub>6</sub> octahedra (one with 4/ $m$ .. and two with  $m$ .. symmetry) and VO<sub>4</sub> tetrahedra ( $\bar{4}$ .. symmetry) sharing corners and edges to form a three-dimensional framework. This framework can be considered as a junction between ribbons made up from NbO<sub>6</sub> octahedra and chains of NbO<sub>6</sub> octahedra and chains of VO<sub>4</sub> tetrahedra. The V site shows half-occupancy, hence one half of the VO<sub>4</sub> tetrahedra is unoccupied. The structural differences with  $\alpha$ -Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>, VOSO<sub>4</sub>, SbOPO<sub>4</sub> and NbOPO<sub>4</sub> oxides are discussed.

## Related literature

For isotypic compounds, see: Ulutagay *et al.* (1998); Roth *et al.* (1965); Casais *et al.* (1993). For physical properties, see: Prabakaran *et al.* (1997); Aranda *et al.* (1992); Bergner *et al.* (2009). For details of structurally related compounds, see: Haddad & Jouini (1996, 1997); Zid *et al.* (1992); Casais *et al.* (1993); Chérif *et al.* (2011); Roth *et al.* (1965); Köhler *et al.* (1989); Piffard *et al.* (1986); Longo & Arnott (1970); Tachez *et al.* (1981); Amos *et al.* (1998). For details of bond-valence calculations, see: Brown & Altermatt (1985).

## Experimental

## Crystal data

Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub> $M_r = 1287.13$ 

Tetragonal,  $I4/m$   
 $a = 15.7726$  (9) Å  
 $c = 3.8399$  (6) Å  
 $V = 955.27$  (17) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2$

Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 5.78$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 298$  K  
 $0.14 \times 0.05 \times 0.04$  mm

## Data collection

Enraf–Nonius CAD-4  
 diffractometer  
 Absorption correction:  $\psi$  scan  
 (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\text{min}} = 0.695$ ,  $T_{\text{max}} = 0.812$   
 851 measured reflections

593 independent reflections  
 363 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.044$   
 2 standard reflections every 120 min  
 intensity decay: 1.1%

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$   
 $wR(F^2) = 0.086$   
 $S = 0.99$   
 593 reflections

56 parameters  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.15$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.52$  e Å<sup>-3</sup>

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 & Putz, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

- Amos, T. G., Yokochi, A. & Sleight, A. W. (1998). *J. Solid State Chem.* **14**, 303–307.
- Aranda, M. A. G., Atfield, J. P., Bruque, S. B. & Martinez-Lara, M. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 1045–1049.
- Bergner, C., Vashook, V., Leoni, S. & Langbein, H. (2009). *J. Solid State Chem.* **182**, 2053–2060.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Casais, M. T., Gutiérrez Puebla, E., Monge, M. A., Rasines, I. & Ruiz Valero, C. (1993). *J. Solid State Chem.* **102**, 261–266.
- Chérif, S. F., Zid, M. F. & Driss, A. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, i10.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Haddad, A. & Jouini, T. (1996). *J. Solid State Chem.* **124**, 244–249.
- Haddad, A. & Jouini, T. (1997). *J. Solid State Chem.* **134**, 10–16.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Köhler, J., Miller, G. & Simon, A. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **568**, 8–21.
- Longo, J. M. & Arnott, R. J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 394–398.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Piffard, Y., Oyetola, S., Verbaere, A. & Tournoux, M. (1986). *J. Solid State Chem.* **63**, 81–85.
- Prabakaran, S. R. S., Michael, M. S., Radhakrishna, S. & Julien, C. (1997). *J. Mater. Chem.* **7**, 1791–1796.
- Roth, R. S., Wadsley, A. D. & Andersson, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 643–647.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Tachez, M., Theobald, F. & Bordes, E. (1981). *J. Solid State Chem.* **40**, 280–283.
- Ulutagay, M., Schimek, G. L. & Hwu, S.-J. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 898–900.
- Zid, M. F., Jouini, T. & Piffard, Y. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 201–206.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2014). E70, i20 [doi:10.1107/S1600536814007831]

 **$\beta$ -Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>**

**Rawia Nasri, Saïda Fatma Chérif, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss**

**S1. Comment**

Les composés à structure ouverte formés d'octaèdres et de tétraèdres constituent un vaste domaine de recherche ces dernières années. En relation avec leurs structures, ces matériaux présentent des propriétés intéressantes tels que la conductivité ionique (Prabaharan *et al.*, 1997), échange d'ions (Aranda *et al.*, 1992), ou bien elles sont utilisées en catalyse hétérogène (Bergner *et al.*, 2009). Dans ce contexte, nous avons tenté d'explorer les systèmes  $A$ -Nb-V-O ( $A$  = cation monovalent) par réaction à l'état solide. L'investigation de ces derniers a permis d'isoler les formes suivantes:

NaNb<sub>6.15</sub>V<sub>0.94</sub>O<sub>14</sub> (Koehler *et al.*, 1989), K<sub>3</sub>Nb<sub>6</sub>VO<sub>19</sub> (Haddad & Jouini, 1996), Rb<sub>5</sub>VONb<sub>14</sub>O<sub>38</sub> (Haddad & Jouini, 1997).

Un cristal de forme allongé a été choisi sous microscope polarisant, et s'est avéré après étude structurale d'être le composé binaire Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>. L'unité asymétrique est constituée par un arrangement de trois octaèdres NbO<sub>6</sub> et d'un tétraèdre VO<sub>4</sub> liés entre eux au moyen de sommets, formant ainsi le groupement Nb<sub>3</sub>VO<sub>19</sub> (Fig. 1). Dans la charpente oxygénée, les octaèdres NbO<sub>6</sub> forment par partage de sommets des chaînes de type NbO<sub>5</sub> (Fig. 2a) et les tétraèdres VO<sub>4</sub> forment par mise en commun d'arêtes des chaînes de type VO<sub>2</sub> (Fig. 2b). Par contre, les octaèdres Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et Nb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> se lient d'une part par mise en commun de sommets pour former des chaînes classiques NbO<sub>5</sub> et d'autre part ces dernières se regroupent par partage d'arêtes pour conduire à des chaînes doubles (Fig. 3a), qui par formation de ponts simples Nb<sub>2</sub>—O—Nb<sub>3</sub>, et en se regroupant par paires mènent à des rubans (Fig. 3 b). La jonction de ces derniers par mise en commun de sommets avec les chaînes formées par les octaèdres NbO<sub>6</sub> conduit à une charpente octaédrique. La charpente tridimensionnelle de Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub> est donc la conséquence d'une jonction entre ces rubans et les chaînes octaédriques NbO<sub>5</sub> et tétraédriques VO<sub>2</sub> (Fig. 4). Les atomes de niobium et de vanadium forment avec les atomes d'oxygène des liaisons Nb—O et V—O conformes à celles rencontrées dans la littérature (Zid *et al.*, 1992; Casais *et al.*, 1993; Haddad & Jouini, 1996; Chérif *et al.*, 2011).

Le calcul des différentes valences des liaisons (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des ions: Nb1(4.944), Nb2(4.897), Nb3(4.928), V1(5.074), en bon accord avec les degrés d'oxydation attendus.

La comparaison de notre structure avec celles des oxydes analogues, montre qu'elle est isotype à: Nb<sub>9</sub>PO<sub>25</sub> (Roth *et al.*, 1965), Ta<sub>9</sub>VO<sub>25</sub> (Casais *et al.*, 1993) et Nb<sub>9</sub>AsO<sub>25</sub> (Ulutagay *et al.*, 1998). Le composé étudié Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub> (forme  $\beta$ ) cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace centrosymétrique  $I4/m$  (87) alors que celui isoformulaire Nb<sub>9</sub>VO<sub>25</sub> (forme  $\alpha$ ) est non centrosymétrique, groupe d'espace  $\bar{I}4$  (82) (Casais *et al.*, 1993). Une différence nette dans la charpente a été observée. En effet, pour notre composé les tétraèdres se lient par partage d'arêtes, mais pour celui non-centrosymétrique les tétraèdres ne sont pas liés entre eux (Fig. 5). Un examen bibliographique nous a conduit à la famille des oxydes suivants: VOSO<sub>4</sub> (Longo & Arnott, 1970) (forme  $\alpha$ ) VOPO<sub>4</sub> (Tachez *et al.*, 1981) SbOPO<sub>4</sub> (Piffard *et al.*, 1986) et NbOPO<sub>4</sub> (Amos *et al.*, 1998). Ces derniers présentent une différence nette en mode de connection entre les octaèdres et les tétraèdres. En effet, dans les oxydes SbOPO<sub>4</sub>, NbOPO<sub>4</sub> et VOSO<sub>4</sub> les chaînes octaédriques MO<sub>5</sub> ( $M$ =Sb, Nb, V) se connectent au moyen de sommets avec les tétraèdres XO<sub>4</sub> (P, S) pour conduire à une charpente oxygénée

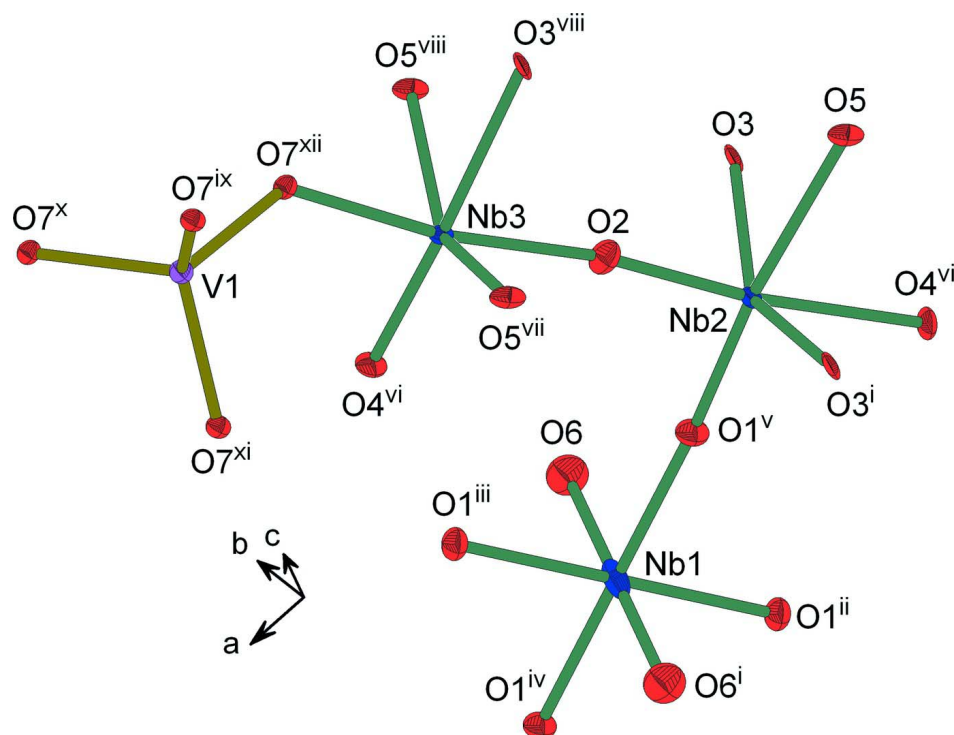
tridimensionnelle (Fig. 6) différente à celle rencontrée dans l'oxyde obtenu  $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$ .

## S2. Experimental

Les cristaux de  $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$  ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir des réactifs suivants:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (FLUKA, 72520),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ACROS ORGANICS, A018448201) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PROLABO, 27778) pris dans les proportions Na:Nb:V=3:6:1. Le mélange, finement broyé, a été mis dans un creuset en porcelaine, placé dans un four puis préchauffé à l'air à 623 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils:  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ . Il est ensuite porté à une température proche de sa fusion, 1198 K. Le mélange est maintenu à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination et la croissance des cristaux puis il subit en premier lieu un refroidissement lent ( $5^\circ/\text{jour}$ ) jusqu'à 1098 K puis un second rapide ( $50^\circ/\text{h}$ ) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur jaune sous forme de baguettes ont été isolés à l'aide d'une loupe binoculaire.

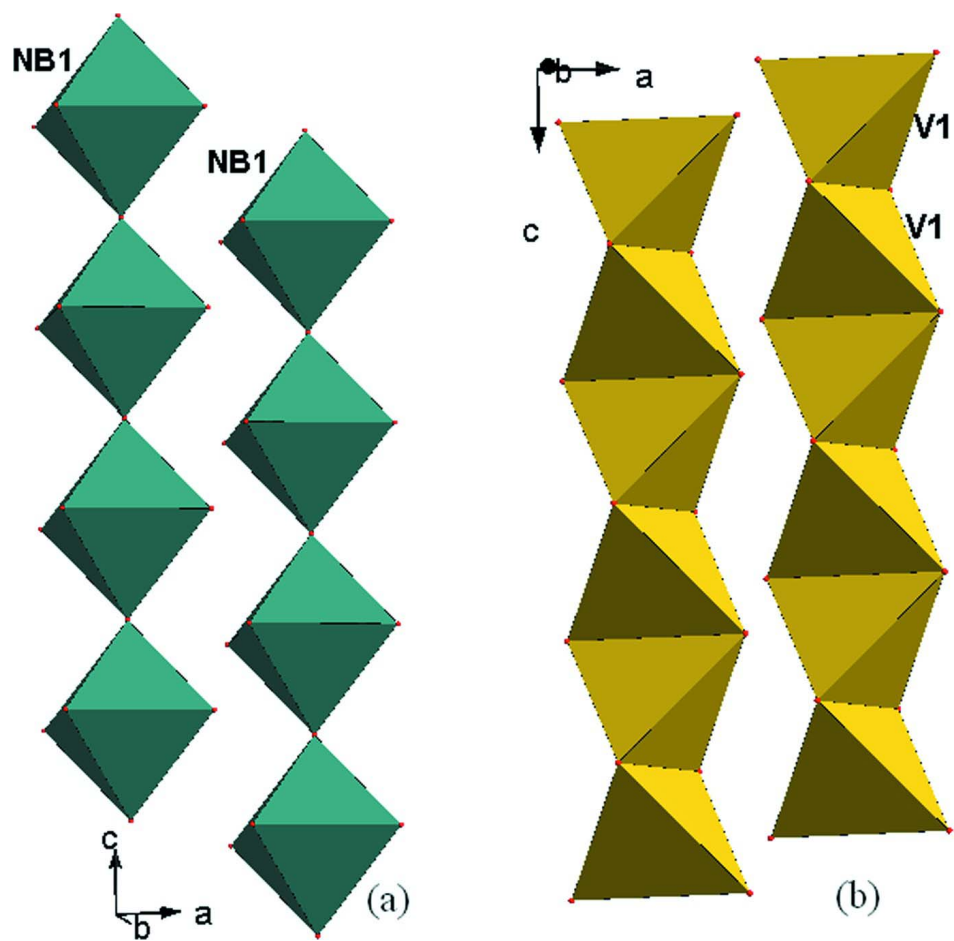
## S3. Refinement

L'analyse de la carte de Fourier différence finale ne révèle aucun pic résiduel significatif. Par ailleurs les ellipsoïdes sont très bien définis. Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont situées respectivement à 0.36 Å de Nb1 et à 1.24 Å de O5. Il en résulte la composition chimique finale,  $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$  du matériau obtenu.

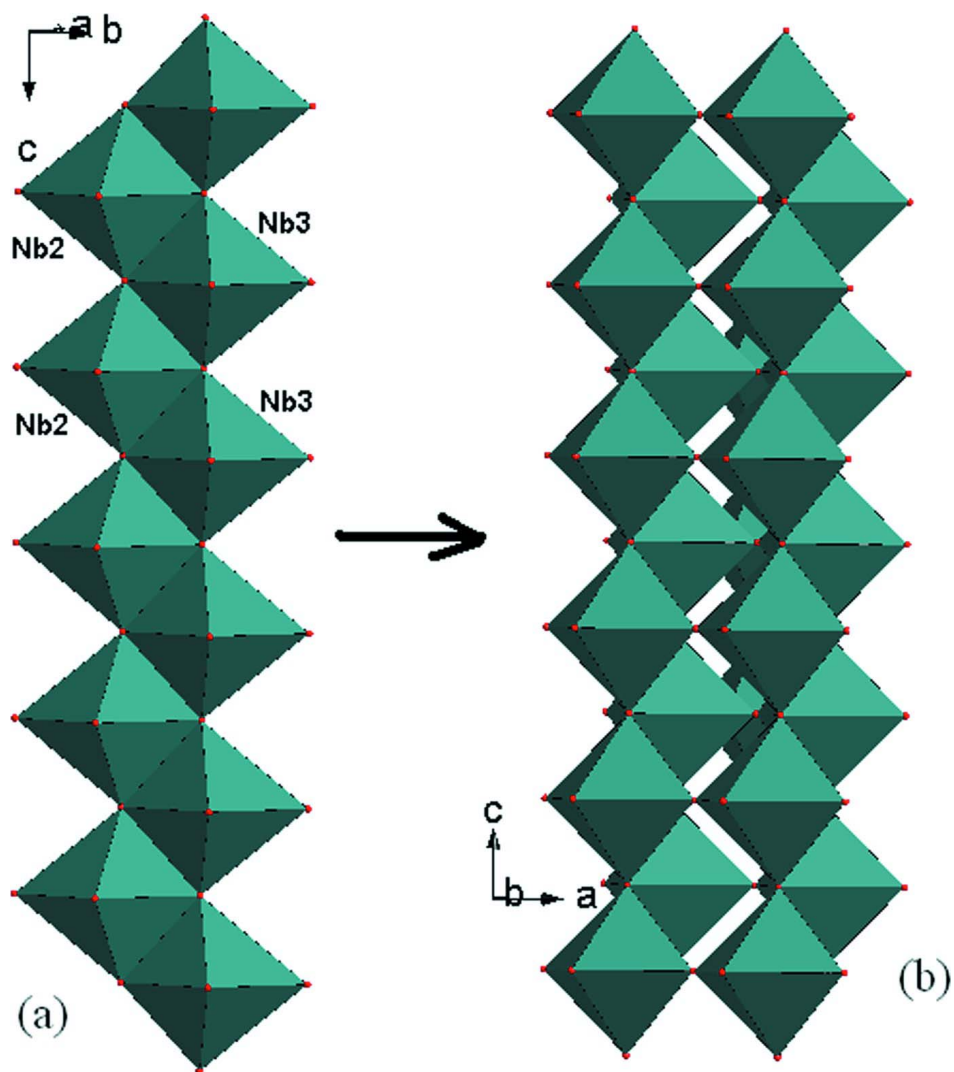


**Figure 1**

Unité asymétrique dans  $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$ . Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie: (i)  $x, y, z - 1$ ; (ii)  $-y, x - 1, z$ ; (iii)  $y, -x + 1, -z$ ; (iv)  $x - 1, -y + 1/2, -z - 1/2$ ; (v)  $-x + 1, -y, -z$ ; (vi)  $y + 1, -x + 1, -z$ ; (vii)  $-x + 3/2, -y, z$ ; (viii)  $-x + 3/2, -y + 1/2, -z + 1/2$ ; (ix)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (x)  $-y + 1/2, x - 1/2, z + 1/2$ ; (xi)  $y - 1/2, -x + 3/2, -z + 1/2$ ; (xii)  $x - 1, y, z + 1$ ].

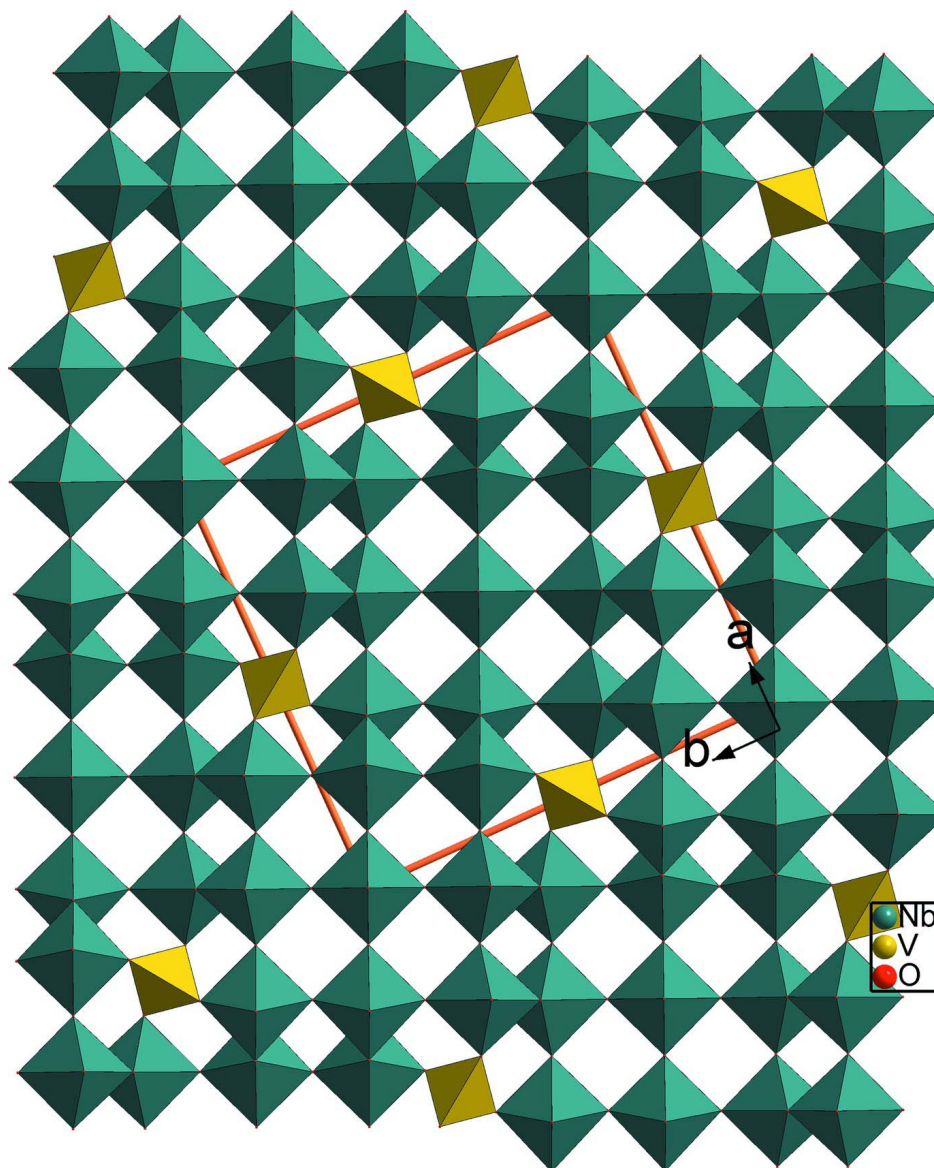
**Figure 2**

Représentation: (a) des chaînes octaédriques  $\text{Nb1O}_5$ , (b) des chaînes tétraédriques  $\text{VO}_2$ .



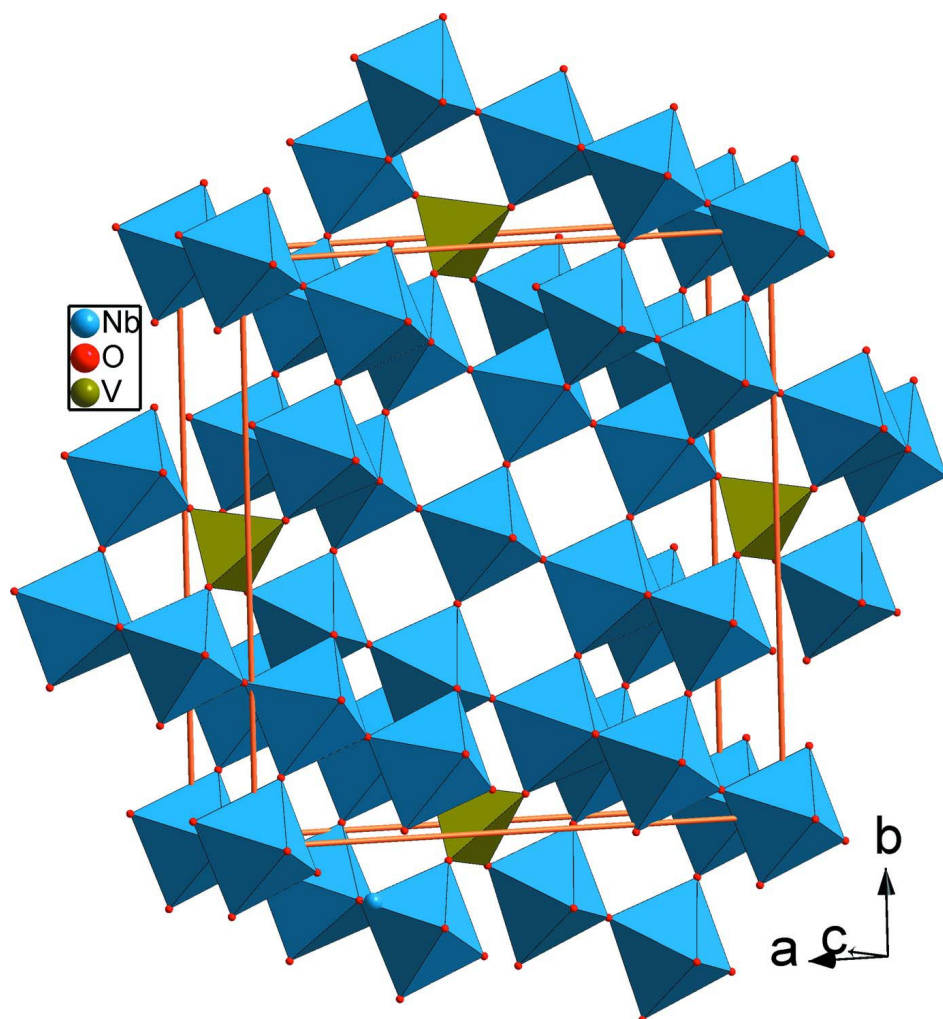
**Figure 3**

Représentation: (a) des chaînes doubles, (b) des rubans.

**Figure 4**

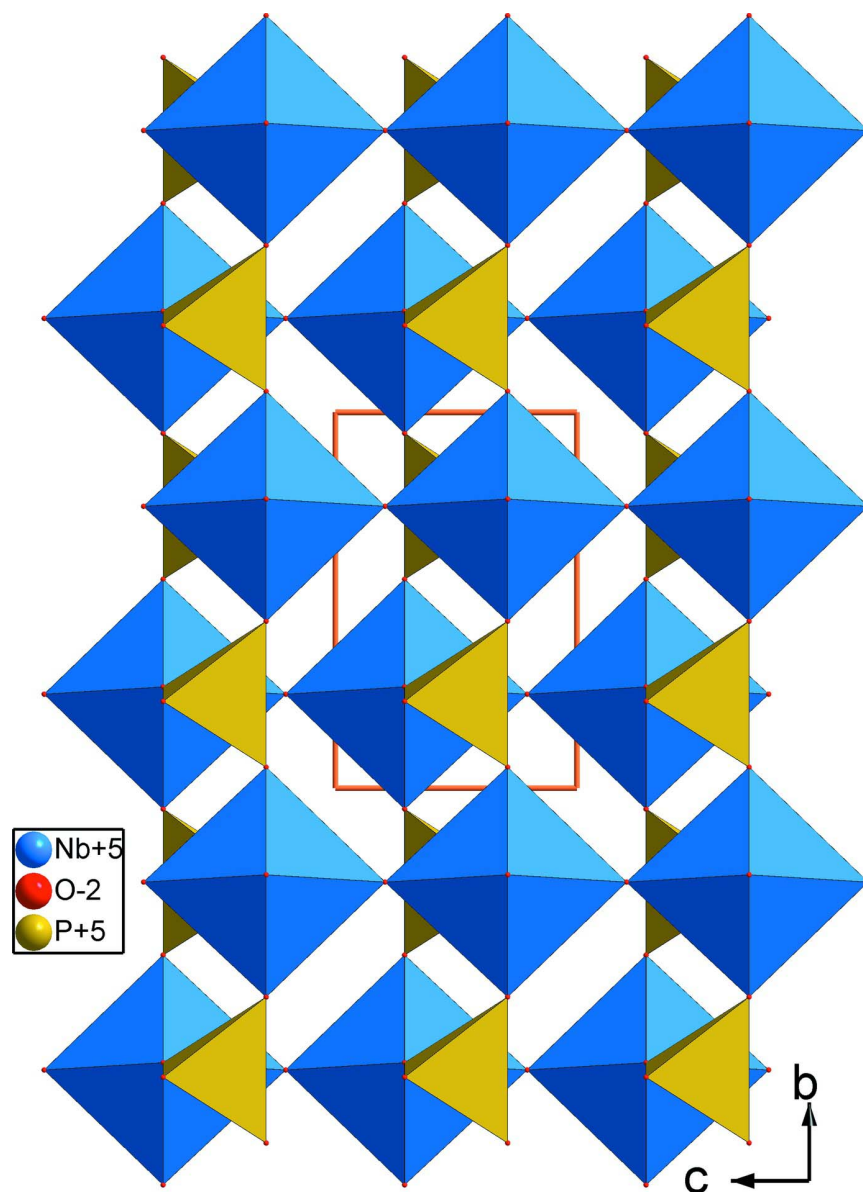
Projection de la structure de  $\beta$ - $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$  selon  $[001]$ .





**Figure 5**

Vue en perspective de la structure de  $\alpha$ - $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$  (Casais *et al.*, 1993) montrant la jonction des polyèdres.



**Figure 6**

Projection, selon [100], de la structure de  $\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$  (Amos *et al.*, 1998) montrant la disposition des polyèdres.

### Nonaniobium vanadium pentacosaoxide

#### Crystal data

$\text{Nb}_9\text{VO}_{25}$

$M_r = 1287.13$

Tetragonal,  $I4/m$

Hall symbol:  $-I4$

$a = 15.7726$  (9) Å

$c = 3.8399$  (6) Å

$V = 955.27$  (17) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F(000) = 1184$

$D_x = 4.475$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 11\text{--}15^\circ$

$\mu = 5.78$  mm<sup>-1</sup>

$T = 298$  K

Prism, yellow

$0.14 \times 0.05 \times 0.04$  mm



*Data collection*

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	593 independent reflections 363 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.044$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 26.9^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
$\omega/2\theta$ scans	$h = -20 \rightarrow 1$
Absorption correction: $\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	$k = -20 \rightarrow 1$
$T_{\text{min}} = 0.695$ , $T_{\text{max}} = 0.812$	$l = -4 \rightarrow 1$
851 measured reflections	2 standard reflections every 120 min intensity decay: 1.1%

*Refinement*

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0234P)^2]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.086$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 0.99$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
593 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
56 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0050 (3)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

*Special details*

**Experimental.** Le cristal étant de faible taille, la correction d'absorption par  $\psi$ -scan n'a pas amélioré le résultat de l'affinement.

**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 ( $\text{\AA}^2$ )*

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Nb1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0195 (7)	
Nb2	0.78149 (7)	0.10593 (7)	0.0000	0.0058 (4)	
Nb3	0.88301 (6)	0.32601 (6)	0.0000	0.0057 (3)	
V1	0.0000	0.5000	0.7500	0.0071 (12)	0.50
O1	0.8838 (5)	0.0515 (5)	0.0000	0.012 (2)	
O2	0.8233 (5)	0.2169 (5)	0.0000	0.013 (2)	
O3	0.7479 (5)	0.1109 (5)	0.5000	0.0084 (19)	
O4	0.7185 (5)	-0.0125 (5)	0.0000	0.0106 (19)	
O5	0.6482 (5)	0.1572 (5)	0.0000	0.010 (2)	
O6	0.0000	0.0000	0.5000	0.020 (5)	
O7	0.9251 (5)	0.4473 (5)	0.0000	0.0069 (18)	

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Nb1	0.0071 (8)	0.0071 (8)	0.044 (2)	0.000	0.000	0.000
Nb2	0.0044 (5)	0.0083 (6)	0.0048 (7)	-0.0002 (4)	0.000	0.000
Nb3	0.0058 (6)	0.0068 (6)	0.0045 (6)	0.0015 (5)	0.000	0.000
V1	0.0072 (17)	0.0072 (17)	0.007 (3)	0.000	0.000	0.000
O1	0.010 (4)	0.012 (4)	0.012 (5)	0.003 (3)	0.000	0.000
O2	0.018 (4)	0.010 (4)	0.012 (5)	-0.002 (4)	0.000	0.000
O3	0.003 (4)	0.011 (4)	0.012 (5)	-0.003 (4)	0.000	0.000
O4	0.009 (4)	0.007 (4)	0.015 (5)	-0.004 (4)	0.000	0.000
O5	0.010 (4)	0.015 (5)	0.004 (5)	0.005 (4)	0.000	0.000
O6	0.023 (7)	0.023 (7)	0.016 (11)	0.000	0.000	0.000
O7	0.008 (4)	0.007 (4)	0.006 (4)	0.000 (3)	0.000	0.000

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Nb1—O6 <sup>i</sup>	1.9200 (3)	Nb3—O7	2.025 (7)
Nb1—O6	1.9200 (3)	Nb3—O3 <sup>viii</sup>	2.292 (8)
Nb1—O1 <sup>ii</sup>	2.005 (8)	V1—O7 <sup>ix</sup>	1.735 (6)
Nb1—O1 <sup>iii</sup>	2.005 (8)	V1—O7 <sup>x</sup>	1.735 (6)
Nb1—O1 <sup>iv</sup>	2.005 (8)	V1—O7 <sup>xi</sup>	1.735 (6)
Nb1—O1 <sup>v</sup>	2.005 (8)	V1—O7 <sup>xii</sup>	1.735 (6)
Nb2—O1	1.827 (8)	O1—Nb1 <sup>xiii</sup>	2.005 (8)
Nb2—O2	1.870 (8)	O3—Nb2 <sup>xiv</sup>	1.993 (2)
Nb2—O3 <sup>i</sup>	1.993 (2)	O3—Nb3 <sup>viii</sup>	2.292 (8)
Nb2—O3	1.993 (2)	O4—Nb3 <sup>xv</sup>	1.792 (7)
Nb2—O4	2.115 (7)	O5—Nb3 <sup>vii</sup>	1.999 (2)
Nb2—O5	2.253 (8)	O5—Nb3 <sup>viii</sup>	1.999 (2)
Nb3—O4 <sup>vi</sup>	1.792 (7)	O6—Nb1 <sup>xiv</sup>	1.9200 (3)
Nb3—O2	1.962 (8)	O7—V1 <sup>ix</sup>	1.735 (6)
Nb3—O5 <sup>vii</sup>	1.999 (2)	O7—V1 <sup>xvi</sup>	1.735 (6)
Nb3—O5 <sup>viii</sup>	1.999 (2)		
O6 <sup>i</sup> —Nb1—O6	180.0	O2—Nb3—O7	170.5 (3)
O6 <sup>i</sup> —Nb1—O1 <sup>ii</sup>	90.0	O5 <sup>vii</sup> —Nb3—O7	87.5 (2)
O6—Nb1—O1 <sup>ii</sup>	90.0	O5 <sup>viii</sup> —Nb3—O7	87.5 (2)
O6 <sup>i</sup> —Nb1—O1 <sup>iii</sup>	90.0	O4 <sup>vi</sup> —Nb3—O3 <sup>viii</sup>	177.3 (3)
O6—Nb1—O1 <sup>iii</sup>	90.0	O2—Nb3—O3 <sup>viii</sup>	87.1 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Nb1—O1 <sup>iii</sup>	180.0 (5)	O5 <sup>vii</sup> —Nb3—O3 <sup>viii</sup>	73.8 (2)
O6 <sup>i</sup> —Nb1—O1 <sup>iv</sup>	90.0	O5 <sup>viii</sup> —Nb3—O3 <sup>viii</sup>	73.8 (2)
O6—Nb1—O1 <sup>iv</sup>	90.0	O7—Nb3—O3 <sup>viii</sup>	83.4 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Nb1—O1 <sup>iv</sup>	90.0	O7 <sup>ix</sup> —V1—O7 <sup>x</sup>	107.83 (13)
O1 <sup>iii</sup> —Nb1—O1 <sup>iv</sup>	90.0	O7 <sup>ix</sup> —V1—O7 <sup>xi</sup>	107.83 (13)
O6 <sup>i</sup> —Nb1—O1 <sup>v</sup>	90.0	O7 <sup>x</sup> —V1—O7 <sup>xi</sup>	112.8 (3)
O6—Nb1—O1 <sup>v</sup>	90.0	O7 <sup>ix</sup> —V1—O7 <sup>xii</sup>	112.8 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Nb1—O1 <sup>v</sup>	90.0	O7 <sup>x</sup> —V1—O7 <sup>xii</sup>	107.83 (13)
O1 <sup>iii</sup> —Nb1—O1 <sup>v</sup>	90.0	O7 <sup>xi</sup> —V1—O7 <sup>xii</sup>	107.83 (13)

O1 <sup>iv</sup> —Nb1—O1 <sup>v</sup>	180.0	O7 <sup>ix</sup> —V1—V1 <sup>xvii</sup>	123.60 (13)
O1—Nb2—O2	97.3 (3)	O7 <sup>x</sup> —V1—V1 <sup>xvii</sup>	56.40 (13)
O1—Nb2—O3 <sup>i</sup>	104.7 (2)	O7 <sup>xi</sup> —V1—V1 <sup>xvii</sup>	56.40 (13)
O2—Nb2—O3 <sup>i</sup>	93.3 (2)	O7 <sup>xii</sup> —V1—V1 <sup>xvii</sup>	123.60 (13)
O1—Nb2—O3	104.7 (2)	O7 <sup>ix</sup> —V1—V1 <sup>xviii</sup>	56.40 (13)
O2—Nb2—O3	93.3 (2)	O7 <sup>x</sup> —V1—V1 <sup>xviii</sup>	123.60 (13)
O3 <sup>i</sup> —Nb2—O3	148.8 (4)	O7 <sup>xi</sup> —V1—V1 <sup>xviii</sup>	123.60 (13)
O1—Nb2—O4	90.0 (3)	O7 <sup>xii</sup> —V1—V1 <sup>xviii</sup>	56.40 (13)
O2—Nb2—O4	172.7 (3)	V1 <sup>xvii</sup> —V1—V1 <sup>xviii</sup>	180.0
O3 <sup>i</sup> —Nb2—O4	84.8 (2)	Nb2—O1—Nb1 <sup>xiii</sup>	175.9 (5)
O3—Nb2—O4	84.8 (2)	Nb2—O2—Nb3	172.0 (5)
O1—Nb2—O5	173.0 (3)	Nb2 <sup>xiv</sup> —O3—Nb2	148.8 (4)
O2—Nb2—O5	89.6 (3)	Nb2 <sup>xiv</sup> —O3—Nb3 <sup>viii</sup>	104.9 (2)
O3 <sup>i</sup> —Nb2—O5	74.8 (2)	Nb2—O3—Nb3 <sup>viii</sup>	104.9 (2)
O3—Nb2—O5	74.8 (2)	Nb3 <sup>xv</sup> —O4—Nb2	175.1 (5)
O4—Nb2—O5	83.1 (3)	Nb3 <sup>vii</sup> —O5—Nb3 <sup>viii</sup>	147.6 (4)
O4 <sup>vi</sup> —Nb3—O2	95.6 (3)	Nb3 <sup>vii</sup> —O5—Nb2	106.1 (2)
O4 <sup>vi</sup> —Nb3—O5 <sup>vii</sup>	106.1 (2)	Nb3 <sup>viii</sup> —O5—Nb2	106.1 (2)
O2—Nb3—O5 <sup>vii</sup>	89.9 (2)	Nb1 <sup>xiv</sup> —O6—Nb1	180.0
O4 <sup>vi</sup> —Nb3—O5 <sup>viii</sup>	106.1 (2)	V1 <sup>ix</sup> —O7—V1 <sup>xvi</sup>	67.2 (3)
O2—Nb3—O5 <sup>viii</sup>	89.9 (2)	V1 <sup>ix</sup> —O7—Nb3	132.5 (3)
O5 <sup>vii</sup> —Nb3—O5 <sup>viii</sup>	147.6 (4)	V1 <sup>xvi</sup> —O7—Nb3	132.5 (3)
O4 <sup>vi</sup> —Nb3—O7	94.0 (3)		

Symmetry codes: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $-y, x-1, z$ ; (iii)  $y, -x+1, -z$ ; (iv)  $x-1, y, z$ ; (v)  $-x+1, -y, -z$ ; (vi)  $y+1, -x+1, -z$ ; (vii)  $-x+3/2, -y+1/2, -z-1/2$ ; (viii)  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (x)  $-y+1/2, x-1/2, z+1/2$ ; (xi)  $y-1/2, -x+3/2, -z+1/2$ ; (xii)  $x-1, y, z+1$ ; (xiii)  $x+1, y, z$ ; (xiv)  $x, y, z+1$ ; (xv)  $-y+1, x-1, z$ ; (xvi)  $x+1, y, z-1$ ; (xvii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (xviii)  $-x, -y+1, -z+2$ .