Acta Cryst. (1975). B**31**, 1794

Structure cristalline de $K_2V_3O_8$ ou $K_2(VO)[V_2O_7]$.

Par Jean Galy et Alain Carpy, *Service de Chimie Minérale Structurale, Université de Bordeaux* I, 351 *cours de la Libération*, 33405-*Talence*, *France*

(*Reçu le* 10 *décembre* 1974, *accepté le* 28 *janvier* 1975)

$K_2V_3O_8$ crystallizes in the tetragonal system, space group $P4bm$; the parameters are $a = 8.870$ and $c = 5.215$ Å. The crystal structure, refined to an R value of 0·038, is isostructural with the mineral fresnoite, $Ba_2(TiO)[Si_2O_7]$.

Dans le système K_2O–V_2O_5–VO_2, Pouchard (1967), Pouchard, Galy, Rabardel & Hagenmuller (1967) ont précisé les conditions d'obtention et les caractères cristallographiques de la phase quadratique φ de formule $K_2V_3O_8$.

Détermination de la structure

A partir d'un petit bloc monocristallin de $K_2V_3O_8$ ($0{,}04 \times 0{,}04 \times 0{,}03$ mm), une étude radiocristallographique complète a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD 3 (radiation Mo $K\alpha$, monochromateur à lame de graphite). Les paramètres obtenus ($a = 8{,}870 \pm 0{,}006$, $c = 5{,}215 \pm 0{,}005$ Å, $Z = 2$, groupe spatial $P4bm$) sont en bon accord avec ceux de Pouchard *et al.* (1967). Les intensités de 396 réflexions hkl satisfaisant au test $I > 2\sigma(I)$ ont été mesurées et corrigées du facteur de Lorentz–polarisation. Les facteurs de diffusion du potassium, du vanadium et de l'oxygène ont été tirés des tables de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et affinée par la méthode des moindres carrés jusqu'à la valeur 0,038 du facteur R dans le cadre du groupe spatial $P4bm$.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés au Tableau 1, les distances et angles interatomiques au Tableau 2.*

Description de la structure et discussion

Une projection de la structure sur le plan (001) est donnée à la Fig. 1. La structure de $K_2V_3O_8$ consiste en des feuillets $(V_3O_8)_n^{2n-}$ parallèles au plan (001) formés par des pyramides tétragonales VO_5 et des tétraèdres VO_4. Ces derniers sont groupés par deux par l'intermédiaire d'un sommet formant ainsi un groupement V_2O_7. Les oxygènes formant les bases des polyèdres VO_5 et VO_4 sont pratiquement situés dans un plan perpendiculaire à l'axe Oz et les oxygènes des sommets pointent dans la direction $[00\bar{1}]$.

Le potassium, entre les feuillets, assure la cohésion du

Tableau 1. *Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique anisotrope*

Les β_{ij} sont multipliés par 10^4. * indique que la cote z de l'atome V(2) a été choisie comme origine.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{23}
K 4(*c*)	0,3010 (4)	0,8310 (4)	0,9595 (7)	91 (2)	91 (2)	172 (10)	−51 (2)	6 (3)	6 (3)
V(1) 2(*a*)	0	0	0,4951 (9)	17 (0)	17 (0)	118 (7)	0	0	0
V(2) 4(*c*)	0,1340 (2)	0,6340 (2)	0,49*	20 (1)	20 (1)	110 (4)	−1 (1)	0 (3)	0 (3)
O(1) 8(*d*)	0,0866 (6)	0,8081 (6)	0,5996 (11)	24 (5)	58 (6)	187 (18)	−9 (5)	13 (9)	−9 (9)
O(2) 4(*c*)	0,1299 (14)	0,6299 (14)	0,1780 (15)	60 (6)	60 (6)	130 (25)	−8 (8)	14 (10)	14 (10)
O(3) 2(*b*)	0	½	0,6104 (22)	41 (34)	48 (19)	159 (40)	−18 (10)	0	0
O(4) 2(*a*)	0	0	0,1918 (29)	92 (12)	92 (12)	186 (49)	0	0	0

Tableau 2. *Distances* (Å) *et angles* (°) *interatomiques de liaison dans* $K_2V_3O_8$

Pyramide à base carrée autour du vanadium tétravalent	
V(1)–O(4)	1·582 (5)
V(1)–O(1) (4×)	1·945 (5)
O(1)–O(4) (4×)	2·830 (7)
O(1)–O(13) (4×)	2·641 (7)
O(1)–V(1)–O(4)	106·27 (26)
V(1)–O(1)–V(2)	142·99 (19)

Antiprisme à base pentagonale autour du potassium	
K–O(1) (2×)	2·875 (6)
K–O(12) (2×)	3·191 (6)
K–O(31)	2·794 (5)
K–O(4) (2×)	3·512 (6)
K–O(22) (2×)	2·907 (11)
K–O(2)	2·769 (11)

Groupement $[V_2O_7]^{4-}$	
V(2)–O(1) (2×)	1·699 (5)
V(2)–O(2)	1·628 (11)
V(2)–O(3)	1·794 (4)
O(1)–O(2) (2×)	2·736 (12)
O(2)–O(3)	2·781 (11)
O(1)–O(3) (2×)	2·839 (7)
O(1)–O(11)	2·778 (8)
V(2)–V(1)	3·457 (13)
O(2)–V(2)–O(1)	110·60 (53)
O(2)–V(2)–O(3)	108·63 (51)
O(1)–V(2)–O(11)	109·66 (27)
O(1)–V(2)–O(3)	108·68 (26)
V(2)–O(3)–V(21)	139·03 (14)

---

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30899: 3 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.

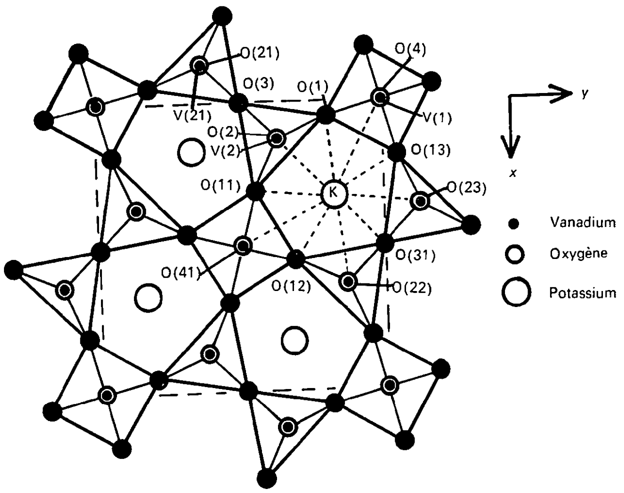

Fig. 1. Projection de la structure de $K_2V_3O_8$ sur le plan (001).

réseau; il est environné par dix atomes d'oxygène formant un antiprisme pentagonal.

Cette structure cristalline de $K_2V_3O_8$ ou $K_2(VO)[V_2O_7]$ est isotype de la fresnoïte $Ba_2(TiO)[Si_2O_7]$ reportée par Massé, Grenier & Durif (1967) et Moore & Louisnathan (1967, 1969).

Dans $K_2V_3O_8$, le vanadium(+IV) occupe les sites pyramidaux à base carrée [site V(1)]; la liaison V(1)–O(4) très courte, 1,582 Å, est typique du radical vanadyle VO^{2+}. Le vanadium(+V) dans les tétraèdres VO_4 présente un environnement légèrement distordu, la liaison la plus longue V(2)–O(3) = 1,794 Å étant celle qui assume le pont V–O–V dans les groupements $[V_2O_7]^{4-}$.

Références

McMaster, W. H., Kerr Del Grande, N., Mallet, J. H. & Hubbel, J. H. (1969). *N.B.S. Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.

Massé, R., Grenier, J. C. & Durif, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **1**, 20–23.

Moore, P. B. & Louisnathan, J. (1967). *Science*, **156**, 1361–1362.

Moore, P. B. & Louisnathan, J. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 438–448.

Pouchard, M. (1967). Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux.

Pouchard, M., Galy, J., Rabardel, L. & Hagenmuller, P. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 1943–1946.

Acta Cryst. (1975). B**31**, 1795

A redetermination of the crystal structure of $Zn(NO_3)_2.2H_2O$.

By D. Petrović and B. Ribár, *Faculty of Science, Physics Department, University of Novi Sad,* 21000 *Novi Sad, Ilije Djuričića* 4, *Yugoslavia*

(*Received* 20 *January* 1975; *accepted* 11 *February* 1975)

Zn is in 2(*c*) (0,0,½) not 2(*d*) (½,0,½) as reported by Ribár, Nowacki, Šljukić, Ščavničar & Gabela [*Z. Kristallogr.* (1969). **129**, 305–317]; the structure is isotypic with that of $Mg(NO_3)_2.2H_2O$.

Similar values of lattice constants and the same space group for $Mg(NO_3)_2.2H_2O$ and $Zn(NO_3)_2.2H_2O$ suggested isomorphism of their structures and the coordinates of the zinc compound were used as input for a structure-factor calculation of $Mg(NO_3)_2.2H_2O$ (Ribár, Gabela, Herak & Prelesnik, 1973). However, the three-dimensional Fourier and difference Fourier syntheses showed that the location of the magnesium atom is not in 2(*d*) (½, 0, ½) but in 2(*c*) (0, 0, ½). A closer inspection revealed the mis-indexing of the data for $Zn(NO_3)_2.2H_2O$ (hkl and $\bar{h}kl$ indices were exchanged because the angle β is very close to 90°). Therefore a complete redetermination of the crystal structure of zinc nitrate dihydrate was undertaken. The unit cell has, as previously reported, $a=5{\cdot}754$ (6), $b=5{\cdot}978$ (5), $c=8{\cdot}557$ (5) Å, $\beta=91{\cdot}0$ (5)°; space group $P2_1/c$, $Z=2$. The intensities were determined with a microdensitometer for layers 0–3 along **a**, 0–3 along **b** and 0–4 along **c**, by the multiple-film method with an integrating Weissenberg camera and Cu $K\alpha$ radiation, spherical crystal. 459 independent non-zero reflexions were observed. Lp and absorption corrections were applied.

With starting coordinates as given by Ribár, Nowacki, Šljukić, Ščavničar & Gabela (1969), but with $x=0$, $y=0$, $z=\frac{1}{2}$ for the zinc atom, diagonal-matrix least-squares refine-

Table 1. *Fractional coordinates and isotropic thermal parameters* (Å²)

	x	y	z	B
Zn	0	0	0·5	2·12 (3)
O(1)	0·0540 (12)	0·3676 (12)	0·2338 (9)	2·16 (12)
O(2)	0·4260 (12)	0·4165 (13)	0·2465 (9)	2·33 (12)
O(3)	0·2565 (14)	0·2221 (12)	0·4224 (9)	2·03 (12)
N	0·2480 (13)	0·3385 (13)	0·2984 (9)	1·49 (12)
O_w	0·2461 (12)	−0·2452 (12)	0·5120 (9)	1·92 (12)

Table 2. *Bond distances* (Å) *and angles* (°)

Symmetry code
i $-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$

Zn——O_w	2·039 (9) (2×)	O(1)–N	1·25 (2)
Zn——O(3)	2·102 (10) (2×)	O(2)–N	1·22 (2)
Zn——O(1^{i})	2·169 (9) (2×)	O(3)–N	1·27 (2)
O_w——Zn–O(3)	88·8 (4)	O(1)–N–O(2)	122·5 (1·5)
O(3)–Zn–O(1^{i})	91·7 (4)	O(1)–N–O(3)	117·8 (1·4)
O(1^{i})–Zn–O_w	82·6 (4)	O(2)–N–O(3)	119·7 (1·4)