

Structure cristalline du tétramétaphosphate de nickel-ammonium heptahydraté: $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

A. JOUINI ET M. DABBABI

Laboratoire de chimie minérale, Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques de Monastir, 5000, Monastir, Tunisie

ET A. DURIF

Laboratoire de cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 166 X 38042 Grenoble, Cédex, France

Received June 22, 1984; in final form March 18, 1985

Nickel-ammonium tetrametaphosphate, $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is triclinic with $a = 13.841(3)$; $b = 9.621(5)$; $c = 7.482(2)$ Å; $\alpha = 98.05(4)$; $\beta = 97.25(4)$; $\gamma = 103.01(4)^\circ$; $M = 536.59$; $V = 947.9$ Å³; $Z = 2$; $D_x = 1.879$ g cm⁻³; $\mu = 14.524$ cm⁻¹, and space group $P\bar{1}$. The crystal structure was solved using 1661 independent reflections measured on a single-crystal diffractometer (MoK α). The final R value is 0.056. The two crystallographic independent nickel atoms Ni(1) and Ni(2) are octahedrally coordinated: Ni(1) by four oxygen atoms and two water molecules, Ni(2) by six water molecules. Ni(1), closely connected to two P_4O_{12} rings, forms a complex anion $[\text{Ni}(\text{P}_4\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ which is associated to ammonium polyhedra and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedra. Another interesting feature of this atomic arrangement is the presence of a large channel (10×4) Å² parallel to the \bar{c} axis. The internal surface of this channel is covered by six zeolitic water molecules. © 1985 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Comparativement à l'abondance dans la littérature de données et études structurales de métaphosphates en général, peu de travaux sur les tétramétaphosphates mixtes hydratés de cations bivalents et monovalents ont été publiés; on ne peut guère citer que $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) et $\text{SrNa}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2). Ceci est probablement dû aux difficultés de croissance de cristaux en solutions. L'étude systématique des tétramétaphosphates mixtes de nickel et d'éléments monovalents a été entreprise et a permis de mettre en évidence l'exis-

tence de sels $\text{NiM}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M^1 = \text{NH}_4$ et K).

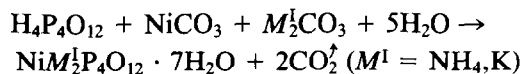
Nous décrivons ici la préparation et l'analyse chimique de ces phases ainsi que la structure de $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

II. Partie expérimentale

1. Préparation et analyse chimique

L'acide tétramétaphosphorique est obtenu en faisant écouler lentement à travers une colonne de résines échangeuses d'ions de type "Amberlite IR 120" une solution concentrée de tétramétaphosphate de so-

dium préparé selon la méthode décrite par Ondik *et al.* (3, 4). Il est immédiatement neutralisé par un mélange en quantité stoechiométrique de carbonate de nickel et de carbonate d'ammonium ou de potassium selon le schéma réactionnel



Lorsque la solution est évaporée lentement à la température ambiante, des cristaux prismatiques pouvant atteindre 1 mm de long sont obtenus au bout de quelques jours.

L'analyse chimique des éléments contenus dans les composés obtenus a été faite par spectrophotométrie de flamme pour le potassium, absorptiométrie à la longueur d'onde de 445 nm pour le phosphore, gravimétrie pour le nickel et par volumétrie pour l'ammonium (5). Elle a conduit aux rapports suivants: P/Ni = 3,96 (théo. = 4); P/K = 1,95 (théo. = 2); P/NH₄ = 1,89 (théo. = 2) proches des valeurs théoriques données entre parenthèses.

La calcination à 700°C d'un échantillon fraîchement préparé du sel de potassium confirme la présence de 7 molécules d'eau par unité formulaire. L'étude par diffraction X montre que le résidu obtenu est NiK₂(PO₃)₄ (6).

2. Caractéristiques cristallographiques

Une étude préliminaire par la méthode de Weissenberg montre que Ni(NH₄)₂P₄O₁₂ ·

7H₂O et NiK₂P₄O₁₂ · 7H₂O sont isotypes et cristallisent dans le système triclinique. La résolution de la structure montrera que le groupe spatial est *P*1̄. Le Tableau I rassemble leurs principales caractéristiques cristallographiques. Les diagrammes de poudre ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique à 2 cercles "STOE/CSS," utilisant la longueur d'onde *K*α du cuivre (largeur de pas de 0,02° en 2θ, temps de comptage de 5 sec sur chaque pas). Les résultats sont reportés aux Tableaux II et III. Les intensités indiquées correspondent aux hauteurs relatives des pics au dessus du fond continu.

3. Collecte des données

Le cristal utilisé, de forme prismatique, est suffisamment petit pour qu'aucune correction d'absorption ne soit nécessaire (0,15 × 0,15 × 0,18) mm³. 2968 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS PW 1100 dans les conditions expérimentales suivantes: longueur d'onde utilisée λ(MoKα) = 0,7107 Å, vitesse de balayage 0,02° sec⁻¹; domaine de balayage 1,2° (θ); type de balayage ω; domaine de mesure 2 à 35° (θ); réflexions de référence 211, 31̄1̄, 42̄2̄; temps de mesure du fond continu 20 sec.

4. Détermination de la structure

Parmi les 2968 réflexions mesurées, 1661 réflexions indépendantes satisfaisant à la condition *F*₀ > 8σ_{*F*} ont été retenues. En

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS Ni(NH₄)₂P₄O₁₂ · 7H₂O ET NiK₂P₄O₁₂ · 7H₂O

Formules	Paramètres des mailles						Groupe spatial	
	<i>a</i> (σ) (Å)	<i>b</i> (σ) (Å)	<i>c</i> (σ) (Å)	α(σ) (°)	β(σ) (°)	γ(σ) (°)	<i>Z</i>	<i>D</i> _x
Ni(NH ₄) ₂ P ₄ O ₁₂ · 7H ₂ O	13,841(3)	9,621(5)	7,482(2)	98,05(4)	97,25(4)	103,01(4)	2	<i>P</i> 1̄, 1,879
NiK ₂ P ₄ O ₁₂ · 7H ₂ O	13,820(3)	9,640(5)	7,450(2)	98,13(4)	97,31(4)	102,85(4)	2	<i>P</i> 1̄, 2,034

outre 23 raies mal mesurées telles que $\|F_o\| - |F_c| > 10$ dans une échelle de 0 à 1284 ont été éliminées. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des atomes neutres (7). Les contributions des atomes d'hydrogène ont été négligées pour les molécules d'eau et les ions ammonium.

Les positions des atomes de nickel et de phosphore ont été déduites de l'examen de la fonction de Patterson. Des synthèses de Fourier et Fourier différences ont révélé les positions des autres atomes et des molécules d'eau et confirmé le groupe spatial $P\bar{1}$. Des affinements par la méthode des moindres carrés, avec des facteurs de température isotropes puis anisotropes-sauf pour les molécules d'eau zéolitique-ont ensuite été effectués. Plusieurs cycles d'affinement utilisant les programmes SDP

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE
 $Ni(NH_4)_2P_4O_{12} \cdot 7H_2O$

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
1 0 0	—	13,30	—	2 2 0	3,415	3,417	20
0 1 0	—	9,23	—	4 0 0	3,325	3,326	7
0 0 1	7,27	7,30	15	$\bar{1}$ 1 2	3,297	3,299	70
2 0 0	6,63	6,65	13	$\bar{3}$ 2 1	3,284	3,286	55
1 0 1	5,97	6,00	78	2 1 $\bar{2}$	3,269	3,270	65
1 1 $\bar{1}$	5,61	5,62	30	$\bar{4}$ 0 1	3,231	3,233	42
$\bar{1}$ 1 1	5,42	5,43	17	$\bar{4}$ 1 1	3,217	3,219	69
$\bar{2}$ 0 1	5,36	5,37	63	0 1 2	3,210	3,211	5
0 1 1	—	5,29	—	$\bar{1}$ 2 2	—	3,078	—
2 1 0	4,84	4,85	8	$\bar{3}$ 0 2	—	3,078	—
$\bar{2}$ 1 1	4,78	4,79	21	1 2 2	3,038	3,040	19
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	—	4,63	—	2 3 1	2,961	2,961	28
0 2 0	4,60	4,61	10	4 1 0	2,908	2,908	10
1 1 1	—	4,53	—	4 1 $\bar{1}$	2,907	2,907	—
$\bar{2}$ 1 $\bar{1}$	4,50	4,51	100	$\bar{3}$ 1 2	—	2,898	—
$\bar{3}$ 1 0	—	4,44	—	4 2 1	2,876	2,877	13
3 0 0	4,42	4,43	5	2 2 1	—	2,869	—
1 2 1	—	4,21	—	3 2 0	2,865	2,864	14
$\bar{3}$ 0 1	4,08	4,10	25	1 3 1	—	2,848	—
1 2 $\bar{1}$	3,899	3,902	40	1 3 0	—	2,847	—
2 2 1	3,817	3,819	30	$\bar{1}$ 3 1	2,771	2,773	15
$\bar{1}$ 2 1	—	3,773	—	$\bar{5}$ 1 0	—	2,743	—
$\bar{3}$ 2 0	—	3,685	—	$\bar{1}$ 2 2	—	2,738	—
$\bar{1}$ 0 2	—	3,681	—	$\bar{3}$ 3 1	—	2,736	—
$\bar{3}$ 1 1	—	3,672	—	0 3 1	2,672	2,674	6
0 2 1	3,625	3,627	19	$\bar{5}$ 1 1	—	2,673	—
3 0 1	3,541	3,543	23	2 1 2	2,662	2,662	10
$\bar{2}$ 0 2	—	3,449	—	2 3 $\bar{1}$	2,591	2,591	4

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE
 $NiK_2P_4O_{12} \cdot 7H_2O$

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I
1 0 0	—	13,29	—	2 2 0	3,421	3,424	21
0 1 0	—	9,25	—	4 0 0	3,320	3,322	5
0 0 1	7,25	7,27	18	$\bar{1}$ 1 2	—	3,286	—
2 0 0	6,62	6,64	15	$\bar{3}$ 2 1	3,284	3,281	75
1 0 1	5,96	5,98	80	2 1 $\bar{2}$	3,264	3,264	60
1 1 $\bar{1}$	5,61	5,62	35	$\bar{4}$ 0 1	3,228	3,229	44
$\bar{1}$ 1 1	5,40	5,41	14	4 1 1	—	3,213	—
$\bar{2}$ 0 1	5,35	5,36	60	0 1 2	3,197	3,199	8
0 1 1	5,27	5,28	5	$\bar{1}$ 2 2	—	3,072	—
2 1 0	4,85	4,86	10	$\bar{3}$ 0 2	—	3,069	—
$\bar{2}$ 1 1	4,77	4,78	19	1 2 2	3,038	3,039	13
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	—	4,62	—	2 3 1	2,961	2,962	23
0 2 0	4,61	4,62	11	4 1 0	2,907	2,908	11
1 1 1	—	4,52	—	4 1 $\bar{1}$	—	2,907	—
$\bar{2}$ 1 $\bar{1}$	4,50	4,51	100	3 1 2	—	2,895	—
$\bar{3}$ 1 0	—	4,44	—	4 2 1	2,873	2,873	16
3 0 0	4,42	4,43	8	2 2 1	—	2,869	—
1 2 1	—	4,21	—	3 2 0	2,868	2,868	17
$\bar{3}$ 0 1	4,07	4,09	24	$\bar{1}$ 3 1	—	2,856	—
1 2 $\bar{1}$	3,907	3,909	38	1 3 0	—	2,854	—
2 2 1	3,814	3,815	29	$\bar{1}$ 3 1	2,772	2,773	11
$\bar{1}$ 2 1	—	3,770	—	$\bar{5}$ 1 0	—	2,738	—
$\bar{3}$ 2 0	—	3,681	—	$\bar{3}$ 3 1	—	2,734	—
$\bar{1}$ 0 2	—	3,665	—	1 2 2	—	2,731	—
$\bar{3}$ 1 1	—	3,662	—	0 3 1	2,671	2,675	7
0 2 1	3,624	3,626	15	5 1 1	—	2,668	—
3 0 1	3,533	3,534	27	2 1 2	2,654	2,654	12
$\bar{2}$ 0 2	—	3,437	—	2 3 $\bar{1}$	2,598	2,598	8

(8) ont conduit à une valeur finale du facteur de reliabilité $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\| = 0,056$.¹

III. Description de la structure

1. Géométrie du cycle

Les coordonnées atomiques et les coefficients de température sont rassemblés dans le Tableau IV. Dans le Tableau V sont consignés les facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les molécules d'eau non liées ne figurent pas dans ce tableau.

La répartition des anions cycliques $P_4O_{12}^{4-}$ dans la maille est mise en évidence dans la

¹ Lists of F_o , F_c , hkl are available from the authors on request.

projection de la structure faite selon l'axe \bar{c} sur la Fig. 1. Les angles et distances caractéristiques de l'anion P₄O₁₂⁴⁻ (Tableau VI) sont proches de ceux habituellement rencontrés dans les composés de ce type (1, 2, 9–13). Le cycle P₄O₁₂ ne possède pas de symétrie propre.

Dans cette description nous avons affecté au symbole de l'oxygène l'indice *Wn* pour un oxygène appartenant à la molécule d'eau numéro *n*, l'indice *Enm* pour un oxygène *m* lié au phosphore *n*, et l'indice *Ln* pour un oxygène liant les phosphores *n* et *m* d'un cycle P₄O₁₂.

2. Coordination du nickel

Les atomes de nickel se trouvent dans un environnement octaédrique assez régulier (Fig. 2 et Tableau VII). Les distances Ni–O varient de 2,041 à 2,007 Å, O–O de 2,86 à

TABLEAU IV
COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES ET
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE

Atomes	<i>x</i> (σ)	<i>y</i> (σ)	<i>z</i> (σ)	<i>B</i> _{eq} (σ) ou <i>B</i> _{iso} (σ)
Ni(1)	0	0	0	1,54(3)
Ni(2)	0,5	0,5	0,5	2,97(4)
P(1)	0,0299(2)	0,2889(2)	0,8216(4)	1,63(4)
P(2)	0,1457(2)	0,0823(3)	0,6985(4)	1,70(4)
P(3)	0,2161(2)	0,5136(3)	-0,0248(5)	2,18(5)
P(4)	0,3213(2)	0,2803(4)	0,9415(5)	2,11(4)
N(1)	0,1981(6)	0,468(1)	0,476(2)	3,07(18)
N(2)	0,0170(8)	0,675(1)	0,673(3)	2,64(14)
O(E11)	0,9713(3)	0,1814(7)	0,915(1)	1,77(10)
O(E12)	0,0222(4)	0,6284(7)	0,287(1)	2,37(12)
O(L12)	0,0932(6)	0,2128(8)	0,690(1)	2,07(12)
O(E21)	0,1086(4)	-0,0032(7)	0,839(1)	1,89(13)
O(E22)	0,1380(4)	0,0065(8)	0,508(1)	2,38(13)
O(L23)	0,2623(5)	0,1649(8)	0,763(1)	2,02(11)
O(E31)	0,2834(5)	0,2369(10)	0,108(1)	2,58(13)
O(E32)	0,4295(4)	0,3027(8)	0,935(1)	2,92(18)
O(L34)	0,2899(4)	0,4241(8)	0,897(1)	2,43(13)
O(E41)	0,1969(5)	0,6034(9)	0,837(1)	2,80(15)
O(E42)	0,2564(4)	0,5846(1)	0,164(1)	2,62(14)
O(L14)	0,1172(5)	0,3931(9)	0,979(1)	2,10(12)
O(W1)	0,3595(6)	0,3594(12)	0,461(1)	3,70(17)
O(W2)	0,4531(4)	0,6232(9)	0,315(1)	3,78(19)
O(W3)	0,4600(4)	0,6276(9)	0,707(1)	3,72(22)
O(W4)	0,1058(4)	0,1267(7)	0,213(1)	2,01(11)
O(W5)	0,248(2)	0,875(4)	0,250(11)	21,10(11)
O(W6)	0,416(1)	0,055(2)	0,459(8)	16,30(11)
O(W7)	0,341(2)	0,826(4)	0,703(10)	18,2(7)

TABLEAU V
COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURES ANISOTROPES
 $\beta_{ij} (\times 10^3)$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni(1)	1,84(6)	1,61(7)	1,12(0)	0,34(5)	0,22(6)	0,44(6)
Ni(2)	2,20(7)	4,1(1)	2,0(1)	0,07(7)	-0,09(7)	0,30(8)
P(1)	1,8(1)	1,7(1)	1,4(1)	0,4(1)	0,15(8)	0,44(9)
P(2)	2,1(1)	1,95(9)	1,2(1)	0,73(8)	0,38(9)	0,22(9)
P(3)	1,9(1)	2,3(1)	2,1(1)	0,16(8)	0,1(1)	0,20(9)
P(4)	1,75(8)	2,6(1)	1,8(1)	0,29(8)	0,27(8)	0,29(9)
N(1)	3,0(3)	4,5(5)	2,5(5)	1,3(3)	0,3(4)	1,5(4)
N(2)	3,3(3)	2,1(4)	2,7(4)	1,2(2)	0,3(3)	0,3(3)
O(E11)	1,6(2)	1,9(2)	2,0(3)	0,5(2)	0,4(2)	0,6(2)
O(E12)	2,8(3)	1,9(3)	2,5(4)	0,8(3)	0,2(3)	0,5(3)
O(L12)	2,7(2)	2,0(3)	1,4(3)	0,4(2)	0,5(3)	0,3(2)
O(E21)	2,8(3)	1,6(3)	1,6(4)	0,8(2)	0,8(2)	0,7(3)
O(E22)	3,3(3)	2,8(4)	1,1(3)	1,1(2)	0,7(2)	-0,3(2)
O(L23)	2,1(2)	2,2(3)	1,7(3)	0,5(2)	0,4(2)	0,2(2)
O(E31)	2,1(2)	4,2(4)	1,2(3)	0,4(2)	0,1(2)	0,8(3)
O(E32)	2,4(3)	3,6(5)	2,8(6)	0,9(3)	0,3(4)	0,6(5)
O(L34)	2,4(3)	2,3(3)	2,7(4)	0,7(2)	0,9(3)	0,2(3)
O(E41)	2,4(3)	3,2(4)	2,8(5)	0,4(2)	0,3(4)	1,0(4)
O(E42)	2,3(3)	2,8(3)	2,4(4)	0,2(2)	0,4(3)	-0,2(3)
O(L13)	2,3(2)	2,6(3)	1,4(3)	0,6(2)	0,5(2)	0,3(2)
O(W1)	2,7(3)	5,1(5)	2,4(5)	-0,4(2)	-0,4(4)	0,5(4)
O(W2)	3,0(3)	5,7(5)	2,7(7)	0,9(3)	0,1(3)	1,2(6)
O(W3)	2,4(3)	5,4(6)	3,2(8)	1,2(3)	0,7(4)	-0,3(6)
O(W4)	2,2(2)	2,1(4)	1,3(3)	0,3(3)	0,0(2)	-0,3(2)

Note. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses. La formule utilisée pour le calcul est:

$$T = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl.$$

2,93 Å. L'atome de nickel situé à l'origine est entouré de deux molécules d'eau et de quatre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements P₄O₁₂, de sorte que le

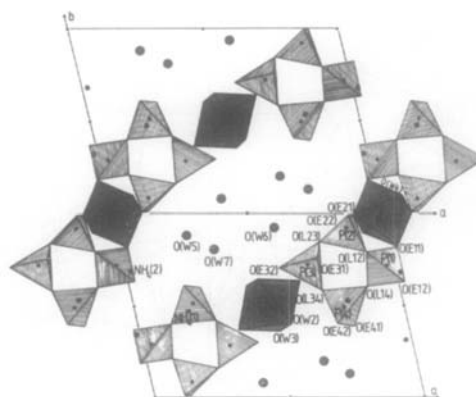


FIG. 1. Projection de l'arrangement atomique de Ni(NH₄)₂P₄O₁₂ · 7H₂O selon l'axe \bar{c} . Deux mailles ont été représentées pour mettre en évidence le canal renfermant les molécules d'eau zéolitique.

TABLEAU VI
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS UN CYCLE P_4O_{12}

Tétraèdre P(1)O ₄				Tétraèdre P(2)O ₄					
P(1)	O(L12)	O(L14)	O(E11)	O(E12)	P(2)	O(12)	O(23)	O(E21)	O(E22)
O(L12)	<u>1,605(8)</u>	2,51(1)	2,53(1)	2,45(1)	O(L12)	<u>1,591(9)</u>	2,49(1)	2,49(1)	2,49(1)
O(L14)	<u>102,4(4)</u>	<u>1,618(8)</u>	2,47(1)	2,54(1)	O(L23)	<u>102,5(4)</u>	<u>1,609(6)</u>	2,54(1)	2,49(1)
O(E11)	110,3(4)	<u>105,6(4)</u>	<u>1,478(9)</u>	2,52(1)	O(E21)	110,1(4)	<u>110,1(4)</u>	<u>1,494(8)</u>	2,57(1)
O(E12)	106,6(4)	111,7(4)	<u>119,1(4)</u>	<u>1,451(8)</u>	O(E22)	107,8(4)	105,8(4)	<u>119,2(4)</u>	<u>1,488(9)</u>
P(1)-O = 1,538				P(2)-O = 1,545					
Tétraèdre P(3)O ₄				Tétraèdre P(4)O ₄					
P(3)	O(L23)	O(L34)	O(E31)	O(E32)	P(4)	O(L14)	O(L34)	O(E41)	O(E42)
O(L23)	<u>1,589(8)</u>	2,48(1)	2,53(1)	2,48(1)	O(L14)	<u>1,606(8)</u>	2,51(1)	2,52(1)	2,46(1)
O(L34)	<u>104,1(5)</u>	<u>1,590(9)</u>	2,54(1)	2,48(1)	O(L34)	<u>101,1(4)</u>	<u>1,605(9)</u>	2,43(1)	2,50(1)
O(E31)	110,5(5)	<u>104,9(4)</u>	<u>1,475(10)</u>	2,54(1)	O(E41)	110,1(5)	<u>110,9(5)</u>	<u>1,484(10)</u>	2,53(1)
O(E32)	107,2(5)	110,2(4)	<u>118,9(5)</u>	<u>1,463(8)</u>	O(E42)	107,3(4)	107,3(4)	<u>118,7(5)</u>	<u>1,473(7)</u>
P(3)-O = 1,529				P(4)-O = 1,542					
P(1)-P(2) = 2,943(4)		P(1)-P(2)-P(3) = 86,71(10)		P(1)-O(L12)-P(2) = 134,1(5)		P(2)-P(3) = 2,944(3)		P(2)-O(L23)-P(3) = 132,7(5)	
P(2)-P(3) = 2,937(5)		P(2)-P(3)-P(4) = 91,37(12)		P(3)-P(4)-P(1) = 86,77(11)		P(3)-P(4) = 2,936(3)		P(3)-O(L34)-P(4) = 133,7(5)	
P(3)-P(4) = 2,937(5)		P(4)-P(1)-P(2) = 91,23(10)		P(1)-O(L14)-P(4) = 133,5(6)		P(1)-P(4) = 2,946(3)			

Note. Les distances P-O (Å) sont soulignées, les angles O-P-O (°) sont indiqués dans les triangles inférieurs, les distances O-O (Å) dans les triangles supérieurs. Sont aussi donnés dans ce même tableau: les moyennes $\bar{P}-\bar{O}$ dans chaque tétraèdre, les distances P-P et les angles P-P et P-O-P. Les écarts standards sont entre parenthèses.

nickel participe à deux cycles de chélation situés en position trans et renfermant chacun six atomes [Ni(1), O(E21), P(2), O(L12), P(1), O(E11)]. L'ensemble forme ainsi une

entité anionique complexe de formule $[\text{Ni}(\text{P}_4\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$. L'atome de nickel placé au centre de la maille est entouré de six molécules d'eau à des distances Ni(2)-O(W) de 2,050 à 2,007 Å; O(W)-O(W) de 2,86 à 2,91 Å. Ce type de coordination a été signalé dans le composé $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14). La distance minimale Ni(1)-Ni(2) est de 7,646(2) Å.

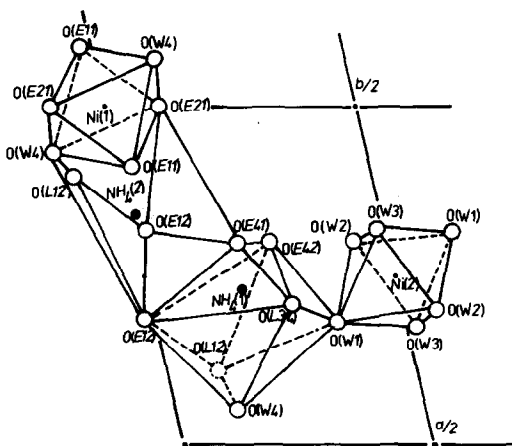


FIG. 2. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des polyèdres de coordination des cations associés. Seule une moitié de la maille est représentée.

3. Coordination des ions ammonium

Si on se limite à une sphère de coordination de rayon 3,5 Å les ions ammonium s'entourent respectivement de sept et six atomes d'oxygène. Le polyèdre $\text{NH}_4(1)\text{O}_7$ se lie aux deux octaèdres Ni(1) O_6 et Ni(2) O_6 par les sommets respectifs O(W4) et O(W1). Il partage aussi avec le polyèdre $\text{NH}_4(2)\text{O}_6$ l'arête commune O(W4) O(E21) avec l'octaèdre Ni(1) O_6 . La géométrie des polyèdres de co-

TABLEAU VII

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LES POLYÈDRES DE COORDINATION DU NICKEL ET DES IONS AMMONIUM

Octaèdre Ni(1)O ₆		Polyèdre NH ₄ (1)O ₇	
2 × Ni(1)–O(E11)	2,041(8)	N(1)–O(E12)	3,43(1)
2 × Ni(1)–O(E21)	2,044(7)	N(1)–O(L12)	3,28(1)
2 × Ni(1)–O(W4)	2,055(7)	N(1)–O(L34)	3,36(1)
2 × O(E11)–O(E21)	2,93(1) et 2,85(1)	N(1)–O(E41)	2,83(1)
2 × O(E11)–O(W4)	2,90(1) et 2,89(1)	N(1)–O(E42)	2,85(1)
2 × O(E21)–O(W4)	2,91(1) et 2,89(1)	N(1)–O(W1)	2,68(1)
		N(1)–O(W4)	3,46(1)
Octaèdre Ni(2)O ₆		Polyèdre NH ₄ (2)O ₆	
2 × Ni(2)–O(W1)	2,064(8)	N(2)–O(E12)	2,87(2)
2 × Ni(2)–O(W2)	2,077(10)	N(2)–O(E12)	2,91(1)
2 × Ni(2)–O(W3)	2,050(8)	N(2)–O(L12)	3,37(2)
2 × O(W1)–O(W3)	2,89(1) et 2,92(1)	N(2)–O(E21)	3,08(1)
2 × O(W2)–O(W3)	2,91(1) et 2,92(1)	N(2)–O(E41)	2,90(1)
2 × O(W1)–O(W2)	2,86(1) et 2,99(1)	N(2)–O(W4)	2,93(1)
O(W1)–Ni(2)–O(W2)	92,7(4) et 87,3(4)		
O(W1)–Ni(2)–O(W3)	90,6(3) et 89,4(3)		
O(W2)–Ni(2)–O(W3)	90,2(3) et 89,8(3)		

Note. Les écarts standards sont entre parenthèses.

ordination des cations associés est mise en évidence sur la Fig. 2. Les distances NH₄–O (Tableau VII) sont comprises:

—entre 2,68 et 3,46 Å dans les polyèdres NH₄(1)O₇.

—entre 2,87 et 3,43 Å dans les polyèdres NH₄(2)O₆.

4. Les molécules d'eau

Nous relevons ici deux points caractéristiques de cette structure:

(a) L'octaèdre de coordination du nickel Ni(2) [cf.III.2] est constitué de molécules d'eau uniquement. Ce type de coordination est rare en présence d'anions phosphates ou arsénates; les seuls cas rencontrés sont: K₄[Ni ou Co] (P₃O₉)₂ · 7H₂O (14) et MgCs AsO₄ · 6H₂O (15).

(b) La présence de 2 × 3 molécules d'eau non liées O(W5), O(W6), O(W7). Leurs facteurs d'agitation thermique isotropes importants observés durant la détermination de la structure peuvent s'interpréter soit par une forte mobilité compte tenu de leur

nature, soit par le fait que leurs sites sont partiellement occupés.

Les groupements P₄O₁₂ et les polyèdres de coordination des cations associés délimitent des cavités se développant suivant l'axe \bar{c} en formant un tunnel de dimensions (4 × 10) Å². Les six molécules d'eau non liées recouvrent la surface interne de ce tunnel. Leur environnement est représenté à la Fig. 3 où sont aussi reportés les distances et angles de liaison entre ces molécules d'eau mobiles et leurs proches voisins.

La structure de Ni(NH₄)₂P₄O₁₂ · 7H₂O présente certaines analogies avec celle de Cd₃(P₃O₉)₂ · 14H₂O (16–18) qui possède des molécules d'eau zéolitique dans un tunnel de section comparable et les propriétés d'un tamis moléculaire échangeur d'ions.

IV. Conclusion

Ce travail montre que le tétramétaphosphate de nickel–ammonium: Ni(NH₄)₂P₄O₁₂ · 7H₂O et son isotype: NiK₂P₄O₁₂ · 7H₂O possèdent d'une part deux atomes de nickel différemment coordonnés, d'autre part un tunnel contenant six molécules d'eau mobiles.

Des investigations par analyse thermique, diffraction X et spectroscopie IR se poursuivent pour élucider les mécanismes de déshydratation et de décomposition de ces composés.

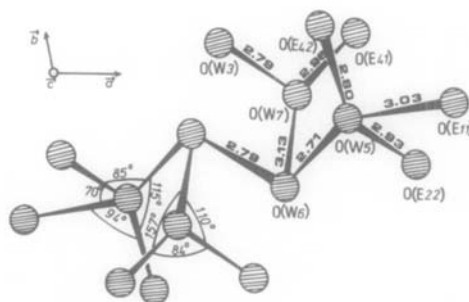


FIG. 3. Environnement des molécules d'eau zéolitique.

Références

1. I. TORDJMAN, R. MASSE, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1643 (1976).
2. A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 812 (1983).
3. H. M. ONDIK, S. BLOK, ET C. H. MAC GILLAVRY, *Acta Crystallogr.* **14**, 555 (1961).
4. H. M. ONDIK, *Acta Crystallogr.* **17**, 1139 (1964).
5. G. CHARLOT, "Chimie analytique quantitative," Tome II, Masson et Cie, Paris (1974).
6. E. RAKOTMAHANINA, M. T. AVERBUCH-POUCHOT, ET A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 516 (1972).
7. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
8. ENRAF-NONIUS Structure Determination Package, Enraf-Nonius (1980).
9. M. BAGIEU-BEUCHER, thèse. Grenoble (1980).
10. D. A. KOSLER ET A. J. WAGNER, *J. Chem. Soc. A*, 435 (1970).
11. J. K. FAWCETT, V. COCMAN, ET S. C. NYBURG, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1979 (1974).
12. R. MASSE, J. C. GUITEL, ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 630 (1977).
13. M. SCHNEIDER, K. H. JOST, ET H. FICHTNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **50**, 117 (1983).
14. D. SEETHANEN, I. TORDJMAN, ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2387 (1978).
15. A. FERRARI, M. E. TANI, ET R. BONATI, *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 1026 (1956).
16. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET I. TORDJMAN, *Crystallogr. Commun.* **2**, 89 (1973).
17. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1533 (1976).
18. M. H. SIMONOT-GRANGE ET D. MICHOT, *Phosphorus* **6**, 103 (1976).