

Structure Cristalline de $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$: un Nouvel Exemple de Silicium Hexacoordiné

PAR A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166-X, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 27 avril 1976, accepté le 3 mai 1976)

$(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ is triclinic with a bimolecular unit cell: $a=15.14$ (1), $b=7.684$ (5), $c=4.861$ (5) Å, $\alpha=97.86$ (1), $\beta=96.74$ (1), $\gamma=83.89$ (1)°. The space group is $P\bar{1}$. The crystal structure has been solved with 2402 independent reflexions. The main feature of this atomic arrangement is a two-dimensional anion, $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$, built up from tetrapolyphosphate groups, P_4O_{13} , connected by Si atoms in an octahedral coordination. The final R value is 0.035.

Introduction

Les données cristallographiques et la préparation chimique de $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ ont déjà été décrites (Averbuch-Pouchot & Durif, 1976). Nous rappelons simplement les dimensions de la maille triclinique: $a=15,14$ (1), $b=7,684$ (5), $c=4,861$ (5) Å, $\alpha=97,86$ (1), $\beta=96,74$ (1), $\gamma=83,89$ (1)°. Cette maille renferme deux unités formulaires. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est $P\bar{1}$.

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé présentait approximativement la forme d'un cube ($0,10 \times 0,10 \times 0,08$ mm). Les intensités de 2927 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_2$ du molybdène dans un domaine angulaire compris entre 3 et 35° (θ).

Chaque réflexion était balayée à la vitesse de 0,03°

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs thermiques anisotropes ($\times 10^5$) pour $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$

O(Lij) = oxygène de liaison P-O-P entre deux atomes de phosphore P(i) et P(j). O(Eij) = oxygène extérieur à la chaîne et lié à l'atome de phosphore P(i).

	x (σ)	y (σ)	z (σ)	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si	7589,6 (6)	618 (1)	439 (2)	0,69	101 (3)	267 (11)	614 (27)	-28 (5)	45 (7)	22 (13)
P(1)	8502,5 (5)	2134 (1)	6039 (1)	0,64	91 (3)	318 (11)	463 (26)	-61 (5)	36 (7)	9 (13)
P(2)	6921,8 (6)	4094 (1)	8195 (2)	0,69	101 (3)	217 (11)	699 (26)	-22 (4)	11 (7)	-10 (13)
P(3)	7887,4 (5)	6806 (1)	1797 (2)	0,65	94 (3)	210 (11)	689 (26)	-21 (4)	19 (7)	41 (13)
P(4)	6633,4 (5)	9138 (1)	4800 (1)	0,65	93 (3)	308 (11)	480 (26)	-60 (5)	26 (7)	-7 (13)
O(E11)	9367 (2)	2872 (3)	6948 (5)	1,34	149 (10)	829 (42)	919 (85)	-209 (16)	-6 (23)	-64 (46)
O(E12)	8281 (1)	764 (3)	7814 (4)	0,79	121 (9)	302 (32)	726 (76)	-16 (13)	109 (21)	103 (39)
O(E13)	8445 (1)	1365 (3)	2960 (4)	0,78	102 (9)	404 (33)	567 (74)	-55 (13)	45 (20)	-29 (39)
O(L12)	7704 (2)	3706 (3)	6272 (5)	1,09	171 (10)	376 (34)	1052 (84)	32 (15)	208 (24)	141 (42)
O(E21)	6032 (2)	4221 (3)	6638 (5)	1,64	153 (10)	632 (41)	1963 (104)	-45 (16)	-230 (26)	-103 (52)
O(E22)	7093 (1)	2806 (3)	342 (4)	0,94	153 (9)	328 (33)	864 (79)	-5 (14)	136 (22)	187 (40)
O(L23)	7076 (1)	6003 (3)	9791 (4)	0,94	134 (9)	242 (31)	1096 (84)	-42 (13)	6 (22)	-101 (40)
O(E31)	8654 (2)	5528 (3)	2301 (5)	1,37	140 (10)	552 (38)	168 (99)	29 (16)	0 (25)	267 (48)
O(E32)	8076 (1)	8417 (3)	537 (4)	0,86	130 (9)	225 (31)	1007 (81)	-28 (13)	101 (22)	20 (40)
O(L34)	7414 (1)	7522 (3)	4523 (4)	0,95	172 (10)	293 (33)	689 (76)	10 (14)	104 (23)	39 (39)
O(E41)	5748 (2)	8509 (3)	3834 (5)	1,36	125 (10)	820 (42)	1226 (91)	-177 (16)	8 (23)	-16 (49)
O(E42)	6894 (1)	485 (3)	3060 (4)	0,82	119 (9)	395 (33)	596 (75)	15 (14)	98 (21)	158 (39)
O(E43)	6721 (1)	9846 (3)	7892 (4)	0,84	115 (9)	417 (33)	572 (76)	-49 (14)	26 (20)	-23 (39)
NH ₄ (1)	4940 (2)	7438 (4)	8266 (6)	1,69	157 (13)	986 (56)	1543 (116)	-40 (21)	83 (30)	172 (63)
NH ₄ (2)	322 (2)	3140 (5)	2310 (6)	1,85	163 (13)	1210 (62)	1417 (115)	-55 (23)	68 (31)	87 (67)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$

Voisinage octaédrique du silicium

Si	O(E12)	O(E13)	O(E22)	O(E32)	O(E42)	O(E43)
O(E12)	1,765 (2)	2,469 (3)	2,569 (3)	2,443 (3)	2,937 (3)	2,543 (3)
O(E13)	88,8 (1)	1,762 (2)	2,516 (3)	2,493 (3)	2,521 (3)	3,550 (3)
O(E22)	93,2 (1)	90,8 (1)	1,771 (2)	3,548 (3)	2,423 (3)	2,506 (3)
O(E32)	87,2 (1)	89,6 (1)	179,4 (1)	1,776 (2)	2,572 (3)	2,522 (3)
O(E42)	179,6 (1)	91,2 (1)	86,5 (1)	93,1 (1)	1,766 (2)	2,481 (3)
O(E43)	91,4 (1)	179,6 (1)	89,6 (1)	90,1 (1)	88,5 (1)	1,788 (2)

Tableau 2 (suite)

Voisinage tétraédrique des atomes de phosphore

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L12)
O(E11)	1,477 (3)	2,534 (4)	2,478 (3)	2,526 (3)
O(E12)	114,5 (1)	1,535 (2)	2,510 (3)	2,515 (3)
O(E13)	111,1 (1)	110,0 (1)	1,528 (2)	2,508 (3)
O(L12)	109,3 (1)	105,8 (1)	105,7 (1)	1,618 (2)
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	1,466 (2)	2,548 (3)	2,544 (3)	2,458 (3)
O(E22)	117,3 (1)	1,517 (2)	2,487 (3)	2,504 (3)
O(L12)	113,6 (1)	107,2 (1)	1,573 (3)	2,479 (3)
O(L23)	107,0 (1)	107,4 (1)	103,2 (1)	1,590 (2)
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L23)	O(L24)
O(E31)	1,460 (2)	2,522 (3)	2,566 (3)	2,541 (3)
O(E32)	115,6 (1)	1,520 (2)	2,481 (3)	2,490 (3)
O(L23)	114,0 (1)	105,3 (1)	1,599 (2)	2,456 (3)
O(L34)	113,1 (1)	106,6 (1)	100,9 (1)	1,585 (2)
P(4)	O(E41)	O(E42)	O(E43)	O(L34)
O(E41)	1,477 (2)	2,516 (4)	2,491 (3)	2,554 (3)
O(E42)	113,5 (1)	1,532 (2)	2,513 (3)	2,498 (3)
O(E43)	112,3 (1)	110,7 (1)	1,523 (2)	2,485 (3)
O(L34)	110,8 (1)	104,6 (1)	104,3 (1)	1,624 (2)

Voisinage des atomes d'ammonium

$\text{NH}_4(1)-\text{O}(E41)$	2,851 (4)	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E11)$	2,822 (4)
$\text{NH}_4(1)-\text{O}(E41)$	2,886 (4)	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E11)$	2,860 (4)
$\text{NH}_4(1)-\text{O}(E21)$	2,894 (4)	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E31)$	2,960 (4)
$\text{NH}_4(1)-\text{O}(E21)$	2,867 (4)	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E31)$	2,994 (4)
$\text{NH}_4(1)-\text{O}(E42)$	3,097 (4)	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E32)$	2,991 (4)
		$\text{NH}_4(2)-\text{O}(E11)$	3,116 (4)

s^{-1} dans un domaine de $1,20^\circ$. Le fond continu a été mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω seul.

Aucune variation significative des trois réflexions de référence ($\bar{1}\bar{2}, 1, 0$, $21\bar{4}$ et $\bar{3}43$) n'a été remarquée durant les mesures.

En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions suffisamment petites du cristal aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson a permis de découvrir assez rapidement l'enchaînement des atomes de silicium et de phosphore dans l'une des unités asymétriques, malheureusement mal située dans la maille, une erreur d'origine ayant été introduite lors de l'exploitation de la fonction de Patterson. Après avoir effectué un changement d'origine, des synthèses de Fourier successives permettent rapidement de localiser la totalité des atomes de l'arrangement. A ce stade du travail on a conservé 2404 réflexions indépendantes telles que $F_o > 10$ à l'échelle absolue.

Après quelques cycles d'affinement, le facteur R s'abaisse rapidement à 0,035.* Le Tableau 1 donne les

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31875: 18 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

coordonnées atomiques et les paramètres thermiques anisotropes, le Tableau 2 les principales distances inter-

Tableau 3. Longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et orientations de ces axes par rapport aux axes cristallographiques

U^2 = carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (\AA^2), le long des axes principaux des ellipsoïdes. $\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles des ces axes avec les axes cristallographiques a, b et c .

	U (\AA)	θ_a ($^\circ$)	θ_b ($^\circ$)	θ_c ($^\circ$)
Si	0,108	20	100	83
	0,088	71	21	115
	0,083	96	71	27
P(1)	0,111	44	127	83
	0,083	47	37	96
	0,073	98	89	9
P(2)	0,108	9	88	104
	0,094	85	119	26
	0,076	83	29	69
P(3)	0,104	8	92	99
	0,090	88	98	9
	0,078	82	8	90
P(4)	0,111	42	125	84
	0,085	49	39	115
	0,073	85	74	26
O(E11)	0,175	121	37	97
	0,113	125	110	31
	0,086	50	60	60
O(E12)	0,121	27	86	70
	0,095	99	28	74
	0,080	115	117	26
O(E13)	0,118	55	136	76
	0,098	36	48	102
	0,079	95	79	19
O(L12)	0,152	33	75	67
	0,101	97	15	104
	0,091	122	90	27
O(E21)	0,185	128	111	33
	0,137	112	28	91
	0,096	46	72	57
O(E22)	0,137	27	80	71
	0,103	110	43	62
	0,080	108	131	35
O(L23)	0,126	28	81	125
	0,119	64	117	41
	0,075	79	29	71
O(E31)	0,144	100	72	27
	0,139	36	48	103
	0,109	56	132	67
O(E32)	0,126	33	95	64
	0,101	123	97	26
	0,080	83	9	89
O(L34)	0,142	14	79	84
	0,093	90	22	118
	0,084	104	71	29
O(E41)	0,168	115	32	99
	0,122	111	96	14
	0,091	34	59	79
O(E42)	0,125	36	59	76
	0,102	120	36	89
	0,073	108	107	14
O(E43)	0,120	45	128	83
	0,106	45	41	110
	0,080	88	78	21
$\text{NH}_4(1)$	0,169	88	7	92
	0,138	49	91	48
	0,128	139	97	42
$\text{NH}_4(2)$	0,189	89	5	99
	0,136	19	85	78
	0,127	109	90	15

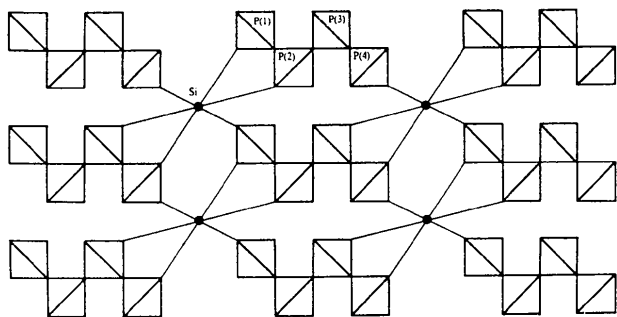


Fig. 1. Représentation schématique de l'anion $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$.

atomiques et angles de liaison. Le Tableau 3 rassemble les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes thermiques et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques.

Description de la structure

L'arrangement atomique peut facilement se schématiser, du moins en ce qui concerne l'anion $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$, comme un enchaînement bidimensionnel formé de groupements tétrapolyphosphates P_4O_{13} reliés par l'intermédiaire des atomes de silicium, ces derniers se trouvant en coordination octaédrique. La Fig. 1 donne la

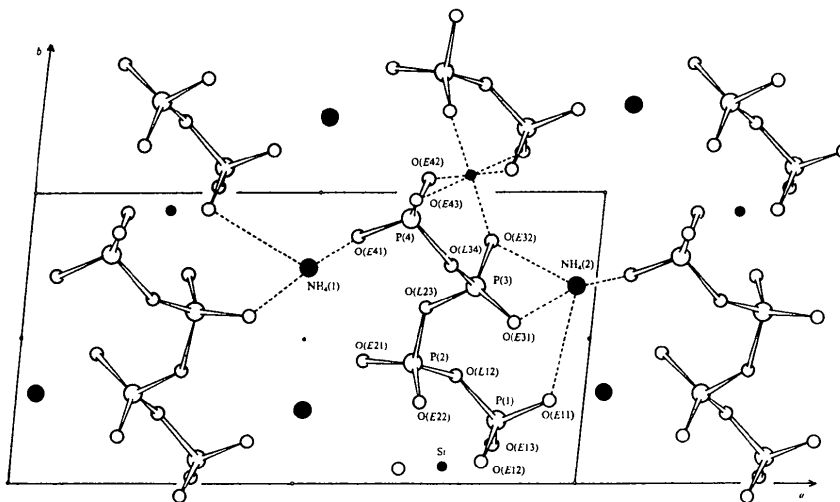


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan ab . Les environnements des atomes de silicium et ammonium sont matérialisés par des pointillés. Les atomes d'oxygène formant le voisinage du silicium proviennent de quatre mailles différentes et de seulement deux mailles différentes pour l'ammonium.

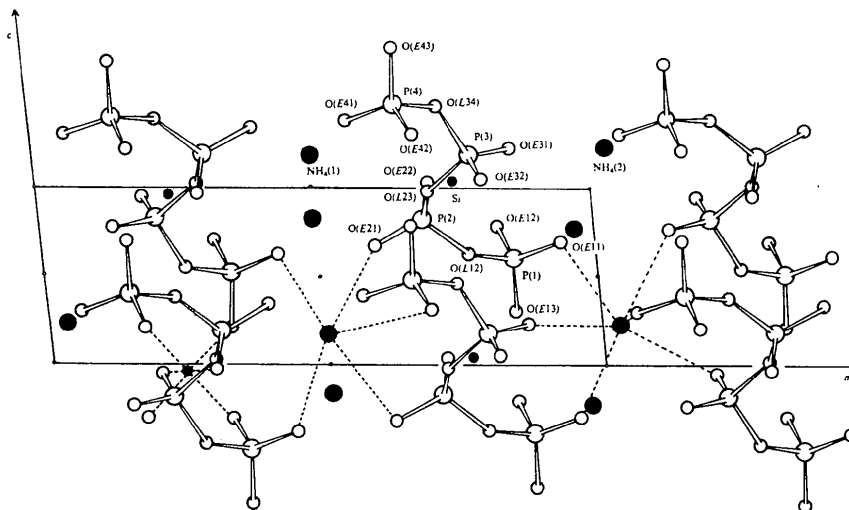


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan ac . Même remarque, que dans le cas de la Fig. 2, pour le voisinage des cations.

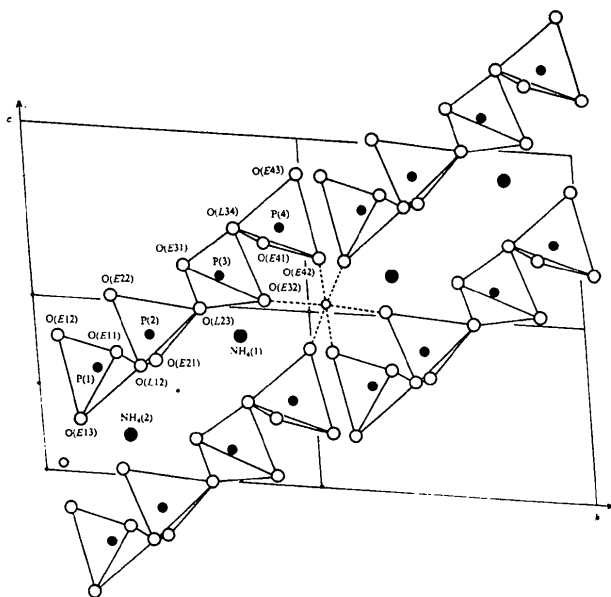


Fig. 4. Projection d'un motif asymétrique sur le plan bc .

représentation schématique d'un tel anion. Deux plans de ce type traversent la maille parallèlement au plan bc en $x \sim \frac{1}{4}$ et $x \sim \frac{3}{4}$. Entre ces plans se situent les ions ammonium. La Fig. 2 donne une projection de cet arrangement sur le plan ab . La Fig. 4 donne la projection d'un plan anionique $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ sur le plan bc et la Fig. 3 la projection de l'ensemble de l'arrangement sur le plan ac .

Les distances Si-O dans l'octaèdre SiO_6 rapportées dans le Tableau 2 sont très voisines de celles signalées dans les autres composés où le silicium possède cette coordination (Liebau, 1971). Les ions ammonium sont disposés entre les plans anioniques et possèdent des voisinages oxygène assez irréguliers (Tableau 2).

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1976). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 LIEBAU, F. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 239-249.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2960

Structure Cristalline du Polyphosphate de Lithium, LiPO_3

PAR J. C. GUITEL ET I. TORDJMAN

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166-X, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 6 mai 1976, accepté le 14 mai 1976)

The crystal structure of lithium polyphosphate, LiPO_3 , has been solved with 3487 independent reflexions. The unit cell is monoclinic with $a = 16.453$ (2), $b = 5.405$ (1), $c = 13.086$ (2) Å, $\beta = 98.99$ (2)° and $Z = 20$; space group Pn . The final R for all observed reflexions is 0.034. The main characteristic of this arrangement is a (PO_3) chain with a period of ten tetrahedra in the $[10\bar{1}]$ direction.

Introduction

Les données cristallographiques et la préparation du polyphosphate de lithium, LiPO_3 , ont déjà été décrites (Grenier & Durif, 1973); nous rappellerons simplement que sa maille monoclinique $a = 16,453$ (2), $b = 5,405$ (1), $c = 13,086$ (2) Å, $\beta = 98,99$ (2)° renferme 20 unités formulaires. Les extinctions observées conduisent à deux groupes spatiaux possibles: Pn ou $P2/n$. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est le noncentrosymétrique Pn .

Données expérimentales

Le cristal choisi avait la forme d'un prisme à base carrée de dimension $0,20 \times 0,20 \times 0,24$ mm ne nécessitant

aucune correction d'absorption pour la longueur d'onde utilisée, celle du molybdène. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Hilger & Watts. Les mesures étaient effectuées en utilisant la méthode de mesure rapide décrite par Bassi (1973). 3549 réflexions dont la fréquence au sommet était supérieure à 10 c.p.s. ont été retenues pour l'étude structurale, après normalisation par comparaison à une courbe d'étalonnage obtenue à partir de 26 mesures intégrées très soigneusement effectuées.

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson se révèle dès le début très fructueux pour déterminer le modèle de l'enchaînement de l'anion polyphosphate. Cependant,