

Structure Cristalline de l'Hexasélénohypodiphosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 7 décembre 1977, accepté le 5 janvier 1978)

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ is orthorhombic with $a = 14.169$ (7), $b = 11.598$ (6), $c = 6.585$ (4) Å, space group $P2_12_12_1$ and $Z = 4$. The crystal structure has been determined by a direct method from X-ray intensities of 1109 independent reflexions measured on a four-circle automatic single-crystal diffractometer and refined by a least-squares method to a final R value of 0.059. The structure consists of layers of P_2Se_6 groups separated by a double layer of Ag atoms. The latter are tetrahedrally coordinated by Se atoms. There are two kinds of Se atoms: the first is surrounded by one P and two Ag atoms, the second by one P and three Ag atoms.

Préparation

Ce composé a été préparé par union directe des éléments. Argent, phosphore et sélénium, pris en proportions stoechiométriques, sont placés dans une ampoule de silice scellée sous vide que l'on chauffe un jour vers 300°C, puis trois jours à 500°C.

L'analyse des monocristaux à la microsonde électronique leur attribue la formule Ag_2PSe_3 , qu'il est préférable d'écrire $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ dans l'hypothèse très vraisemblable de l'existence de groupements hexasélénohypodiphosphate. Cette hypothèse a été vérifiée ultérieurement par la détermination de la structure. Le monocristal utilisé pour effectuer l'étude aux rayons X peut être assimilé à un parallélépipède; il mesure approximativement $230 \times 220 \times 170 \mu\text{m}$.

Données cristallographiques

Les spectres de diffraction, réalisés à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant avec le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$, révèlent un réseau de symétrie orthorhombique. Les extinctions systématiques correspondent au groupe spatial $P2_12_12_1$. Les paramètres cristallins indiqués ci-après ont été obtenus avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$ isolé par un monochromateur. Ces paramètres sont: $a = 14,169$ (7), $b = 11,598$ (6) et $c = 6,585$ (4) Å. La masse volumique déterminée à l'aide de monocristaux ($\rho_m = 5,6 \text{ g cm}^{-3}$) permet d'envisager la présence dans la maille de quatre unités formulaires $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. En effet, dans cette hypothèse, la masse volumique calculée est $\rho_c = 5,94 \text{ g cm}^{-3}$ (Toffoli & Khodadad, 1977).

Les intensités des réflexions ont été mesurées avec le diffractomètre déjà cité effectuant un balayage $\omega-2\theta$. Le domaine concerné par les mesures est défini par les

relations: $2,5 \leq \theta \leq 27,6^\circ$; $0 \leq h \leq 18$; $0 \leq k \leq 14$; et $0 \leq l \leq 18$. Les réflexions d'indices 114, 060 et $\bar{6}70$, choisies pour contrôler la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été mesurées toutes les 100 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces réflexions est égal à 7×10^{-3} . 1109 réflexions ont été retenues pour réaliser l'étude structurale. Leurs intensités vérifient la relation $I > 3\sigma(I)$.

Pour corriger les facteurs de structure des effets de l'absorption, le cristal a été assimilé à une sphère d'égal volume et son coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 272 \text{ cm}^{-1}$) calculé à partir des valeurs des coefficients massiques d'absorption des éléments contenues dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Détermination de la structure

La structure a été résolue par application de la procédure *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) à 120 facteurs de structure normalisés dont les modules ont des valeurs supérieures à 1,77. La synthèse

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-------|----------|----------|-----------|
| Ag(1) | 3628 (3) | 1174 (4) | 8436 (7) |
| Ag(2) | 3680 (3) | 3786 (4) | 8339 (7) |
| Ag(3) | 1320 (4) | 529 (4) | 7340 (7) |
| Ag(4) | 6120 (4) | 433 (4) | 532 (9) |
| Se(1) | 2286 (3) | 2620 (4) | 6294 (7) |
| Se(2) | 2393 (3) | 1092 (4) | 1513 (8) |
| Se(3) | 2812 (3) | 4236 (4) | 1782 (7) |
| Se(4) | 5055 (3) | 3710 (4) | 5629 (7) |
| Se(5) | 5142 (3) | 2348 (4) | 697 (7) |
| Se(6) | 4699 (3) | 605 (4) | 5269 (7) |
| P(1) | 2931 (7) | 2538 (9) | 3320 (20) |
| P(2) | 4525 (7) | 2266 (8) | 3740 (20) |

de Fourier, calculée à partir des phases proposées par la solution qui possède les meilleures figures de mérite, a fourni les positions approchées de tous les atomes de l'unité asymétrique. Ces positions ont été précisées par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion utilisés au cours de l'affinement sont ceux que Cromer & Waber (1974) ont calculés. En tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, la valeur obtenue pour le facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ est égale à 0,059.* Les

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33333: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

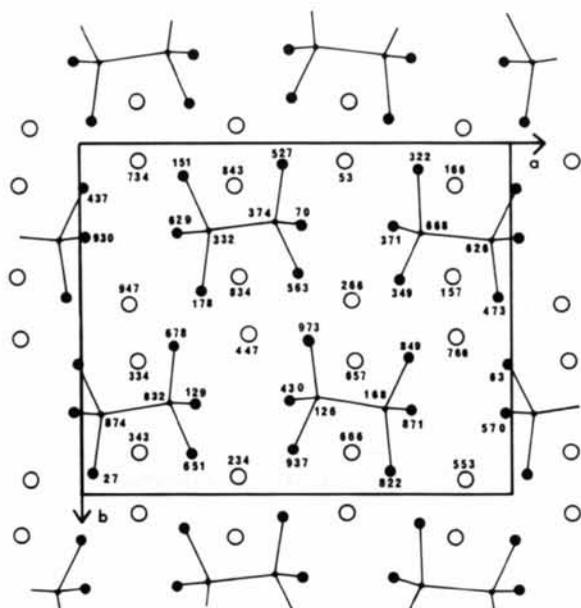


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001). Le nombre inscrit auprès de chacun des atomes indique sa coordonnée relative z en millièmes.

Tableau 2. Distances (Å) et angles des liaisons (°) rencontrés dans le groupement P_2Se_6

| | | | |
|-------------|----------|------------------|-----------|
| P(1)—P(2) | 2,30 (1) | Se(1)—P(1)—P(2) | 108,2 (6) |
| P(1)—Se(1) | 2,16 (1) | Se(2)—P(1)—P(2) | 107,5 (5) |
| P(1)—Se(2) | 2,19 (1) | Se(3)—P(1)—P(2) | 104,4 (5) |
| P(1)—Se(3) | 2,22 (1) | Se(1)—P(1)—Se(2) | 112,4 (5) |
| P(2)—Se(4) | 2,22 (1) | Se(1)—P(1)—Se(3) | 110,1 (5) |
| P(2)—Se(5) | 2,19 (1) | Se(2)—P(1)—Se(3) | 113,8 (5) |
| P(2)—Se(6) | 2,19 (1) | Se(4)—P(2)—P(1) | 107,3 (5) |
| Se(1)—Se(2) | 3,62 (1) | Se(5)—P(2)—P(1) | 106,2 (6) |
| Se(1)—Se(3) | 3,59 (1) | Se(6)—P(2)—P(1) | 106,6 (5) |
| Se(2)—Se(3) | 3,70 (1) | Se(4)—P(2)—Se(5) | 110,2 (5) |
| Se(4)—Se(5) | 3,62 (1) | Se(4)—P(2)—Se(6) | 111,6 (5) |
| Se(4)—Se(6) | 3,64 (1) | Se(5)—P(2)—Se(6) | 114,4 (5) |
| Se(5)—Se(6) | 3,68 (1) | | |

valeurs des coordonnées atomiques obtenues lors du dernier affinement sont rapportées dans le Tableau 1.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection des atomes sur la face (001). Elle montre que la structure étudiée est constituée de groupements P_2Se_6 liés entre eux par des atomes d'argent. Ces groupements forment des couches séparées les unes des autres par des doubles couches d'atomes d'argent. L'orientation générale et la position moyenne des premières sont sensiblement celles des plans $y = 0,25$ et $y = 0,75$, tandis que les secondes sont voisines des plans $y = 0$ et $y = 0,5$.

Tableau 3. Distances (Å) et angles des liaisons (°) de l'environnement de l'argent

| | | | |
|--------------|-----------|--------------------|-----------|
| Ag(1)—Se(1) | 2,900 (7) | Se(1)—Ag(1)—Se(2) | 87,7 (2) |
| Ag(1)—Se(2) | 2,679 (7) | Se(1)—Ag(1)—Se(5) | 117,1 (2) |
| Ag(1)—Se(5) | 2,946 (7) | Se(1)—Ag(1)—Se(6) | 97,8 (2) |
| Ag(1)—Se(6) | 2,663 (7) | Se(2)—Ag(1)—Se(5) | 96,3 (2) |
| Moyenne | 2,797 | Se(2)—Ag(1)—Se(6) | 163,0 (3) |
| | | Se(5)—Ag(1)—Se(6) | 95,4 (2) |
| Ag(2)—Se(1) | 2,746 (7) | Se(1)—Ag(2)—Se(3) | 100,6 (2) |
| Ag(2)—Se(3) | 2,632 (7) | Se(1)—Ag(2)—Se(4) | 100,5 (2) |
| Ag(2)—Se(4) | 2,643 (7) | Se(1)—Ag(2)—Se(5) | 117,7 (2) |
| Ag(2)—Se(5) | 3,079 (7) | Se(3)—Ag(2)—Se(4) | 158,8 (3) |
| Moyenne | 2,775 | Se(3)—Ag(2)—Se(5) | 89,3 (2) |
| | | Se(4)—Ag(2)—Se(5) | 80,0 (2) |
| Ag(3)—Se(1) | 2,868 (7) | Se(1)—Ag(3)—Se(2) | 102,7 (2) |
| Ag(3)—Se(2) | 2,675 (7) | Se(1)—Ag(3)—Se(4) | 82,7 (2) |
| Ag(3)—Se(4) | 2,795 (7) | Se(1)—Ag(3)—Se(6) | 145,6 (2) |
| Ag(3)—Se(6) | 2,747 (7) | Se(2)—Ag(3)—Se(4) | 121,1 (2) |
| Moyenne | 2,771 | Se(2)—Ag(3)—Se(6) | 99,4 (2) |
| | | Se(4)—Ag(3)—Se(6) | 107,8 (2) |
| Ag(4)—Se(3) | 2,710 (7) | Se(3)—Ag(4)—Se(3') | 87,1 (2) |
| Ag(4)—Se(3') | 2,865 (7) | Se(3)—Ag(4)—Se(4) | 117,6 (2) |
| Ag(4)—Se(4) | 2,711 (7) | Se(3)—Ag(4)—Se(5) | 134,6 (2) |
| Ag(4)—Se(5) | 2,621 (7) | Se(3')—Ag(4)—Se(4) | 98,6 (2) |
| Moyenne | 2,727 | Se(3')—Ag(4)—Se(5) | 110,5 (2) |
| | | Se(4)—Ag(4)—Se(5) | 108,1 (2) |

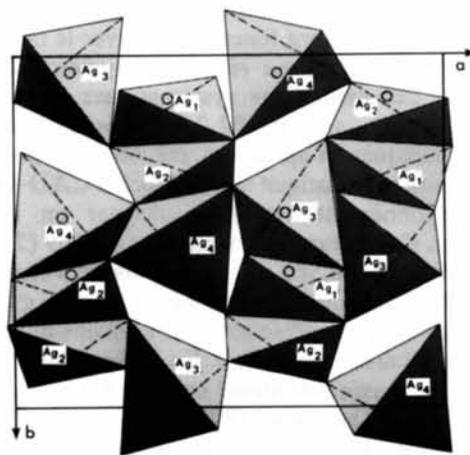


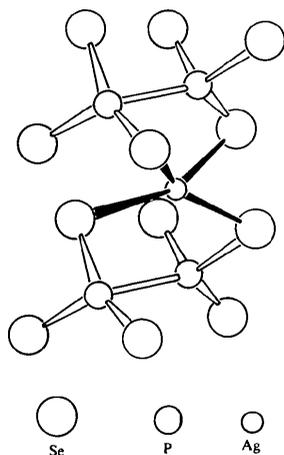
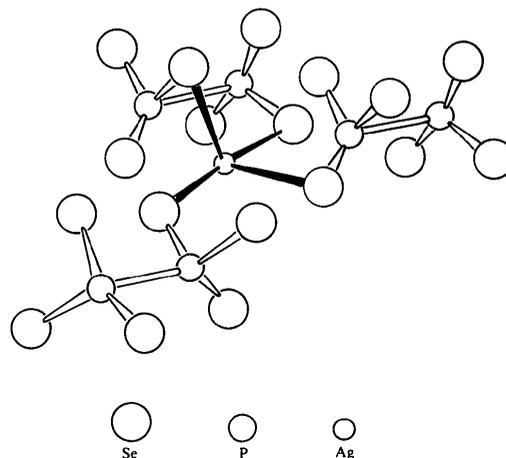
Fig. 2. Projection sur la face (001) des tétraèdres d'atomes de sélénium entourant les atomes d'argent.

Tableau 4. Angles des liaisons ($^{\circ}$)-de l'environnement de sélénium

| | | | | | |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| P(1)–Se(1)–Ag(1) | 98,0 (3) | P(1)–Se(3)–Ag(4) | 96,6 (4) | Ag(3)–Se(4)–Ag(4) | 88,0 (2) |
| P(1)–Se(1)–Ag(2) | 99,4 (3) | P(1)–Se(3)–Ag(4') | 115,1 (3) | P(2)–Se(5)–Ag(1) | 98,7 (3) |
| P(1)–Se(1)–Ag(3) | 112,4 (4) | Ag(2)–Se(3)–Ag(4) | 113,8 (2) | P(2)–Se(5)–Ag(2) | 102,4 (3) |
| Ag(1)–Se(1)–Ag(2) | 64,9 (2) | Ag(2)–Se(3)–Ag(4') | 87,7 (2) | P(2)–Se(5)–Ag(4) | 102,3 (3) |
| Ag(1)–Se(1)–Ag(3) | 73,0 (2) | Ag(4)–Se(3)–Ag(4') | 138,1 (2) | Ag(1)–Se(5)–Ag(2) | 60,4 (2) |
| Ag(2)–Se(1)–Ag(3) | 129,9 (2) | P(2)–Se(4)–Ag(2) | 98,8 (3) | Ag(1)–Se(5)–Ag(4) | 88,4 (2) |
| P(1)–Se(2)–Ag(1) | 99,1 (4) | P(2)–Se(4)–Ag(3) | 93,6 (3) | Ag(2)–Se(5)–Ag(4) | 142,5 (2) |
| P(1)–Se(2)–Ag(3) | 101,0 (3) | P(2)–Se(4)–Ag(4) | 100,9 (3) | P(2)–Se(6)–Ag(1) | 94,4 (3) |
| Ag(1)–Se(2)–Ag(3) | 74,5 (2) | Ag(2)–Se(4)–Ag(3) | 159,1 (2) | P(2)–Se(6)–Ag(3) | 92,3 (3) |
| P(1)–Se(3)–Ag(2) | 100,6 (4) | Ag(2)–Se(4)–Ag(4) | 73,3 (2) | Ag(1)–Se(6)–Ag(3) | 73,6 (2) |

Les caractéristiques géométriques des groupements P_2Se_6 sont indiquées dans le Tableau 2. Ces groupements sont comparables à ceux rencontrés dans les composés $M_2^II P_2Se_6$, où $M = Cd, Mn, Hg$ et Fe (Klingen, Ott & Hahn, 1973; Klingen, Eulenberger & Hahn, 1973). Ainsi, les distances P–P et P–Se sont respectivement de 2,24 et de 2,22 Å dans $Fe_2P_2Se_6$, alors qu'elles mesurent 2,30 et 2,19 Å dans $Ag_4P_2Se_6$. De même, les angles P–P–Se vont de 102,2 à 106,2° dans le premier composé et de 104,4 à 108,2° dans le second, tandis que les angles Se–P–Se sont compris entre 112,6 et 115,7° dans le dérivé du fer et entre 110,1 et 114,4° dans celui de l'argent.

Le Tableau 3 donne les valeurs des distances Ag–Se et des angles que font entre elles les liaisons issues des atomes d'argent. Ces derniers sont présents sur quatre sites. Chacun de ces sites a pour proches voisins quatre atomes de sélénium qui forment un tétraèdre très distordu. En effet, les angles Se–Ag–Se observés dans ces quatre polyèdres vont de 80,0 à 163,0°. L'ensemble de ces tétraèdres est représenté par la Fig. 2. Ag(1) et Ag(2) unissent deux motifs P_2Se_6 (Fig. 3), alors que Ag(3) et Ag(4) sont liés à trois de ces mêmes motifs (Fig. 4). La moyenne des distances Ag–Se est de 2,77 Å.

Fig. 3. Association de deux groupements P_2Se_6 par l'intermédiaire de l'un des atomes d'argent Ag(1) ou Ag(2).Fig. 4. Association de trois groupements P_2Se_6 par l'intermédiaire de l'un des atomes d'argent Ag(3) ou Ag(4).

Les atomes de sélénium Se(1), Se(2), Se(4) et Se(5) sont tétracoordinés; ils ont pour voisins immédiats un atome de phosphore et trois atomes d'argent. Les atomes Se(2) et Se(6) sont liés à un atome de phosphore et à deux atomes d'argent seulement. Les valeurs des principaux angles des liaisons formées par les atomes de sélénium sont rassemblées dans le Tableau 4.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 61–66. Birmingham: Kynoch Press.
- KLINGEN, W., EULENBERGER, G. & HAHN, H. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 97–112.
- KLINGEN, W., OTT, R. & HAHN, H. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 271–278.
- TOFFOLI, P. & KHODADAD, P. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **285**, 559–561.