

## Etude du Tellurite Mixte de Sodium et de Potassium à Trois Molécules d'Eau: $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR FRANÇOISE DANIEL, JACQUES MORET, MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX,  
France*

(Reçu le 4 février 1981, accepté le 16 septembre 1981)

### Abstract

$\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is trigonal, space group  $P31c$ , with cell parameters  $a = b = 6.550$  (3),  $c = 8.980$  (4) Å and  $Z = 2$ . 299 independent reflexions were used in a full-matrix least-squares refinement, a final  $R$  value of 0.046 being obtained. The crystal structure of  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is built up from electrostatic interactions and hydrogen bonds linking the discrete tellurite groups  $\text{TeO}_3^{2-}$ , the  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions and water molecules. This structure can be described as a three-dimensional packing of  $\text{NaO}_3(\text{OH})_3$  octahedra and  $\text{KO}_3(\text{OH})_6$  tricapped trigonal prisms. These groups share edges to form sheets perpendicular to the  $c$  axis.

### Introduction

L'étude de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entre dans le cadre de nos travaux sur les phases les plus hydratées des tellurites alcalins. En effet, des études récentes sur  $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Johansson & Lindqvist, 1978) et  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Philippot, Maurin & Moret, 1979) ont montré que dans ces phases hydratées dont les structures contiennent des anions  $\text{TeO}_3^{2-}$  discrets, l'environnement de l'atome de tellure(IV) par les atomes d'oxygène est particulièrement symétrique: pyramide à base triangulaire  $\text{ETeO}_3$ , si on appelle  $E$  la paire non liée  $5s^2$  de l'atome de tellure(IV). C'est dans ces composés où l'atome de tellure ne présente pas d'interactions faibles avec d'autres atomes d'oxygène comme c'est le cas généralement dans les tellurites anhydres (Brown, 1974; Philippot, 1981; Trömel, 1980) que la localisation précise de la paire libre semble la plus favorable.

Les tellurites de potassium et de sodium, fortement hydratés, ayant fait l'objet d'une détermination structurale, il était intéressant alors de déterminer les caractéristiques structurales d'une tellurite hydraté mixte de sodium et de potassium.

D'autre part, on peut penser que certaines propriétés des tellurites peuvent être comparables à celles des composés analogues du sélénium. Or plusieurs

sélénites, comme par exemple  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (Shuvalov, Ivanov & Sitnik, 1967) et  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (Vijayan, 1968) sont des composés ferroélectriques et la détermination structurale de l'hydrogénosélénite de sodium montre clairement l'importance des liaisons hydrogène dans la phase ferroélectrique. Pour ces raisons il peut être intéressant de préparer des tellurites pour lesquels le groupement  $\text{TeO}_3$  est bien individualisé et dont la cohésion de la structure est assurée entre autre par des liaisons hydrogène. Ces conditions nous paraissent bien remplies dans les phases qui cristallisent avec de nombreuses molécules d'eau.

### Partie expérimentale

La préparation des monocristaux de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été menée par dissolution de quantités stoechiométriques de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{TeO}_2$  dans un minimum d'eau distillée. L'évaporation lente de cette solution, à 293 K, dans un dessiccateur contenant de la potasse conduit à la formation de monocristaux de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en forme d'aiguilles prismatiques.

La détermination des paramètres de la maille et des groupes d'espace possibles a été conduite à l'aide d'une chambre de Weissenberg. La mesure des intensités de réflexion a été effectuée à l'aide d'un monocristal de forme parallélépipédique à base losange (arête = 0,2 mm) et d'axe d'allongement  $c$  (0,6 mm). Le composé, très hygroscopique, a été placé dans un tube capillaire scellé.

Nous avons utilisé pour ces mesures un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement  $K\alpha$  du molybdène, monochromateur à lame de graphite) avec un balayage  $\omega - \frac{2}{3}\theta$ . On constate une diminution continue de l'intensité de toutes les réflexions de contrôle, mesurées toutes les heures. Ceci traduit une dégradation du cristal et nous avons appliqué un facteur d'échelle correctif, SF, en fonction du temps (SF variant de 1,00 à 1,26). 299 réflexions indépendantes, pour des valeurs de  $\theta \leq 30^\circ$  et de  $\sigma(I)/I \leq 0,3$  (Susa & Steinfink, 1971) ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure.

Du fait de la dégradation du cristal, qui se traduit aussi macroscopiquement par une légère efflorescence, nous n'avons pas effectué les corrections d'absorption [ $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 5,2 \text{ mm}^{-1}$ ].

### Détermination et affinement de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes lourds de tellure en position 2(a). Un premier affinement tenant compte de ces deux atomes, suivi d'une synthèse 'différence' de Fourier tridimensionnelle permet de localiser les atomes de potassium et de sodium en position 2(b) et les atomes d'oxygène en position 6(c).

Dans un affinement final nous avons tenu compte de la diffusion anormale des atomes les plus lourds, Te et K, ainsi que des vibrations anisotropes de tous les atomes. La valeur de l'indice résiduel converge vers  $R = 0,047$ . A ce stade une synthèse de Fourier différence 'tridimensionnelle' permet de localiser les deux atomes d'hydrogène indépendants. Un dernier affinement, tenant compte de la position de ces atomes d'hydrogène, converge vers une valeur de  $R = 0,046$ .

Les coordonnées atomiques résultantes et les facteurs de température isotrope correspondants sont donnés dans le Tableau 1.\* Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968) pour le potassium, le sodium et l'oxygène, par Cromer & Waber (1965) pour le tellure et les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour l'hydrogène.

### Description de la structure

La structure de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est essentiellement constituée d'octaèdres  $\text{NaO}_3(\text{OH}_2)_3$  et de prismes

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposés au dépôt des archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36399; 4 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 1. Paramètres atomiques finals et facteurs de température isotrope correspondants de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

|      | x             | y             | z             | B (Å <sup>2</sup> ) |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------------|
| Te   | 0             | 0             | $\frac{1}{4}$ | 0,88 (6)            |
| K    | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,2236 (10)   | 1,3 (2)             |
| Na   | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,3011 (15)   | 1,4 (4)             |
| O(1) | 0,0966 (16)   | 0,8129 (16)   | 0,1586 (13)   | 1,3 (3)             |
| O(2) | 0,0049 (13)   | 0,4535 (23)   | 0,4566 (19)   | 4,6 (4)             |
| H(1) | 0,43          | 0,10          | 0,50          | 4,0                 |
| H(2) | 0,58          | 0,02          | 0,47          | 4,0                 |

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle.$$

trigonaux tricapés  $\text{KO}_3(\text{OH}_2)_3$  partageant des arêtes pour former des couches perpendiculaires à l'axe d'allongement  $c$  du cristal. La cohésion entre les couches est assurée par les liaisons hydrogène des molécules d'eau et par une face commune des environnements oxygénés des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Cet arrangement tridimensionnel fait apparaître des tunnels de symétrie ternaire dans lesquels se localisent les atomes de tellure(IV) des anions  $\text{TeO}_3^{2-}$  (Fig. 1).

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les distances et angles caractéristiques des environnements des cations sodium et potassium. De part la symétrie de la maille, les distances  $M-O$  et les angles  $O-M-O$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) sont donnés par groupes de trois.

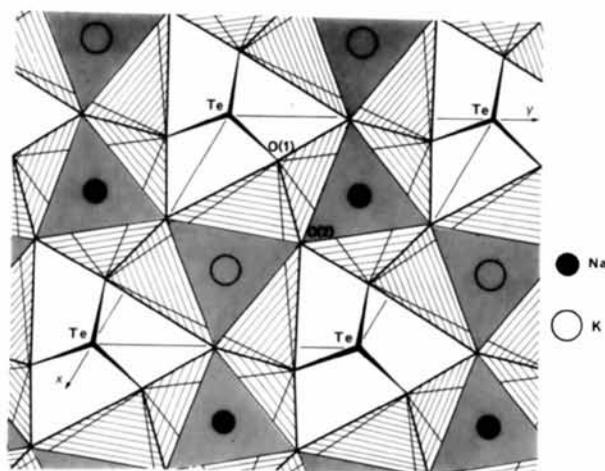


Fig. 1. Projection, dans le plan  $ab$  d'une demi-maille, montrant les feuillets de composition globale  $\text{NaKO}_9$  et mettant en évidence l'existence de tunnels parallèles à l'axe  $c$  dans lesquels se situent les anions  $\text{TeO}_3^{2-}$ . Les surfaces en gris représentent les faces supérieures des polyèdres  $\text{NaO}_6$  et  $\text{KO}_9$ , perpendiculaires à l'axe  $c$ . Les atomes O(2), décalés d'une demi-maille sont en positions sensiblement éclipseés.

Tableau 2. Distances (Å) caractéristiques de l'environnement des atomes de sodium et de potassium par les atomes d'oxygène

|           |            |           |            |
|-----------|------------|-----------|------------|
| Na-O(2)   |            | Na-O(1)   |            |
| Na-O(2')  | 2,351 (14) | Na-O(1')  | 2,538 (12) |
| Na-O(2'') |            | Na-O(1'') |            |
| K-O(2')   |            | K-O(1')   |            |
| K-O(2'')  | 2,857 (15) | K-O(1'')  | 3,048 (9)  |
| K-O(2''') |            | K-O(1''') |            |
| K-O(2'')  |            | K-O(1'')  |            |
| K-O(2'')  | 3,053 (16) |           |            |

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

L'environnement octaédrique des cations sodium est constitué de trois liaisons courtes  $\text{Na}-\text{O}(2)\text{H}_2 = 2,35 \text{ \AA}$  et de trois liaisons plus longues  $\text{Na}-\text{O}(1) = 2,54 \text{ \AA}$  avec les atomes d'oxygène des groupements tellurites  $\text{TeO}_3$ . Pour les cations potassium les trois distances équatoriales sont  $3 \times \text{K}-\text{O}(1) = 3,05 \text{ \AA}$  tandis que les six autres, avec les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont de 2,86 et 3,05  $\text{ \AA}$  respectivement.

Chaque octaèdre  $\text{NaO}_6$  partage trois arêtes avec trois prismes trigonaux tricapés  $\text{KO}_9$  et réciproquement, pour former des couches de composition globale  $\text{NaKO}_9$  (Fig. 1) parallèles au plan  $ab$ . Ces arêtes sont situées d'un même côté du prisme trigonal tricapé  $\text{KO}_9$  par rapport au plan équatorial  $3 \times \text{O}(1)$  et correspondent aux trois atomes d'oxygène  $\text{O}(2)$  les plus proches des cations potassium [ $\text{K}-\text{O}(2) = 2,86 \text{ \AA}$ ]. La face formée par les trois autres atomes d'oxygène  $\text{O}(2)$  [ $\text{K}-\text{O}(2) = 3,05 \text{ \AA}$ ] est alors commune à un octaèdre  $\text{NaO}_6$  et à un prisme trigonal tricapé  $\text{KO}_9$  de deux couches parallèles et assure la cohésion entre les couches parallèlement à l'axe  $c$  (Fig. 2). Cette cohésion est renforcée par la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau  $\text{O}(2)\text{H}_2$  d'une couche et les atomes d'oxygène  $\text{O}(1)$  des anions tellurites  $\text{TeO}_3^{2-}$  de la couche voisine. Le Tableau 3 rassemble les principales caractéristiques de ces molécules d'eau et les positions probables des liaisons hydrogène résultantes (Fig. 2).

Tableau 3. *Caractéristiques des molécules d'eau et des liaisons hydrogène probables dans la phase  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$*

Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées.

|  |                          |   |        |
|--|--------------------------|---|--------|
| $\text{H}(1^{\text{I}})-\text{O}(2)$   | 0,85 $\text{ \AA}$       | $\text{H}(1^{\text{I}})-\text{O}(2)-\text{H}(2^{\text{I}})$ | 109,0° |
| $\text{H}(2^{\text{I}})-\text{O}(2)$   | 0,80                     |   |        |
| $\text{O}(2)-\text{O}(1^{\text{II}})$  | 2,720 (18) $\text{ \AA}$ |   |        |
| $\text{O}(2)-\text{O}(1^{\text{III}})$ | 2,800 (18)               |   |        |

Code de symétrie: (i)  $-y, x - y, z$ ; (ii)  $-1 + y, x, \frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $-x, y - x, \frac{1}{2} + z$ .

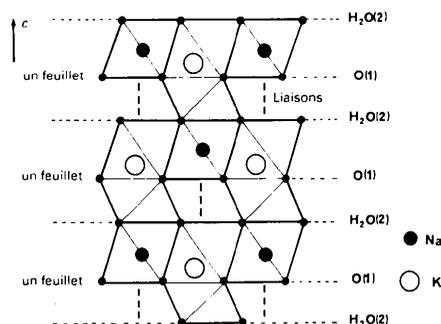


Fig. 2. Projection, dans la direction de l'axe  $c$ , de la structure schématisée de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , montrant l'empilement des feuillets liés par des liaisons hydrogène et par une face commune des polyèdres  $\text{KO}_9$  et  $\text{NaO}_6$ .

Nous avons vu que l'enchaînement des octaèdres  $\text{NaO}_6$  et des prismes trigonaux tricapés  $\text{KO}_9$  dans les couches de composition globale  $\text{NaKO}_9$  fait apparaître des lacunes en projection dans le plan  $ab$ . Ces lacunes sont conservées dans la demi-maille supérieure non représentée à la Fig. 1, car les atomes d'oxygène se correspondent en projection, par les axes de symétrie  $x$  et  $y$ . Il se forme alors dans l'arrangement tridimensionnel de la structure des tunnels parallèles à l'axe d'allongement  $c$  du cristal, dans lesquels se localisent les atomes de tellure(IV) sous forme d'anions  $\text{TeO}_3^{2-}$ .

Les distances et angles caractéristiques de l'anion  $\text{TeO}_3^{2-}$  sont rassemblés dans le Tableau 4.

Bien que les valeurs des longueurs  $\text{Te}-\text{O}$  aient une précision relative due à l'instabilité du cristal utilisé pour nos mesures, on constate que la pyramide  $\text{TeO}_3$  n'est pas déformée, avec des distances  $\text{Te}-\text{O}$  égales et des angles  $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$  tous égaux. L'anion  $\text{TeO}_3^{2-}$  est particulièrement discret puisqu'en dehors des trois atomes d'oxygène constitutifs de la base de la pyramide, les atomes d'oxygène les plus proches sont à 3,5  $\text{ \AA}$  pour ceux des molécules d'eau situées dans la même couche que l'anion  $\text{TeO}_3^{2-}$  et à près de 4  $\text{ \AA}$  pour ceux des molécules d'eau situées dans les couches voisines.

La valeur angulaire  $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$  de 101,5° est bien l'indice de l'activité stéréochimique de la paire libre. Celle-ci doit être dirigée le long d'une direction parallèle à l'axe  $c$ , qui est un axe de symétrie ternaire pour la pyramide  $\text{TeO}_3$ .

Tous ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans les autres phases tellurites les plus hydratées étudiées récemment:  $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Johansson & Lindqvist, 1978),  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Philippot *et al.*, 1979) et  $\text{BaTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Rottersten-Nielsen, Grönbæk-Hazell & Rasmussen, 1971) dont les structures contiennent également des anions  $\text{TeO}_3^{2-}$  discrets, la pyramide  $\text{TeO}_3$  étant très proche d'une symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Les dimensions des anions  $\text{TeO}_3^{2-}$  dans ces différentes phases sont indiquées dans le Tableau 5.

On peut rapprocher en particulier la structure de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec celle du tellurite de potassium

Tableau 4. *Distances inférieures à 4  $\text{ \AA}$  et angles (°) caractéristiques de l'environnement de l'atome de tellure(IV) par les atomes d'oxygène*

|  |            |  |                                      |
|--|------------|--|--------------------------------------|
| $\text{Te}-\text{O}(1^{\text{I}})$                           |            | $\text{Te}-\text{O}(2) \times 3$             | 3,489 (15)                           |
| $\text{Te}-\text{O}(1^{\text{II}})$                          | 1,831 (10) | $\text{Te}-\text{O}(2^{\text{IV}}) \times 3$ | 3,959 (15) (cote $z - \frac{1}{2}$ ) |
| $\text{Te}-\text{O}(1^{\text{III}})$                         |            |  |                                      |
| $\text{O}(1^{\text{I}})-\text{Te}-\text{O}(1^{\text{II}})$   |            |  |                                      |
| $\text{O}(1^{\text{I}})-\text{Te}-\text{O}(1^{\text{III}})$  |            |  | 101,5 (4)                            |
| $\text{O}(1^{\text{II}})-\text{Te}-\text{O}(1^{\text{III}})$ |            |  |                                      |

Code de symétrie: (i)  $x, -1 + y, z$ ; (ii)  $1 - y, 1 - (x - y), z$ ; (iii)  $-1 + (y - x), -x, z$ ; (iv)  $-x, y - x, -\frac{1}{2} + z$ .

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques de l'anion  $\text{TeO}_3^{2-}$  dans  $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  |               |                        |
|---|---------------|------------------------|
| Te—O(1)   | 1,848 (8)     | O(1)—Te—O(2) 97,7 (3)  |
| Te—O(2)   | 1,852 (6) × 2 | O(1)—Te—O(2) 97,7 (3)  |
|   |               | O(2)—Te—O(2) 102,4 (4) |
| $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |               |                        |
| Te—O(1)   | 1,858 (3)     | O(1)—Te—O(2) 99,3 (1)  |
| Te—O(2)   | 1,862 (3)     | O(1)—Te—O(3) 99,5 (1)  |
| Te—O(3)   | 1,850 (3)     | O(2)—Te—O(3) 99,8 (1)  |
| $\text{BaTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$           |               |                        |
| Te—O(1)   | 1,858 (6)     | O(1)—Te—O(2) 98,8 (3)  |
| Te—O(2)   | 1,859 (6)     | O(1)—Te—O(3) 96,5 (3)  |
| Te—O(3)   | 1,847 (7)     | O(2)—Te—O(3) 102,7 (3) |

cristallisant également avec trois molécules d'eau. Mais dans cette structure, construite à partir d'ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$  et de molécules d'eau, les deux atomes de potassium indépendants sont tous deux en coordination octaédrique par les atomes d'oxygène, les longueurs de liaison variant de 2,68 à 2,98 Å.

Pour passer à la structure de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , il faut remplacer un atome de potassium par un atome de sodium, beaucoup plus petit ( $r_{\text{Na}^+} = 1,01$  et  $r_{\text{K}^+} = 1,38$  Å, en coordination octaédrique, Shannon, 1976). Les atomes de sodium se placent alors dans des sites octaédriques, alors que les atomes de potassium plus

volumineux sont entourés par neuf atomes d'oxygène. Alors que la phase  $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  appartient au groupe d'espace  $Pnma$ , centrosymétrique, la structure de  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  devient non centrosymétrique.

#### Références

- BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHANSSON, G. B. & LINDQVIST, O. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2959–2962.  
 PHILIPPOT, E. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**(1). Sous presse.  
 PHILIPPOT, E., MAURIN, M. & MORET, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1337–1340.  
 ROTTERSTEN-NIELSEN, B., GRÖNBÆK-HAZELL, R. & RASMUSSEN, S. E. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037–3042.  
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.  
 SHUVALOV, L. A., IVANOV, N. R. & SITNIK, T. K. (1967). *Sov. Phys. Crystallogr.* **12**, 315–318; *Kristallografiya*, **12**, 366–369.  
 SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.  
 TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90–98.  
 VIJAYAN, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1237–1241.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 706–710

## Structure de l'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent

PAR PATRICK TOFFOLI, ANNICK MICHELET, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 30 mars 1981, accepté le 17 septembre 1981)

### Abstract

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$  is monoclinic, space group  $P2_1/b$ , with  $a = 6.522$  (4),  $b = 19.616$  (8),  $c = 11.797$  (6) Å,  $\gamma = 93.58$  (2)°,  $Z = 6$  and  $D_x = 4.52$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares.  $R = 0.047$  and  $R_w = 0.050$  for 1833 independent reflections. Each Ag atom is surrounded by four S atoms which constitute an irregular tetrahedron. The  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  groups form layers situated along planes  $z = 0$  and  $z = \frac{1}{2}$ . The two  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  groups have approximate  $\bar{3}m$  symmetry. Interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values.

### Introduction

L'étude de la structure cristalline de l'hexathiodiphosphate(IV) d'argent s'inscrit dans un ensemble de recherches poursuivies par l'un d'entre nous sur les thiophosphates simples et condensés. La méthode de préparation, la symétrie du réseau, les paramètres cristallins et le spectre de Debye et Scherrer ont fait l'objet d'un précédent mémoire (Toffoli & Khodadad, 1980).

Le monocristal utilisé mesure approximativement  $0,230 \times 0,090 \times 0,060$  mm. Les intensités de 2364 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement Mo  $K\alpha$  isolé par un monochromateur, ont été