

bles ponts d'atomes d'oxygène tricoordonnés, avait déjà été observé: par exemple dans la carnotite (Appleman & Evans, 1965) dans le composé dimère $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (Aberg, 1969), dans l'uranophane dont la structure est analogue à celle du germanate d'uranyle et de cuivre, ou dans $\text{Cs}(\text{UO}_2)\text{OCl}$ (Allpress & Wadsley, 1964).

Conclusion

Des chaînes de bipyramides pentagonales d'atomes d'oxygène unies par une arête constituent l'élément commun aux structures du germanate d'uranyle et du germanate d'uranyle et de cuivre. Les tétraèdres GeO_4 relie ces chaînes entre elles. Dans le premier cas les chaînes se développent selon deux directions correspondant aux diagonales du plan xOy de la maille; chaque tétraèdre GeO_4 relie deux chaînes par échange d'une arête avec chacune d'elles, construisant une structure tridimensionnelle. Dans le second cas les chaînes se développent toutes selon la même direction, les tétraèdres GeO_4 échangent une arête avec une chaîne et un sommet avec une chaîne adjacente et assurent une structure en feuillets. Dans ces deux exemples le groupe GeO_4 se présente comme un ligand

chélatant du groupe UO_2 . Les atomes d'oxygène des cycles chélatés assurent aussi le pontage des atomes d'uranium et sont ainsi tricoordonnés. Chaque groupe GeO_4 est lié à six groupes UO_2 dans le cas du germanate d'uranyle et à quatre groupes UO_2 dans le cas du germanate d'uranyle et de cuivre.

Références

- ABERG, M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 791–810.
 ALLPRESS, J. G. & WADSLY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 41–46.
 APPELMAN, D. E. & EVANS, H. T. (1965). *Amer. Min.* **50**, 825–842.
 BADGER, R. M. (1935). *J. Chem. Phys.* **3**, 710–714.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 JONES, L. H. (1958). *Spectrochim. Acta*, **10**, 395–403.
 JONES, L. H. (1959). *Spectrochim. Acta*, **15**, 409–411.
 LEGROS, J. P., LEGROS, R. & MASDUPUY, E. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3051–3060.
 LEGROS, J. P. & MASDUPUY, E. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4297–4300.
 MCGLYNN, S. P., SMITH, J. K. & NEELY, W. C. (1961). *J. Chem. Phys.* **36**, 105–116.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1143

Structure Cristalline du Monophosphate de Zinc-Potassium: $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$

PAR I. TORDJMAN, A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

(Reçu le 8 octobre 1974, accepté le 10 décembre 1974)

This salt was previously described as a dihydrate. A complete determination of the atomic arrangement shows that the correct formula is $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$. The triclinic unit cell is: $a=9.109$ (2), $b=13.543$ (2), $c=8.814$ (2) Å; $\alpha=102.21$ (1), $\beta=113.35$ (1), $\gamma=95.92$ (1)° with $Z=4$. The space group is $P\bar{1}$. The crystal structure has been determined by direct methods from 3034 reflexions collected with a single-crystal diffractometer. The final R value is 0.06 for all the observed reflexions.

Introduction

Les principales données cristallographiques et la méthode de préparation de ce sel ont déjà été décrites (Frazier, Smith & Lehr, 1966; Averbuch-Pouchot & Durif, 1975). Nous rappelons seulement ici les données essentielles nécessaires à la compréhension de ce travail. La maille triclinique a pour dimensions:

$$a = 9,109 (2), \quad b = 13,543 (2), \quad c = 8,814 (2) \text{ \AA}; \\ \alpha = 102,21 (1), \quad \beta = 113,35 (1), \quad \gamma = 95,92 (1)^\circ$$

et renferme quatre unités formulaires. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est

$P\bar{1}$. Cette même détermination montrera aussi, que contrairement aux études précédemment citées, qui attribuait à ce sel la formule d'un dihydrate, la formule de ce dernier doit s'écrire $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Données expérimentales

Le cristal utilisé, de forme presque cubique, mesurait 0,16 mm dans toutes ses directions. Les intensités de 3034 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100. La longueur d'onde utilisée était celle du molybdène, monochromatisée par un cristal de graphite. L'intervalle angulaire θ

exploré était compris entre 0 et 30°. La largeur de balayage, constante durant toutes les mesures, était de 1,40°. La vitesse de balayage était de 0,02° s⁻¹ dans ce domaine d'intégration. Le fond continu a été mesuré pendant 5 secondes à chaque extrémité de ce même domaine.

Détermination de la structure

Elle a été entreprise au moyen des méthodes directes. Les études statistiques effectuées sur les facteurs de structure normalisés tranchent en faveur du groupe d'espace *P1*. La recherche d'une solution a été faite par la méthode de la multi-solution et à l'aide de la fonction de phases (Riche, 1973). Mais une origine, mal définie au départ, et les conclusions erronées des tests statistiques de Wilson rendaient difficile un choix parmi des figures de mérite toutes identiques.

La recherche d'une solution unique par la méthode de Karle & Karle (1966) nous permet, cependant, d'aboutir à une combinaison de phases de départ correcte.

Une synthèse de Fourier, réalisée à partir des facteurs de structure engendrés à partir de cette combinaison, révèle alors la position des atomes de zinc, phosphore et potassium. Une deuxième synthèse de Fourier, obtenue en utilisant les phases dues à la contribution de ces derniers cations, fait apparaître le reste de la structure.

A ce stade là et en contradiction avec les tests stati-

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes*

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Zn(1)	0,6079 (2)	0,5427 (1)	0,4134 (2)	1,41 (3)
Zn(2)	0,7377 (2)	0,7327 (1)	0,9874 (2)	1,30 (3)
Zn(3)	0,9664 (2)	0,0346 (1)	0,2608 (2)	1,28 (3)
Zn(4)	0,8528 (2)	0,3605 (1)	0,0133 (2)	1,09 (3)
K(1)	0,9546 (4)	0,3369 (2)	0,6463 (4)	3,04 (7)
K(2)	0,6159 (4)	0,8827 (2)	0,6738 (4)	2,67 (7)
P(1)	0,7866 (3)	0,5303 (2)	0,8146 (3)	0,95 (6)
P(2)	0,7776 (4)	0,8656 (2)	0,3504 (4)	1,33 (6)
P(3)	0,9474 (3)	0,1416 (2)	0,9771 (3)	0,89 (5)
P(4)	0,6498 (4)	0,3242 (2)	0,2154 (4)	1,21 (6)
O(11)	0,6353 (8)	0,5361 (5)	0,6585 (9)	1,05 (15)
O(12)	0,7786 (8)	0,4164 (5)	0,8182 (9)	0,98 (15)
O(13)	0,9414 (8)	0,5668 (6)	0,7922 (9)	1,34 (16)
O(14)	0,7899 (9)	0,5964 (5)	0,9793 (9)	1,50 (17)
O(21)	0,5897 (10)	0,8477 (7)	0,3031 (12)	3,00 (22)
O(22)	0,8098 (11)	0,7799 (6)	0,2346 (10)	2,42 (21)
O(23)	0,8200 (9)	0,9720 (6)	0,3272 (10)	1,83 (19)
O(24)	0,8605 (10)	0,8603 (6)	0,5342 (9)	2,00 (19)
O(31)	0,8679 (9)	0,2265 (5)	0,9042 (9)	1,56 (17)
O(32)	0,8767 (9)	0,1163 (5)	0,1027 (9)	1,23 (15)
O(33)	0,8994 (9)	0,0468 (5)	0,8260 (9)	1,60 (18)
O(34)	0,1326 (9)	0,1753 (6)	0,0770 (10)	1,85 (18)
O(41)	0,4816 (9)	0,2558 (6)	0,1506 (11)	2,14 (20)
O(42)	0,6869 (10)	0,4102 (6)	0,3706 (11)	2,29 (20)
O(43)	0,7844 (9)	0,2589 (6)	0,2829 (10)	2,00 (19)
O(44)	0,6676 (10)	0,3605 (7)	0,0698 (10)	2,19 (20)
W(1)	0,5721 (10)	0,5726 (6)	0,1782 (10)	1,98 (19)
W(2)	0,5105 (10)	0,6799 (6)	0,4713 (10)	1,95 (20)
W(3)	0,1596 (9)	0,3574 (6)	0,4823 (10)	1,61 (17)
W(4)	0,5581 (12)	0,0304 (8)	0,8957 (14)	4,58 (29)
W(5)	0,7147 (12)	0,1319 (8)	0,5300 (12)	3,97 (29)

Tableau 2. *Paramètres d'agitation thermique anisotropes* × 10⁵

Les écarts standard sont données entre parenthèses.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zn(1)	527 (21)	206 (9)	598 (23)	32 (11)	259 (18)	100 (11)
Zn(2)	561 (21)	166 (8)	578 (23)	41 (11)	288 (19)	90 (11)
Zn(3)	610 (22)	157 (8)	569 (23)	64 (10)	325 (19)	107 (11)
Zn(4)	370 (20)	166 (8)	520 (22)	58 (10)	192 (18)	121 (11)
K(1)	973 (52)	693 (23)	994 (54)	423 (29)	514 (45)	273 (29)
K(2)	852 (48)	373 (19)	1235 (56)	81 (25)	413 (43)	133 (27)
P(1)	372 (42)	121 (16)	441 (47)	33 (21)	176 (38)	76 (22)
P(2)	646 (47)	172 (17)	533 (49)	28 (23)	327 (41)	97 (23)
P(3)	350 (41)	122 (15)	413 (44)	35 (20)	185 (36)	78 (21)
P(4)	404 (45)	211 (17)	557 (50)	95 (23)	276 (39)	94 (24)
O(11)	230 (108)	154 (44)	523 (128)	35 (55)	59 (99)	88 (60)
O(12)	430 (113)	68 (39)	466 (121)	23 (54)	148 (98)	12 (55)
O(13)	198 (106)	279 (48)	774 (136)	82 (59)	209 (102)	238 (66)
O(14)	787 (132)	222 (48)	314 (123)	29 (64)	223 (108)	64 (62)
O(21)	513 (138)	593 (69)	2249 (211)	203 (79)	886 (146)	781 (99)
O(22)	1475 (174)	264 (56)	826 (162)	197 (80)	645 (140)	138 (75)
O(23)	742 (136)	241 (50)	1089 (157)	-11 (66)	629 (125)	246 (72)
O(24)	1365 (163)	155 (46)	617 (146)	37 (68)	535 (129)	87 (65)
O(31)	809 (134)	156 (45)	503 (133)	140 (64)	128 (110)	121 (63)
O(32)	469 (119)	203 (45)	69 (132)	147 (60)	39 (107)	18 (63)
O(33)	559 (126)	197 (46)	725 (141)	-1 (61)	314 (113)	-16 (65)
O(34)	659 (130)	284 (52)	941 (153)	37 (66)	385 (118)	313 (72)
O(41)	310 (123)	365 (56)	1307 (165)	90 (66)	192 (117)	372 (79)
O(42)	1045 (153)	249 (51)	1028 (165)	267 (72)	445 (134)	100 (74)
O(43)	599 (128)	386 (57)	700 (140)	246 (70)	143 (111)	185 (70)
O(44)	638 (132)	598 (64)	924 (153)	335 (75)	525 (124)	567 (80)
W(1)	766 (137)	401 (58)	779 (148)	66 (72)	548 (122)	238 (76)
W(2)	637 (136)	213 (50)	1063 (160)	79 (67)	322 (124)	113 (71)
W(3)	405 (116)	245 (50)	759 (140)	8 (62)	148 (108)	142 (68)
W(4)	892 (174)	781 (90)	2125 (251)	35 (101)	457 (175)	176 (118)
W(5)	1317 (188)	751 (84)	1180 (192)	339 (103)	288 (156)	270 (102)

stiques, il apparaît que la structure est centrosymétrique. Par ailleurs, l'indice R (8% sur l'ensemble des réflexions) n'est pas abaissé de façon significative par des affinements dans le groupe $P1$. Ceci permet d'affirmer que la structure est bien centrosymétrique. Une synthèse de Fourier différence révèle la présence d'une molécule d'eau supplémentaire dans la maille asymétrique, de sorte que la formule réelle du composé est: $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Après avoir écarté les réflexions de faible intensité, quelques cycles d'affinement amènent le facteur R à une valeur de 3,4% pour les 1600 facteurs de structure conservés. Le R calculé pour l'ensemble des réflexions mesurées est de 6%. Les affinements ont été réalisés

par une méthode de moindre carrés à matrice complète (Prewitt, 1966).*

Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes sont consignés dans le Tableau 1, les facteurs de température anisotropes dans le Tableau 2, les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau 3,

* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30825: 32 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Angles des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les axes du réseau et valeurs de U le long des axes principaux

	U	θ_a	θ_b	θ_c		U	θ_a	θ_b	θ_c
Zn(1)	0,142 Å	136°	43°	94°	O(23)	0,189 Å	69°	92°	46°
	0,135	95	77	34		0,164	130	38	73
	0,123	47	50	123		0,085	133	128	48
Zn(2)	0,142	42	109	71	O(24)	0,219	21	102	93
	0,127	124	69	34		0,124	107	75	28
	0,115	68	28	117		0,112	79	19	118
Zn(3)	0,146	40	97	74	O(31)	0,183	15	83	124
	0,123	125	63	41		0,128	88	64	48
	0,110	73	28	127		0,097	105	27	119
Zn(4)	0,131	104	64	40	O(32)	0,154	73	68	56
	0,111	25	108	89		0,116	95	152	50
	0,109	70	33	130		0,097	163	73	58
K(1)	0,252	71	28	101	O(33)	0,171	78	132	43
	0,171	84	104	29		0,133	15	95	128
	0,150	20	113	117		0,118	81	43	72
K(2)	0,201	102	115	15	O(34)	0,188	112	54	48
	0,181	124	33	75		0,155	38	109	75
	0,168	37	70	94		0,104	120	138	45
P(1)	0,117	108	82	22	O(41)	0,221	112	67	35
	0,114	24	110	90		0,149	79	24	125
	0,098	74	22	112		0,101	24	98	89
P(2)	0,153	32	112	82	O(42)	0,202	34	63	124
	0,125	101	50	54		0,180	78	98	37
	0,108	120	132	37		0,119	121	29	79
P(3)	0,113	73	88	45	O(43)	0,193	58	38	114
	0,109	147	55	66		0,162	121	69	34
	0,096	63	35	125		0,112	47	120	68
P(4)	0,135	76	30	89	O(44)	0,239	87	39	72
	0,132	81	116	34		0,124	26	113	90
	0,102	16	104	124		0,103	115	119	18
O(11)	0,140	123	87	17	W(1)	0,189	109	19	184
	0,113	88	8	104		0,173	53	93	63
	0,087	33	97	81		0,098	136	109	28
O(12)	0,131	139	101	26	W(2)	0,186	108	101	6
	0,120	49	109	65		0,147	19	94	95
	0,075	92	22	84		0,134	96	11	92
O(13)	0,171	102	54	50	W(3)	0,167	124	67	36
	0,127	96	143	42		0,142	97	29	126
	0,075	13	93	101		0,114	35	74	91
O(14)	0,171	18	111	100	W(4)	0,281	96	139	37
	0,136	76	22	102		0,256	116	49	53
	0,094	95	95	15		0,172	27	84	93
O(21)	0,284	96	62	45	W(5)	0,263	62	34	114
	0,169	111	32	118		0,225	140	61	50
	0,069	22	75	122		0,177	64	106	49
O(22)	0,224	25	89	92					
	0,150	83	32	134					
	0,140	114	58	44					

et enfin les distances interatomiques et les angles de liaison dans le Tableau 4.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure dans le plan *ab*. La Fig. 2 donne la projection de la structure dans le plan *ac*.

Les atomes de zinc Zn(1) sont entourés par six

oxygènes dont trois *W*(1), *W*(2) et *W*(3) proviennent de molécules d'eau. Ces oxygènes forment deux octaèdres presque réguliers possédant une arête commune: O(11)–O(11). La moyenne des distances Zn–O est ici de 2,11 Å.

Les atomes de zinc Zn(2), Zn(3) et Zn(4) possèdent des voisinages tétraédriques, constitués uniquement par des atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres PO₄. La moyenne des distances Zn–O est de 1,94 Å.

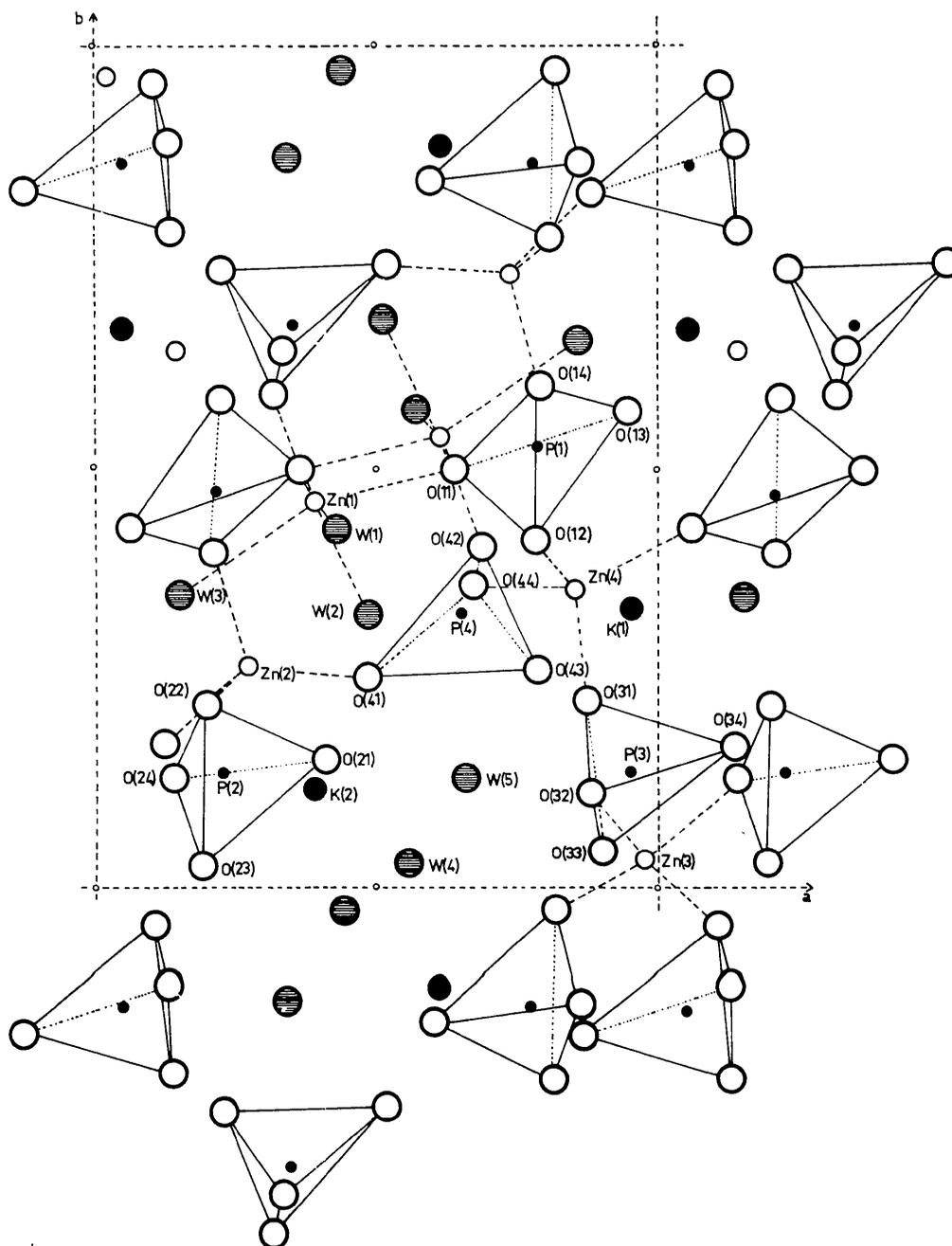
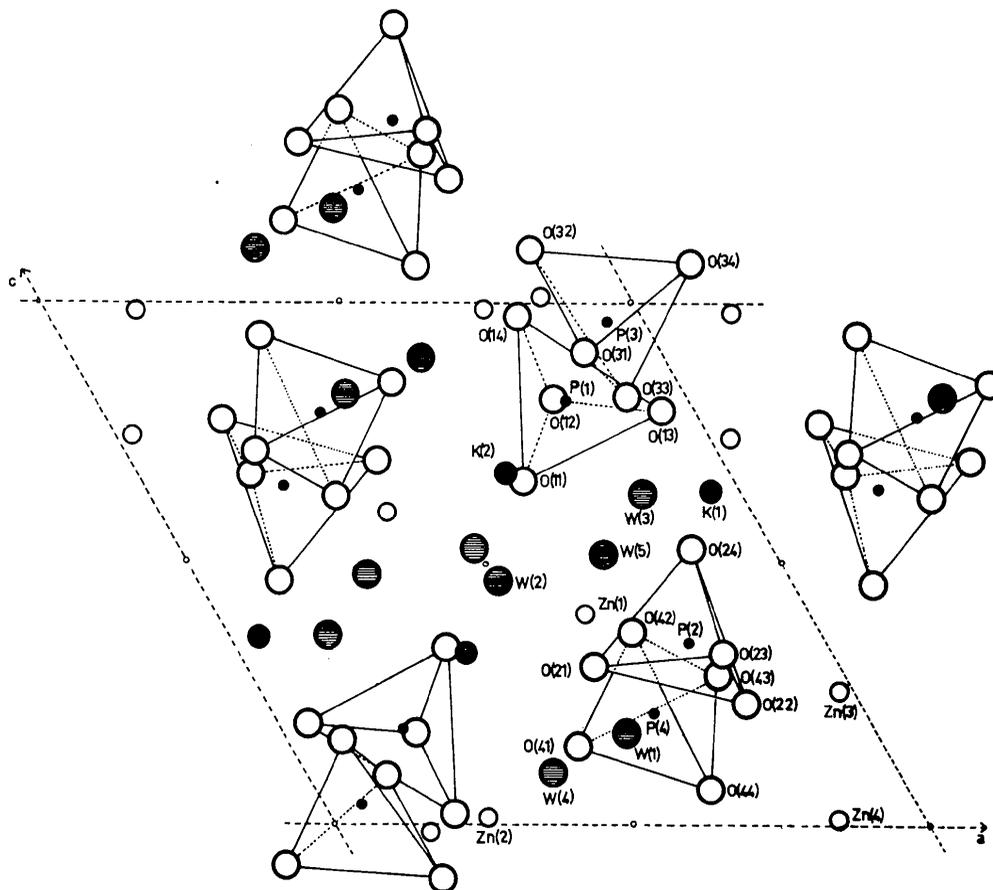


Fig. 1. Projection de la structure cristalline de $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot \frac{5}{2}H_2O$ selon *c*.

Fig. 2. Projection de la structure cristalline de $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ selon b .

Les octaèdres ZnO_6 , les tétraèdres ZnO_4 et PO_4 forment des enchaînements tridimensionnels. Les figures de coordination des atomes de zinc sont représentées sur la Fig. 1.

Les atomes de potassium $\text{K}(1)$ sont entourés de neuf atomes d'oxygène, dont deux $W(3)$ et $W(5)$ appartiennent à des molécules d'eau. Les distances $\text{K}(1)\text{-O}$ varient entre 2,76 et 3,26 Å.

Le voisinage des atomes $\text{K}(2)$ est assuré par huit oxygènes parmi lesquels $W(2)$, $W(4)$ et $W(5)$ sont des oxygènes de molécules d'eau. Les distances $\text{K}(2)\text{-O}$ sont comprises entre 2,74 et 3,11 Å (les liaisons les plus courtes étant ici les liaisons K-W).

Les cations $\text{K}(2)$ sont situés au bord d'une cavité de section (a,b) ovale, se développant parallèlement à l'axe c . Cette cavité est occupée par quatre molécules d'eau dont les oxygènes $W(4)$ et $W(5)$ ont un coefficient isotrope de température assez élevé (4).

Ces dernières considérations laissent penser que ce composé est peut-être un tamis moléculaire échangeur d'ions. Des études en cours de réalisation tenteront d'une part de confirmer cette dernière hypothèse et d'autre part de déterminer les positions atomiques des protons.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans les tétraèdres PO_4 et ZnO_4 , l'octaèdre ZnO_6 et dans l'environnement des atomes de potassium

Tétraèdre $\text{P}(1)\text{O}_4$			
$\text{P}(1)\text{-O}(11)$	1,537 (7)	$\text{P}(1)\text{-O}(13)$	1,546 (9)
$\text{P}(1)\text{-O}(12)$	1,543 (8)	$\text{P}(1)\text{-O}(14)$	1,523 (8)
$\text{O}(11)\text{-O}(12)$	2,501 (10)	$\text{O}(11)\text{-P}(1)\text{-O}(12)$	108,6 (4)
$\text{O}(11)\text{-O}(13)$	2,507 (10)	$\text{O}(11)\text{-P}(1)\text{-O}(13)$	108,8 (4)
$\text{O}(11)\text{-O}(14)$	2,505 (9)	$\text{O}(11)\text{-P}(1)\text{-O}(14)$	109,9 (4)
$\text{O}(12)\text{-O}(13)$	2,498 (11)	$\text{O}(12)\text{-P}(1)\text{-O}(13)$	107,9 (4)
$\text{O}(12)\text{-O}(14)$	2,517 (10)	$\text{O}(12)\text{-P}(1)\text{-O}(14)$	110,3 (4)
$\text{O}(13)\text{-O}(14)$	2,534 (13)	$\text{O}(13)\text{-P}(1)\text{-O}(14)$	111,3 (4)
Tétraèdre $\text{P}(2)\text{O}_4$			
$\text{P}(2)\text{-O}(21)$	1,570 (10)	$\text{P}(2)\text{-O}(23)$	1,530 (9)
$\text{P}(2)\text{-O}(22)$	1,510 (10)	$\text{P}(2)\text{-O}(24)$	1,513 (8)
$\text{O}(21)\text{-O}(22)$	2,515 (15)	$\text{O}(21)\text{-P}(2)\text{-O}(22)$	109,5 (5)
$\text{O}(21)\text{-O}(23)$	2,459 (13)	$\text{O}(21)\text{-P}(2)\text{-O}(23)$	104,9 (5)
$\text{O}(21)\text{-O}(24)$	2,458 (11)	$\text{O}(21)\text{-P}(2)\text{-O}(24)$	105,7 (5)
$\text{O}(22)\text{-O}(23)$	2,537 (12)	$\text{O}(22)\text{-P}(2)\text{-O}(23)$	113,1 (5)
$\text{O}(22)\text{-O}(24)$	2,467 (12)	$\text{O}(22)\text{-P}(2)\text{-O}(24)$	109,3 (5)
$\text{O}(23)\text{-O}(24)$	2,549 (13)	$\text{O}(23)\text{-P}(2)\text{-O}(24)$	113,8 (5)
Tétraèdre $\text{P}(3)\text{O}_4$			
$\text{P}(3)\text{-O}(31)$	1,540 (8)	$\text{P}(3)\text{-O}(33)$	1,521 (7)
$\text{P}(3)\text{-O}(32)$	1,562 (10)	$\text{P}(3)\text{-O}(34)$	1,524 (8)

Tableau 4 (suite)

O(31)-O(32)	2,513 (12)	O(31)-P(3)-O(32)	108,2 (4)
O(31)-O(33)	2,464 (11)	O(31)-P(3)-O(33)	107,2 (5)
O(31)-O(34)	2,548 (11)	O(31)-P(3)-O(34)	112,5 (5)
O(32)-O(33)	2,519 (12)	O(32)-P(3)-O(33)	109,6 (5)
O(32)-O(34)	2,497 (13)	O(32)-P(3)-O(34)	108,0 (5)
O(33)-O(34)	2,514 (8)	O(33)-P(3)-O(34)	111,3 (5)
Tétraèdre P(4)O₄			
P(4)-O(41)	1,523 (8)	P(4)-O(43)	1,583 (9)
P(4)-O(42)	1,491 (8)	P(4)-O(44)	1,528 (11)
O(41)-O(42)	2,497 (9)	O(41)-P(4)-O(42)	111,9 (5)
O(41)-O(43)	2,524 (11)	O(41)-P(4)-O(43)	108,7 (7)
O(41)-O(44)	2,506 (14)	O(41)-P(4)-O(44)	110,4 (7)
O(42)-O(43)	2,416 (13)	O(42)-P(4)-O(43)	103,6 (5)
O(42)-O(44)	2,523 (13)	O(42)-P(4)-O(44)	113,4 (5)
O(43)-O(44)	2,524 (13)	O(43)-P(4)-O(44)	108,4 (5)
Octaèdre Zn(1)O₆			
Zn(1)-O(11)	2,097 (8)	Zn(1)-W(1)	2,101 (9)
Zn(1)-O(11)	2,136 (7)	Zn(1)-W(2)	2,191 (9)
Zn(1)-O(42)	2,018 (9)	Zn(1)-W(3)	2,121 (7)
O(11)-Zn(1)-O(11)	82,1 (3)	O(11)-Zn(1)-W(3)	169,0 (3)
O(11)-Zn(1)-O(42)	92,6 (3)	O(42)-Zn(1)-W(1)	96,5 (3)
O(11)-Zn(1)-O(42)	93,3 (3)	O(42)-Zn(1)-W(2)	174,8 (3)
O(11)-Zn(1)-W(1)	98,4 (3)	O(42)-Zn(1)-W(3)	96,0 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	170,8 (3)	W(1)-Zn(1)-W(2)	87,6 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	83,4 (3)	W(1)-Zn(1)-W(3)	86,4 (3)
O(11)-Zn(1)-W(2)	82,9 (3)	W(2)-Zn(1)-W(3)	87,4 (3)
O(11)-Zn(1)-W(3)	91,6 (3)		
Tétraèdre Zn(2)O₄			
Zn(2)-O(14)	1,948 (8)	Zn(2)-O(34)	1,949 (10)
Zn(2)-O(22)	1,944 (9)	Zn(2)-O(41)	1,927 (8)
O(14)-Zn(2)-O(22)	97,0 (4)	O(22)-Zn(2)-O(34)	108,4 (4)
O(14)-Zn(2)-O(34)	114,9 (3)	O(22)-Zn(2)-O(41)	115,4 (4)
O(14)-Zn(2)-O(41)	119,3 (4)	O(34)-Zn(2)-O(41)	102,0 (4)

Tableau 4 (suite)

Tétraèdre Zn(3)O₄			
Zn(3)-O(23)	1,927 (10)	Zn(3)-O(32)	1,961 (8)
Zn(3)-O(24)	1,961 (6)	Zn(3)-O(33)	1,914 (9)
O(23)-Zn(3)-O(24)	107,0 (4)	O(24)-Zn(3)-O(32)	102,9 (3)
O(23)-Zn(3)-O(32)	110,7 (3)	O(24)-Zn(3)-O(33)	105,1 (3)
O(23)-Zn(3)-O(33)	120,7 (4)	O(32)-Zn(3)-O(33)	108,8 (3)
Tétraèdre Zn(4)O₄			
Zn(4)-O(12)	1,930 (8)	Zn(4)-O(31)	1,912 (7)
Zn(4)-O(13)	1,944 (6)	Zn(4)-O(44)	1,938 (10)
O(12)-Zn(4)-O(13)	117,4 (3)	O(13)-Zn(4)-O(31)	111,5 (3)
O(12)-Zn(4)-O(31)	99,7 (3)	O(13)-Zn(4)-O(44)	112,9 (4)
O(12)-Zn(4)-O(44)	100,5 (3)	O(31)-Zn(4)-O(44)	114,0 (4)
Environnement des atomes de potassium			
K(1)-O(12)	2,760 (9)	K(2)-W(4)	2,736 (12)
K(1)-O(22)	2,797 (10)	K(2)-W(2)	2,770 (7)
K(1)-W(3)	2,803 (11)	K(2)-W(5)	2,789 (10)
K(1)-O(43)	2,841 (8)	K(2)-O(34)	2,792 (8)
K(1)-W(5)	3,050 (11)	K(2)-O(33)	2,866 (7)
K(1)-O(14)	3,055 (7)	K(2)-O(41)	2,946 (11)
K(1)-O(42)	3,108 (9)	K(2)-O(24)	2,953 (11)
K(1)-O(13)	3,141 (8)	K(2)-O(21)	3,108 (12)
K(1)-O(31)	3,262 (10)		

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* In the press.
- FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & LEHR, J. R. (1966). *J. Agric. Food Chem.* **14**, 522-529.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133-137.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1148

Structure Cristalline du Polyphosphate de Baryum-Cuivre Ba₂Cu(PO₃)₆

PAR MARGUERITE LAÛGT ET JEAN-CLAUDE GUITEL

Laboratoire des Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France

(Reçu le 3 décembre 1974, accepté le 12 décembre 1974)

The crystal structure of Ba₂Cu(PO₃)₆ has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit-cell is monoclinic with $a=21.382$, $b=7.286$, $c=9.520$ Å, $\beta=97.96^\circ$. The space group is $P2_1/a$. The structure was solved from single-crystal diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method. The final R value is 0.050 for 2507 reflexions. Two (PO₃)_∞ chains cross the cell along the b direction. Their period is of 12 PO₄ tetrahedra.

Le polyphosphate de baryum-cuivre Ba₂Cu(PO₃)₆ a été mis en évidence lors de l'étude du système Ba(PO₃)₂-Cu(PO₃)₂ (Laügt, 1972).

Préparation

Le polyphosphate Ba₂Cu(PO₃)₆ cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonates de baryum et de

cuivre sur de l'acide phosphorique à 85 % en excès. Le mélange est porté à 400°C pendant quelques heures. Les cristaux qui apparaissent sont de minces plaquettes rectangulaires.

Paramètres de maille

Les paramètres de maille, mesurés par la méthode de Weissenberg et affinés par moindres carrés à partir des