

Refinement

Refinement on F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$ $wR(F^2) = 0.061$ $S = 1.199$

2245 reflections

66 parameters

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0203P)^2 + 9.9534P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
(Δ/σ)_{max} = 0.001 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.345 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
(0.76 \AA from Cs4) $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.943 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

EXTINCTION correction:

SHELXL97 (Sheldrick, 1997a)

Extinction coefficient:
0.00095 (3)Scattering factors from
International Tables for
Crystallography (Vol. C)Eisenmann, B., Kieselbach, E., Schäfer, H. & Schrod, H. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 49–54.Eisenmann, B., Schwere, H. & Schäfer, H. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 1538–1541.Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.Kottke, T. & Stalke, D. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 615–619.North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.Ouvrad, G., Sandre, E. & Brec, R. (1988). *J. Solid State Chem.* **73**, 27–32.Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.Vincent, H., Leroux, D. & Bijaoui, B. (1986). *J. Solid State Chem.* **63**, 349–352.Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^*$$

	x	y	z	U_{eq}
Sn1	0.32367 (3)	0.24149 (3)	0.95419 (5)	0.01064 (14)
Te1	0.18711 (3)	0.23262 (4)	1.31347 (5)	0.01534 (14)
Te2	0.07858 (3)	0.12969 (4)	0.92296 (5)	0.01782 (14)
Te3	0.38101 (3)	0.06713 (3)	1.02176 (5)	0.01704 (14)
Cs1	1/2	0.10687 (5)	3/4	0.02079 (17)
Cs2	0	-0.08656 (5)	3/4	0.01895 (17)
Cs3	0.40693 (3)	0.18995 (4)	1.36699 (5)	0.02165 (15)
Cs4	0.21559 (3)	-0.02746 (4)	1.18407 (6)	0.03128 (16)

Table 2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Sn1—Te2 ⁱ	2.7206 (9)	Te2—Cs4 ^v	3.9034 (11)
Sn1—Te3	2.7500 (8)	Te2—Cs3 ⁱⁱ	3.9482 (9)
Sn1—Te1 ⁱ	2.7530 (9)	Te2—Cs3 ⁱ	3.9689 (9)
Sn1—Sn1 ⁱ	2.8506 (11)	Te2—Cs4	4.0566 (12)
Te1—Cs4 ⁱⁱ	3.8336 (10)	Te3—Cs1	3.7089 (11)
Te1—Cs3	3.8616 (10)	Te3—Cs4	3.7514 (11)
Te1—Cs2 ⁱⁱⁱ	3.8703 (9)	Te3—Cs1 ^{viii}	3.8558 (11)
Te1—Cs1 ⁱ	3.9861 (9)	Te3—Cs3	3.9306 (10)
Te1—Cs3 ^{iv}	3.9894 (11)	Te3—Cs3 ^v	4.0572 (10)
Te1—Cs4	4.0064 (11)	Te3—Cs3 ^{viii}	4.1373 (11)
Te2—Cs2	3.7495 (10)	Te3—Cs4 ^v	4.2782 (16)
Te2—Cs2 ⁱⁱⁱ	3.8184 (10)		
Te2 ⁱ —Sn1—Te3	108.05 (3)	Te2 ⁱ —Sn1—Sn1 ⁱ	109.32 (3)
Te2 ⁱ —Sn1—Te1 ⁱ	109.62 (3)	Te3—Sn1—Sn1 ⁱ	108.11 (3)
Te3—Sn1—Te1 ⁱ	110.72 (2)	Te1 ⁱ —Sn1—Sn1 ⁱ	110.96 (4)

Symmetry codes: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (iii) $-x, -y, 2 - z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 3 - z$; (v) $x, -y, z - \frac{1}{2}$; (vi) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (vii) $1 - x, -y, 2 - z$; (viii) $1 - x, y, \frac{3}{2} - z$.Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1989). Cell refinement: *CELDIM* in *CAD-4 Software*. Data reduction: *CADSHL* in *CAD-4 Software*. Program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997b). Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997a). Molecular graphics: *DIAMOND* (Crystal Impact, 1998). Software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LN1072). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Crystal Impact (1998). *DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- Dittmar, G. (1978a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 68–78.
- Dittmar, G. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 2390–2393.
- Eisenmann, B., Hansa, J. & Schäfer, H. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 450–457.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 284–286**K₄Ni₇(AsO₄)₆**

RIDHA BEN SMAÏL, AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

(Reçu le 19 mai 1998, accepté le 25 septembre 1998)

Abstract

The title compound, tetrapotassium heptanickel hexarsenate, has a three-dimensional open anionic framework built up from AsO₄ tetrahedra and NiO₆ octahedra sharing corners and edges. They delimit parallel tunnels, running along the *a* direction, where the K⁺ ions reside. This centrosymmetric framework appears to be similar to that of Na₄Ni₇(PO₄)₆ which is claimed to be non-centrosymmetric.

Commentaire

Lors de l'étude du système K₂O–NiO–As₂O₅–WO₃, nous avons isolé une phase constituée de cristaux marrons en forme de parallélépipède. Son étude par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formule K₄Ni₇(AsO₄)₆. Cet orthoarséniate est caractérisé par une charpente anionique tridimensionnelle, formée d'un assemblage d'octaèdres NiO₆ et de tétraèdres AsO₄ connectés par des arêtes et des sommets oxygène. Ils laissent libre des tunnels parallèles à la direction [100] au sein desquels logent les cations K⁺ (Fig. 1). Ces tunnels communiquent entre eux selon la direction [010], par des fenêtres en forme de quadrilatère délimité par quatre arêtes appartenant respectivement à deux tétraèdres AsO₄ et deux octaèdres NiO₆.

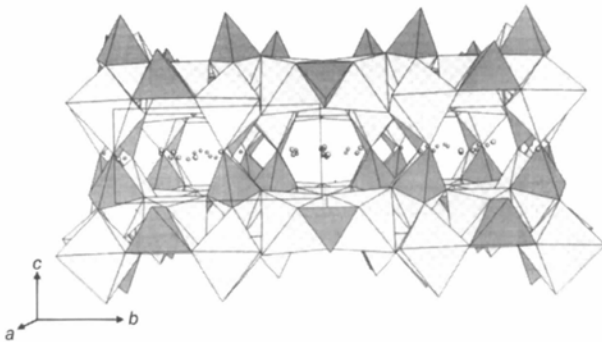


Fig. 1. Structure de $K_4Ni_7(AsO_4)_6$: vue en perspective mettant en évidence les tunnels parallèles à la direction [100] et leurs fenêtres de communication selon la direction [010].

L'ossature de $K_4Ni_7(AsO_4)_6$ peut être décomposée en couches parallèles au plan (001), liées entre elles par des ponts As—O—Ni. Ces couches sont constituées par des chaînes et des rubans qui se développent selon la direction [100] (Fig. 2). Les chaînes sont constituées des polyèdres $Ni1O_6$, $Ni2O_6$ et $As2O_4$. Deux octaèdres $Ni2O_6$ symétriques par un miroir et partageant une arête, mettent chacun deux arêtes en commun avec deux tétraèdres $As2O_4$, l'ensemble formant un maillon de la chaîne considérée. Ces maillons sont liés entre eux par mise en commun de sommets oxygène entre les tétraèdres $As2O_4$ et des octaèdres $Ni1O_6$. Entre ces chaînes, apparaissent des rubans formés par les tétraèdres $As1O_4$ et par les octaèdres $Ni3O_6$, liés par paires partageant une arête. Deux paires successives, symétriques par un axe 2 parallèle à la direction [010], se connectent par deux tétraèdres $As1O_4$. Chaque tétraèdre $As1O_4$ met en commun une arête avec l'un des octaèdres $Ni3O_6$ d'une paire et un sommet avec les deux octaèdres de la paire suivante. Ces chaînes et rubans se connectent par mise en commun de leurs sommets oxygène équatoriaux.

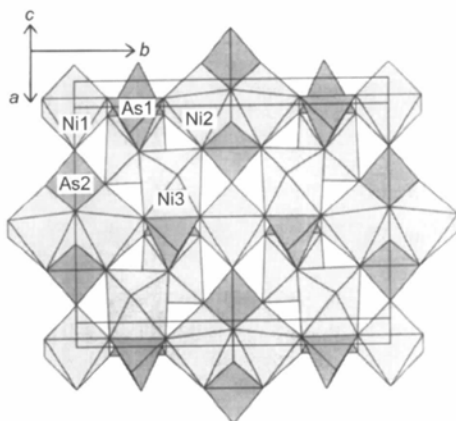


Fig. 2. Vue d'une 'couche' de la charpente de $K_4Ni_7(AsO_4)_6$ montrant l'enchaînement des chaînes et rubans.

Les cations $K2^+$ et $K3^+$ sont heptacoordinés, les distances $K2 \cdots O$ et $K3 \cdots O$ variant de 2,557 (9) à 3,169 (11) Å. Les cations $K1^+$ sont environnés de neuf atomes d'oxygène, les distances $K1 \cdots O$ sont comprises entre 2,592 (7) et 3,162 (7) Å. Les atomes de nickel se trouvent dans des environnements octaédriques légèrement déformés, les distances Ni—O varient de 2,035 (5) à 2,311 (6) Å. La distance moyenne As—O dans les deux tétraèdres AsO_4 est égale à 1,692 (8) Å. Les angles de liaison O—As—O sont compris entre 98,8 (3) et 116,4 (3)°. Les longueurs et angles de liaisons sont en bon accord avec ceux observés dans des composés similaires.

Ce type structural est peu compact puisque le volume apparent d'un anion oxygène vaut environ 21,57 Å³ alors qu'il est habituellement compris entre 15,6 et 20,2 Å³ pour la plupart des édifices ioniques (Galay *et al.*, 1975). Cette particularité est sans doute en partie due à l'existence de larges tunnels parallèles à la direction [100].

Le caractère ouvert de la charpente de ce composé, l'occupation partielle (50%) des sites des ions K^+ et la forte agitation thermique des ions K^+ selon la direction [100] sont des indices favorables à la propriété de conduction ionique (Hong, 1976).

Le phosphate de formulation analogue $Na_4Ni_7(PO_4)_6$ (Moring & Kostiner, 1986) présente le même arrangement atomique mais a été déclaré être non-centrosymétrique, les auteurs ayant écarté le groupe d'espace $C2/m$ à cause de la persistance de pics intenses dans la Fourier-différence finale. La concordance des coordonnées atomiques dans $K_4Ni_7(AsO_4)_6$ et $Na_4Ni_7(PO_4)_6$ nous incite à préparer $Na_4Ni_7(PO_4)_6$ et à redéterminer sa structure, pour vérifier son groupe d'espace.

Partie expérimentale

La phase $K_4Ni_7(AsO_4)_6$ a été préparée à partir d'un mélange de K_2CO_3 , NiO , WO_3 et As_2O_5 dans les proportions molaires 1:1:1:0,5, préchauffé pendant 24 h à 673 K en vue de l'élimination de CO_2 puis porté à 1223 K pendant 48 h. Il est ensuite refroidi lentement à la vitesse de 15 K h⁻¹. La synthèse de cette phase est reproductible et nécessite la présence de l'oxyde de tungstène.

Données cristallines

$K_4Ni_7(AsO_4)_6$
 $M_r = 1400,89$
 Monoclinique
 $C2/m$
 $a = 10,9742 (7) \text{ \AA}$
 $b = 14,467 (1) \text{ \AA}$
 $c = 6,731 (1) \text{ \AA}$
 $\beta = 104,28 (1)^\circ$
 $V = 1035,6 (2) \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$
 $D_x = 4,493 \text{ Mg m}^{-3}$
 D_m non mesurée

Radiation Mo $K\alpha$
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 12,51\text{--}14,52^\circ$
 $\mu = 16,665 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 (2) \text{ K}$
 Parallélépipède
 $0,090 \times 0,054 \times 0,036 \text{ mm}$
 Marron

Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

empirique par ψ scans(North *et al.*, 1968) $T_{\min} = 0,274$, $T_{\max} = 0,549$

1153 réflexions mesurées

1063 réflexions

indépendantes

973 réflexions avec

 $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0,013$ $\theta_{\text{max}} = 25,96^\circ$ $h = -13 \rightarrow 13$ $k = 0 \rightarrow 17$ $l = 0 \rightarrow 8$

1 réflexion de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: 0,3%

Affinement

Affinement à partir des F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,034$ $wR(F^2) = 0,081$ $S = 1,264$

1063 réflexions

113 paramètres

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0108P)^2$ $+ 45,5442P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,123 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,183 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

Coefficient d'extinction:

0,0058 (2)

Facteurs de diffusion des

International Tables for Crystallography (Tome C)Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij}^2 a_i^* a_j^*$$

	x	y	z	U_{eq}
Ni1	0	0	0	0,0086 (4)
Ni2	0	0,3764 (1)	0	0,0090 (3)
Ni3	0,32852 (9)	0,69184 (7)	0,1763 (1)	0,0078 (3)
As1	0,09083 (7)	0,19103 (5)	0,2751 (1)	0,0061 (2)
As2	0,3055 (1)	0	-0,9735 (2)	0,0079 (3)
K1†	0,6145 (4)	0,1113 (3)	0,5179 (6)	0,0184 (8)
K2†	0,8051 (7)	1/2	0,5350 (10)	0,038 (2)
K3†	0,4375 (12)	1/2	0,4797 (14)	0,070 (4)
O1	0,5104 (5)	0,7836 (4)	0,7738 (8)	0,012 (1)
O2	0,4836 (5)	0,6038 (4)	0,1995 (8)	0,009 (1)
O3	0,8005 (5)	0,2044 (4)	0,8636 (8)	0,009 (1)
O4	0,8377 (5)	0,1732 (4)	0,4818 (8)	0,014 (1)
O5	0,8108 (5)	0,4056 (4)	0,8788 (8)	0,011 (1)
O6	0,8079 (8)	0	0,8506 (13)	0,012 (2)
O7	0,5474 (8)	0	0,8147 (12)	0,014 (2)

† Facteur d'occupation = 0,50.

Tableau 2. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$)

Ni1—O2 ⁱⁱ	2,052 (5)	Ni3—O5 ⁱⁱⁱⁱ	2,046 (6)
Ni1—O2 ⁱⁱⁱ	2,052 (5)	Ni3—O4 ⁱⁱⁱⁱ	2,052 (5)
Ni1—O2 ⁱⁱⁱⁱ	2,052 (5)	Ni3—O3 ⁱⁱⁱ	2,059 (5)
Ni1—O2 ^v	2,052 (5)	Ni3—O2	2,100 (5)
Ni1—O6 ^x	2,100 (8)	Ni3—O1 ^{ix}	2,169 (6)
Ni1—O6 ^{xi}	2,100 (8)	As1—O4 ^{ix}	1,651 (5)
Ni2—O1 ^{viii}	2,054 (6)	As1—O3 ^{ix}	1,698 (5)
Ni2—O1 ^{vii}	2,054 (6)	As1—O2 ⁱ	1,715 (5)
Ni2—O5 ^{ix}	2,078 (5)	As1—O1 ^{viii}	1,719 (6)
Ni2—O5 ^{vi}	2,078 (5)	As2—O6 ^{ix}	1,656 (8)
Ni2—O7 ^x	2,311 (6)	As2—O5 ^{ix}	1,698 (6)
Ni2—O7 ^{xi}	2,311 (6)	As2—O5 ⁱⁱⁱⁱ	1,698 (6)
Ni3—O3 ⁱⁱⁱⁱ	2,035 (5)	As2—O7 ^{ix}	1,702 (8)

Codes de symétrie: (i) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$; (v) $1 - x, -y, 1 - z$; (vi) $x - 1, y, z - 1$; (vii) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - 1$; (viii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$; (ix) $1 - x, y, 1 - z$; (x) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (xi) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z - 1$; (xii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (xiii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$; (xiv) $1 - x, -y, -z$; (xv) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - 2$; (xvi) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - 2$.

La largeur de balayage est $(1,00 + 0,5\text{tg}\theta)$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd (*SHELXS86*; Sheldrick, 1990) puis affinée par la méthode des moindres carrés (*SHELXL93*; Sheldrick, 1993).

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf-Nonius, 1994; Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*. Réduction des données: *MoLEN* (Fair, 1990). Graphisme moléculaire: *ATOMS* (Dowty, 1993). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL93*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1015). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Dowty, E. (1993). *ATOMS2.2. A Computer Program for Displaying Atomic Structures*. IBM Version 2.3. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). *MoLEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Galay, J., Meunier, G., Andersson, S. & Astrom, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- Hong, H. Y.-P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173–182.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Moring, J. & Kostiner, E. (1986). *J. Solid State Chem.* **62**, 105–111.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 286–288

KCu₄Se₃

PETRA STOLL, CHRISTIAN NÄTHER, INKE JEß AND WOLFGANG BENSCH

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

(Received 30 September 1998; accepted 4 November 1998)

Abstract

The reaction of K₂Se₅ and Cu yields single crystals of potassium tetracopper triselenide, KCu₄Se₃, which is isotypic with the sulfides ACu₄S₃ (A = K, Rb, Cs, Tl) and the selenide CsCu₄Se₃. The structure consists of double layers of copper cations, tetrahedrally coordinated by selenium and separated by potassium cations.