

## La variété $\beta$ -NaMoO<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)

Soumaya Ben Hlila, Mohamed Faouzi Zid\* et Ahmed Driss

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

Reçu le 14 janvier 2009; accepté le 20 janvier 2009

 Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{Mo–O}) = 0.003$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.019;  $wR$  factor = 0.053; data-to-parameter ratio = 10.5.

The title compound, sodium dioxidomolybdenum(VI) arsenate(V),  $\beta$ -NaMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, was prepared by solid-state reaction at 953 K. In the crystal structure, the AsO<sub>4</sub> tetrahedra and MoO<sub>6</sub> octahedra (both with  $m$  symmetry) share corner atoms to form a three-dimensional framework that delimits cavities parallel to [010] where disordered six-coordinated sodium cations (half-occupation) are located. Structural relationships between the different orthoarsenates of the AMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> series ( $A = \text{Ag, Li, Na, K and Rb}$ ) are discussed.

### Littérature associée

Pour le contexte général du travail, voir: Brown & Altermatt (1985); Benhamada *et al.* (1992); Haddad *et al.* (1988); Harrison *et al.* (1994); Ledain *et al.* (1997); Piffard *et al.* (1985); Zid *et al.* (1992). La structure est isotypique avec AgMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> (Hajji & Zid, 2006) et KMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> (Zid & Jouini, 1996a). Pour structures associées, voir: Hajji *et al.* (2004) ( $\beta$ -LiMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>); Hajji *et al.* (2005) [Li(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(AsO<sub>4</sub>)]; Linnros (1970) (LiMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>); Zid & Jouini (1996b) (K<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); Zid & Jouini (1999) (RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>); Zid *et al.* (1997) ( $\alpha$ -NaMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>); Zid *et al.* (1998) (K<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

### Partie expérimentale

#### Données cristallines

NaMoO <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )	$V = 496.7$ (2) Å <sup>3</sup>
$M_r = 289.85$	$Z = 4$
Orthorhombique, $Pnma$	Radiation Mo $K\alpha$
$a = 10.147$ (2) Å	$\mu = 9.29$ mm <sup>-1</sup>
$b = 6.597$ (2) Å	$T = 298$ (2) K
$c = 7.420$ (2) Å	$0.26 \times 0.16 \times 0.10$ mm

#### Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4	589 réflexions indépendantes
Correction d'absorption: $\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	539 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.186$ , $T_{\max} = 0.394$	$R_{\text{int}} = 0.027$
1438 réflexions mesurées	2 réflexions de référence
	fréquence: 120 min
	déclin d'intensité: 1.2%

#### Affinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	56 paramètres
$wR(F^2) = 0.053$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.80$ e Å <sup>-3</sup>
$S = 1.14$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.69$ e Å <sup>-3</sup>
589 réflexions	

#### Tableau 1

Paramètres géométriques(Å).

Mo1–O4	1.700 (3)	As1–O5	1.700 (2)
Mo1–O1 <sup>i</sup>	1.714 (3)	As1–O5 <sup>v</sup>	1.700 (2)
Mo1–O5 <sup>ii</sup>	1.999 (3)	Na1–O1	2.329 (4)
Mo1–O5 <sup>iii</sup>	1.999 (3)	Na1–O2 <sup>vi</sup>	2.420 (4)
Mo1–O3	2.174 (3)	Na1–O5 <sup>vii</sup>	2.583 (4)
Mo1–O2	2.197 (3)	Na1–O4	2.590 (4)
As1–O2 <sup>i</sup>	1.678 (3)	Na1–O1 <sup>viii</sup>	2.595 (4)
As1–O3 <sup>iv</sup>	1.678 (3)	Na1–O3 <sup>vi</sup>	2.597 (4)

 Codes de symétrie: (i)  $x - \frac{1}{2}, y, -z + \frac{3}{2}$ ; (ii)  $-x + \frac{1}{2}, -y, z - \frac{1}{2}$ ; (iii)  $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ ; (iv)  $x, y, z + 1$ ; (v)  $x, -y + \frac{1}{2}, z$ ; (vi)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; (vii)  $x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{3}{2}$ ; (viii)  $-x + 1, -y, -z + 2$ .

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); graphisme moléculaire: DIAMOND (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: WinGX (Farrugia, 1999).

Des documents complémentaires et figures concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UIICR (Référence: WM2218).

### Références

- Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 154–160.
- Brandenburg, K. (1998). DIAMOND. Université de Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- 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., Piffard, Y. & Jouini, N. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 293–298.
- Hajji, M. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i114–i116.
- Hajji, M., Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, i76–i78.
- Hajji, M., Zid, M. F. & Jouini, T. (2005). *Acta Cryst.* **C61**, i57–i58.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). XCAD4. Université de Marburg, Allemagne.
- Harrison, W. T. A., Liano, C. S., Nenouff, T. M. & Stucky, G. D. J. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 367–372.
- Ledain, S., Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (1997). *J. Solid State Chem.* **129**, 298–302.
- Linnros, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3711–3722.
- 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., Lachgar, A. & Tournoux, M. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 253–256.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1997). *J. Solid State Chem.* **133**, 386–390.
- Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1998). *J. Solid State Chem.* **141**, 500–507.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 1334–1336.
- Zid, M. F. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 843–845.
- Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Piffard, Y. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 201–206.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2009). E65, i11 [doi:10.1107/S1600536809002517]

## La variété $\beta$ - $\text{NaMoO}_2(\text{AsO}_4)$

Soumaya Ben Hlila, Mohamed Faouzi Zid et Ahmed Driss

### S1. Comment

La recherche de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques ou bien des échangeurs d'ions, a conduit à s'intéresser aux composés à charpentes mixtes formées d'octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $M$  = métal de transition) et de tétraèdres  $\text{XO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ). En effet, la jonction entre ces polyèdres conduit à des composés à charpentes ouvertes mixtes présentant de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui sont en relation directe avec leurs structures cristallines (Benhamada *et al.*, 1992; Harrison *et al.*, 1994; Zid *et al.*, 1992; Piffard *et al.*, 1985; Haddad *et al.*, 1988; Ledain *et al.*, 1997). C'est dans ce cadre que nous avons exploré les systèmes  $A\text{-Mo-As-O}$  ( $A$  = cation monovalent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé les phases suivantes:  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$  (Zid *et al.*, 1998),  $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{As}_2\text{O}_7$  (Zid & Jouini, 1996b),  $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$  (Hajji *et al.*, 2005) et  $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$  (Hajji & Zid, 2006). La variété  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  obtenue appartient à la série des orthoarséniates de formulation générale  $A\text{MoO}_2\text{AsO}_4$ .

L'unité asymétrique (Fig. 1) est construite à partir d'un octaèdre  $\text{MoO}_6$  est d'un tétraèdre  $\text{AsO}_4$  partageant un sommet. Ces polyèdres se lient, selon les directions [100] et [010] pour former des chaînes ondulées de formulation  $\text{MoAsO}_8$  (Fig. 2). Ces dernières se connectent par mise en commun de sommets entre octaèdres et tétraèdres pour conduire à une charpente tridimensionnelle possédant des larges canaux où résident les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 3). Le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs de charges des ions Mo (5,94), As (4,95) et Na (0,90) dans la phase étudiée. La structure est similaire à celle au potassium  $\text{KMoO}_2\text{AsO}_4$  (Zid & Jouini, 1996a) et à l'argent  $\text{AgMoO}_2\text{AsO}_4$  (Hajji & Zid, 2006). Notons que dans la série  $A\text{MoO}_2\text{AsO}_4$  le cation monovalent joue un rôle important et conduit à différents types structuraux notamment:  $\text{LiMoO}_2\text{AsO}_4$  orthorhombique, groupe non-centrosymétrique  $Pn2_1a$  (Linnros, 1970),  $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  orthorhombique, groupe non-centrosymétrique  $Pca2_1$  (Zid *et al.*, 1997),  $\text{RbMoO}_2\text{AsO}_4$  orthorhombique, groupe  $Fddd$  (Zid & Jouini, 1999),  $\beta$ - $\text{LiMoO}_2\text{AsO}_4$  monoclinique, groupe non-centrosymétrique  $P2_1$  (Hajji *et al.*, 2004) et la nouvelle variété  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  orthorhombique, groupe  $Pnma$ . Afin d'utiliser les données structurales et les relier aux propriétés physico-chimiques, en particulier de conduction ioniques et dès l'obtention d'une phase polycristalline pure du  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$ , des mesures électriques moyennant un pont d'impédance complexe de type HP4192A seront réalisées.

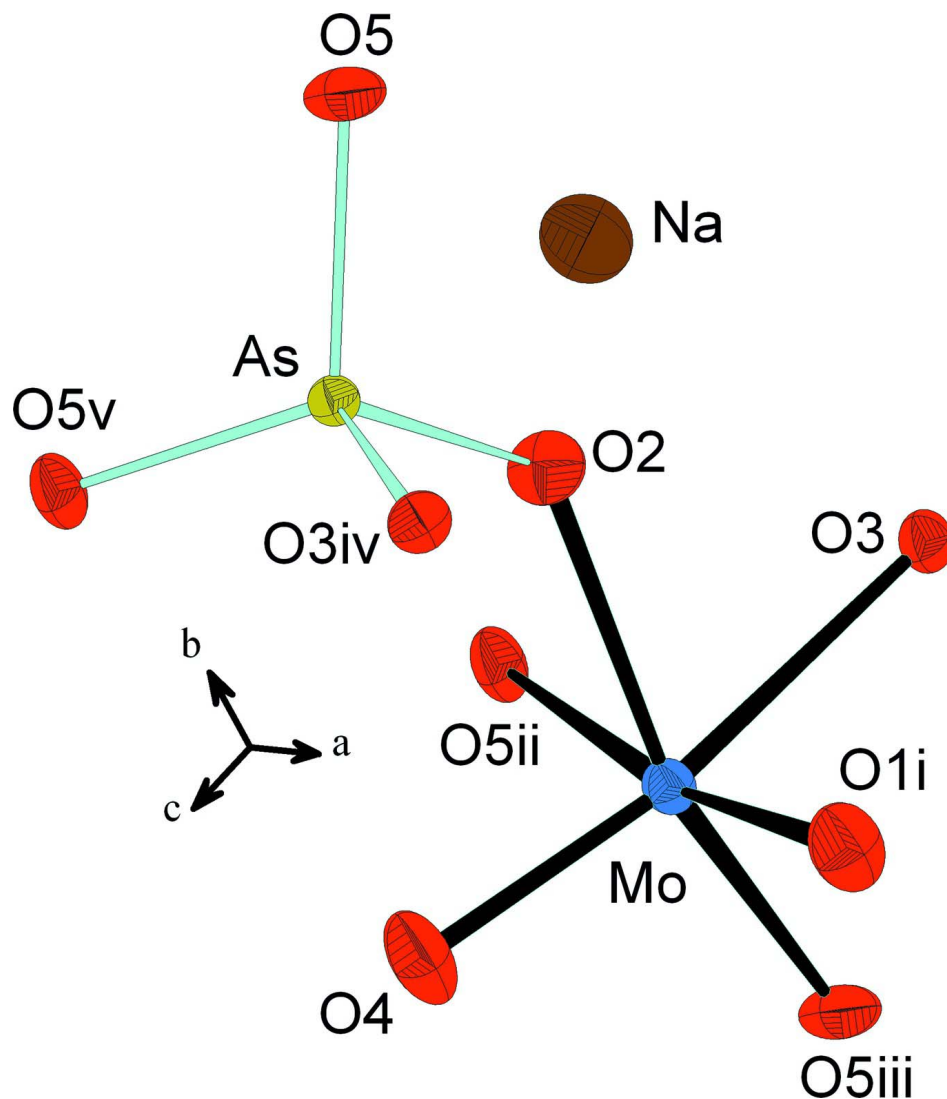
### S2. Experimental

Les cristaux relatifs à la variété  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  ont été obtenus à partir des réactifs:  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  (Fluka),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  (préparé au laboratoire, ASTM 01-775) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Prolabo) pris dans les rapports molaires Na:Mo:As égaux à 2:3:4. Le mélange, finement broyé, est préchauffé à l'air à 623 K en vue d'éliminer  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Il est ensuite porté jusqu'à une température de synthèse proche de la fusion, 953 K. Le mélange est alors abandonné à cette température pendant deux semaines pour favoriser la germination des cristaux. Le résidu final a subi en premier un refroidissement lent ( $5^\circ/\text{h}$ ) jusqu'à 873 K puis un second rapide ( $50^\circ/\text{h}$ ) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux jaunâtres, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du flux par l'eau bouillante. Une analyse qualitative au M.E.B.E. de type

FEI Quanta 200 confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: As, Mo, et Na.

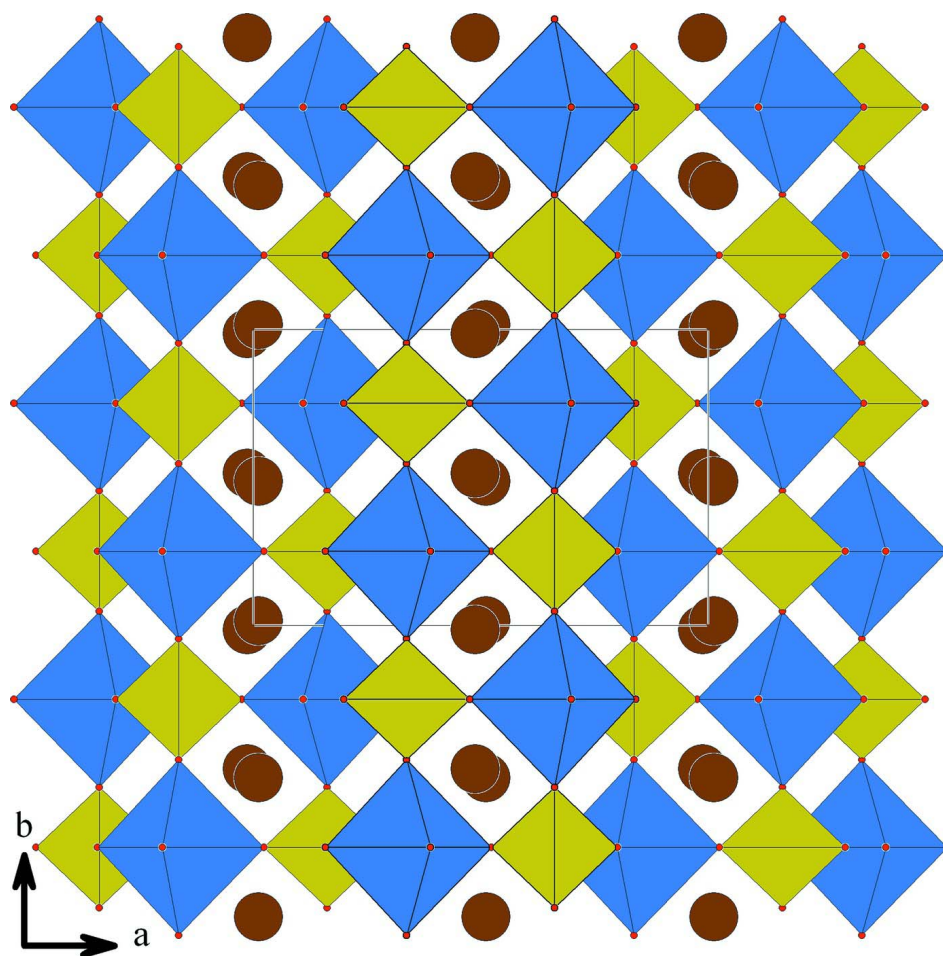
### S3. Refinement

L'analyse de la Fourier différence finale ne révèle aucun pic résiduel significatif. Par ailleurs les ellipsoïdes sont très bien définis.

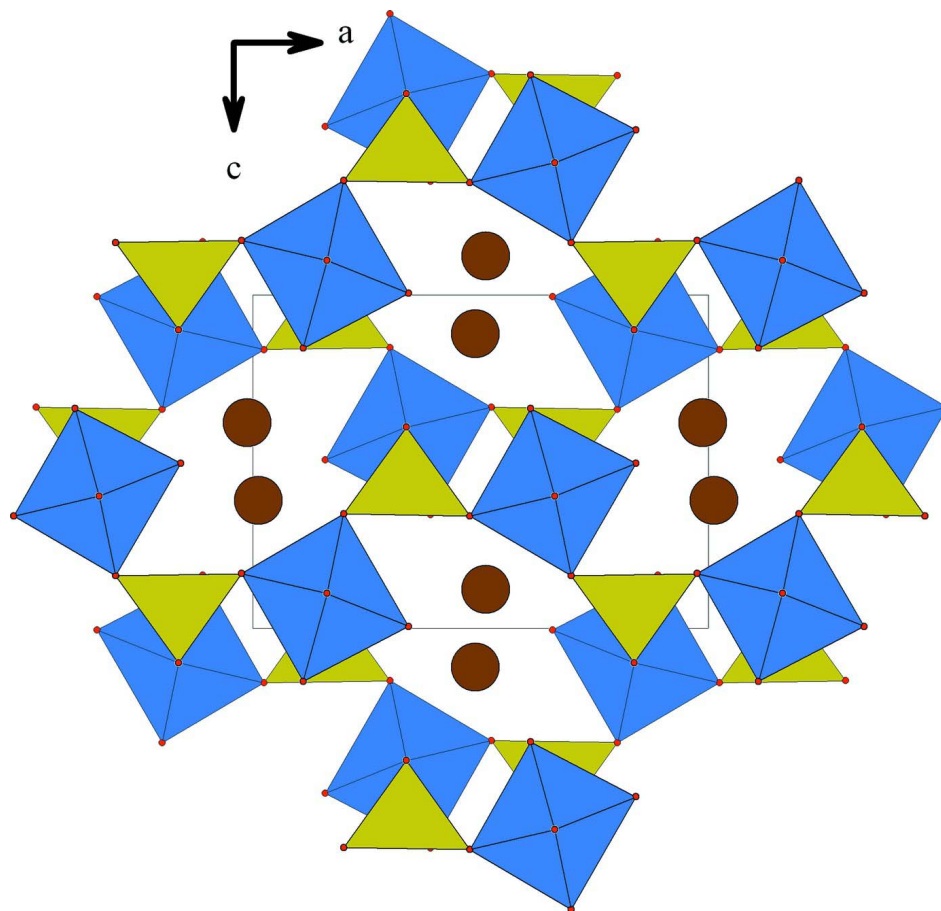


**Figure 1**

Unité asymétrique dans la variété  $\beta$ -NaMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. [Code de sym'etrie: voir table 1.]

**Figure 2**

Projection de la structure de la variété  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  selon  $c$  montrant les chaînes  $\text{MoAsO}_8$ .

**Figure 3**

Projection de la structure de la variété  $\beta$ - $\text{NaMoO}_2\text{AsO}_4$  selon  $b$  montrant les canaux où résident les cations  $\text{Na}^+$ .

### sodium dioxidomolybdenum(VI) arsenate(V)

#### Crystal data

$\text{NaMoO}_2(\text{AsO}_4)$   
 $M_r = 289.85$   
 Orthorhombic,  $Pnma$   
 Hall symbol: -P 2ac 2n  
 $a = 10.147(2) \text{ \AA}$   
 $b = 6.597(2) \text{ \AA}$   
 $c = 7.420(2) \text{ \AA}$   
 $V = 496.7(2) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

$F(000) = 536$   
 $D_x = 3.876 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 Cell parameters from 25 reflections  
 $\theta = 12\text{--}15^\circ$   
 $\mu = 9.29 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 298 \text{ K}$   
 Prism, yellow  
 $0.26 \times 0.16 \times 0.10 \text{ mm}$

#### Data collection

Enraf-Nonius CAD-4  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 $\omega/2\theta$  scans  
 Absorption correction:  $\psi$  scan  
 (North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0.186$ ,  $T_{\max} = 0.394$   
 1438 measured reflections  
 589 independent reflections  
 539 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.027$   
 $\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 3.4^\circ$   
 $h = -1 \rightarrow 12$

$k = -1 \rightarrow 8$   
 $l = -9 \rightarrow 9$

2 standard reflections every 120 min  
 intensity decay: 1.2%

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$   
 $wR(F^2) = 0.053$   
 $S = 1.14$   
 589 reflections  
 56 parameters  
 0 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
 map  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0251P)^2 + 0.2566P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.80 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.69 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,  
 2008),  $F_c^* = kFc[1 + 0.001x \text{Fc}^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$   
 Extinction coefficient: 0.0099 (7)

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

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mo1	0.32396 (4)	0.2500	0.44866 (5)	0.00991 (16)	
As1	0.16109 (5)	0.2500	1.03646 (5)	0.00844 (16)	
Na1	0.5123 (3)	0.0151 (6)	0.8833 (4)	0.0280 (7)	0.50
O1	0.6584 (3)	0.2500	1.0056 (5)	0.0213 (8)	
O2	0.5243 (3)	0.2500	0.3365 (4)	0.0148 (7)	
O3	0.3009 (3)	0.2500	0.1573 (4)	0.0120 (6)	
O4	0.3898 (3)	0.2500	0.6593 (4)	0.0227 (8)	
O5	0.1628 (2)	0.0465 (4)	0.8960 (3)	0.0172 (5)	

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mo1	0.0098 (2)	0.0112 (2)	0.0087 (2)	0.000	-0.00007 (14)	0.000
As1	0.0085 (2)	0.0086 (3)	0.0082 (2)	0.000	-0.00054 (16)	0.000
Na1	0.0261 (17)	0.0240 (18)	0.0339 (15)	-0.0048 (12)	-0.0057 (12)	-0.0035 (17)
O1	0.0145 (17)	0.031 (2)	0.0178 (15)	0.000	-0.0009 (13)	0.000
O2	0.0092 (14)	0.0224 (19)	0.0128 (15)	0.000	-0.0022 (13)	0.000
O3	0.0100 (14)	0.0131 (16)	0.0129 (14)	0.000	-0.0022 (12)	0.000
O4	0.0163 (17)	0.039 (2)	0.0124 (14)	0.000	-0.0019 (13)	0.000
O5	0.0231 (13)	0.0128 (11)	0.0158 (10)	-0.0016 (10)	-0.0028 (9)	-0.0042 (10)

Geometric parameters (Å, °)

Mo1—O4	1.700 (3)	As1—O5	1.700 (2)
Mo1—O1 <sup>i</sup>	1.714 (3)	As1—O5 <sup>v</sup>	1.700 (2)
Mo1—O5 <sup>ii</sup>	1.999 (3)	Na1—O1	2.329 (4)
Mo1—O5 <sup>iii</sup>	1.999 (3)	Na1—O2 <sup>vi</sup>	2.420 (4)
Mo1—O3	2.174 (3)	Na1—O5 <sup>vii</sup>	2.583 (4)
Mo1—O2	2.197 (3)	Na1—O4	2.590 (4)
As1—O2 <sup>i</sup>	1.678 (3)	Na1—O1 <sup>viii</sup>	2.595 (4)
As1—O3 <sup>iv</sup>	1.678 (3)	Na1—O3 <sup>vi</sup>	2.597 (4)
O4—Mo1—O1 <sup>i</sup>	101.71 (16)	O1 <sup>i</sup> —Mo1—O2	169.17 (14)
O4—Mo1—O5 <sup>ii</sup>	98.82 (7)	O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O2	82.17 (7)
O1 <sup>i</sup> —Mo1—O5 <sup>ii</sup>	96.00 (7)	O5 <sup>iii</sup> —Mo1—O2	82.17 (7)
O4—Mo1—O5 <sup>iii</sup>	98.82 (7)	O3—Mo1—O2	73.93 (12)
O1 <sup>i</sup> —Mo1—O5 <sup>iii</sup>	96.00 (7)	O2 <sup>i</sup> —As1—O3 <sup>iv</sup>	113.51 (16)
O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O5 <sup>iii</sup>	156.15 (12)	O2 <sup>i</sup> —As1—O5	110.67 (10)
O4—Mo1—O3	163.05 (14)	O3 <sup>iv</sup> —As1—O5	108.60 (10)
O1 <sup>i</sup> —Mo1—O3	95.24 (14)	O2 <sup>i</sup> —As1—O5 <sup>v</sup>	110.67 (10)
O5 <sup>ii</sup> —Mo1—O3	79.22 (6)	O3 <sup>iv</sup> —As1—O5 <sup>v</sup>	108.60 (10)
O5 <sup>iii</sup> —Mo1—O3	79.22 (6)	O5—As1—O5 <sup>v</sup>	104.37 (16)
O4—Mo1—O2	89.12 (14)		

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