

The authors wish to thank Mr K. Okuno and Mr H. Hata for their assistance and Drs M. Nakane and N. Kamijo for the measurements on the four-circle X-ray diffractometer, and also wish to express their gratitude to Drs N. Kasai and N. Yasuoka, and Mr K. Miki for their helpful discussions and encouragement.

References

ASHIDA, T. (1973). *The Universal Crystallographic Computing System - Osaka*, pp. 55-61. The Computation Center, Osaka Univ., Japan.

HATA, H., ADACHI, G. & SHIOKAWA, J. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 811-814.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MCGUIRE, T. R., SHAFER, M. W., JOENK, R. J., ALPERIN, H. A. & PICKART, S. J. (1966). *J. Appl. Phys.* **37**, 981-982.
 MACHIDA, K., HATA, H., OKUNO, K., ADACHI, G. & SHIOKAWA, J. (1978). To be published.
 MAREZIO, M., PLETTINGER, H. A. & ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 390-392.
 TAKÉUCHI, Y. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 574-581.
 WOLF, W. P., MCGUIRE, T. R. & SHAFER, M. W. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**, 984-988.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 151-152

Structure du Monophosphate de Potassium-Zinc: $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 27 juin 1978, accepté le 16 octobre 1978)

Abstract. $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$, orthorhombic, *Pccn*, $a = 13.81$ (1), $b = 8.166$ (8), $c = 9.675$ (8) Å, $D_x = 3.56$ Mg m⁻³, $Z = 4$. The crystal structure has been solved with 1260 independent reflexions. The final *R* value is 0.062 (0.045 for 1113 reflexions with $|F_o| - |F_c|/\sigma < 5$). The atomic arrangement is a three-dimensional chain involving PO_4 and ZnO_4 tetrahedra and KO_{10} polyhedra.

Introduction. Un certain nombre de molécules d'eau du monophosphate acide de potassium-zinc [$\text{K}_2\text{Zn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Tordjman, Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1975)] présentent des propriétés zéolithiques intéressantes.

Au cours d'une étude physico-chimique de ce sel, Barbou des Courières & Simonot-Grange (1978) ont constaté que dans certaines conditions sa décomposition thermique permet de mettre en évidence un nouveau monophosphate de potassium-zinc anhydre.

Les analyses effectuées par les auteurs conduisent à attribuer à ce nouveau monophosphate une formule $\text{K}_2\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_4$ ou très voisine. Des monocristaux préparés par fusion et refroidissement lent d'un mélange correspondant à un rapport Zn/K = 5/2 ont été utilisés pour l'étude cristallographique de ce sel. L'étude structurale de ce monophosphate qui fait l'objet de ce travail montre que sa formule chimique exacte est $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$.

Le cristal utilisé avait très approximativement la forme d'un parallélépipède rectangle, dont les trois côtés avaient respectivement pour dimensions: 0,22, 0,16 et 0,16 mm.

Les intensités de 1260 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1$ de l'argent (monochromateur de graphite). Le domaine angulaire de ces mesures est compris entre 3 et 25° (θ). Chaque réflexion est balayée à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un domaine de 1,20°. Le fond continu est mesuré 10 s à chaque extrémité du domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω .

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'exploitation de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de zinc, de potassium et de phosphore. Une synthèse de Fourier, réalisée en utilisant la position des atomes précédemment cités, met en évidence tous les atomes d'oxygène de l'arrangement. Une série d'affinements (Prewitt, 1966) amène le

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} (Å²) ($R = 0,045$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Zn(1)	504,9 (6)	1055 (1)	1931,6 (9)	1,2
Zn(2)	1455,6 (6)	867,1 (9)	4974,2 (9)	1,2
K	7500 (0)	2500 (0)	1930 (3)	1,8
P(1)	5655 (1)	2454 (2)	4338 (2)	0,9
P(2)	2500 (0)	2500 (0)	2538 (3)	1,0
O(1)	2630 (4)	4022 (6)	3415 (6)	1,6
O(2)	3396 (4)	2356 (6)	1556 (5)	1,5
O(3)	4712 (4)	3420 (6)	3930 (6)	1,6
O(4)	4129 (4)	6182 (6)	1767 (6)	1,8
O(5)	1501 (4)	6327 (6)	636 (6)	1,6
O(6)	4482 (4)	8297 (7)	4250 (5)	1,9

résidu cristallographique à la valeur de 0,062 pour la totalité des 1260 réflexions mesurées. Ce même résidu est égal à 0,054 pour 1150 réflexions telles que $|F_o| > 10$ dans notre échelle de mesure, et à 0,045 pour 1113 réflexions répondant à la condition précédente et pour lesquelles en plus $\|F_o\| - \|F_c\|/\sigma < 5$.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées des positions atomiques ainsi que les facteurs thermiques isotropes B_{eq} .*

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan ac . Cet arrangement atomique est un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 , ZnO_4 et de polyèdres KO_{10} . Les atomes $\text{Zn}(1)$ et $\text{Zn}(2)$ possèdent un voisinage tétraédrique mettant en commun un seul oxygène [soit $\text{O}(2)$, soit $\text{O}(3)$]. Les distances $\text{Zn}-\text{O}$ (Tableau 2) égales en moyenne à

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33954: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

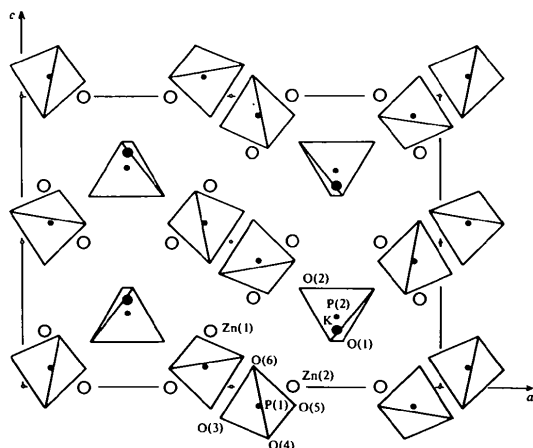


Fig. 1. Projection sur le plan ac de l'arrangement atomique de $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison ($^\circ$) dans les tétraèdres PO_4

P(1)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
O(3)	<u>1,573 (5)</u>	2,521 (8)	2,513 (8)	2,511 (8)
O(4)	109,2 (3)	<u>1,520 (6)</u>	2,468 (7)	2,520 (8)
O(5)	108,0 (3)	107,8 (3)	<u>1,535 (6)</u>	2,496 (8)
O(6)	109,1 (3)	112,6 (3)	110,1 (3)	<u>1,510 (6)</u>
$2 \times \text{P}(2)-\text{O}(1)$	1,516 (6)	$\text{O}(1)-\text{P}(2)-\text{O}(1)$	111,9 (3)	
$2 \times \text{P}(2)-\text{O}(2)$	1,564 (5)	$\text{O}(1)-\text{P}(2)-\text{O}(2)$	107,9 (3)	
		$\text{O}(1)-\text{P}(2)-\text{O}(2)$	111,9 (3)	
		$\text{O}(2)-\text{P}(2)-\text{O}(2)$	105,2 (3)	
$\text{O}(1)-\text{O}(1)$	2,51 (1)	$\text{O}(1)-\text{O}(2)$	2,551 (7)	
$\text{O}(1)-\text{O}(2)$	2,490 (7)	$\text{O}(2)-\text{O}(2)$	2,48 (1)	
$\text{Zn}(1)-\text{O}(2)$	2,030 (5)	$\text{Zn}(2)-\text{O}(1)$	1,969 (6)	
$\text{Zn}(1)-\text{O}(3)$	2,003 (6)	$\text{Zn}(2)-\text{O}(2)$	1,966 (6)	
$\text{Zn}(1)-\text{O}(4)$	1,902 (5)	$\text{Zn}(2)-\text{O}(3)$	1,990 (5)	
$\text{Zn}(1)-\text{O}(6)$	1,892 (6)	$\text{Zn}(2)-\text{O}(5)$	1,904 (5)	
$2 \times \text{K}-\text{O}(1)$	2,866 (5)	$2 \times \text{K}-\text{O}(5)$	2,997 (6)	
$2 \times \text{K}-\text{O}(4)$	2,794 (6)	$2 \times \text{K}-\text{O}(6)$	3,037 (6)	
$2 \times \text{K}-\text{O}(5)$	2,893 (6)			

1,957 Å sont de l'ordre de celles que l'on rencontre habituellement. Il est à noter que certaines distances $\text{Zn}-\text{P}$ [$\text{Zn}(1)-\text{P}(1)$ 3,08; $\text{Zn}(2)-\text{P}(1)$ 3,07; et $\text{Zn}(2)-\text{P}(2)$ 3,07 Å] sont relativement courtes pour des distances cation-cation.

Les distances $\text{P}-\text{O}$ et les angles $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ dans les tétraèdres PO_4 sont ceux que l'on trouve ordinairement dans les monophosphates (Tableau 2). Les tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$ et le polyèdre de coordination du potassium possèdent la symétrie binaire.

Références

- BARBOU DES COURIÈRES, T. & SIMONOT-GRANGE, M. H. (1978). À paraître.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 TORDJMAN, I., DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, A. M. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1143-1148.