

NOTES

(NH₄)₂SiP₄O₁₃: un nouvel exemple de silicium hexacoordonné. Préparation chimique et données cristallographiques

M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

*Laboratoire des Rayons X du CNRS, 166 X;
Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France*

Received March 9, 1976

(NH₄)₂SiP₄O₁₃ is triclinic (*P* $\bar{1}$) with a bimolecular unit cell. $a = 15.14(1)$, $b = 7.697(5)$, $c = 4.869(3)$ Å. $\alpha = 97.90(1)$, $\beta = 96.51(1)$, $\gamma = 83.92(1)^\circ$. We describe the chemical preparation and give crystal data for this compound, a new example of hexacoordinated silicon.

Préparation chimique

Ce sel se prépare facilement en calcinant durant une nuit à 350°C environ 500 mmg de laine de silice dans un gros excès de phosphate diammonique. Les cristaux obtenus sous forme de prismes à section rectangulaire sont insolubles dans l'eau et s'extraitent facilement du flux par lavage à l'eau chaude.

Etude cristallographique

L'étude des diagrammes de Weissenberg montre que ce sel est triclinique. Un affinement des dimensions de la maille par une méthode de moindres carrés, effectué à partir de données angulaires recueillies à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco (λ Cu $\alpha_1\alpha_2$) opérant à vitesse lente (1/8° (θ)/m) conduit aux dimensions

$$a = 15.14(1), \quad b = 7.697(5), \quad c = 4.869(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 97.90(1), \quad \beta = 96.51(1), \quad \gamma = 83.92(1)^\circ$$

pour une maille renfermant deux unités formulaires. Le Tableau I donne le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé. Les intensités données sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu. L'intensité

extrêmement forte de la réflexion 200 n'a pas permis une évaluation correcte de sa valeur. Les intensités relatives données dans ce tableau sont donc rapportées à la réflexion 401.

Discussion

La structure cristalline détaillée de ce sel (*I*) montre qu'il s'agit d'un composé constitué d'un anion plan bidimensionnel: SiP₄O₁₃ formé par un réseau de groupements tétrapolyphosphates: P₄O₁₃ reliés entre eux par des atomes de silicium. La Fig. 1 donne une représentation schématique d'un tel plan. Les atomes de silicium ont chacun six voisins oxygène avec une distance moyenne Si-O de 1.771(2) Å, très proche des moyennes observées par Liebau (2) dans d'autres composés où le silicium possède la même coordination. Ces plans anioniques sont disposés perpendiculairement à la direction \vec{a} du cristal à des distances d'environ 7.5 Å les uns des autres. La cohésion entre ces plans est assurée par les atomes d'ammonium. Cet arrangement lamellaire se reflète bien dans le comportement mécanique des cristaux qui se clivent très

TABLEAU I
DÉPOUILLEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME DE $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$

| <i>h k l</i> | <i>d</i> _{calc} | <i>d</i> _{obs} | <i>I</i> | <i>h k l</i> | <i>d</i> _{calc} | <i>d</i> _{obs} | <i>I</i> |
|---------------|--------------------------|-------------------------|----------|---------------|--------------------------|-------------------------|----------|
| 1 0 0 | 14.98 | — | — | 5 $\bar{1}$ 0 | 2.704 | 2.702 | 14 |
| 0 1 0 | 7.59 | — | — | 5 0 1 | 2.664 | — | — |
| 2 0 0 | 7.49 | 7.48 | FFF | 4 $\bar{1}$ 1 | 2.647 | — | — |
| 1 1 0 | 7.04 | — | — | 5 1 $\bar{1}$ | 2.643 | — | — |
| 1 $\bar{1}$ 0 | 6.53 | 6.55 | 18 | 2 2 1 | 2.638 | 2.637 | 20 |
| 2 1 0 | 5.59 | — | — | 4 1 1 | 2.637 | | |
| 2 $\bar{1}$ 0 | 5.10 | 5.11 | 64 | 2 2 1 | 2.622 | — | — |
| 3 0 0 | 4.994 | — | — | 4 2 $\bar{1}$ | 2.616 | — | — |
| 0 0 1 | 4.797 | — | — | 4 $\bar{2}$ 0 | 2.551 | — | — |
| $\bar{1}$ 0 1 | 4.708 | — | — | 1 3 0 | 2.534 | 2.532 | 3 |
| 1 0 1 | 4.442 | — | — | 0 3 0 | 2.531 | | |
| 3 1 0 | 4.360 | — | — | 3 $\bar{2}$ 1 | 2.523 | — | — |
| 0 $\bar{1}$ 1 | 4.310 | 4.311 | 38 | 6 0 0 | 2.497 | 2.498 | 86 |
| 1 1 $\bar{1}$ | 4.308 | | | 2 3 0 | 2.467 | 2.465 | 5 |
| $\bar{2}$ 0 1 | 4.237 | 4.245 | 14 | 5 2 0 | 2.464 | | |
| 3 $\bar{1}$ 0 | 4.007 | 4.004 | 18 | 1 $\bar{3}$ 0 | 2.458 | — | — |
| 1 $\bar{1}$ 1 | 3.994 | — | — | 3 2 1 | 2.457 | — | — |
| 2 1 $\bar{1}$ | 3.989 | — | — | 6 1 0 | 2.439 | 2.436 | 2 |
| 2 0 1 | 3.869 | — | — | 3 2 1 | 2.438 | | |
| 0 1 1 | 3.841 | 3.842 | 5 | 5 0 1 | 2.434 | — | — |
| 0 2 0 | 3.796 | — | — | $\bar{1}$ 0 2 | 2.407 | — | — |
| 1 2 0 | 3.763 | — | — | 5 1 1 | 2.402 | 2.401 | 4 |
| $\bar{1}$ 1 1 | 3.752 | — | — | 0 0 2 | 2.399 | | |
| 4 0 0 | 3.745 | 3.746 | 43 | 1 1 $\bar{2}$ | 2.394 | — | — |
| 1 1 1 | 3.691 | 3.693 | 10 | 1 3 $\bar{1}$ | 2.387 | — | — |
| 3 0 1 | 3.647 | — | — | 0 $\bar{1}$ 2 | 2.376 | 2.371 | 7 |
| 1 2 0 | 3.602 | 3.604 | 10 | 0 $\bar{3}$ 1 | 2.366 | | |
| 2 $\bar{1}$ 1 | 3.526 | 3.524 | 36 | 5 2 $\bar{1}$ | 2.356 | 2.353 | 15 |
| 3 1 $\bar{1}$ | 3.520 | | | 2 0 2 | 2.354 | | |
| 2 2 0 | 3.519 | — | — | 2 1 $\bar{2}$ | 2.353 | | |
| 4 1 0 | 3.488 | — | — | 2 3 $\bar{1}$ | 2.349 | | |
| $\bar{2}$ 1 1 | 3.466 | 3.466 | 11 | 3 3 0 | 3.246 | — | — |
| 2 1 1 | 3.372 | 3.373 | 76 | 2 $\bar{3}$ 0 | 2.334 | — | — |
| 3 0 1 | 3.298 | — | — | 1 0 2 | 2.332 | — | — |
| 2 2 0 | 3.267 | 3.267 | 83 | 5 1 1 | 2.325 | 2.324 | 30 |
| 4 $\bar{1}$ 0 | 3.243 | — | — | 6 0 1 | 2.312 | 2.308 | 52 |
| 1 2 $\bar{1}$ | 3.205 | 3.209 | 19 | 5 $\bar{1}$ 1 | 2.311 | | |
| 0 2 1 | 3.180 | 3.178 | 18 | 6 $\bar{1}$ 0 | 2.310 | | |
| 3 2 0 | 3.165 | — | — | 6 1 $\bar{1}$ | 2.308 | — | — |
| 4 0 1 | 3.107 | 3.105 | 100 | 1 $\bar{1}$ 2 | 2.301 | — | — |
| 3 1 1 | 3.096 | — | — | 1 $\bar{3}$ 1 | 2.289 | — | — |
| 2 2 $\bar{1}$ | 3.091 | — | — | 4 $\bar{2}$ 1 | 2.269 | — | — |
| 3 $\bar{1}$ 1 | 3.055 | 3.059 | 16 | 3 1 $\bar{2}$ | 2.260 | 2.259 | 3 |
| 4 1 $\bar{1}$ | 3.050 | — | — | 3 3 $\bar{1}$ | 2.259 | | |
| 1 2 1 | 3.024 | — | — | 4 2 1 | 2.257 | — | — |
| 5 0 0 | 2.996 | 2.996 | 32 | 5 $\bar{2}$ 0 | 2.253 | — | — |
| 3 1 1 | 2.996 | | | 3 0 2 | 2.252 | — | — |
| 3 2 0 | 2.896 | 2.889 | 35 | 4 2 1 | 2.237 | — | — |
| 5 1 0 | 2.879 | | | 2 0 2 | 2.221 | — | — |

TABLEAU 1 (continued)

| hkl | d_{calc} | d_{obs} | I | hkl | d_{calc} | d_{obs} | I |
|---------------|-------------------|------------------|-----|---------------|-------------------|------------------|-----|
| 3 2 $\bar{1}$ | 2.875 | — | — | 0 1 2 | 2.208 | — | — |
| 4 0 1 | 2.818 | — | — | $\bar{1}$ 1 2 | 2.205 | — | — |
| 0 2 1 | 2.808 | 2.803 | 20 | 4 3 0 | 2.192 | — | — |
| 4 2 0 | 2.798 | | | 2 $\bar{1}$ 2 | 2.185 | — | — |
| 2 $\bar{2}$ 1 | 2.787 | — | — | 6 2 0 | 2.180 | 2.175 | 19 |
| 1 2 1 | 2.765 | 2.766 | 4 | 3 3 0 | 2.178 | | |
| $\bar{1}$ 2 1 | 2.755 | — | — | 1 2 $\bar{2}$ | 2.177 | | |
| 4 1 1 | 2.728 | 2.728 | 10 | 2 $\bar{3}$ 1 | 2.173 | | |

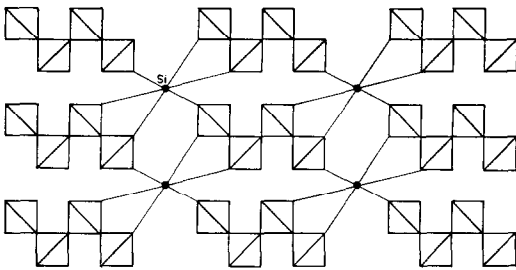


FIG. 1. Représentation schématique de l'anion plan $\text{SiP}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Les tétraèdres PO_4 des groupements tétrapolyphosphates sont représentés par des carrés; le silicium par un cercle noir.

facilement perpendiculairement à la direction \bar{a} .

Quelques composés isotypes de $(\text{NH}_4)_2\text{-SiP}_4\text{O}_{13}$ sont décrits (3).

Bibliographie

1. A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
2. F. LIEBAU, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* **94**, 239 (1971).
3. M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *J. Appl. Crystallogr.*, à paraître.