

## Structure de l'Orthophosphate de Difer(III) et de Tripotassium, $K_3Fe_2(PO_4)_3$

PAR M. PINTARD-SCRÉPEL ET F. D'YVOIRE

Laboratoire de Chimie Appliquée, ERA 680, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

ET J. DURAND

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, Equipe de l'ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 février 1982, accepté le 27 juillet 1982)

**Abstract.**  $M_r = 513.9$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 16.303$  (2),  $b = 9.463$  (1),  $c = 16.691$  (2) Å,  $\beta = 118.39$  (1)°,  $V = 2265.4$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 2.99$ ,  $D_x = 3.01$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 4.21$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.022$  for 1022 independent reflections. The structure contains  $PO_4$  tetrahedra,  $FeO_6$  octahedra and  $FeO_5$  polyhedra linked by common corners and forming a three-dimensional network; each octahedron shares an edge with a tetrahedron. The  $K^+$  ions occupy a three-dimensional interstitial space which presents bottlenecks too narrow to allow a high mobility of these ions.

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude des phosphates  $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$  ( $M^I = \text{Li, Na, K}$ ;  $M^{III} = \text{Fe, Cr}$ ), nous avons caractérisé précédemment les phosphates  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  et  $Na_3Cr_2(PO_4)_3$  (Pintard-Scrépel, d'Yvoire & Remy, 1978; d'Yvoire & Pintard-Scrépel, 1980). Ces deux composés ont une structure voisine de celle du 'Nasicon'  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$  (Hong, 1976) et présentent une conduction ionique élevée ( $\sigma$  est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 573 K).

Le phosphate  $K_3Fe_2(PO_4)_3$  possède une structure cristalline différente dont la description fait l'objet du présent article.

**Partie expérimentale.** Le composé est préparé à partir d'un mélange  $Fe_2O_3 + 3KH_2PO_4$  que l'on chauffe progressivement jusqu'à 873 K. Le produit est ensuite broyé, porté à 1133 K au delà de la fusion et refroidi à la vitesse de 100 K h<sup>-1</sup>. L'analyse thermique différentielle ne met en évidence aucune transition de phase avant la fusion ( $T_f = 1078$  K).

L'étude à l'aide d'une chambre de Weissenberg indique que  $K_3Fe_2(PO_4)_3$  cristallise dans le système monoclinique. Les conditions d'existence des réflexions  $hkl$  ( $h + k = 2n$ ) et  $h0l$  ( $l = 2n$ ) conduisent aux groupes d'espace  $C2/c$  ou  $Cc$ .

Les distances réticulaires ont été déterminées sur diagramme de poudre (Tableau 1)\* obtenu à l'aide

d'une chambre de Guinier (radiation  $Co K\alpha_1$ ) en présence d'un étalon interne (Ronis, d'Yvoire & Guérin, 1972). Les intensités ont été mesurées au diffractomètre. Les paramètres de la maille élémentaire (voir *Abstract*) ont été calculés par affinement à partir de ces distances.

L'étude structurale a été entreprise sur un cristal allongé suivant  $b$  et de dimensions  $0,15 \times 0,04 \times 0,02$  mm; 3587 réflexions indépendantes entre 3 et 30°  $\theta$ , diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur, radiation  $K\alpha$  du molybdène, toutes les intensités enregistrées au minimum d'absorption, seules 1022 réflexions [ $\sigma(I)/I < 0,3$ ] conservées pour les calculs, les données corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; aucune correction d'absorption, compte tenu des dimensions du cristal ( $\mu R = 0,63$ ).

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Les tests statistiques effectués sur  $|E|$  ont conduit à choisir le groupe spatial  $C2/c$ . Les facteurs de diffusion atomique sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968).

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle a fait apparaître les atomes de fer, potassium et phosphore sans qu'il soit possible de distinguer entre potassium et phosphore. Plusieurs cycles d'affinements avec agitation thermique isotrope à l'aide du programme *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970) suivis de synthèses 'différence' de Fourier ont permis de localiser successivement les atomes de potassium, phosphore et oxygène. L'indice résiduel  $R$  atteint alors 0,034. Une nouvelle série d'affinements tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes a conduit à une valeur de  $R$  égale à 0,022; \*  $F(000) = 2000$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et Tableau 1 ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38138:9 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.

\* Voir note suivante.

Tableau 2. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Position	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Fe(1)	8(f)	0,46819 (7)	0,74433 (11)	0,46654 (7)
Fe(2)	8(f)	0,32094 (7)	0,48720 (11)	0,17578 (7)
K(1)	4(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,44 (5)
K(2)	8(f)	0,2949 (1)	0,3666 (2)	0,4184 (1)
K(3)	8(f)	0,4207 (1)	0,1092 (2)	0,3166 (1)
K(4)	4(e)	$\frac{1}{2}$	0,7739 (3)	1,10 (5)
P(1)	8(f)	0,3066 (1)	0,7292 (2)	0,3098 (1)
P(2)	8(f)	0,3740 (1)	0,0251 (2)	0,5189 (1)
P(3)	8(f)	0,5143 (1)	0,4741 (2)	0,3778 (1)
O(1)	8(f)	0,3413 (4)	0,6352 (6)	0,3945 (4)
O(2)	8(f)	0,2800 (4)	0,3147 (6)	0,2021 (4)
O(3)	8(f)	0,2285 (4)	0,1455 (6)	0,2807 (4)
O(4)	8(f)	0,3897 (4)	0,8267 (6)	0,3297 (4)
O(5)	8(f)	0,3883 (4)	0,0517 (6)	0,6135 (4)
O(6)	8(f)	0,4047 (4)	0,8739 (6)	0,5123 (4)
O(7)	8(f)	0,2685 (3)	0,0388 (6)	0,4482 (3)
O(8)	8(f)	0,4265 (4)	0,1288 (6)	0,4896 (4)
O(9)	8(f)	0,4360 (3)	0,5103 (6)	0,2831 (3)
O(10)	8(f)	0,5406 (3)	0,6133 (6)	0,4305 (3)
O(11)	8(f)	0,6022 (3)	0,4175 (6)	0,3764 (3)
O(12)	8(f)	0,4793 (3)	0,3598 (6)	0,4187 (3)

**Discussion.** Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le Tableau 2.

La structure de  $K_3Fe_2(PO_4)_3$  est constituée de tétraèdres  $PO_4$ , d'octaèdres  $FeO_6$  et de polyèdres  $FeO_5$  formant une charpente tridimensionnelle à l'intérieur de laquelle se trouvent les ions potassium (Fig. 1). Les principales distances interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 3.

La charpente peut être décrite comme une succession de feuillets parallèles à (001) contenant les polyèdres  $FeO_5$  et les tétraèdres  $PO_4$  liés par des sommets communs. Ces feuillets sont reliés par les octaèdres  $FeO_6$ . Par ailleurs, les octaèdres  $FeO_6$  et les tétraèdres  $P(1)O_4$  constituent des couches de forte densité en atomes d'oxygène parallèles à  $(10\bar{1})$ ; les atomes de potassium sont situés entre ces couches.

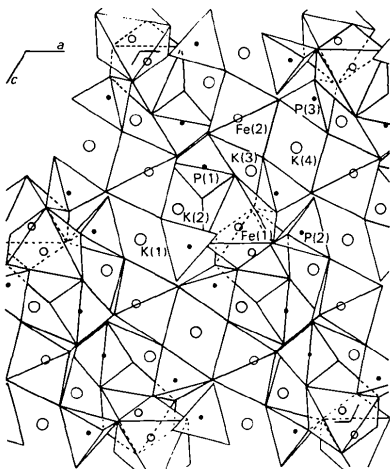
Fig. 1. Projection sur (010) d'une partie de la structure de  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ .

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

(1) Tétraèdres $PO_4$			
P(1)—O(1)	1,533 (6)	O(1)—P(1)—O(2)	109,5 (3)
P(1)—O(2)	1,556 (6)	O(1)—P(1)—O(3)	113,9 (3)
P(1)—O(3)	1,554 (6)	O(1)—P(1)—O(4)	104,3 (3)
P(1)—O(4)	1,539 (6)	O(2)—P(1)—O(3)	104,4 (3)
P—O moyen	1,545	O(2)—P(1)—O(4)	111,6 (3)
		O(3)—P(1)—O(4)	113,3 (3)
		O—P—O moyen	109,5
P(2)—O(5)	1,504 (6)	O(5)—P(2)—O(6)	109,7 (3)
P(2)—O(6)	1,537 (6)	O(5)—P(2)—O(7)	110,2 (3)
P(2)—O(7)	1,561 (5)	O(5)—P(2)—O(8)	113,4 (3)
P(2)—O(8)	1,527 (6)	O(6)—P(2)—O(7)	107,6 (3)
P—O moyen	1,532	O(6)—P(2)—O(8)	108,9 (3)
		O(7)—P(2)—O(8)	106,8 (3)
		O—P—O moyen	109,4
P(3)—O(9)	1,525 (5)	O(9)—P(3)—O(10)	105,7 (3)
P(3)—O(10)	1,528 (6)	O(9)—P(3)—O(11)	112,9 (3)
P(3)—O(11)	1,540 (5)	O(9)—P(3)—O(12)	108,4 (3)
P(3)—O(12)	1,527 (5)	O(10)—P(3)—O(11)	107,5 (3)
P—O moyen	1,530	O(10)—P(3)—O(12)	114,6 (3)
		O(11)—P(3)—O(12)	108,0 (3)
		O—P—O moyen	109,4
(2) Octaèdre $Fe(1)O_6$			
Fe(1)—O(1)	2,104 (6)	O(1)—Fe(1)—O(4)	69,3 (2)
Fe(1)—O(4)	2,164 (6)	O(1)—Fe(1)—O(6)	88,4 (2)
Fe(1)—O(6)	1,977 (6)	O(1)—Fe(1)—O(8)	167,7 (2)
Fe(1)—O(8)	1,931 (6)	O(1)—Fe(1)—O(10)	94,9 (2)
Fe(1)—O(10)	1,992 (5)	O(1)—Fe(1)—O(12)	99,6 (2)
Fe(1)—O(12)	1,953 (5)	O(4)—Fe(1)—O(6)	91,6 (2)
Fe—O moyen	2,020	O(4)—Fe(1)—O(8)	98,6 (2)
		O(4)—Fe(1)—O(10)	92,5 (2)
		O(4)—Fe(1)—O(12)	168,7 (2)
		O(6)—Fe(1)—O(8)	90,1 (2)
		O(6)—Fe(1)—O(10)	175,4 (2)
		O(6)—Fe(1)—O(12)	90,0 (2)
		O(8)—Fe(1)—O(10)	87,4 (2)
		O(8)—Fe(1)—O(12)	92,6 (2)
		O(10)—Fe(1)—O(12)	86,3 (2)
		O—Fe—O moyen	88,5
(3) Polyèdre $Fe(2)O_5$			
Fe(2)—O(2)	1,893 (6)	O(2)—Fe(2)—O(3)	108,4 (2)
Fe(2)—O(3)	1,994 (6)	O(2)—Fe(2)—O(7)	107,2 (2)
Fe(2)—O(7)	1,944 (6)	O(2)—Fe(2)—O(9)	100,4 (2)
Fe(2)—O(9)	1,892 (4)	O(2)—Fe(2)—O(11)	100,6 (2)
Fe(2)—O(11)	1,950 (5)	O(3)—Fe(2)—O(7)	88,3 (2)
Fe—O moyen	1,935	O(3)—Fe(2)—O(9)	87,6 (2)
		O(3)—Fe(2)—O(11)	150,9 (2)
		O(7)—Fe(2)—O(9)	152,0 (2)
		O(7)—Fe(2)—O(11)	85,7 (2)
		O(9)—Fe(2)—O(11)	84,5 (2)
		O—Fe—O moyen	106,6
(4) Groupements K—O			
K(1)—O(6)	2,699 (6) (x2)	K(3)—O(4)	2,749 (6)
K(1)—O(11)	2,801 (5) (x2)	K(3)—O(12)	2,809 (6)
K(1)—O(7)	2,925 (6) (x2)	K(3)—O(8)	2,850 (6)
K(1)—O(1)	2,998 (6) (x2)	K(3)—O(3)	2,917 (6)
K(1)—O(2)	3,229 (6) (x2)	K(3)—O(2)	2,920 (6)
K(1)—O(5)	3,572 (6) (x2)	K(3)—O(6)	2,925 (6)
		K(3)—O(5)	3,150 (6)
		K(3)—O(5)	3,519 (6)
K(2)—O(10)	2,675 (5)	K(4)—O(5)	2,699 (6) (x2)
K(2)—O(1)	2,735 (6)	K(4)—O(4)	2,744 (6) (x2)
K(2)—O(5)	2,879 (6)	K(4)—O(9)	2,857 (6) (x2)
K(2)—O(3)	2,910 (6)	K(4)—O(10)	3,151 (5) (x2)
K(2)—O(8)	2,942 (6)		
K(2)—O(7)	3,003 (6)		
K(2)—O(12)	3,005 (5)		
K(2)—O(7)	3,203 (6)		
K(2)—O(2)	3,536 (6)		

**Tétraèdres  $PO_4$ .** Les tétraèdres  $PO_4$  sont faiblement déformés, avec des distances P—O de valeur moyenne 1,536 Å. Ils appartiennent à trois types différents:

—P(1) $O_4$  présente une arête commune O(1)—O(4) avec un octaèdre  $FeO_6$ . Chacun des deux autres sommets est commun avec un polyèdre  $FeO_5$ .

—P(2) $O_4$  est lié par trois de ses atomes d'oxygène respectivement à un polyèdre  $FeO_5$  et deux octaèdres  $FeO_6$ . Le quatrième atome d'oxygène participe à la coordination de trois atomes de potassium [K(2), K(3) et K(4)].

—P(3) $O_4$  est lié à deux polyèdres  $FeO_5$  et deux octaèdres  $FeO_6$ .

**Octaèdre  $Fe(1)O_6$ .** Les octaèdres  $FeO_6$  assurent la liaison entre les feuillets parallèles à (001). La présence d'une arête commune O(1)—O(4) avec un tétraèdre P(1) $O_4$  entraîne une forte déformation de l'octaèdre: l'angle O(1)—Fe(1)—O(4) est très inférieur à  $90^\circ$  ( $69,3^\circ$ ) et les distances Fe(1)—O(1) et Fe(1)—O(4) (2,10 et 2,16 Å) sont nettement supérieures aux autres distances Fe(1)—O (1,93 à 1,99 Å). Cependant, la moyenne des distances Fe—O dans l'octaèdre (2,02 Å) est conforme aux valeurs moyennes observées couramment (Shannon, 1976).

Les octaèdres sont reliés entre eux par deux tétraèdres, P(2) $O_4$  et P(3) $O_4$ , l'ensemble formant une chaîne dirigée selon **b** (Fig. 2).

**Polyèdre  $Fe(2)O_5$ .** Chaque polyèdre  $FeO_5$  est lié par les sommets à cinq tétraèdres  $PO_4$ .

La coordination cinq du fer(III) est très peu fréquente. La valeur moyenne des distances Fe(2)—O (1,935 Å) est très voisine de la valeur observée pour le fer en coordination cinq dans le vanadate  $FeVO_4$  (1,948 Å) (Robertson & Kostiner, 1972).

Cependant la géométrie des polyèdres est sensiblement différente: dans  $FeVO_4$ , les oxygènes sont disposés aux sommets d'une bipyramide trigonale déformée où l'angle minimal entre deux faces est voisin de  $32^\circ$ ; dans  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ , l'angle entre les faces O(3)O(9)O(11) et O(3)O(7)O(11) atteint seulement  $2^\circ$ , et le polyèdre  $FeO_5$  est proche d'une pyramide à base carrée.

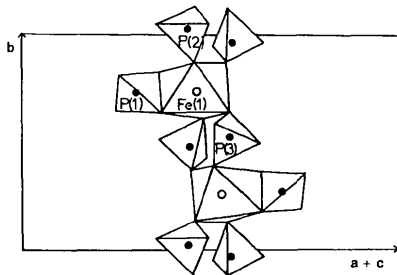


Fig. 2. Projection sur  $(10\bar{1})$  montrant l'enchaînement des octaèdres  $FeO_6$  et des tétraèdres  $PO_4$  dans la direction de l'axe **b**.

**Environnement du potassium.** La charpente formée par les atomes de P, Fe et O comporte un espace interstitiel qui peut être décrit comme un réseau tridimensionnel de canaux à l'intérieur duquel sont situés les ions potassium. L'environnement des atomes de potassium est très irrégulier (Tableau 3). Le nombre des atomes d'oxygène situés à une distance du potassium inférieure à 3,60 Å est compris entre 8 et 12.

**Conduction ionique et structure.** Des mesures de conductivité en courant alternatif par la méthode des impédances complexes et en courant continu avec électrodes bloquantes ont montré que le composé est un mauvais conducteur à la température ambiante mais présente une faible conductivité de type ionique lorsque la température s'élève:  $\sigma$  atteint environ  $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 573 K et  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 673 K (Pintard-Scrépel, d'Yvoire & Bretey, 1981).

D'après Hong (1977), on peut considérer que le déplacement des ions alcalins dans une structure n'est possible que si le plus petit diamètre  $D_m$  des goulots d'étranglement est supérieur à deux fois la somme des rayons de l'ion alcalin et de l'oxygène (soit 5,46 Å pour l'ion  $K^+$ ). La mobilité est également favorisée par une occupation partielle des sites de l'ion alcalin ou l'existence de lacunes.

Dans le composé  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ , les sites  $K^+$  sont totalement occupés à la température ambiante et il n'existe pas de lacune de taille suffisante pour contenir un ion potassium. D'autre part, les goulots d'étranglement les plus larges ont un diamètre  $D = 4,9$  Å insuffisant pour permettre le déplacement des ions potassium.

Quand la température augmente, un déplacement des ions potassium peut se produire à l'intérieur des canaux pour lesquels  $D_m$  n'est pas trop inférieur à 5,46 Å. Un examen détaillé de la structure conduit à envisager deux chemins ayant tous deux la direction moyenne  $[101]$ : le chemin (*a*) (Fig. 3) reliant les sites K(1) et K(3) présente à la température ambiante la valeur de  $D_m$  la

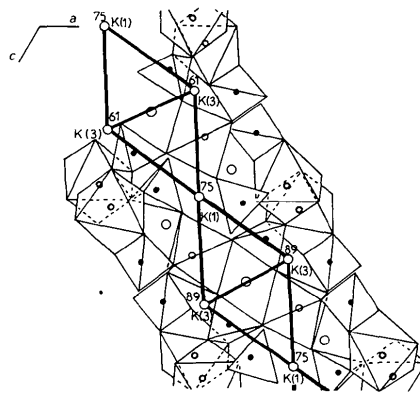


Fig. 3. Projection sur  $(010)$ . Déplacement envisageable des ions  $K^+$  [K(1) et K(3)]: chemin (*a*).

plus élevée: 4,9 Å. Le chemin (b) (Fig. 4) fait communiquer les sites K(2) et K(4) par un goulot d'étranglement plus étroit:  $D_m = 4,5$  Å. Les chemins (a) et (b) sont reliés au niveau des sites K(2) et K(3) par un passage ( $D_m = 4,9$  Å) permettant éventuellement une migration bidimensionnelle entre les couches de forte densité en atomes d'oxygène parallèles à (10I). Un facteur favorable au déplacement des ions potassium est leur disposition relativement peu dense le long des chemins envisagés: les distances  $K^+ \cdots K^+$  sont en effet comprises entre 4 et 5 Å, donc nettement supérieures au diamètre de l'ion ( $\sim 2,7$  Å).

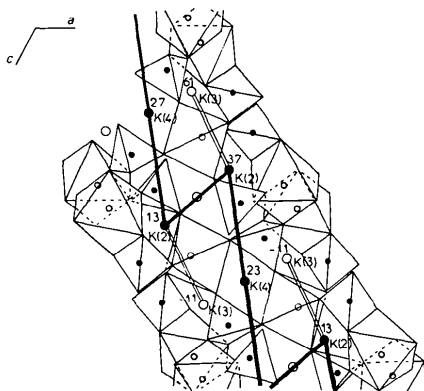


Fig. 4. Projection sur (010).—Déplacement envisageable des ions  $K^+$  [K(2) et K(4)]: chemin (b). = Passage possible entre les chemins (a) et (b).

Un déplacement tridimensionnel des ions potassium est peu probable: il nécessiterait la traversée des couches de forte densité en atomes d'oxygène par des goulots d'étranglement d'un diamètre  $D_m$  voisin de 4,2 Å.

Nous poursuivons actuellement une étude magnétique et par spectrométrie Mössbauer de  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ , entre la température ambiante et 4,2 K. Les premiers résultats confirment l'existence de deux types de site différents pour  $Fe^{3+}$  'haut spin' et font apparaître un ordre antiferromagnétique à basse température.

#### Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A **26**, 71–83.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A **24**, 390–397.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B **26**, 274–285.  
 HONG, H. Y. -P. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 173–182.  
 HONG, H. Y. -P. (1977). *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, édité par J. B. GOODENOUGH & M. S. WHITTINGHAM, p. 180. Am. Chem. Soc.  
 PINTARD-SCRÉPEL, M., D'YVOIRE, F. & BRETEY, E. (1981). Comm. Réunion *Conducteurs Ioniques*, 5 mars 1981. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., Paris.  
 PINTARD-SCRÉPEL, M., D'YVOIRE, F. & REMY, F. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 381–383.  
 ROBERTSON, B. & KOSTINER, E. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 29–37.  
 RONIS, M., D'YVOIRE, F. & GUÉRIN, H. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2575.  
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A **32**, 751–764.  
 D'YVOIRE, F. & PINTARD-SCRÉPEL, M. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **290**, 185–188.

*Acta Cryst.* (1983). C **39**, 12–15

## Modèle Structural de l'Orthophosphate de Sodium Octahydraté, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$

PAR A. LARBOT ET J. DURAND

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux (Equipe de l'ERA 314), Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 février 1982, accepté le 1 août 1982)

**Abstract.**  $M_r = 308.1$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.426$  (2),  $b = 19.294$  (3),  $c = 6.941$  (2) Å,  $\alpha = 89.18$  (2),  $\beta = 103.05$  (2),  $\gamma = 122.99$  (2)°,  $Z = 4$ ,  $V = 1130.7$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1.82$  (1),  $D_x = 1.810$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$  (Mo  $K\alpha$ ) = 0.7107 Å,  $\mu = 0.425$  mm<sup>-1</sup>. The crystal structure has been determined with diffractometer data by direct methods and refined by a least-squares method for 753 independent reflexions to  $R = 0.045$ . The mean distances for the P–O bonds in the independent  $PO_4$  groups are 1.54 (1) and 1.55 (1) Å. The coordination number for  $Na^+$  is six.

**Introduction.** L'étude de Bell (1949) a montré l'existence de deux classes de composés pour les hydrates du phosphate trisodique:

- les hydrates simples  $Na_3PO_4 \cdot xH_2O$  ( $x = \frac{1}{2}$ , 6 ou 8);
- les complexes hydratés: de type

$nNa_3PO_4 \cdot NaY \cdot xH_2O$  (avec  $Y =$  anion monovalent,  $n = 1$  ou 2, et  $x = 18$  ou 19), de structure cubique ( $Fd\bar{3}c$ ); de type  $Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{n}NaY \cdot xH_2O$  (avec  $Y =$  anion monovalent,  $n = 4$  à 7,  $x = 11$  ou 12), de structure hexagonale ( $P\bar{3}c1$ ).