

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}

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	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

chaque extrémité d'un domaine d'intégration de $1,40^\circ$ exploré en balayage ω .

Aucune correction d'absorption n'a été faite en raison des dimensions du cristal et de la longueur d'onde utilisée.

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, les atomes de phosphore et l'atome de potassium. Une synthèse de Fourier réalisée en utilisant la position des atomes énoncés plus haut met en évidence tous les atomes d'oxygène de l'arrangement. Une série d'affinements (Prewitt, 1966) amène le résidu cristallographique à la valeur de 0,073 pour 3219 réflexions telles que $|F_o| > 10$ dans notre échelle de mesure et à 0,046 pour 3066 réflexions pour lesquelles $|F_o| > 10$ et $||F_o| - |F_c||/\sigma < 8$.*

Le Tableau 1 donne les coordonnées des positions atomiques ainsi que les facteurs thermiques isotropes B_{eq} . Ces valeurs numériques correspondent à l'affinement réalisé à l'aide de 3066 réflexions.

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan ab . La Fig. 2 représente le même arrangement projeté sur le plan bc . Les atomes de zinc Zn(1) et Zn(2) possèdent des environnements tétraédriques. Chacun d'entre eux fait le lien entre quatre tétraèdres PO_4 différents. Les figures de coordination de ces cations ont un atome d'oxygène [O(1)] en commun et forment des groupements Zn_2O_7 . Les

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34313: 37 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.

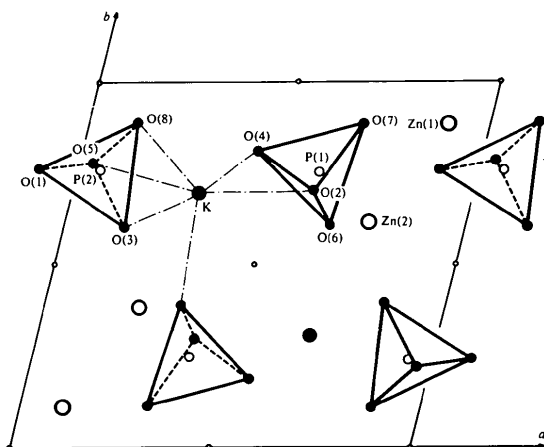


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ab .

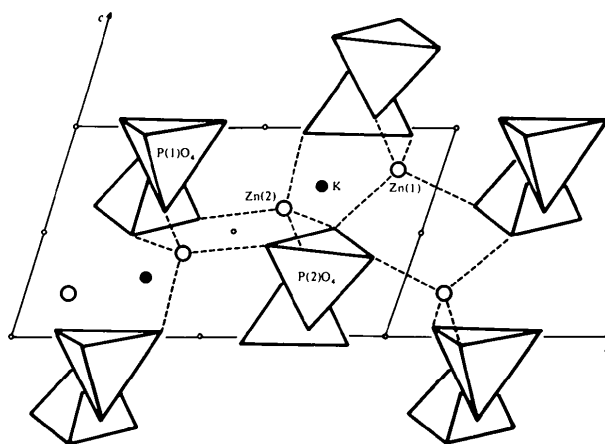


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan bc .

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

Zn(1)—O(1)	2,026 (4)	Zn(1)—P(1)	3,183 (1)	
Zn(1)—O(5)	1,924 (3)	Zn(1)—P(2)	3,205 (1)	
Zn(1)—O(7)	1,975 (3)	Zn(1)—P(2)	3,241 (1)	
Zn(1)—O(8)	1,929 (3)	Zn(1)—P(2)	2,972 (1)	
Zn(2)—O(1)	1,969 (3)	Zn(2)—P(1)	3,110 (1)	
Zn(2)—O(2)	1,947 (3)	Zn(2)—P(1)	3,112 (1)	
Zn(2)—O(3)	1,909 (3)	Zn(2)—P(2)	3,283 (1)	
Zn(2)—O(6)	1,941 (3)	Zn(2)—P(2)	3,180 (1)	
P(1)	O(2)	O(4)	O(6)	O(7)
O(2)	<u>1,518 (3)</u>	2,489 (5)	2,503 (5)	2,532 (4)
O(4)	106,9 (2)	<u>1,580 (4)</u>	2,479 (4)	2,515 (5)
O(6)	111,1 (2)	106,3 (2)	<u>1,516 (4)</u>	2,530 (5)
O(7)	112,2 (2)	107,8 (2)	112,2 (2)	<u>1,532 (4)</u>
P(2)	O(1)	O(3)	O(5)	O(8)
O(1)	<u>1,566 (3)</u>	2,521 (4)	2,540 (4)	2,447 (5)
O(3)	109,7 (2)	<u>1,517 (3)</u>	2,497 (4)	2,459 (4)
O(5)	110,8 (2)	110,7 (2)	<u>1,519 (4)</u>	2,555 (6)
O(8)	104,3 (2)	107,5 (2)	113,6 (2)	<u>1,533 (4)</u>
K—O(2)	2,766 (3)	K—O(5)	2,966 (3)	
K—O(3)	2,782 (4)	K—O(6)	2,712 (3)	
K—O(4)	2,731 (5)	K—O(8)	2,779 (3)	

distances Zn—O (Tableau 2) sont de l'ordre de celles que l'on rencontre habituellement. Les moyennes des distances Zn—O observées pour chacun des deux sites sont Zn(1)—O: 1,964 et Zn(2)—O: 1,942 Å.

Les atomes de potassium sont entourés par six atomes d'oxygène, à des distances variant de 2,712 à

2,966 Å. Chacun d'eux relie entre eux deux tétraèdres $P(1)O_4$ et un tétraèdre $P(2)O_4$.

Les distances P—O ont ici en moyenne pour valeur: 1,537 Å dans le tétraèdre $P(1)O_4$ et 1,534 Å dans le tétraèdre $P(2)O_4$. Les distances zinc—phosphore rapportées dans le Tableau 2, toutes inférieures à 3,25 Å, sont plus courtes que celles généralement observées dans les autres phosphates de zinc (Zn—P \sim 3,5 Å).

Acta Cryst. (1979). B35, 1454–1456

Références

- BARBOU DES COURIÈRES, T. & SIMONOT, M. H. (1979). *Phosphorus*. A paraître.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 TORDJMAN, I., DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1143–1148.

Sodium Tetrahydroaluminate*

BY J. W. LAUHER

Department of Chemistry, State University of New York, Stony Brook, NY 11794, USA

AND D. DOUGHERTY AND P. J. HERLEY

Department of Materials Science and Engineering, State University of New York, Stony Brook, NY 11794, USA

(Received 28 November 1978; accepted 6 March 1979)

Abstract. $NaAlH_4$, tetragonal, $I4_1/a$, $a = 5.020$ (2), $c = 11.330$ (3) Å, (Mo $K\alpha$, $T = 296$ K), $V = 285.5$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.256$ Mg m⁻³, $R = 0.039$, $R_w = 0.062$. Each metal atom sits at a site of $\bar{4}$ (D_{2d}) symmetry. The AlH_4^- anion has a compressed tetrahedral geometry with Al—H distances of 1.532 (7) Å and unique angles of 113.9 (5) and 107.3 (3)°. The Na atom has eight nearest-neighbor H atoms which define the vertices of a distorted triangular dodecahedron.

Introduction. At present a study is underway to investigate the chemical reactivity of solid aluminum hydride (Herley & Irwin, 1978) and the alkali-metal tetrahydroaluminates (Herley & Schaeffer, 1978; Herley & Spencer, 1979). The reactivities of the solids depend markedly upon the solid-state defects present in the crystallographic habit surfaces. Thus a detailed knowledge of the crystal topography is necessary to understand the mechanisms of the decomposition processes. The detailed crystal structures of AlH_3 (Turley & Rinn, 1969) and $LiAlH_4$ (Sklar & Post, 1967) are known. The unit cell of $NaAlH_4$ is known to be tetragonal (Subrtova, 1967; Bakulina, Bakum & Dymova, 1968), but to date a complete structure has not been reported. We report here a complete structure analysis for $NaAlH_4$ single crystals.

Single crystals of $NaAlH_4$ were prepared using the following procedure. (All manipulations were carried out in a nitrogen-filled glove box and in sealed nitrogen-

flushed glassware which was baked for 12 h at 413 K prior to use.) Impure $NaAlH_4$ was obtained from Alfa Division, Ventron Corporation, Danvers, Massachusetts. The tetrahydrofuran solvent (Fisher certified reagent) was distilled over $NaAlH_4$ just prior to use. The $NaAlH_4$ powder was introduced into the solvent at room temperature, stirred overnight, then centrifuged (4000 r.p.m. for 20 min) in sealed tubes. The clear supernatant solution was transferred to a Pyrex-glass crystallizer through which PPG nitrogen was passed at ~ 323 K to assist evaporation. The aggregated single crystals were transparent, cubic in shape, approximately 1 mm on a side, and tinged gray.

The crystal selected for data collection was a fragment of approximate dimensions $0.6 \times 0.3 \times 0.15$ mm. The crystal was sealed in a glass capillary and mounted on an Enraf-Nonius CAD-4A diffractometer under the control of a PDP 1145 computing system. The cell dimensions were determined by a least-squares analysis of the settings of 25 reflections (Mo $K\alpha$ radiation at 296 K) and are in good agreement with those reported earlier by Subrtova (1967) and Bakulina, Bakum & Dymova (1968). Data were collected using Mo $K\alpha$ radiation with a graphite monochromator. The ω - 2θ scanning mode was used with $\theta < 60^\circ$. The data were processed using the Enraf-Nonius structure determination package developed by Okaya (1978) and Frenz (1978). Of the 2985 data measured, 667 reflections were unique and measured with $I > 3.0\sigma(I)$. The structure was solved by Patterson methods which clearly defined positions for the three unique atoms. The structure was refined using

* Research supported by the US Department of Energy under Contract No. E(11-1)-2715.