

$K_{1+2x}Ni_{1-x}Fe_2(AsO_4)_3$ ($x = 0,125$): un nouvel arséniate à structure de type α -CrPO₄

Ridha Ben Smail^{a,b*} et Mohamed Faouzi Zid^a

^aUniversité de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, Laboratoire de Matériaux, Cristallographie et Thermodynamique Appliquée, 2092 El Manar II, Tunis, Tunisia, et ^bUniversité de Carthage, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul, Campus Universitaire, 8000 Mrazka, Nabeul, Tunisia. *Correspondence e-mail: ridha_smail@yahoo.fr

Reçu le 21 decembre 2016

Accepté le 18 janvier 2017

Edité par A. Van der Lee, Université de Montpellier II, France

Keywords: crystal structure; CHARDI; arsenate; BVS; α -CrPO₄; Madelung energy.

CCDC reference: 1528356

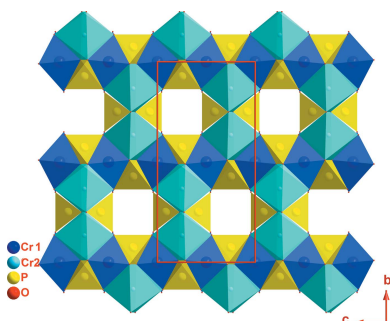
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

A new arsenate $K_{1+2x}Ni_{1-x}Fe_2(AsO_4)_3$ ($x = 1/8$) {potassium nickel diiron(III) tris[arsenate(V)]} was synthesized using a flux method and its crystal structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data. This material was also characterized by qualitative energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis. The crystal structure belongs to the α -CrPO₄-structure type, space group *Imma*. It consists of a three-dimensional-framework built up from FeO₆ and Ni_{0.875}□_{1.25}O₆-octahedra and AsO₄-tetrahedra that are sharing corners and/or edges, generating tunnels running along the [010] and [001] directions in which the potassium cations are located. The proposed structural model was validated by bond-valence-sum calculations, charge-distribution (CHARDI) and Madelung energy analyses.

1. Contexte chimique

Les phosphates et les arsénates mixtes de métaux de transition et de métaux alcalins présentant des charpentes à tunnels ou des structures en couches constituent un champ prometteur pour diverses applications, notamment dans le domaine du stockage d'énergie comme des matériaux électro-actifs pour les batteries rechargeables au sodium ou lithium (Masquelier *et al.*, 1998; Arroyo-de Dompablo *et al.*, 2006; Nose *et al.*, 2013; Barpanda *et al.*, 2013; Essehli *et al.*, 2015); ces matériaux sont utilisés aussi comme échangeurs ioniques (De la Rochère *et al.*, 1985; Buckley *et al.*, 1987).

Dans ce contexte, de nombreux arsénates doubles de nickel et de métaux alcalins ont été étudiés jusqu'à présent et une grande diversité de structures a été observée: NaNiAsO₄ (Jones *et al.*, 1987) et KNiAsO₄ (Buckley *et al.*, 1988) deux arsénates isotypes à structures en couches apparentées à celle de Mica (Beneke & Lagaly, 1982), LiNiAsO₄ (Mesa *et al.*, 1998) type olivine (Bragg & Brown, 1926), K₄Ni₇(AsO₄)₆ (Ben Smail *et al.*, 1999) et Na₄Ni₇(AsO₄)₆ (Ben Smail *et al.*, 2007), deux arsénates qui présentent des structures à tunnels de type β -xenophyllite (Marzouki *et al.*, 2013), Na₄Ni₅[(As_{0.73},P_{0.27})-O₄]₂[(As_{0.59},P_{1.41})O₇]₂ (Ben Smail & Jouini, 2004), isostructural du phosphate Na₄Ni₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂ (Sanz *et al.*, 1999), Na₃Ni₂(As_{0.1},P_{0.9})O₄(As_{1.3},P_{0.7})O₇ et sa limite arséniate qui s'avère un conducteur ionique moyen (Ben Smail & Jouini, 2005), NaNi₄(AsO₄)₃ (Ben Smail *et al.*, 2002), le premier arséniate de nickel à structure non-centrosymétrique, et LiNi₂As₃O₁₀ le premier triarséniate de nickel présentant une structure à tunnels (Ben Smail & Zid, 2017a).



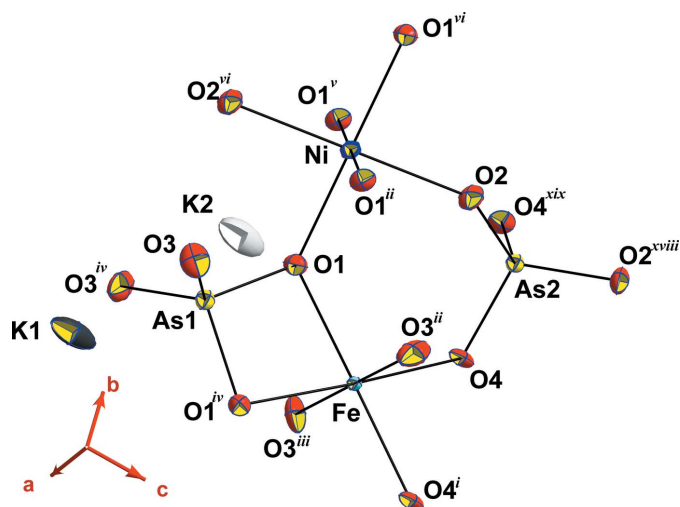


Figure 1
Polyèdres de coordination dans l'unité asymétrique de $K_{1.25}Ni_{0.875}Fe_2(AsO_4)_3$. Les ellipsoïdes ont été définis avec 70% de probabilité. Voir le tableau 2 pour les codes de symétrie.

La richesse structurale de ces arséniate nous a encouragés à explorer le système quaternaire $K_2O-Fe_2O_3-NiO-As_2O_5$. Cette investigation nous a permis d'isoler une nouvelle phase de composition chimique $K_{1+2x}Ni_{1-x}Fe_2(AsO_4)_3$ ($x = 0,125$) (I) (Ben Smail & Driss, 2007), la seule à notre connaissance dans son système, de type structural $\alpha-CrPO_4$ (Glaum *et al.*, 1986). Le modèle structural proposé, particulièrement l'occupation partielle des sites K^+ (4e) et Ni^{2+} (4b), a été confirmé par les trois modèles de validation suivants: la somme des valences de liaisons BVS (Brown, 2002; Adams, 2003), la méthode de distribution de charge CHARDI (Nespolo *et al.*, 2001; Nespolo, 2015, 2016; Nespolo & Guillot, 2016) et l'énergie de Madelung (Hoppe, 1966, 1970; Momma & Izumi, 2008).

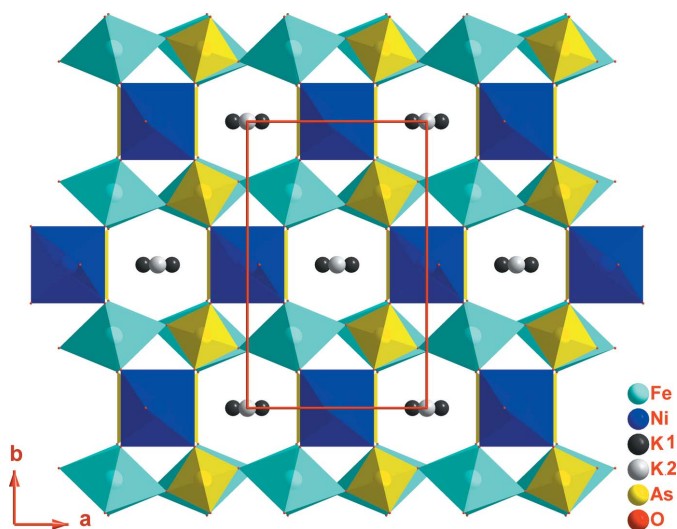


Figure 2
Projection, selon [010], de la structure de $K_{1.25}Ni_{0.875}Fe_2(AsO_4)_3$.

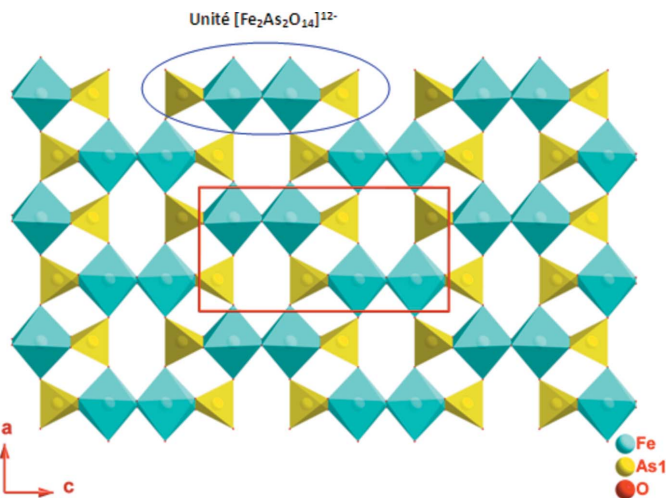


Figure 3
Projection d'une couche de la structure de $K_{1.25}Ni_{0.875}Fe_2(AsO_4)_3$ selon la direction [010] mettant en jeux les unités $[Fe_2As_2O_{14}]^{12-}$.

2. Analyse structurale

L'unité asymétrique de (I) contient quatre sites anioniques (8h), (8i) et deux (16j) occupés respectivement chacun par un anion O^{2-} et six sites cationiques parmi lesquels quatre sont complètement occupés respectivement par Fe^{3+} (8g), deux As^{5+} (8g et 4e) et K^+ (4e) et les deux restants K^+ (4e) et Ni^{2+} (4b) sont partiellement occupés (Fig. 1).

La charpente anionique tridimensionnelle de (I) peut être décomposée en couches, parallèles au plan (010), et chaînes, parallèles à la direction [001]; ces deux composantes sont liées entre elles par des ponts mixtes de type $Ni-O-As$ et $Fe-O-Ni$ (Fig. 2). Dans une couche, deux octaèdres FeO_6 symétriques par un miroir et partageant une arête mettent chacun une arête commune avec un tétraèdre AsO_4 pour former une unité linéaire centrosymétrique de formulation $[Fe_2As_2O_{14}]^{12-}$. Chaque unité est liée à chacune de ses quatre voisines par deux ponts $Fe-O_3-As1$ (Fig. 3). Entre ces couches apparaissent les chaînes infinies $[NiAsO_8]_{\infty}^{9-}$ formées par les

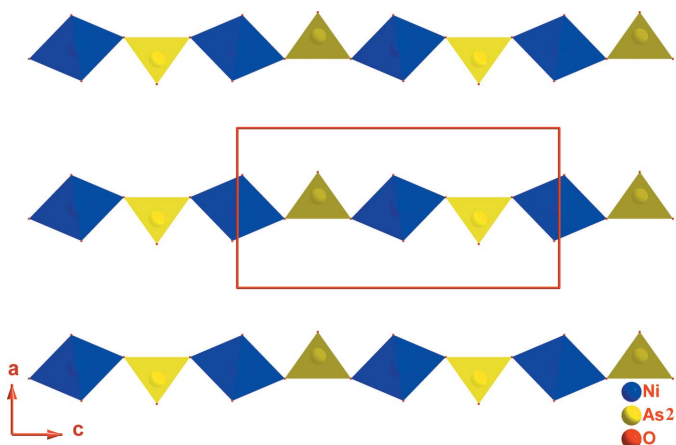


Figure 4
Disposition, selon la direction [001], des chaînes infinies $[NiAsO_8]_{\infty}^{9-}$ dans la structure de $K_{1.25}Ni_{0.875}Fe_2(AsO_4)_3$.

Tableau 1

Caractéristiques cristallographiques (Å) des phosphates et arsénates à structure type α -CrPO₄ rencontrés dans la littérature et répartition des cations sur les deux sites octaédriques Cr1 (4a) et Cr2 (8g).

Composé	groupe d'espace	a	b	c	méthode de diffraction	Cr1 (4a)	Cr2 (8g)
α -CrPO ₄ ^a	<i>Imma</i>	10,403 (2)	12,898 (2)	6,299 (1)	DRXM	Cr ³⁺	Cr ³⁺
RhPO ₄ ^b	<i>Imma</i>	10,391	13,091	6,391	DRXP	Rh ³⁺	Rh ³⁺
α -CrAsO ₄ ^c	<i>Imma</i>	10,5466 (1)	13,2424 (1)	6,4612 (1)	DNP	Cr ³⁺	Cr ³⁺
NaNiCr ₂ (PO ₄) ₃ ^d	<i>Imma</i>	10,3988 (3)	12,9858 (6)	6,3634 (3)	DNP	0,223 (7) Ni ²⁺ + 0,777 (7) Cr ³⁺	0,388 (3) Ni ²⁺ + 0,612 (3) Cr ³⁺
Na ₂ Ni ₂ Cr(PO ₄) ₃ ^d	<i>Imma</i>	10,3667 (4)	13,0988 (7)	6,4817 (3)	DNP	0,358 (10) Ni ²⁺ + 0,642 (10) Cr ³⁺	0,821 (5) Ni ²⁺ + 0,179 (5) Cr ³⁺
NaMgCr ₂ (PO ₄) ₃ ^e	<i>Imma</i>	10,406 (1)	12,998 (1)	6,363 (1)	DRXM	0,812 Cr ³⁺ + 0,188 Mg ²⁺	0,594 Cr ³⁺ + 0,406 Mg ²⁺
Na _{1,2} Mg _{1,2} Cr _{1,8} (PO ₄) ₃ ^e	<i>Imma</i>	10,393 (1)	13,030 (1)	6,394 (4)	DRXM	0,845 Cr ³⁺ + 0,155 Mg ²⁺	0,477 Cr ³⁺ + 0,523 Mg ²⁺
NaZnCr ₂ (PO ₄) ₃ ^e	<i>Imma</i>	10,412 (1)	13,026 (1)	6,377 (1)	DRXM	0,828 Cr ³⁺ + 0,172 Zn ²⁺	0,586 Cr ³⁺ + 0,414 Zn ²⁺
α -Na ₂ Ni ₂ Fe(PO ₄) ₃ ^f	<i>Imma</i>	10,42821 (12)	13,19862 (15)	6,47634 (8)	DRXP	0,5 Ni ²⁺ + 0,5 Fe ³⁺	0,75 Ni ²⁺ + 0,25 Fe ³⁺
NaCoCr ₂ (PO ₄) ₃ ^g	<i>Imma</i>	10,413 (1)	13,027 (1)	6,372 (1)	DRXP	Cr ³⁺	0,5 Cr ³⁺ + 0,5 Co ²⁺
NaCa _{0,77} Ni _{2,54} Al _{0,46} (AsO ₄) ₃ ^h	<i>Imma</i>	10,419 (2)	13,496 (2)	6,669 (2)	DRXM	0,54 (1) Ni ²⁺ + 0,46 (1) Al ³⁺	Ni ²⁺
SrCo ₂ Fe(PO ₄) ₃ ⁱ	<i>Imma</i>	10,4097 (2)	13,2714 (3)	6,5481 (2)	DRXM	Fe ³⁺	Co ²⁺
SrNi ₂ Fe(PO ₄) ₃ ^j	<i>Imma</i>	10,3881 (11)	13,1593 (13)	6,5117 (7)	DRXM	Fe ³⁺	Ni ²⁺
PbMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ ^k	<i>Imma</i>	10,2327 (8)	13,9389 (9)	6,6567 (4)	DRXM	Mn ³⁺	Mn ²⁺
SrMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ ^k	<i>Imma</i>	10,2373 (10)	13,8981 (15)	6,6230 (6)	DRXM	Mn ³⁺	Mn ²⁺
BaMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ ^m	<i>Imma</i>	10,3038 (7)	14,0163 (11)	6,7126 (4)	DRXM	Mn ³⁺	Mn ²⁺
SrFe ^{II} ₂ Fe ^{III} (PO ₄) ₃ ⁿ	<i>Imma</i>	10,452 (3)	13,429 (3)	6,528 (2)	DRXM	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Na _{1,28} Ni _{0,86} Fe ₂ (PO ₄) ₃ ^o	<i>lbmm</i>	6,438 (2)	10,515 (3)	13,166 (3)	DRXM	0,86 Ni ²⁺ + 0,14 □	Fe ³⁺
NaV ^{IV} V ^{III} ₂ (PO ₄) ₃ ^p	<i>Imma</i>	10,488 (2)	13,213 (3)	6,455 (1)	DRXM	V ³⁺	V ²⁺
K _{1,25} Ni _{0,875} Fe ₂ (AsO ₄) ₃ ^q	<i>lbmm</i>	6,737 (2)	10,773 (3)	13,574 (3)	DRXM	0,875 Ni ²⁺ + 0,125 □	Fe ³⁺

Notes: DNP = diffraction des neutrons sur poudre; DRXM = diffraction des rayons X sur monocristal; DRXP = diffraction des rayons X sur poudre; □ = site vacant. Références: (a) Glaum *et al.* (1986); (b) Rittner & Glaum (1994); (c) Attfield *et al.* (1989); (d) Yahia *et al.* (2016); (e) Souiwa *et al.* (2015b); (f) Essehli *et al.* (2015); (g) Souiwa *et al.* (2015a); (h) Ben Smail & Zid (2017b); (i) Bouraimea *et al.* (2016); (j) Ouatta *et al.* (2015); (k) Alhakmi *et al.* (2013a); (l) Alhakmi *et al.* (2013b); (m) Assani *et al.* (2013); (n) Korzenski *et al.* (1999); (o) Hidouri *et al.* (2004); (p) Kinomura *et al.* (1989); (q) ce travail.

octaèdres Ni_{0,875}□_{1,25}O₆ et les tétraèdres As₂O₄ qui se lient par partage de sommets d'oxygène (Fig. 4). L'ossature tri-dimensionnelle engendrée par ce mode de connexion entre les

tétraèdres et les octaèdres fait apparaître des canaux parallèles aux directions [010] et [001] dans lesquels les cations K⁺ occupent deux sites distincts.

Une recherche bibliographique a été effectuée sur la famille de composés de type α -CrPO₄. On dénombre essentiellement seize monophosphates et deux monoarsénates (tableau 1). La comparaison des structures de ces composés à celle du α -CrPO₄ montre que les deux sites octaédriques cristallographiquement indépendants Cr1 (4a) et Cr2 (8g) (Fig. 5 et 6) peuvent être occupés de différentes manières (tableau 1): tous

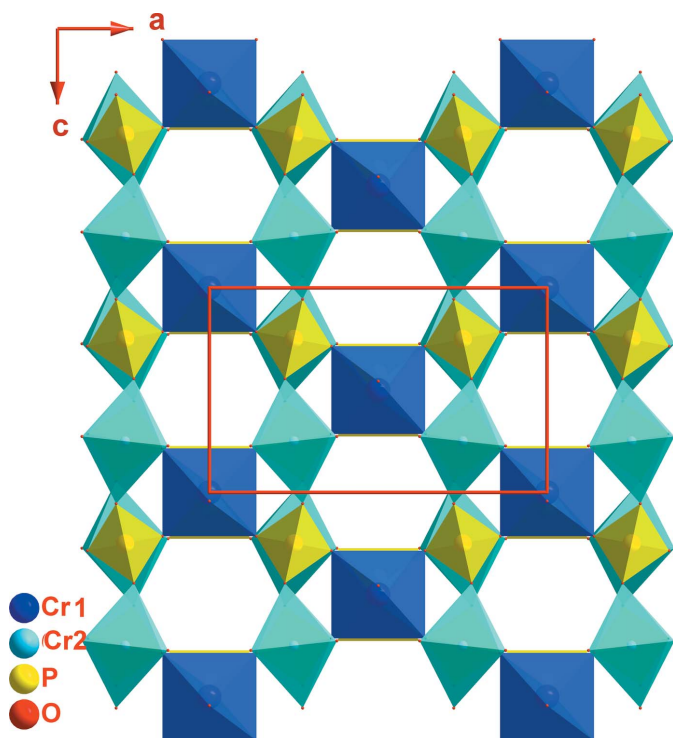


Figure 5
Projection de la structure du composé α -CrPO₄ selon la direction [010].

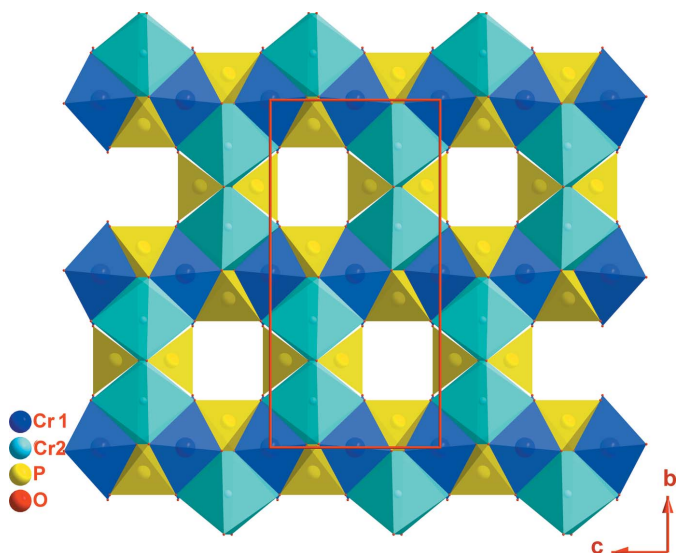


Figure 6
Projection de la structure du composé α -CrPO₄ selon la direction [100].

Tableau 2

Longueurs des liaisons sélectionnées (Å).

Fe—O4	2,051 (3)	K1—O2 ^{xii}	2,759 (5)
Fe—O4 ⁱ	2,051 (3)	K1—O2 ^{xiii}	2,759 (5)
Fe—O3 ⁱⁱ	2,069 (3)	K2—O1 ^{xiv}	2,461 (3)
Fe—O3 ⁱⁱⁱ	2,069 (3)	K2—O1 ^v	2,461 (3)
Fe—O1	2,077 (3)	K2—O1 ^{xv}	2,461 (3)
Fe—O1 ^{iv}	2,077 (3)	K2—O1	2,461 (3)
Ni—O1	2,017 (3)	K2—O3 ^{xvi}	2,939 (4)
Ni—O1 ^v	2,017 (3)	K2—O3 ^{iv}	2,939 (4)
Ni—O1 ⁱⁱ	2,017 (3)	K2—O3 ^{xvii}	2,939 (4)
Ni—O1 ^{vi}	2,017 (3)	K2—O3 ⁱⁱⁱ	2,939 (4)
Ni—O2	2,047 (5)	As1—O3 ^{iv}	1,672 (3)
Ni—O2 ^{vi}	2,047 (5)	As1—O3	1,672 (3)
K1—O3	2,740 (3)	As1—O1 ^{iv}	1,740 (3)
K1—O3 ^{vii}	2,740 (3)	As1—O1	1,740 (3)
K1—O3 ^{viii}	2,740 (3)	As2—O2 ^{xviii}	1,682 (4)
K1—O3 ^{ix}	2,740 (3)	As2—O2	1,682 (4)
K1—O4 ^x	2,745 (5)	As2—O4	1,706 (4)
K1—O4 ^{xi}	2,745 (5)	As2—O4 ^{ix}	1,706 (4)

Codes de symétrie: (i) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (ii) $-x, y, -z + 1$; (iii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iv) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$; (v) $x, -y + 1, z$; (vi) $-x, -y + 1, -z + 1$; (vii) $x, -y, -z + \frac{1}{2}$; (viii) $x, -y, z$; (ix) $x, y, -z + \frac{1}{2}$; (x) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (xi) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (xii) $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (xiii) $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (xiv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (xv) $-x + 1, y, -z + 1$; (xvi) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (xvii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; (xviii) $x, y, -z + \frac{3}{2}$; (xix) $x, -y + 1, -z + \frac{3}{2}$.

les deux exclusivement par des cations trivalents (Rittner & Glaum, 1994; Attfield *et al.*, 1989), par une distribution statistique de cations di- et trivalents (Yahia *et al.*, 2016; Souiwa *et al.*, 2015b; Essehli *et al.*, 2015), l'un par une répartition statistique de cations di- et trivalents et l'autre uniquement par des cations di- ou trivalents (Souiwa *et al.*, 2015a; Ben Smail & Zid, 2017b) ou l'un par des cations divalents et l'autre par des cations trivalents (Bouraima *et al.*, 2016; Ouatta *et al.*, 2015; Alhakmi *et al.*, 2013a,b; Assani *et al.*, 2013; Korzenski *et al.*, 1999; Hidouri *et al.*, 2004; Kinomura *et al.*, 1989). La dernière répartition cationique est observée dans l'arséniate objet de ce travail.

Ces matériaux diffèrent aussi par la répartition des cations alcalins et alcalino-terreux dans les deux types de sites (4e) et (4b) ou (4a) se trouvant dans les canaux formés par la charpente covalente. En effet, dans le cas des arséniates $K_{1,25}Ni_{0,875}Fe_2(AsO_4)_3$ et $NaCa_{0,77}Ni_{2,54}Al_{0,46}(AsO_4)_3$ et les phosphates $Na_{1,28}Ni_{0,86}Fe_2(PO_4)_3$, $Na_{1,2}Mg_{1,2}Cr_{1,8}(PO_4)_3$, $\alpha-Na_2Ni_2Fe(PO_4)_3$ et $NaCoCr_2(PO_4)_3$, et $Na_2Ni_2Cr(PO_4)_3$ les cations alcalins sont répartis sur ces deux types de sites. Ces sites sont totalement vides dans la structure de $\alpha-CrAsO_4$, $RhPO_4$ et $\alpha-CrPO_4$ (Figs. 5 et 6) alors qu'un seul, (4e), correspondant à l'atome K1 dans le cas de (I) est occupé par le sodium dans $NaV^{IV}V^{III}_2(PO_4)_3$, $NaCoCr_2(PO_4)_3$ et $NaNiCr_2(PO_4)_3$, par le strontium dans $SrFe^{II}_2Fe^{III}(PO_4)_3$, $SrMn^{II}_2Mn^{III}(PO_4)_3$, $SrCo_2Fe(PO_4)_3$ et $SrNi_2Fe(PO_4)_3$, par le plomb dans $PbMn^{II}_2Mn^{III}(PO_4)_3$ et par le baryum dans $BaMn^{II}_2Mn^{III}(PO_4)_3$. Cette comparaison montre que la position (4e) située à l'intersection des deux types de canaux de la charpente de $\alpha-CrPO_4$ est la plus favorable pour accueillir les cations alcalins et/ou alcalinoterreux.

La comparaison de la structure de l'arséniate étudié ici avec celle du phosphate $Na_{1,28}Ni_{0,86}Fe_2(PO_4)_3$ révèle une différence nette au niveau de la coordination des atomes alcalins. En

Tableau 3

Nombre de coordination effectif (ECoN) et indice de distorsion (ID) des polyèdres cationiques dans la structure de (I).

Cation	Fe	Ni	As1	As2
NC	6	6	4	4
ECoN	5,99	5,99	3,94	3,99
d_m (Å)	2,066	2,027	1,706	1,694
a_m (°)	90,03	90,00	109,19	109,43
σ_m (Å)	2,916	2,866	2,774	2,765
ID_d	0,004	0,006	0,020	0,007
ID_a	0,055	0,027	0,057	0,007
ID_o	0,043	0,021	0,017	0,004

Note: NC est le nombre de coordination classique.

effet, dans une sphère de coordination de rayon 3 Å, les deux atomes de potassium dans l'arséniate sont octacoordinés (K1: 4 + 2 + 2 et K2: 4 + 4) alors que dans le phosphate les deux atomes de sodium sont heptacoordinés (Na1: 4 + 2 + 1 et Na2: 4 + 3).

L'examen des longueurs des liaisons Ni/Fe/As—O et O—O et des valeurs des angles de liaisons O—Ni/Fe/As—O dans les octaèdres $Ni_{0,875}O_{0,125}O_6$ et FeO_6 et les tétraèdres AsO_4 dans la structure de (I) montre que ces derniers sont irréguliers (tableau 2). Pour évaluer leur distorsion, nous les avons examinés à la fois par le calcul de leur nombres de coordination effectifs ECoNs (abréviation de l'anglais 'Effective Coordination Numbers') (Nespolo, 2015; Nespolo *et al.*, 2001) ainsi que leurs indices de distorsion (ID) moyennant les formules de Baur (1974) et Wildner (1992) définies comme suit:

$$ID_d = \sum_{i=1}^{n1} \frac{|d_i - d_m|}{n1 \times d_m}$$

$$ID_o = \sum_{i=1}^{n2} \frac{|O_i - O_m|}{n2 \times O_m}$$

$$ID_a = \sum_{i=1}^{n2} \frac{|a_i - a_m|}{n2 \times a_m}$$

où d est la distance Ni/Fe/As—O, O est la distance O—O (entre les atomes d'oxygène voisins), a est l'angle de liaison O—Ni/Fe/As—O, l'indice i indique les valeurs individuels, l'indice m correspond à la valeur moyenne dans chaque polyèdre, $n1 = 4$ et $n2 = 6$ pour un tétraèdre et $n1 = 6$ et $n2 = 12$ pour un octaèdre.

Les valeurs obtenues sont résumées au tableau 3. Ces paramètres de distorsion montrent que le tétraèdre $As1O_4$ est légèrement plus distordu que $As2O_4$: As1 (ECoN = 3,94 et $ID \in [0, 017; 0, 057]$) et As2 (ECoN = 3,99 et $ID \in [0, 004; 0, 007]$). Ceci est dû au fait que dans la structure les tétraèdres $As2O_4$ ne partagent que des sommets avec les autres polyèdres alors que les tétraèdres $As1O_4$ partagent à la fois des sommets et des arêtes. En revanche, les octaèdres FeO_6 et $Ni_{0,875}O_{0,125}O_6$ sont relativement réguliers et présen-

Tableau 4

Energies de Madelung (E_M en kJ mol^{-1}) des oxydes binaires K_2O^a , NiO^b , Fe_2O_3^c et As_2O_5^d calculées à partir des données structurales correspondantes.

Oxyde	K_2O	NiO	Fe_2O_3	As_2O_5
E_M	-2512,752	-4647,168	-16827,579	-40461,32

Notes: (a) Zintl *et al.* (1934); (b) Malingowski *et al.* (2012); (c) Zachariasen (1928); (d) Jansen (1978).

tent des facteurs de distorsion assez comparables: $\text{ECoN} = 5,99$ et $ID \in [0,004; 0,055]$.

L'ECoN du cation K1 correspond bien à la valeur idéale ($\text{CN} = 8$) puisque le polyèdre est régulier. Le polyèdre de coordination de K2 est assez distordu avec un $\text{ECoN} = 5,72$ qui s'écarte du nombre de coordination classique $\text{CN} = 8$.

3. Calcul de l'énergie de Madelung

La principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux ioniques est d'origine électrostatique; on l'appelle énergie de Madelung.

Différentes méthodes ont été proposées pour calculer cette énergie coulombienne. Il est possible d'y discerner deux grands groupes de résolution: certains remplacent les ions par des distributions de charge continues, d'autres gardent le caractère discret des charges ponctuelles pour aboutir à la valeur de l'énergie de Madelung par des méthodes directes.

Dans notre cas, cette énergie a été déterminée par la méthode de Fourier (Harris & Monkhorst, 1970), employant une distribution continue de charges, moyennant l'algorithme MADEL incorporé dans le programme VESTA 3 (Momma & Izumi, 2008).

La sommation dans le réseau direct a été faite en utilisant une sphère ionique de rayon 1,2 Å. Celle dans le réseau réciproque a été effectuée avec des coefficients de Fourier allant jusqu'à 4 Å.

La valeur de l'énergie de Madelung du composé (I), calculée à partir des données cristallographiques obtenues par

diffraction des RX, est égale à $-82933,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la somme des énergies de Madelung des oxydes binaires (tableau 4) correspondant à la composition chimique: $\text{K}_{1,25}\text{Ni}_{0,875}\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3 = 0,625 \text{ K}_2\text{O} + 0,875 \text{ NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ As}_2\text{O}_5$; $-83156,301 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le faible écart entre ces deux valeurs (déviation 0,27%) confirme la validité du modèle structural proposé.

Nous avons ainsi vérifié la convergence des valeurs de l'énergie de Madelung en faisant varier les deux paramètres: rayon de la sphère ionique et la taille du domaine de l'espace réciproque signalés précédemment.

4. Synthèse et caractérisation

La croissance des cristaux du composé $\text{K}_{1,25}\text{Ni}_{0,875}\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ a été effectuée dans un flux de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Les réactifs, K_2CO_3 (0,138 g, Prolabo), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,58 g, Prolabo), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,81g, Prolabo), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,64g, préparé au laboratoire, ASTM 01-775) et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,412 g, Fluka) ont été finement broyés dans un mortier en agate. Le mélange obtenu, a été transvasé dans creuset en porcelaine puis préchauffé dans un four à moufle à 623 K durant 12 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Après refroidissement et un broyage d'homogénéisation poussé, le produit obtenu a été chauffé progressivement jusqu'à 1073 K, température de fusion du mélange réactionnel, cette température a été maintenue pendant deux heures afin de favoriser la germination et la croissance des cristaux. Par la suite, il a subi un refroidissement lent avec une vitesse de 5 K h^{-1} jusqu'à 873 K puis le four a été éteint. Des cristaux de couleur brune et de taille suffisante pour une étude structurale par diffraction des rayons X ont été séparés du flux par des lavages successifs à l'eau bouillante.

L'analyse qualitative par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDS (abréviation de l'anglais 'Energy Dispersive X-ray Spectroscopy') sur microscope électronique à balayage de type JEOL-JSM-5400 de quelques cristaux a confirmé la présence de tous les éléments chimiques attendus (Fig. 7).

5. Affinement

Les données cristallographiques, les conditions de la collecte et les résultats de l'affinement de la structure de (I) sont résumées au tableau 5. La structure a été affinée dans le groupe d'espace non conventionnel *Ibmm*.

Les deux sites K^+ (4e) et Ni^{2+} (4b) ont été affinés au début comme étant totalement occupés, cependant plusieurs anomalies ont été observées:

- (i) la neutralité électrique du composé n'est pas vérifiée,
- (ii) les facteurs de reliabilité sont très élevés ($R = 5,42\%$ et $wR = 16,4\%$),
- (iii) les densités électroniques résiduelles sont assez grandes ($\Delta\rho_{\text{max}} = 5,42 \text{ e \AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\text{min}} = -3,57 \text{ e \AA}^{-3}$) et elles sont situées respectivement à 0,00 Å et 0,88 Å de K^+ (4e).

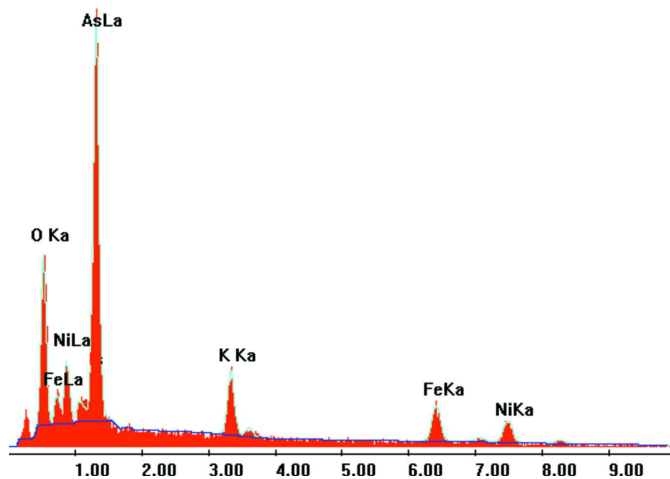


Figure 7
Analyse qualitative EDS d'un cristal du composé $\text{K}_{1,25}\text{Ni}_{0,875}\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$.

Tableau 5

Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	$K_{1,25}Ni_{0,88}Fe_2(AsO_4)_3$
M_r	628,71
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Ibmm</i>
Température (K)	298
a, b, c (Å)	6,737 (2), 10,773 (3), 13,574 (3)
V (Å ³)	985,2 (5)
Z	4
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	15,16
Taille du cristal (mm)	0,25 × 0,18 × 0,07
Collecte de données	
Diffractomètre	Enraf–Nonius CAD-4
Correction d'absorption	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
T_{\min} , T_{\max}	0,372, 0,999
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2\sigma(I)$]	1323, 591, 548
R_{int}	0,026
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,638
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,028, 0,089, 1,10
Nombre de réflexions	591
Nombre de paramètres	58
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1,12, -0,92

Programmes informatiques: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992), *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), *WinGX* (Farrugia, 2012) et *pubCIF* (Westrip, 2010).

(iv) les facteurs d'agitation thermiques isotropes de K^+ (4e) et Ni^{2+} (4b) sont anormalement élevés.

Dans une deuxième étape, l'affinement a porté sur les occupations de ces deux sites qui ont dévié de l'occupation totale [K^+ (4e) = 0,25 (3) et Ni^{2+} (4b) = 0,875 (3)]. Les conditions de la neutralité électrique pour ce composé nous ont encouragées à fixer ces derniers à 25% pour le K^+ (4e) et 87,5% pour le Ni^{2+} (4b). Les valeurs de charges calculées Q (Nespolo *et al.*, 2001; Nespolo, 2015, 2016; Nespolo & Guillot, 2016) et des valences V (Brown, 2002; Adams, 2003) pondérées par les taux d'occupation sont en bon accord avec les degrés d'oxydation pondérés par les taux d'occupation (tableau 6). L'écart absolu moyen en pourcentage MAPD (Nespolo, 2016) (abréviation de l'anglais 'Mean Absolute Percentage Deviation') qui mesure l'accord entre les nombres d'oxydation formel (q) et les charges calculées (Q), est égal à 2,9%.

L'affinement final des taux d'occupation des sites (4b) et (4e) occupés respectivement par les cations Ni^{2+} et K^+ a réduit énormément les facteurs de reliabilité et a amélioré les facteurs d'agitation thermique.

Les densités électroniques résiduelles maximale et minimale dans la Fourier-différence finale sont acceptables et sont situées respectivement à 0,55 Å de Fe et à 1,29 Å de O1.

Remerciements

Nous remercions le soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la

Tableau 6

Analyse BVS et CHARDI des polyèdres cationiques dans la structure de (I) (la structure est décrite comme étant un empilement de polyèdres centrés sur les cations).

Cation	$q(i).sof(i)$	$V(i).sof(i)$	$Q(i)$
Fe	3,00	2,65	2,85
Ni	1,76	1,89	1,90
K1	1,00	1,33	1,00
K2	0,25	0,44	0,26
As1	5,00	4,83	5,03
As2	5,00	4,90	5,09

Notes: q est le nombre d'oxydation formel; sof est le taux d'occupation du site (de l'anglais: site occupancy factor); Q est la charge calculée.

Tunisie. Nous tenons également à remercier le Professeur Ahmed Driss, directeur retraité du Laboratoire de Matériaux et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Tunis, pour la collecte des données cristallographiques. Nous tenons enfin à remercier Dr Mourad Hidouri (Faculté des Sciences de Monastir) et Dr Abderrahmen Guesmi (Faculté des Sciences de Tunis) pour leurs suggestions concernant la rédaction de ce manuscrit.

Références

- Adams, S. (2003). *softBV*. Université de Göttingen, Allemagne. <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softBV/>
- Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M. & El Ammari, L. (2013a). *Acta Cryst.* **E69**, i40.
- Alhakmi, G., Assani, A., Saadi, M., Follet, C. & El Ammari, L. (2013b). *Acta Cryst.* **E69**, i56.
- Arroyo-de Dompablo, M. E., Amador, U., Alvarez, M., Gallardo, J. & García-Alvarado, F. (2006). *Solid State Ionics*, **177**, 2625–2628.
- Assani, A., Saadi, M., Alhakmi, G., Houmadi, E. & El Ammari, L. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, i60.
- Attfeld, J. P., Battle, P. D., Cheetham, A. K. & Johnson, D. C. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 1207–1213.
- Barpanda, P., Liu, G., Ling, C. D., Tamaru, M., Avdeev, M., Chung, S. C., Yamada, Y. & Yamada, A. (2013). *Chem. Mater.* **25**, 3480–3487.
- Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
- Beneke, K. & Lagaly, G. (1982). *Clay Miner.* **17**, 175–183.
- Ben Smail, R. & Driss, A. (2007). *Acta Cryst.* **A63**, s277.
- Ben Smail, R., Driss, A. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 284–286.
- Ben Smail, R., Hlel, F. & Driss, A. (2007). 1^{ière} Conférence Internationale sur la Métallurgie et l'Environnement, Annaba, Algérie.
- Ben Smail, R. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, i1–i2.
- Ben Smail, R. & Jouini, T. (2005). *Ann. Chim. Sci. Mat.* **30**, 119–132.
- Ben Smail, R. & Zid, M. F. (2017a). En cours de préparation.
- Ben Smail, R. & Zid, M. F. (2017b). En cours de préparation.
- Ben Smail, R., Zid, M. F. & Jouini, T. (2002). *J. Soc. Chim. Tunis.* **4**, 1665–1673.
- Bouraima, A., Makani, T., Assani, A., Saadi, M. & El Ammari, L. (2016). *Acta Cryst.* **E72**, 1143–1146.
- Bragg, W. L. & Brown, G. B. (1926). *Z. Kristallogr.* **63**, 538–556.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry – The Bond Valence Model*. IUCr Monographs on Crystallography, 12. Oxford University Press.
- Buckley, A. M., Bramwell, S. T., Day, P. & Harrison, W. T. A. (1988). *Z. Naturforsch. Teil B*, **43**, 1053–1055.

- Buckley, A. M., Bramwell, S. T., Visser, D. & Day, P. (1987). *J. Solid State Chem.* **69**, 240–251.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Essehli, R., Belharouak, I., Ben Yahia, H., Chamoun, R., Orayech, B., El Bali, B., Bouziane, K., Zhou, X. L. & Zhou, Z. (2015). *Dalton Trans.* **44**, 4526–4532.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Glaum, R., Gruehn, R. & Möller, M. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543**, 111–116.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Allemagne.
- Harris, F. E. & Monkhorst, H. J. (1970). *Phys. Rev. B*, **2**, 4400–4405.
- Hidouri, M., Lajmi, B., Driss, A. & Ben Amara, M. (2004). *J. Chem. Crystallogr.* **34**, 669–672.
- Hoppe, R. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 95–106.
- Hoppe, R. (1970). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 25–34.
- Jansen, M. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 5–12.
- Jones, P. G., Range, K. J. & Meister, H. (1987). *Z. Naturforsch. Teil B*, **42**, 1365–1366.
- Kinomura, N., Matsui, N., Kumada, N. & Muto, F. J. (1989). *J. Solid State Chem.* **79**, 232–237.
- Korzenski, M. B., Kolis, J. W. & Long, G. J. (1999). *J. Solid State Chem.* **147**, 390–398.
- Macíček, J. & Jordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Malingowski, A. C., Stephens, P. W., Huq, A., Huang, Q., Khalid, S. & Khalifah, P. G. (2012). *Inorg. Chem.* **51**, 6096–6103.
- Marzouki, R., Frigui, W., Guesmi, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, i65–i66.
- Masquelier, C., Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. (1998). *J. Solid State Chem.* **135**, 228–234.
- Mesa, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Escobal, J., Arriortua, M. I. & Rojo, T. (1998). *J. Solid State Chem.* **141**, 508–513.
- Momma, K. & Izumi, F. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 653–658.
- Nespolo, M. (2015). *CHARDI-2015*. <http://www.crystallography.fr/chardi>.
- Nespolo, M. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 51–66.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. & Hoppe, R. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 652–664.
- Nespolo, M. & Guillot, B. (2016). *J. Appl. Cryst.* **49**, 317–321.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Nose, M., Nakayama, H., Nobuhara, K., Yamaguchi, H., Nakanishi, S. & Iba, H. (2013). *J. Power Sources*, **234**, 175–179.
- Ouaatta, S., Assani, A., Saadi, M. & El Ammari, L. (2015). *Acta Cryst.* **E71**, 1255–1258.
- Rittner, P. & Glaum, R. (1994). *Z. Kristallogr.* **209**, 162–169.
- Rochère, M. de la, Kahn, A., d'Yvoire, F. & Bretey, E. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 27–34.
- Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M. & Ruiz-Valero, C. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 2673–2679.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Souiwa, K., Chennabasappa, M., Decourt, R., Ben Amara, M., Hidouri, M. & Toulemonde, O. (2015a). *Inorg. Chem.* **54**, 7345–7352.
- Souiwa, K., Hidouri, M., Toulemonde, O., Duttine, M. & Ben Amara, M. (2015b). *J. Alloys Compd.* **627**, 153–160.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Wildner, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **202**, 51–70.
- Yahia, H. B., Essehli, R., Avdeev, M., Park, J. B., Sun, Y. K., Al-Maadeed, M. A. & Belharouak, I. (2016). *J. Solid State Chem.* **238**, 103–108.
- Zachariasen, W. H. (1928). *Skr. Norske Vidensk. Akad. Oslo I Mat. Naturv. Kl.* pp. 1–165.
- Zintl, E., Harder, A. & Dauth, B. (1934). *Z. Elektrochem.* **40**, 588–593.

supporting information

Acta Cryst. (2017). E73, 239-245 [https://doi.org/10.1107/S2056989017000950]

$\text{K}_{1+2x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($x = 0,125$): un nouvel arséniate à structure de type α - CrPO_4

Ridha Ben Smail et Mohamed Faouzi Zid

Computing details

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) & *publCIF* (Westrip, 2010).

Potassium nickel diiron(III) tris[arsenate(V)]

Crystal data

$\text{K}_{1.25}\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$

$M_r = 628.71$

Orthorhombic, *Ibmm*

$a = 6.737$ (2) Å

$b = 10.773$ (3) Å

$c = 13.574$ (3) Å

$V = 985.2$ (5) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 1181$

$D_x = 4.239$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 10.8$ – 14.5°

$\mu = 15.16$ mm⁻¹

$T = 298$ K

Prism, brown

$0.25 \times 0.18 \times 0.07$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4

diffractometer

$\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: ψ scan

(North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0.372$, $T_{\max} = 0.999$

1323 measured reflections

591 independent reflections

548 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.026$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 3.0^\circ$

$h = -1 \rightarrow 8$

$k = 0 \rightarrow 13$

$l = -17 \rightarrow 17$

2 standard reflections every 120 reflections

intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$

$wR(F^2) = 0.089$

$S = 1.10$

591 reflections

58 parameters

0 restraints

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0629P)^2 + 3.0716P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 1.12$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.92$ e Å⁻³

Extinction correction: SHELXL2014

(Sheldrick, 2015),

$F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinction coefficient: 0.0016 (3)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Fe	0.2500	0.2500	0.63616 (6)	0.0043 (3)	
Ni	0.0000	0.5000	0.5000	0.0067 (3)	0.875
K1	0.0797 (3)	0.0000	0.2500	0.0219 (6)	
K2	0.5000	0.5000	0.5000	0.027 (2)	0.25
As1	0.2500	0.2500	0.42905 (4)	0.0068 (3)	
As2	0.07167 (11)	0.5000	0.7500	0.0059 (3)	
O1	0.2062 (5)	0.3657 (3)	0.5158 (2)	0.0094 (6)	
O2	-0.0672 (6)	0.5000	0.6470 (3)	0.0105 (9)	
O3	0.0501 (5)	0.2095 (3)	0.3635 (2)	0.0152 (7)	
O4	0.2254 (6)	0.3742 (4)	0.7500	0.0093 (9)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe	0.0061 (5)	0.0033 (5)	0.0034 (5)	0.0008 (2)	0.000	0.000
Ni	0.0090 (7)	0.0057 (6)	0.0054 (6)	0.000	-0.0010 (5)	0.000
K1	0.0096 (10)	0.0117 (9)	0.0445 (15)	0.000	0.000	0.000
K2	0.009 (4)	0.020 (4)	0.053 (7)	0.000	0.005 (4)	0.000
As1	0.0068 (4)	0.0076 (4)	0.0061 (4)	0.00005 (17)	0.000	0.000
As2	0.0062 (5)	0.0060 (4)	0.0055 (5)	0.000	0.000	0.000
O1	0.0108 (13)	0.0082 (13)	0.0091 (13)	0.0015 (13)	-0.0015 (11)	-0.0004 (12)
O2	0.011 (2)	0.014 (2)	0.007 (2)	0.000	-0.0029 (15)	0.000
O3	0.0102 (15)	0.0214 (18)	0.0141 (18)	-0.0003 (13)	-0.0040 (12)	-0.0054 (13)
O4	0.010 (2)	0.0054 (18)	0.012 (2)	0.0030 (15)	0.000	0.000

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Fe—O4	2.051 (3)	K1—K2 ^{iv}	3.4357 (8)
Fe—O4 ⁱ	2.051 (3)	K2—O1 ^{xvii}	2.461 (3)
Fe—O3 ⁱⁱ	2.069 (3)	K2—O1 ^{vii}	2.461 (3)
Fe—O3 ⁱⁱⁱ	2.069 (3)	K2—O1 ^{xviii}	2.461 (3)
Fe—O1	2.077 (3)	K2—O1	2.461 (3)
Fe—O1 ^{iv}	2.077 (3)	K2—O3 ^{xix}	2.939 (4)
Fe—As1	2.8113 (12)	K2—O3 ^{iv}	2.939 (4)
Fe—K2 ^{iv}	3.6751 (8)	K2—O3 ^{xx}	2.939 (4)
Fe—K2	3.6751 (8)	K2—O3 ⁱⁱⁱ	2.939 (4)
Fe—K1 ^v	3.8177 (13)	K2—As1 ^{xvii}	3.3193 (7)
Fe—K1 ^{vi}	3.8177 (13)	K2—As1 ^{xx}	3.3193 (7)
Ni—O1	2.017 (3)	K2—As1 ⁱⁱⁱ	3.3193 (7)

Ni—O1 ^{vii}	2.017 (3)	K2—As1	3.3193 (7)
Ni—O1 ⁱⁱ	2.017 (3)	As1—O3 ^{iv}	1.672 (3)
Ni—O1 ^{viii}	2.017 (3)	As1—O3	1.672 (3)
Ni—O2	2.047 (5)	As1—O1 ^{iv}	1.740 (3)
Ni—O2 ^{viii}	2.047 (5)	As1—O1	1.740 (3)
Ni—K2 ^{ix}	3.3685 (10)	As1—K2 ^{iv}	3.3193 (7)
Ni—K2	3.3685 (10)	As1—K1 ^{xxi}	3.8049 (9)
K1—O3	2.740 (3)	As2—O2 ^{xxii}	1.682 (4)
K1—O3 ^x	2.740 (3)	As2—O2	1.682 (4)
K1—O3 ^{xi}	2.740 (3)	As2—O4	1.706 (4)
K1—O3 ^{xii}	2.740 (3)	As2—O4 ^{xxiii}	1.706 (4)
K1—O4 ^{xiii}	2.745 (5)	As2—K1 ^{xxiv}	3.314 (2)
K1—O4 ^{xiv}	2.745 (5)	As2—K1 ^v	3.423 (2)
K1—O2 ^{xv}	2.759 (5)	O2—K1 ^{xxiv}	2.759 (5)
K1—O2 ^{xvi}	2.759 (5)	O3—Fe ^{xiv}	2.069 (3)
K1—As2 ^{xvi}	3.314 (2)	O3—K2 ^{iv}	2.939 (4)
K1—As2 ^{xiii}	3.423 (2)	O4—Fe ⁱ	2.051 (3)
K1—K2 ^{xiii}	3.4357 (8)	O4—K1 ^v	2.745 (5)
O4—Fe—O4 ⁱ	82.21 (17)	O2 ^{xv} —K1—K2 ^{iv}	68.55 (9)
O4—Fe—O3 ⁱⁱ	93.27 (16)	O2 ^{xvi} —K1—K2 ^{iv}	129.43 (10)
O4 ⁱ —Fe—O3 ⁱⁱⁱ	86.55 (15)	As2 ^{xvi} —K1—K2 ^{iv}	98.99 (3)
O4—Fe—O3 ⁱⁱⁱ	86.55 (15)	As2 ^{xiii} —K1—K2 ^{iv}	81.01 (3)
O4 ⁱ —Fe—O3 ⁱⁱⁱ	93.27 (16)	K2 ^{xiii} —K1—K2 ^{iv}	162.02 (6)
O3 ⁱⁱ —Fe—O3 ⁱⁱⁱ	179.77 (19)	O1 ^{xvii} —K2—O1 ^{vii}	108.00 (14)
O4—Fe—O1	100.94 (12)	O1 ^{xvii} —K2—O1 ^{xviii}	72.00 (14)
O4 ⁱ —Fe—O1	175.01 (13)	O1 ^{vii} —K2—O1 ^{xviii}	180.0
O3 ⁱⁱ —Fe—O1	89.40 (13)	O1 ^{xvii} —K2—O1	180.0
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O1	90.79 (14)	O1 ^{vii} —K2—O1	72.00 (14)
O4—Fe—O1 ^{iv}	175.02 (14)	O1 ^{xviii} —K2—O1	108.00 (14)
O4 ⁱ —Fe—O1 ^{iv}	100.94 (12)	O1 ^{xvii} —K2—O3 ^{xix}	60.73 (10)
O3 ⁱⁱ —Fe—O1 ^{iv}	90.79 (14)	O1 ^{vii} —K2—O3 ^{xix}	65.57 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O1 ^{iv}	89.40 (13)	O1 ^{xviii} —K2—O3 ^{xix}	114.43 (10)
O1—Fe—O1 ^{iv}	76.19 (17)	O1—K2—O3 ^{xix}	119.27 (10)
O4—Fe—As1	138.90 (9)	O1 ^{xvii} —K2—O3 ^{iv}	119.27 (10)
O4 ⁱ —Fe—As1	138.90 (9)	O1 ^{vii} —K2—O3 ^{iv}	114.43 (10)
O3 ⁱⁱ —Fe—As1	90.12 (9)	O1 ^{xviii} —K2—O3 ^{iv}	65.57 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—As1	90.12 (9)	O1—K2—O3 ^{iv}	60.73 (10)
O1—Fe—As1	38.10 (8)	O3 ^{xix} —K2—O3 ^{iv}	180.0
O1 ^{iv} —Fe—As1	38.09 (8)	O1 ^{xvii} —K2—O3 ^{xx}	65.57 (10)
O4—Fe—K2 ^{iv}	145.08 (12)	O1 ^{vii} —K2—O3 ^{xx}	60.73 (10)
O4 ⁱ —Fe—K2 ^{iv}	86.44 (10)	O1 ^{xviii} —K2—O3 ^{xx}	119.27 (10)
O3 ⁱⁱ —Fe—K2 ^{iv}	53.01 (10)	O1—K2—O3 ^{xx}	114.43 (10)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—K2 ^{iv}	127.13 (9)	O3 ^{xix} —K2—O3 ^{xx}	79.69 (13)
O1—Fe—K2 ^{iv}	88.80 (9)	O3 ^{iv} —K2—O3 ^{xx}	100.31 (13)
O1 ^{iv} —Fe—K2 ^{iv}	39.59 (9)	O1 ^{xvii} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	114.43 (10)
As1—Fe—K2 ^{iv}	59.807 (14)	O1 ^{vii} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	119.27 (10)
O4—Fe—K2	86.44 (10)	O1 ^{xviii} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	60.73 (10)

O4 ⁱ —Fe—K2	145.08 (12)	O1—K2—O3 ⁱⁱⁱ	65.57 (10)
O3 ⁱⁱ —Fe—K2	127.13 (9)	O3 ^{xix} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	100.31 (13)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—K2	53.01 (10)	O3 ^{iv} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	79.69 (13)
O1—Fe—K2	39.59 (9)	O3 ^{xx} —K2—O3 ⁱⁱⁱ	180.0
O1 ^{iv} —Fe—K2	88.80 (9)	O1 ^{xvii} —K2—As1 ^{xvii}	30.70 (7)
As1—Fe—K2	59.807 (14)	O1 ^{vii} —K2—As1 ^{xvii}	84.61 (7)
K2 ^{iv} —Fe—K2	119.61 (3)	O1 ^{xviii} —K2—As1 ^{xvii}	95.39 (7)
O4—Fe—K1 ^v	44.10 (12)	O1—K2—As1 ^{xvii}	149.30 (7)
O4 ⁱ —Fe—K1 ^v	96.21 (11)	O3 ^{xix} —K2—As1 ^{xvii}	30.21 (6)
O3 ⁱⁱ —Fe—K1 ^v	135.79 (11)	O3 ^{iv} —K2—As1 ^{xvii}	149.79 (6)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—K1 ^v	44.07 (9)	O3 ^{xx} —K2—As1 ^{xvii}	67.56 (7)
O1—Fe—K1 ^v	88.72 (9)	O3 ⁱⁱⁱ —K2—As1 ^{xvii}	112.44 (7)
O1 ^{iv} —Fe—K1 ^v	131.25 (10)	O1 ^{xvii} —K2—As1 ^{xx}	84.61 (7)
As1—Fe—K1 ^v	113.876 (15)	O1 ^{vii} —K2—As1 ^{xx}	30.70 (7)
K2 ^{iv} —Fe—K1 ^v	170.81 (3)	O1 ^{xviii} —K2—As1 ^{xx}	149.30 (7)
K2—Fe—K1 ^v	54.545 (14)	O1—K2—As1 ^{xx}	95.39 (7)
O4—Fe—K1 ^{vi}	96.21 (11)	O3 ^{xix} —K2—As1 ^{xx}	67.56 (7)
O4 ⁱ —Fe—K1 ^{vi}	44.10 (12)	O3 ^{iv} —K2—As1 ^{xx}	112.44 (7)
O3 ⁱⁱ —Fe—K1 ^{vi}	44.07 (9)	O3 ^{xx} —K2—As1 ^{xx}	30.21 (6)
O3 ⁱⁱⁱ —Fe—K1 ^{vi}	135.79 (11)	O3 ⁱⁱⁱ —K2—As1 ^{xx}	149.79 (6)
O1—Fe—K1 ^{vi}	131.25 (10)	As1 ^{xvii} —K2—As1 ^{xx}	71.54 (2)
O1 ^{iv} —Fe—K1 ^{vi}	88.72 (9)	O1 ^{xvii} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	95.39 (7)
As1—Fe—K1 ^{vi}	113.876 (15)	O1 ^{vii} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	149.30 (7)
K2 ^{iv} —Fe—K1 ^{vi}	54.545 (15)	O1 ^{xviii} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	30.70 (7)
K2—Fe—K1 ^{vi}	170.81 (3)	O1—K2—As1 ⁱⁱⁱ	84.61 (7)
K1 ^v —Fe—K1 ^{vi}	132.25 (3)	O3 ^{xix} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	112.44 (7)
O1—Ni—O1 ^{vii}	91.64 (18)	O3 ^{iv} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	67.56 (7)
O1—Ni—O1 ⁱⁱ	88.36 (18)	O3 ^{xx} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	149.79 (6)
O1 ^{vii} —Ni—O1 ⁱⁱ	180.0	O3 ⁱⁱⁱ —K2—As1 ⁱⁱⁱ	30.21 (6)
O1—Ni—O1 ^{viii}	180.0	As1 ^{xvii} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	108.46 (2)
O1 ^{vii} —Ni—O1 ^{viii}	88.36 (18)	As1 ^{xx} —K2—As1 ⁱⁱⁱ	180.00 (2)
O1 ⁱⁱ —Ni—O1 ^{viii}	91.64 (18)	O1 ^{xvii} —K2—As1	149.30 (7)
O1—Ni—O2	92.81 (13)	O1 ^{vii} —K2—As1	95.39 (7)
O1 ^{vii} —Ni—O2	92.81 (13)	O1 ^{xviii} —K2—As1	84.61 (7)
O1 ⁱⁱ —Ni—O2	87.19 (13)	O1—K2—As1	30.70 (7)
O1 ^{viii} —Ni—O2	87.19 (13)	O3 ^{xix} —K2—As1	149.79 (6)
O1—Ni—O2 ^{viii}	87.19 (13)	O3 ^{iv} —K2—As1	30.21 (6)
O1 ^{vii} —Ni—O2 ^{viii}	87.19 (13)	O3 ^{xx} —K2—As1	112.44 (7)
O1 ⁱⁱ —Ni—O2 ^{viii}	92.81 (13)	O3 ⁱⁱⁱ —K2—As1	67.56 (7)
O1 ^{viii} —Ni—O2 ^{viii}	92.81 (13)	As1 ^{xvii} —K2—As1	180.0
O2—Ni—O2 ^{viii}	180.0	As1 ^{xx} —K2—As1	108.46 (2)
O1—Ni—K2 ^{ix}	133.53 (9)	As1 ⁱⁱⁱ —K2—As1	71.54 (2)
O1 ^{vii} —Ni—K2 ^{ix}	133.53 (9)	O3 ^{iv} —As1—O3	115.7 (2)
O1 ⁱⁱ —Ni—K2 ^{ix}	46.47 (9)	O3 ^{iv} —As1—O1 ^{iv}	114.24 (16)
O1 ^{viii} —Ni—K2 ^{ix}	46.47 (9)	O3—As1—O1 ^{iv}	108.02 (17)
O2—Ni—K2 ^{ix}	77.21 (12)	O3 ^{iv} —As1—O1	108.02 (17)
O2 ^{viii} —Ni—K2 ^{ix}	102.79 (12)	O3—As1—O1	114.24 (16)
O1—Ni—K2	46.47 (9)	O1 ^{iv} —As1—O1	94.9 (2)

O1 ^{vii} —Ni—K2	46.47 (9)	O3 ^{iv} —As1—Fe	122.14 (12)
O1 ⁱⁱ —Ni—K2	133.53 (9)	O3—As1—Fe	122.14 (12)
O1 ^{viii} —Ni—K2	133.53 (9)	O1 ^{iv} —As1—Fe	47.43 (10)
O2—Ni—K2	102.79 (12)	O1—As1—Fe	47.43 (10)
O2 ^{viii} —Ni—K2	77.21 (12)	O3 ^{iv} —As1—K2	62.21 (12)
K2 ^{ix} —Ni—K2	180.0	O3—As1—K2	140.81 (12)
O3—K1—O3 ^x	171.66 (16)	O1 ^{iv} —As1—K2	107.41 (11)
O3—K1—O3 ^{xi}	110.90 (15)	O1—As1—K2	46.24 (11)
O3 ^x —K1—O3 ^{xi}	68.45 (15)	Fe—As1—K2	73.134 (11)
O3—K1—O3 ^{xii}	68.45 (15)	O3 ^{iv} —As1—K2 ^{iv}	140.80 (12)
O3 ^x —K1—O3 ^{xii}	110.90 (15)	O3—As1—K2 ^{iv}	62.21 (12)
O3 ^{xi} —K1—O3 ^{xii}	171.66 (16)	O1 ^{iv} —As1—K2 ^{iv}	46.23 (11)
O3—K1—O4 ^{xiii}	110.09 (12)	O1—As1—K2 ^{iv}	107.41 (11)
O3 ^x —K1—O4 ^{xiii}	61.98 (9)	Fe—As1—K2 ^{iv}	73.134 (11)
O3 ^{xi} —K1—O4 ^{xiii}	61.98 (9)	K2—As1—K2 ^{iv}	146.27 (2)
O3 ^{xii} —K1—O4 ^{xiii}	110.09 (12)	O3 ^{iv} —As1—K1	95.04 (13)
O3—K1—O4 ^{xiv}	61.98 (9)	O3—As1—K1	39.86 (12)
O3 ^x —K1—O4 ^{xiv}	110.09 (12)	O1 ^{iv} —As1—K1	88.62 (11)
O3 ^{xi} —K1—O4 ^{xiv}	110.09 (12)	O1—As1—K1	152.66 (11)
O3 ^{xii} —K1—O4 ^{xiv}	61.98 (9)	Fe—As1—K1	129.701 (14)
O4 ^{xiii} —K1—O4 ^{xiv}	59.17 (17)	K2—As1—K1	155.88 (2)
O3—K1—O2 ^{xv}	77.16 (9)	K2 ^{iv} —As1—K1	57.180 (19)
O3 ^x —K1—O2 ^{xv}	110.34 (10)	O3 ^{iv} —As1—K1 ^{xxi}	39.86 (12)
O3 ^{xi} —K1—O2 ^{xv}	77.16 (9)	O3—As1—K1 ^{xxi}	95.04 (13)
O3 ^{xii} —K1—O2 ^{xv}	110.34 (10)	O1 ^{iv} —As1—K1 ^{xxi}	152.66 (11)
O4 ^{xiii} —K1—O2 ^{xv}	138.57 (8)	O1—As1—K1 ^{xxi}	88.62 (11)
O4 ^{xiv} —K1—O2 ^{xv}	138.57 (8)	Fe—As1—K1 ^{xxi}	129.701 (14)
O3—K1—O2 ^{xvi}	110.34 (10)	K2—As1—K1 ^{xxi}	57.180 (18)
O3 ^x —K1—O2 ^{xvi}	77.16 (9)	K2 ^{iv} —As1—K1 ^{xxi}	155.88 (2)
O3 ^{xi} —K1—O2 ^{xvi}	110.34 (10)	K1—As1—K1 ^{xxi}	100.60 (3)
O3 ^{xii} —K1—O2 ^{xvi}	77.16 (9)	O2 ^{xxii} —As2—O2	112.4 (3)
O4 ^{xiii} —K1—O2 ^{xvi}	138.57 (8)	O2 ^{xxii} —As2—O4	109.74 (11)
O4 ^{xiv} —K1—O2 ^{xvi}	138.57 (8)	O2—As2—O4	109.74 (11)
O2 ^{xv} —K1—O2 ^{xvi}	60.88 (19)	O2 ^{xxii} —As2—O4 ^{xxiii}	109.74 (11)
O3—K1—As2 ^{xvi}	94.17 (8)	O2—As2—O4 ^{xxiii}	109.74 (11)
O3 ^x —K1—As2 ^{xvi}	94.17 (8)	O4—As2—O4 ^{xxiii}	105.2 (3)
O3 ^{xi} —K1—As2 ^{xvi}	94.17 (8)	O2 ^{xxii} —As2—K1 ^{xxiv}	56.20 (15)
O3 ^{xii} —K1—As2 ^{xvi}	94.17 (8)	O2—As2—K1 ^{xxiv}	56.20 (15)
O4 ^{xiii} —K1—As2 ^{xvi}	150.41 (9)	O4—As2—K1 ^{xxiv}	127.38 (15)
O4 ^{xiv} —K1—As2 ^{xvi}	150.41 (9)	O4 ^{xxiii} —As2—K1 ^{xxiv}	127.38 (15)
O2 ^{xv} —K1—As2 ^{xvi}	30.44 (9)	O2 ^{xxii} —As2—K1 ^v	123.80 (15)
O2 ^{xvi} —K1—As2 ^{xvi}	30.44 (9)	O2—As2—K1 ^v	123.80 (15)
O3—K1—As2 ^{xiii}	85.83 (8)	O4—As2—K1 ^v	52.62 (15)
O3 ^x —K1—As2 ^{xiii}	85.83 (8)	O4 ^{xxiii} —As2—K1 ^v	52.62 (15)
O3 ^{xi} —K1—As2 ^{xiii}	85.83 (8)	K1 ^{xxiv} —As2—K1 ^v	180.0
O3 ^{xii} —K1—As2 ^{xiii}	85.83 (8)	As1—O1—Ni	123.99 (17)
O4 ^{xiii} —K1—As2 ^{xiii}	29.59 (9)	As1—O1—Fe	94.47 (13)
O4 ^{xiv} —K1—As2 ^{xiii}	29.59 (9)	Ni—O1—Fe	127.73 (17)

O2 ^{xv} —K1—As2 ^{xiii}	149.56 (9)	As1—O1—K2	103.06 (15)
O2 ^{xvi} —K1—As2 ^{xiii}	149.56 (9)	Ni—O1—K2	97.08 (12)
As2 ^{xvi} —K1—As2 ^{xiii}	180.0	Fe—O1—K2	107.88 (13)
O3—K1—K2 ^{xiii}	122.97 (7)	As2—O2—Ni	133.4 (2)
O3 ^x —K1—K2 ^{xiii}	55.47 (7)	As2—O2—K1 ^{xxiv}	93.36 (19)
O3 ^{xi} —K1—K2 ^{xiii}	122.97 (7)	Ni—O2—K1 ^{xxiv}	133.23 (19)
O3 ^{xii} —K1—K2 ^{xiii}	55.47 (7)	As1—O3—Fe ^{xiv}	136.97 (19)
O4 ^{xiii} —K1—K2 ^{xiii}	82.19 (3)	As1—O3—K1	117.12 (17)
O4 ^{xiv} —K1—K2 ^{xiii}	82.19 (3)	Fe ^{xiv} —O3—K1	104.24 (13)
O2 ^{xv} —K1—K2 ^{xiii}	129.43 (10)	As1—O3—K2 ^{iv}	87.58 (13)
O2 ^{xvi} —K1—K2 ^{xiii}	68.55 (9)	Fe ^{xiv} —O3—K2 ^{iv}	92.78 (12)
As2 ^{xvi} —K1—K2 ^{xiii}	98.99 (3)	K1—O3—K2 ^{iv}	74.37 (9)
As2 ^{xiii} —K1—K2 ^{xiii}	81.01 (3)	As2—O4—Fe	124.58 (13)
O3—K1—K2 ^{iv}	55.46 (7)	As2—O4—Fe ⁱ	124.58 (13)
O3 ^x —K1—K2 ^{iv}	122.97 (7)	Fe—O4—Fe ⁱ	97.79 (17)
O3 ^{xi} —K1—K2 ^{iv}	55.47 (7)	As2—O4—K1 ^v	97.79 (18)
O3 ^{xii} —K1—K2 ^{iv}	122.97 (7)	Fe—O4—K1 ^v	104.58 (14)
O4 ^{xiii} —K1—K2 ^{iv}	82.19 (3)	Fe ⁱ —O4—K1 ^v	104.58 (14)
O4 ^{xiv} —K1—K2 ^{iv}	82.19 (3)		

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x, y, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (v) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x, -y, -z+1$; (vii) $x, -y+1, z$; (viii) $-x, -y+1, -z+1$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $x, -y, -z+1/2$; (xi) $x, -y, z$; (xii) $x, y, -z+1/2$; (xiii) $x-1/2, y-1/2, z-1/2$; (xiv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (xv) $x+1/2, y-1/2, -z+1$; (xvi) $x+1/2, y-1/2, z-1/2$; (xvii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xviii) $-x+1, y, -z+1$; (xix) $x+1/2, y+1/2, -z+1$; (xx) $-x+1/2, y+1/2, z$; (xxi) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (xxii) $x, y, -z+3/2$; (xxiii) $x, -y+1, -z+3/2$; (xxiv) $x-1/2, y+1/2, z+1/2$.