

Structure Cristalline du Trimétaphosphate Mixte de Nickel–Potassium Heptahydraté, $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et Données Cristallographiques de $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

PAR D. SEETHANEN, I. TORDJMAN ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

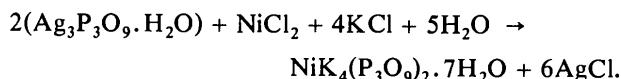
Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 16 janvier 1978, accepté le 6 mars 1978)

Nickel potassium trimetaphosphate heptahydrate, $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, is orthorhombic, space group $Fm2m$, with $a = 23.03$ (1), $b = 11.882$ (4), $c = 8.732$ (4) Å and $Z = 4$. The crystal structure has been solved from 1045 independent reflexions and the final R value is 0.043. The atomic arrangement is a three-dimensional network of P_3O_9 ring anions linked by cations and water molecules. $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is isotopic with $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Introduction

$\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se prépare facilement suivant le schéma réactionnel:



En partant de CoCl_2 au lieu de NiCl_2 , on obtient le sel correspondant de cobalt. La méthode utilisée est celle décrite par Boullé (1938). Les cristaux se présentent sous forme de losanges épais de couleur verte pour le nickel et rose pour le cobalt.

Caractéristiques cristallines

L'étude préliminaire d'un monocristal par la méthode de Weissenberg montre que la maille est orthorhombique et donne les valeurs approximatives des paramètres du réseau. Un affinement des dimensions de la maille par la méthode des moindres carrés, effectué à partir de données angulaires d'un diagramme de poudre recueilli à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco opérant à vitesse lente ($\frac{1}{8}^\circ \theta \text{ m}^{-1}$) à la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre, conduit aux valeurs suivantes: $a = 22,88$ (1), $b = 11,807$ (4), $c = 8,696$ (3) Å pour $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $a = 22,98$ (1), $b = 11,869$ (2), $c = 8,751$ (2) Å pour $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ces paramètres sont légèrement différents de ceux donnés par le diffractomètre automatique à quatre cercles et utilisés pour la résolution de la structure. Les conditions d'extinction sont $h + k = 2n$ et $k + l = 2n$.

Le Tableau 1 donne le dépouillement du diagramme de poudre de ces deux composés.

Techniques expérimentales

Le cristal de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilisé pour la résolution de la structure était un fragment approximativement cubique d'arête moyenne 0,08 mm. Les intensités de 1045 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent. Le domaine angulaire exploré était compris entre 3 et 23° (θ). Chaque réflexion était balayée dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 8 s de part et d'autre de ce domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω . Aucune variation significative des intensités des deux réflexions de référence ($12,4,4$ et $\bar{1}2,4,4$) n'a été observée au cours des mesures. Aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Détermination de la structure

Les extinctions observées conduisent à cinq groupes d'espace possibles: $Fmmm$, $Fmm2$, $Fm2m$, $F2mm$, et $F222$. Un test préalable de piézoélectricité qui s'est révélé positif indique que le groupe d'espace n'est pas centrosymétrique. Par les méthodes directes (*MULTAN*; Main, Woolfson & Germain, 1971) on obtient des parties de structure, correctes en elles-mêmes, mais mal orientées les unes par rapport aux autres. Une étude approfondie des sections de Patterson jointe à des considérations stériques nous permettent d'atteindre le bon groupe d'espace et une ébauche convenable de la structure. Des synthèses de Fourier successives utilisant les résultats ainsi obtenus nous amènent à une bonne description de la structure dans le groupe d'espace $Fm2m$.

Tableau 1. Dépouillement des diffractogrammes de poudre de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Les intensités indiquées sont les hauteurs des pics, au-dessus du fond continu, ramenées à 1000 pour la raie la plus forte.

$\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				$\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d_o</i> (Å)	<i>I_o</i>	<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d_o</i> (Å)	<i>I_o</i>
2 0 0	11,44	11,36	88	2 0 0	11,49	11,44	154
1 1 1	6,69	6,67	23	1 1 1	6,73	6,73	21
0 2 0	5,90	5,89	23	0 2 0	5,93	5,94	21
4 0 0	5,72			4 0 0	5,75	5,75	18
2 2 0	5,25	5,23	41	2 2 0	5,27	5,27	37
3 1 1	5,16	5,15	212	3 1 1	5,18	5,18	131
0 0 2	4,35			0 0 2	4,38		
4 2 0	4,11	4,11	61	4 2 0	4,13	4,13	37
2 0 2	4,06			2 0 2	4,09		
5 1 1	3,83	3,83	64	5 1 1	3,85	3,85	47
6 0 0	3,81	3,81	57	6 0 0	3,83	3,83	162
1 3 1	3,54	3,54	59	1 3 1	3,56	3,56	47
0 2 2	3,50	3,50	21	0 2 2	3,52	3,52	18
4 0 2	3,46	3,46	17	4 0 2	3,48	3,48	8
2 2 2	3,35	3,35	169	2 2 2	3,37	3,37	131
3 3 1	3,24	3,25	38	3 3 1	3,26	3,26	21
6 2 0	3,20	3,20	11	6 2 0	3,22		
4 2 2	2,99	2,99	158	4 2 2	3,00	3,00	97
7 1 1	2,96			7 1 1	2,98		
0 4 0	2,952	2,954	21	0 4 0	2,967	2,967	17
6 0 2	2,867			6 0 2	2,882		
8 0 0	2,860	2,860	1000	2 4 0	2,873	2,874	1000
2 4 0							
5 3 1	2,822	2,823	20	5 3 1	2,837	2,837	8
1 1 3	2,794	2,793	14	1 1 3	2,811	2,811	14
3 1 3	2,641	2,640	37	3 1 3	2,657	2,657	18
4 4 0	2,623			4 4 0	2,637	2,637	13
6 2 2	2,579	2,578	37	6 2 2	2,593	2,592	31
8 2 0	2,574			8 2 0	2,586		
0 4 2	2,442			0 4 2	2,456		
7 3 1	2,415			7 3 1	2,427		
5 1 3	2,397			5 1 3	2,412		
9 1 1	2,389	2,389	21	2 4 2	2,401	2,401	17
8 0 2	2,389						
2 4 2	2,388			9 1 1			
6 4 0	2,334	2,332	10	6 4 0	2,346	2,346	15
1 3 3	2,322	2,324	11	1 3 3	2,336	2,336	8
10,0,0	2,288	2,289	17	10,0,0	2,298	2,298	17

Une série d'affinements avec des facteurs de température isotropes effectués par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966) conduit à une valeur de *R* égale à 0,062. Avec des facteurs de température anisotropes, la valeur de *R* atteinte est 0,050. Après élimination des réflexions d'intensité inférieure à 100 dans notre échelle de mesure, elle n'est plus que de 0,043 pour 906 réflexions.*

* 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 33502: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres de position atomique ($\times 10^5$) et facteurs de température équivalents (Å^2) pour $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{éq.}</i>
Ni	0	0	0	1,33
K(1)	25000	2904 (23)	25000	1,71
K(2)	11389 (10)	60717 (23)	0	1,74
P(1)	23557 (9)	27202 (25)	0	1,03
P(2)	13047 (7)	32160 (20)	16856 (19)	1,08
O(L12)	19093 (18)	25618 (40)	14304 (48)	1,57
O(L22)	10178 (29)	31841 (70)	0	1,87
O(E11)	27303 (29)	17091 (61)	0	1,74
O(E12)	25828 (34)	38806 (67)	0	2,09
O(E21)	9275 (18)	25072 (41)	26792 (61)	1,77
O(E22)	13988 (19)	44089 (39)	21560 (59)	1,78
O(W1)	9038 (28)	527 (68)	0	1,96
O(W2)	0	12086 (73)	16853 (102)	2,86
O(W3)	0	-11614 (78)	16937 (123)	3,83
O(W4)	0	51858 (117)	0	4,04

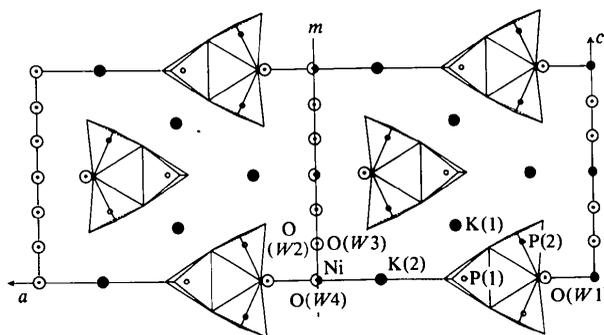


Fig. 1. Projection dans le plan *ac* de la moitié de l'arrangement atomique de la maille de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Faire l'opération de symétrie miroir *m* pour obtenir la totalité de l'arrangement.) Les atomes d'oxygène, non représentés, se situent aux sommets des tétraèdres.

Le Tableau 2 donne les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents. Dans le Tableau 3 sont précisées les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique ainsi que leur orientation par rapport aux axes cristallographiques.

Description de la structure

La projection dans le plan *ac* représentée sur la Fig. 1 ne concerne que la moitié des atomes de la maille. Pour obtenir l'ensemble de l'arrangement atomique, il est nécessaire de faire l'opération de symétrie: miroir perpendiculaire à l'axe *a*.

Les atomes de phosphore se répartissent inégalement entre deux sites: les atomes P(1) au nombre de huit sont sur les miroirs perpendiculaires à l'axe *c* et les atomes P(2) en position générale. Le cycle P_3O_9 est donc coupé

Tableau 3. Longueurs et orientation des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique par rapport aux axes cristallographiques pour $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	<i>u</i>	θ/a	θ/b	θ/c		<i>u</i>	θ/a	θ/b	θ/c
Ni	0,141 Å	90°	90°	0°	O(E11)	0,181 Å	46°	44°	90°
	0,125	0	90	90		0,147	90	90	0
	0,122	90	0	90		0,109	44	134	90
K(1)	0,166	31	90	59	O(E12)	0,196	27	117	90
	0,144	90	0	90		0,154	90	90	0
	0,129	121	90	31		0,131	63	27	90
K(2)	0,157	4	94	90	O(E21)	0,175	62	55	48
	0,144	90	90	0		0,150	130	42	100
	0,144	86	4	90		0,118	53	70	136
P(1)	0,128	57	33	90	O(E22)	0,167	56	105	39
	0,115	90	90	0		0,149	35	74	120
	0,097	33	123	90		0,132	94	22	68
P(2)	0,136	53	46	67	O(W1)	0,175	97	7	90
	0,113	64	134	55		0,167	90	90	0
	0,098	132	80	44		0,127	7	83	90
O(L12)	0,168	64	32	73	O(W2)	0,233	90	42	132
	0,127	117	94	27		0,184	0	90	90
	0,124	39	122	70		0,143	90	48	42
O(L22)	0,195	77	13	90	O(W3)	0,334	90	59	31
	0,130	90	90	0		0,151	0	90	90
	0,126	13	103	90		0,107	90	31	121
					O(W4)	0,287	90	90	0
				0,210		90	0	90	90
				0,164		0	90	90	90

Tableau 4. Valeurs des principales caractéristiques géométriques du cycle P_3O_9 , dans $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Les distances P—O (Å) sont soulignées, les angles O—P—O (°) sont inscrits dans les triangles supérieurs et les distances O—O (Å) dans les triangles inférieurs.

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	
O(E11)	<u>1,479 (8)</u>	123,6 (3)	105,9 (3)	
O(E12)	<u>2,602 (11)</u>	<u>1,475 (8)</u>	109,4 (3)	
O(L12)	2,482 (7)	2,534 (8)	<u>1,629 (4)</u>	
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L22)
O(E21)	<u>1,489 (5)</u>	117,5 (3)	108,2 (3)	106,2 (3)
O(E22)	<u>2,548 (7)</u>	<u>1,492 (5)</u>	111,8 (3)	109,5 (3)
O(L12)	2,511 (6)	<u>2,569 (7)</u>	<u>1,610 (5)</u>	102,5 (3)
O(L22)	2,483 (6)	2,536 (7)	<u>2,514 (7)</u>	<u>1,614 (3)</u>
P(1)—P(2)	2,893 (3)	P(1)—O(L12)—P(2)	126,6 (3)	
P(2)—P(2)	2,944 (4)	P(2)—O(L22)—P(2)	131,6 (3)	

par un miroir sur lequel se trouve, outre l'atome P(1) et ses deux oxygènes extérieurs O(E11) et O(E12), l'atome d'oxygène O(L22) qui lie les deux autres atomes de phosphore P(2). Une telle symétrie a déjà été rencontrée dans une étude antérieure du triméta-

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) dans les environnements des cations de $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$2 \times \text{Ni—O}(W1)$	2,082 (6)	$2 \times \text{K}(1)\text{—O}(E11)$	2,809 (5)
$2 \times \text{Ni—O}(W2)$	2,056 (9)	$2 \times \text{K}(1)\text{—O}(E22)$	2,760 (5)
$2 \times \text{Ni—O}(W3)$	2,023 (10)	$2 \times \text{K}(1)\text{—O}(E12)$	2,759 (5)
$\text{K}(2)\text{—O}(W4)$	2,826 (6)	$\text{K}(2)\text{—O}(E11)$	2,712 (7)
$2 \times \text{K}(2)\text{—O}(E22)$	2,794 (5)	$2 \times \text{K}(2)\text{—O}(E21)$	2,694 (5)

phosphate mixte de zinc et de potassium tétrahydraté: $\text{ZnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Seethanen, Durif & Averbuch-Pouchot, 1978). Le Tableau 4 présente les principales caractéristiques géométriques du cycle P_3O_9 , en parfait accord par ailleurs avec les résultats connus pour les trimétaphosphates.

Les atomes de nickel occupent les noeuds du réseau. De par leur position sur l'intersection de deux miroirs, leur polyèdre de coordination, octaédrique, possède la symétrie binaire de l'axe *b*. Le Tableau 5 donne l'environnement des cations. On y remarquera que celui du nickel est constitué uniquement de molécules d'eau.

Les seize atomes de potassium se répartissent également entre deux sites: les atomes K(1) se situent sur des axes 2 et les atomes K(2) sur les miroirs perpendiculaires à l'axe *c*. Par mise en commun des arêtes O(E11)—O(E12), les octaèdres de coordination des atomes K(1) forment, parallèlement à l'axe *c*, des chaînes rectilignes sur lesquelles viennent s'accoler alternativement d'un côté et de l'autre un octaèdre de coordination de l'atome K(2) par mise en commun d'une arête O(E11)—O(E22) avec chacun des deux

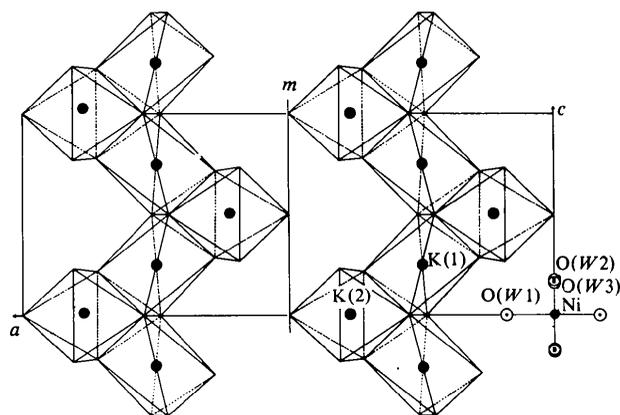


Fig. 2. Projection dans le plan ac des cations et de leurs voisins et illustration de l'enchaînement des octaèdres de coordination des atomes de potassium dans $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Pour obtenir les quatre chaînes qui traversent la maille, faire l'opération de symétrie miroir m .)

octaèdres de K(1) qui lui sont voisins. La Fig. 2 qui, pour raison de clarté, ne représente que deux des quatre chaînes qui traversent la maille, met en évidence ce type d'enchaînement. Il suffit de faire l'opération miroir m perpendiculaire à l'axe a pour obtenir la totalité des enchaînements.

Références

- BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci.* **206**, 517.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, Angleterre.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SEETHANEN, D., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 14–17.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2390–2393

Die Kristallstruktur des Hexakaliumhexatellurodisilicats, $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$

VON GÜNTER DITTMAR

Eduard Zintl Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Hochschulstrasse 4, 6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 19. Dezember 1977; angenommen am 8. März 1978)

$\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$, the first member of the family of tellurodisilicates, has been prepared and its structure determined. The space group is $C2/m$ with cell constants $a = 9.652$ (5), $b = 13.621$ (8), $c = 8.902$ (5) Å, $\beta = 117.34$ (5)° and $Z = 2$. The structure was solved by direct methods, using four-circle diffractometer data. The final R value for 1305 independent reflexions is 0.061. The structure contains discrete Si_2Te_6 groups in a staggered conformation connected by K atoms in distorted octahedral or trigonal-prismatic environments. The average Si–Te distance is 2.510 Å and the Si–Si distance 2.40 Å. The coordination of the Si atoms is nearly perfect tetrahedral.

Einführung

Schon seit längerer Zeit sind Versuche unternommen worden, durch Synthese Silicat-Analoga herzustellen, in denen der Sauerstoff unter Beibehaltung der Tetraederumgebung des Siliciums durch andere Chalkogene ersetzt ist. Alkali- und Erdalkaliderivate mit S und Se (Weiss & Rocktäschel, 1960; Lemley, 1974) wurden ebenso wie Schwermetallverbindungen (Rocktäschel, Ritter & Weiss, 1964; Hahn, Schulze & Sechser, 1965; Hahn, Klingens, Ness & Schulze, 1966; Iglesias & Steinfink, 1973; Krebs & Mandt, 1972, 1976, 1977)

von mehreren Autoren beschrieben und teilweise strukturell aufgeklärt. Die Struktur der einzigen bisher beschriebenen ternären Tellurverbindung (Hahn, Klingens, Ness & Schulze, 1966) ist unbekannt. Die binäre Silicium–Tellur-Verbindung war nach Stöchiometrie und Struktur seit langem strittig (Weiss & Weiss, 1953a,b; Vennik & Callaerts, 1965; Rau & Kannewurf, 1966; Bailey, 1966; Exsteen, Drowart, van der Auwera-Mahieu & Callaerts, 1967; Bebrick, 1968; Klein-Haneveld, van der Veer & Jellinek, 1968) und konnte erst vor kurzem als Si_2Te_3 identifiziert werden (Dittmar, 1976; Ploog, Stetter, Nowitzki &