

in both Nb₃As and Ta₃As is the [AsM₁₀] bicapped square antiprism. In Ta₃As four such units surround a centre of inversion (Fig. 2), sharing two edges and two triangular faces. In Nb₃As these centres become 4₂ axes. Consequently the columns of [Ta₂As₂] diamonds are displaced by *c*/2 in alternate octagonal columns in Ta₃As (Fig. 1*b*), whereas in Nb₃As (Fig. 1*a*) the [Nb₂As₂] diamonds are all at the same height and the [AsM₁₀] units share two edges and two corners.

A similar displacement of alternate columns is found between the structures of α-V₃S and β-V₃S (Pedersen & Grønvold, 1959) which contain columns of octagonal antiprisms, centred by [M₂S₂] diamonds, arranged in a more symmetric manner. Ni₃P (Aronsson, 1955) is analogous to α-V₃S and Ta₃As.

The twinning mechanism found in the refinement of (Nb,Ta)₃As provides a possible explanation for the variability of powder patterns and the difficulties of obtaining good single crystals reported by Rundqvist, Carlsson & Pontchour (1969) and Murray *et al.* (1976) as Nb is a frequent contaminant in Ta.

The authors would like to thank Dr S. Berman for the X-ray fluorescence analysis.

Acta Cryst. (1979). B35, 1450–1452

Structure du Pyrochlore, Tl_{0,51}Sb_{0,71}^{III}Sb₂^VO_{6,32}

PAR Y. PIFFARD ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie des Solides,* UER de Chimie, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 13 juillet 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract. Tl_{0,51}Sb_{0,71}^{III}Sb₂^VO_{6,32}, cubic, *Fd*3*m*, *a* = *b* = *c* = 10.3127 (4) Å, *D*_m = 6.479 (5) Mg m⁻³, *Z* = 8. X-ray data were collected on a three-circle diffractometer. The final unweighted *R* was 0.037 for 186 independent reflexions. As in K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb₂^VO_{6,26}, the Sb^{III} ions are located in a 96(*g*) position.

Introduction. Nous avons récemment décrit la structure du pyrochlore K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb₂^VO_{6,26} dans laquelle l'antimoine(III) occupe au sein des tunnels communicants, délimités par la charpente Sb₂O₆, une position 96(*g*) (Piffard, Dion & Tournoux, 1978). C'est la première fois qu'il était démontré qu'un cation, dans ce type structural, pouvait occuper une position extérieure à l'axe [111]. Une phase de ce type, dans laquelle l'alcalin est remplacé par le thallium(I), a été obtenue à l'état de poudre microcristalline par Bouchama (1973).

- ### References
- ARONSSON, B. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 137–140.
 CHEN, H.-Y. & FRANZEN, F. (1972). *Natl Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* 364, pp. 651–662.
 GANGLBERGER, E., NOWOTNY, H. & BENESOVSKY, F. (1966). *Monatsh. Chem.* **97**, 1696–1697.
 LUNDSTRÖM, T. & SNELL, P.-O. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1343–1352.
 MURRAY, J. J., TAYLOR, J. B., CALVERT, L. D., WANG, Y., GABE, E. J. & DESPAULT, J. G. (1976). *J. Less-Common Met.* **46**, 311–320.
 NAWAPONG, P. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2737–2741.
 PEDERSEN, B. & GRØNVOLD, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1022–1027.
 RUNDQVIST, S., CARLSSON, B. & PONTCHOUR, C.-O. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2188–2190.
 WANG, Y., GABE, E. J., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1976*a*). *Acta Cryst.* **B32**, 1440–1445.
 WANG, Y., GABE, E. J., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1976*b*). Abstract PB8. Am. Crystallogr. Assoc. Meeting, Evanston, August, p. 63.
 WATERSTRAT, R. M. (1975). *J. Less-Common Met.* **43**, 105–115.
 WATERSTRAT, R. M., YVON, K., FLACK, H. D. & PARTHÉ, E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2765–2769.

* Laboratoire associé au CNRS n° 279.

de thallium(III) dans ce pyrochlore est tout à fait improbable, en effet aucune des phases du système Tl—O—Sb dont la structure a été déterminée ne contient simultanément du thallium(III) et de l'antimoine(III) (Bouchama, 1973; Bouchama & Tournoux, 1975*a,b*; Jouini, Verbaere & Tournoux, 1977). La formulation confirmée par l'étude structurale résulte donc à la fois de l'étude analytique et de la détermination très précise de la densité qui est très sensible au rapport Tl^I/Sb^{III}, dans l'hypothèse d'un squelette Sb₂O₆ stoechiométrique.

Les conditions d'enregistrement et de détermination de la structure ne diffèrent de celles déjà décrites pour K_{0,51}Sb_{0,67}Sb₂O_{6,26} (Piffard, Dion & Tournoux, 1978) que par la taille du cristal octaédrique d'arête 0,11 mm, l'amplitude du balayage ω , $\Delta\omega = 0,9 + 0,3 \text{ tg } \theta$, le domaine de θ exploré $3,5^\circ < \theta < 45^\circ$, l'importance des corrections d'absorption ($\mu = 28,3 \text{ mm}^{-1}$, les facteurs de transmission sont compris entre 0,13 et 0,22), le nombre de réflexions indépendantes (186) satisfaisant au critère $\sigma(I)/I < 0,2$ retenues pour l'affinement. La dispersion anormale a été prise en compte pour le thallium et l'antimoine.

L'affinement dans le groupe *Fd3m* a d'abord porté sur le sous réseau Sb₂O₆ du pyrochlore. Une synthèse de Fourier permet alors de localiser l'antimoine(III) et le thallium(I). Comme dans le pyrochlore K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb₂O_{6,26} on constate l'occupation par l'antimoine(III)

d'un site 96(g) proche de la position 16(d). Le thallium occupe deux positions 32(e) situées de part et d'autre du site 8(b) le long d'un axe [111]. Nous avons adopté une répartition des atomes de thallium dans ces deux positions de telle sorte qu'en fin d'affinement leurs facteurs d'agitation thermique isotrope soient du même ordre de grandeur. Il reste alors à placer 0,32 oxygène par groupement formulaire. La densité électronique correspondante est trop faible pour qu'un affinement soit possible. Pour des raisons d'ordre géométrique, il est raisonnable de placer cet oxygène en 8(b). Dans l'affinement nous avons fixé son facteur d'agitation thermique isotrope.

Dans l'affinement final nous avons introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour l'antimoine(V) et nous avons pris en compte l'extinction secondaire [$g = 0,88 (4) \times 10^{-6}$]. Nous obtenons une valeur *R* de 0,037 et les variations des paramètres affinés sont alors inférieures à 1% des écarts-type. Les résultats de cet affinement sont donnés dans le Tableau 1.*

Discussion. Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques. Les valeurs des paramètres de position de l'antimoine(III) en 96(g) et de l'oxygène en 48(f) sont très peu différentes de celles obtenues pour la phase au potassium (Piffard, Dion & Tournoux, 1978). La Fig. 1 représente le proche environnement de l'antimoine(III) et met en évidence une certaine activité stéréochimique de son doublet solitaire.

Le thallium(I) étant réparti statistiquement sur deux positions 32(e) voisines de 8(b), la présence simultanée de thallium(I) et d'antimoine(III) dans une même cavité de la structure pyrochlore semble exclue; la distance

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique*

Le facteur de température anisotrope de Sb(1) ($\times 10^3$) s'exprime sous la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Position	τ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å) ²
Sb(1)	16(c)	1	0	0	0,48 (2)*
Sb(2)	96(g)	0,0593	0,4870 (6)	0,4870 (6)	0,5394 (7)
Tl(1)	32(e)	0,0850	0,3903 (7)	0,3903 (7)	2,8 (3)
Tl(2)	32(e)	0,0418	0,337 (1)	0,337 (1)	0,337 (1)
O(1)	48(f)	1	0,3210 (7)	$\frac{1}{2}$	2,8 (3)
O(2)	8(b)	0,32	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,92 (8)
		$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$		$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$	
Sb(1)		114 (4)		-26 (3)	

* *B* équivalent.

Tableau 2. *Principales distances (Å) interatomiques*

L'indice supérieur précise le nombre de fois qu'intervient une distance interatomique.

Sb(1)—O(1)	1,965 (3) ⁶	Tl(1)—O(1)	2,986 (7) ³
Sb(2)—O(1)	2,177 (8) ¹	Tl(1)—O(1)	3,300 (7) ³
Sb(2)—O(1)	2,395 (7) ²	Tl(1)—O(1)	3,497 (7) ³
Sb(2)—O(1)	2,851 (8) ²	Tl(2)—O(1)	2,80 (1) ³
Sb(2)—O(1)	3,020 (9) ¹	Tl(2)—O(1)	3,09 (1) ³
Sb(2)—O(2)	2,198 (6) ¹	Tl(2)—O(1)	3,57 (1) ³
Sb(2)—O(2)	2,354 (7) ¹	O(1)—O(2)	3,135 (3) ¹
		O(1)—O(2)	3,688 (3) ¹

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34310: 2 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.

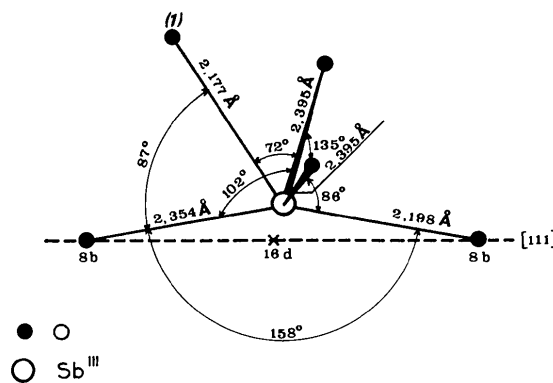


Fig. 1. Environnement de Sb^{III}. L'atome noté (1), Sb^{III} et les atomes situés en 8(b) sont dans le plan (110).

Tl^I—Sb^{III} la moins défavorable serait en effet dans cette hypothèse de 2,87 Å. La présence d'oxygène en site 8(*b*) dans une cavité exclut celle de thallium(I) dans la même cavité mais est compatible avec la présence d'antimoine(III). La plus courte distance entre site 8(*b*) et oxygène en 48(*f*) est de 3,13 Å. L'occupation par le thallium de deux positions 32(*e*) situées de part et d'autre du site 8(*b*) le long de l'axe [111] conduit à de plus courtes distances Tl^I—O [trois à 2,99 pour Tl(1), trois à 2,80 et trois à 3,09 Å pour Tl(2)]. L'environnement oxygéné du thallium(I) quoique dissymétrique ne doit pas être interprété en terme d'activité stéréochimique du doublet de ce dernier puisque dans le pyrochlore K_{0,51}⁻Sb_{0,67}^{III}Sb₂^VO_{6,26} le potassium occupe des sites analogues et que les distances Tl^I—O sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques. L'étude d'un grand nombre de composés oxygénés du thallium(I) montre en effet que les distances Tl^I—O sont très courtes, de l'ordre de 2,40 à 2,50 Å, lorsque le doublet solitaire est stéréochimiquement actif (Marchand, Piffard & Tournoux, 1973; Verbaere, Marchand & Tournoux, 1978).

Nous remercions le Professeur T. Birchall du Département de Chimie, McMaster University, pour l'étude Mössbauer et M. L. Rabardel du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, pour la détermination de la densité.

Références

- BOUCHAMA, M. (1973). Thèse, Nantes.
 BOUCHAMA, M. & TOURNOUX, M. (1975a). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 80–92.
 BOUCHAMA, M. & TOURNOUX, M. (1975b). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 93–101.
 JOUINI, N., VERBAERE, A. & TOURNOUX, M. (1977). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **285**, 309–310.
 MARCHAND, R., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 177–179.
 PIFFARD, Y., DION, M. & TOURNOUX, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 366–368.
 VERBAERE, A., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 383–390.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1452–1454

Structure du Monophosphate Acide de Potassium—Zinc: KZn₂H(PO₄)₂

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT

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

(Reçu le 8 novembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract. KZn₂H(PO₄)₂, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.432$ (8), $b = 8.907$ (6), $c = 5.220$ (5) Å, $\alpha = 72.67$ (1), $\beta = 78.33$ (1), $\gamma = 76.09$ (1)°, $Z = 2$, $d_x = 2.98$ Mg m⁻³. The crystal structure has been solved with 3066 independent reflexions. The final R value is 0.046. The structure contains Zn₂O₇ groups, PO₄ tetrahedra and KO₆ polyhedra.

Introduction. La structure cristalline de l'hydrate KZn₂H(PO₄)₂· $\frac{1}{2}$ H₂O a été déterminée au Laboratoire (Tordjman, Durif, Averbuch-Pouchot & Guitél, 1975). Dans le cadre d'une étude physico-chimique de ce sel, Barbou des Courières & Simonot (1979) ont constaté que par simple élévation de la température de préparation (353 K) ils obtenaient une cristallisation du sel anhydre: KZn₂H(PO₄)₂. L'étude structurale de ce composé est l'objet de cette étude.

Le cristal utilisé avait approximativement la forme d'un parallélépipède rectangle dont les trois côtés avaient pour dimensions: 0,16 × 0,16 × 0,13 mm.

Les intensités de 3679 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique

Philips PW 1100, muni d'un monochromateur au graphite et fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ de l'argent.

Dans un domaine angulaire compris entre 3 et 25° (θ), chaque réflexion est balayée à la vitesse de 0,02° s⁻¹. Le fond continu est mesuré durant 10 s à

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$) avec leurs écarts types et B_{eq}

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Zn(1)	1077,8 (5)	1134,6 (5)	2061,2 (9)	1,0
Zn(2)	2368,9 (5)	3853,0 (5)	3933,7 (9)	1,0
P(1)	6027 (1)	7504 (1)	961 (2)	1,0
P(2)	537 (1)	7550 (1)	3323 (2)	0,9
K	6779 (1)	3046 (1)	2877 (2)	1,7
O(1)	986 (3)	2372 (4)	4797 (6)	1,3
O(2)	5970 (3)	6976 (4)	4021 (6)	1,7
O(3)	1544 (4)	5960 (4)	4351 (7)	1,6
O(4)	4379 (4)	8116 (4)	364 (8)	1,8
O(5)	334 (4)	7780 (5)	408 (6)	1,9
O(6)	3350 (4)	3903 (4)	271 (6)	1,7
O(7)	3150 (3)	1105 (4)	353 (7)	1,7
O(8)	1195 (3)	8869 (3)	3718 (7)	1,4