

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).

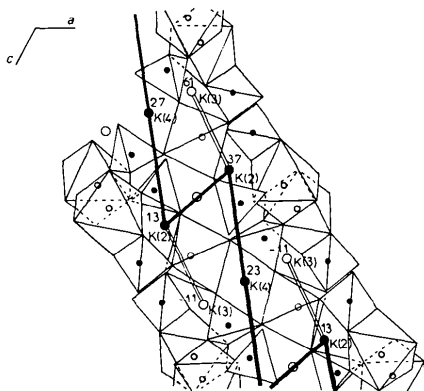


Fig. 4. Projection sur (010).—Déplacement envisageable des ions K^+ [K(2) et K(4)]: chemin (b). = Passage possible entre les chemins (a) et (b).

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)°, $Z = 4$, $V = 1130.7$ Å³, $D_m = 1.82$ (1), $D_x = 1.810$ Mg m⁻³, λ (Mo K α) = 0.7107 Å, $\mu = 0.425$ mm⁻¹. 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 ($P\bar{3}c1$).

Alors que les structures des complexes hydratés ont été établies [Baur & Tillmanns (1974) ont établi celle de $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, Tillmanns & Baur (1971) celle de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, et Larbot, Durand & Cot (1981) celle de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{3}\text{NaCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$], celles des hydrates simples n'ont fait l'objet d'aucune étude. Cette publication rapporte la structure de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale. Cristaux obtenus par évaporation à 345K d'une solution aqueuse contenant 2,9 mol de soude pour 1 mol d'acide orthophosphorique, parallélépipèdes allongés suivant l'axe *c*, $0,15 \times 0,12 \times 0,29$ mm; un goniomètre automatique quatre cercles, intensités des réflexions indépendantes ($\theta \leq 30^\circ$) corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, l'absorption négligée (valeur maximale de $\mu r = 0,12$); 4327 réflexions mesurées, seules 753 indépendantes [$\sigma(I)/I < 0,4$] conservées pour la détermination et l'affinement; facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) pour P, O, S, et celles de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H; méthodes directes (MULTAN; Germain, Main & Woolfson, 1970). Nous avons pu positionner les deux groupements orthophosphates indépendants. L'indice résiduel *R* est 0,465 après affinement avec agitation thermique isotrope à l'aide du programme LINUS de Coppens & Hamilton (1970). Une série 'différence' tridimensionnelle fait apparaître tous les atomes de sodium et d'oxygène des molécules d'eau. Leur différenciation est possible par les distances avec leurs plus proches voisins. Après affinement isotrope l'indice *R* est égal à 0,049. L'affinement avec agitation thermique anisotrope conduit à un *R* final de 0,045; * $F(000) = 640$. Une série 'différence' tridimensionnelle permet de positionner les 32 atomes d'hydrogène qui ne sont pas affinés.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés et des distances faisant intervenir ces atomes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38095: 10 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.

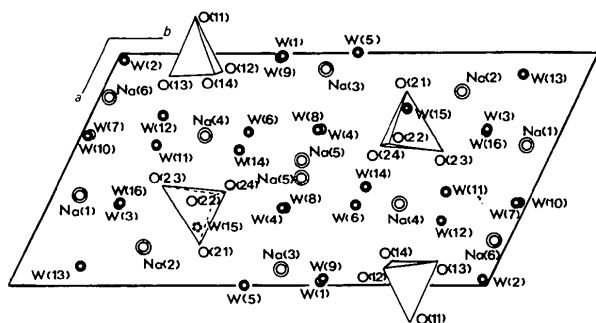


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *ab* parallèlement à l'axe *c*.

Tableau 1. Paramètres de position ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes non hydrogène

Les écarts types sont notés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
P(1)	264 (6)	1731 (3)	-20 (8)	1,1 (1)
P(2)	3406 (7)	6772 (3)	1168 (8)	1,3 (1)
O(11)	-1543 (15)	1158 (8)	9437 (19)	1,4 (3)
O(12)	760 (17)	2338 (9)	8389 (23)	3,0 (3)
O(13)	1000 (16)	1214 (9)	-26 (21)	2,8 (3)
O(14)	868 (17)	2221 (9)	2057 (20)	2,7 (3)
O(21)	1570 (16)	6341 (8)	544 (19)	1,8 (3)
O(22)	3879 (15)	6540 (8)	3243 (19)	1,5 (3)
O(23)	4210 (15)	7728 (8)	1300 (19)	1,8 (3)
O(24)	3894 (14)	6463 (8)	9610 (17)	1,8 (3)
Na(1)	3847 (10)	9419 (5)	6247 (12)	2,4 (2)
Na(2)	1639 (12)	7497 (6)	5556 (14)	2,6 (2)
Na(3)	640 (10)	4425 (5)	5236 (13)	2,6 (2)
Na(4)	3421 (12)	2578 (6)	4481 (14)	2,8 (2)
Na(5)	5245 (9)	5029 (5)	2613 (12)	2,1 (2)
Na(6)	1766 (11)	175 (5)	5685 (13)	2,6 (2)
W(1)	160 (16)	3450 (8)	7570 (19)	1,8 (3)
W(2)	215 (15)	113 (8)	2646 (19)	1,8 (3)
W(3)	3280 (15)	8444 (8)	8623 (19)	2,2 (3)
W(4)	3243 (16)	5012 (8)	4254 (18)	2,3 (3)
W(5)	-13 (16)	4991 (9)	2451 (20)	2,1 (3)
W(6)	3363 (16)	3457 (8)	7067 (20)	2,3 (3)
W(7)	3486 (15)	178 (8)	3493 (18)	2,0 (3)
W(8)	3225 (17)	4900 (9)	9657 (19)	2,2 (3)
W(9)	326 (15)	3426 (8)	2595 (23)	2,0 (3)
W(10)	3484 (17)	135 (9)	8573 (19)	2,8 (3)
W(11)	3823 (17)	1708 (10)	2267 (22)	3,2 (3)
W(12)	2729 (16)	1569 (9)	6772 (20)	2,5 (3)
W(13)	905 (16)	8620 (9)	5341 (20)	2,4 (3)
W(14)	4025 (15)	3550 (8)	2087 (20)	2,3 (3)
W(15)	2368 (17)	6530 (9)	5890 (20)	2,9 (3)
W(16)	3225 (14)	8440 (8)	3529 (18)	2,0 (3)

Discussion. Le Tableau 1 donne les paramètres de position des atomes autre que ceux d'hydrogène. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan *ab*.

L'ensemble est constitué de groupements PO_4 individualisés. Des tunnels, de diamètre égal à 3,05 Å, se développent parallèlement à l'axe *b*.

Les distances et les angles décrivant les deux groupements PO_4 indépendants sont portés dans le Tableau 2(a). Les valeurs moyennes des longueurs P—O sont 1,54 (1) et 1,55 (1) Å; celles des longueurs O—O et des angles O—P—O sont égales respectivement à 2,52 (2) et 2,54 (2) Å et à 109,4 (8) et 109,5 (8)°.

Les atomes O(11), O(13), O(21) et O(23) ont un environnement cinq (bipyramide à base triangle déformée). Ceux notés O(12), O(14), O(22) et O(24) ont un environnement quatre.

12 des 16 molécules d'eau cristallographiquement indépendantes forment un réseau de liaisons hydrogène liant entre eux les groupements PO_4 . Les quatre autres relient les PO_4 aux molécules d'eau.

Les atomes de sodium participent à la cohésion de l'édifice cristallin. Leur indice de coordination est égal à six, soit un environnement octaédrique (Tableau 2b).

Les atomes d'oxygène entrant dans la sphère de coordination sont ceux des molécules d'eau sauf pour

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°)

Les écarts types sont notés entre parenthèses.

(a) Les groupements PO_4 (les écarts types pour les angles sont égaux à $0,8^\circ$)

$(PO_4)_1$			
P(1)—O(11)	1,53 (1)	O(11)—P(1)—O(12)	108,5
P(1)—O(12)	1,56 (1)	O(11)—P(1)—O(13)	110,5
P(1)—O(13)	1,55 (1)	O(11)—P(1)—O(14)	109,6
P(1)—O(14)	1,53 (1)	O(12)—P(1)—O(13)	108,5
Valeur moyenne	1,54	O(12)—P(1)—O(14)	110,3
		O(13)—P(1)—O(14)	109,3
		Valeur moyenne	109,4
O(11)—O(12)	2,50 (2)		
O(11)—O(13)	2,53 (2)		
O(11)—O(14)	2,50 (2)		
O(12)—O(13)	2,52 (2)		
O(12)—O(14)	2,53 (2)		
O(13)—O(14)	2,52 (2)		
Valeur moyenne	2,52		

$(PO_4)_2$			
P(2)—O(21)	1,56 (1)	O(21)—P(2)—O(22)	108,8
P(2)—O(22)	1,55 (1)	O(21)—P(2)—O(23)	108,5
P(2)—O(23)	1,55 (1)	O(21)—P(2)—O(24)	109,4
P(2)—O(24)	1,54 (1)	O(22)—P(2)—O(23)	109,8
Valeur moyenne	1,55	O(22)—P(2)—O(24)	109,6
		O(23)—P(2)—O(24)	110,7
		Valeur moyenne	109,5
O(21)—O(22)	2,54 (2)		
O(21)—O(23)	2,53 (2)		
O(21)—O(24)	2,54 (2)		
O(22)—O(23)	2,54 (2)		
O(22)—O(24)	2,53 (2)		
O(23)—O(24)	2,54 (2)		
Valeur moyenne	2,54		

(b) L'environnement des atomes de sodium [(i) indique la position déduite par le centre de symétrie]

Na(1)—W(3)	2,40 (2)	Na(2)—W(1')	2,47 (2)
Na(1)—W(7)	2,48 (2)	Na(2)—W(3)	2,42 (2)
Na(1)—W(7')	2,41 (2)	Na(2)—W(9')	2,48 (2)
Na(1)—W(10)	2,36 (2)	Na(2)—W(13)	2,65 (2)
Na(1)—W(13)	2,49 (2)	Na(2)—W(15)	2,36 (2)
Na(1)—W(16)	2,40 (2)	Na(2)—W(16)	2,40 (2)
Valeur moyenne	2,42	Valeur moyenne	2,46
Na(3)—W(1)	2,38 (2)	Na(4)—O(14)	2,53 (2)
Na(3)—W(4)	2,56 (2)	Na(4)—O(22')	2,48 (2)
Na(3)—W(5)	2,35 (2)	Na(4)—W(6)	2,52 (2)
Na(3)—W(5')	2,37 (2)	Na(4)—W(11)	2,55 (2)
Na(3)—W(9)	2,51 (2)	Na(4)—W(12)	2,40 (2)
Na(3)—W(15')	2,55 (2)	Na(4)—W(14)	2,40 (2)
Valeur moyenne	2,45	Valeur moyenne	2,48
Na(5)—W(4)	2,58 (2)	Na(6)—W(2)	2,31 (2)
Na(5)—W(4')	2,41 (2)	Na(6)—W(2')	2,39 (2)
Na(5)—W(6')	2,44 (2)	Na(6)—W(7)	2,60 (2)
Na(5)—W(8)	2,49 (2)	Na(6)—W(10)	2,40 (2)
Na(5)—W(8')	2,44 (2)	Na(6)—W(12)	2,36 (2)
Na(5)—W(14)	2,40 (2)	Na(6)—W(13)	2,62 (2)
Valeur moyenne	2,46	Valeur moyenne	2,45

Na(4) pour lequel deux atomes d'oxygène de deux groupements PO_4 différents, O(14) et O(22'), participent à l'environnement.

L'octaèdre autour de Na(2) a deux faces communes respectivement avec Na(1) puis Na(3'). Les octaèdres autour de Na(1) et Na(6') forment des chaînes en mettant alternativement en commun une arête ou un sommet. Ceux correspondant à l'environnement de Na(3) et Na(5) n'ont qu'un sommet commun W(4).

L'atome d'oxygène W(13) appartient à l'environnement de trois atomes de sodium: Na(1), Na(2) et Na(6).

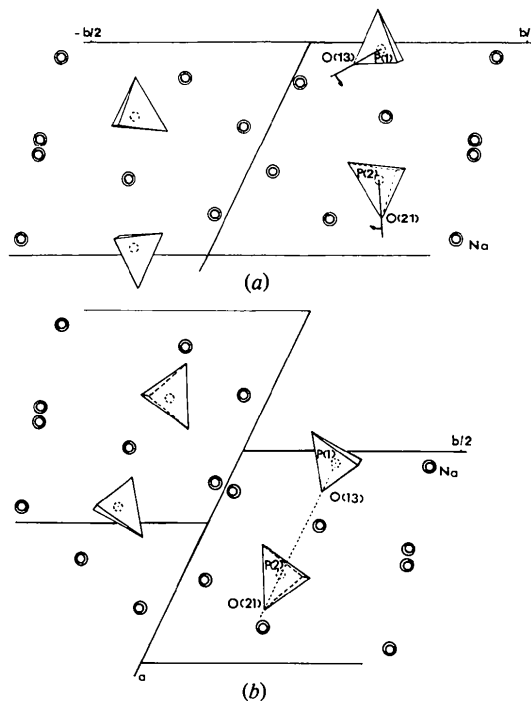


Fig. 2. Projection des groupements PO_4^{3-} et des atomes de sodium de deux mailles voisines sur le plan ab parallèlement à l'axe c : (a) avant et (b) après les transformations géométriques de réarrangement.

Les structures des complexes sont caractérisées par des chaînes de tétraèdres PO_4 parallèles à l'axe c et pointant alternativement dans les directions positive et négative de l'axe c . Par ailleurs, les atomes de sodium sont dans des plans parallèles au plan ab et donc perpendiculaires à ces chaînes: Larbot *et al.* (1981).

La Fig. 2(a) représente la projection sur le plan ab parallèlement à l'axe c de la structure de $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$.

En appliquant une rotation de 33° aux directions P(1)—O(13) et P(2)—O(21'), de manière à les amener parallèles entre elles, suivi d'une translation qui les amènerait sur un même axe, nous formons des chaînes de tétraèdres semblables à celles obtenues dans la structure hexagonale des complexes $Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{3}NaY \cdot xH_2O$ (par exemple $Na_3PO_4 \cdot \frac{1}{3}NaCl \cdot 11H_2O$).

Pour obtenir des plans d'atomes de sodium il faut appliquer une translation de $2a/3$ d'une maille par rapport à l'autre. Nous obtenons alors la Fig. 2(b).

Nous retrouvons ainsi les chaînes de tétraèdres PO_4^{3-} parallèles entre elles, pointant dans deux directions opposées et presque perpendiculaires à des plans d'atomes de sodium. Les six atomes de sodium entourant les chaînes de PO_4 forment un hexagone déformé. Ceci correspond bien à la géométrie observée dans les structures de type hexagonal.

En conclusion, la détermination de la structure cristalline de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nous a permis d'émettre une hypothèse de réarrangement lors du passage de l'octahydrate aux complexes hydratés de formule $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{n}\text{NaY} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (par exemple $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{3}\text{NaCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

Le réarrangement ne peut être étudié pour les complexes hydratés de formule $n\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaY} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; en effet, contrairement aux sels de structure hexagonale, ceux-ci lors de leur dégradation thermique, ne présentent pas l'octahydrate comme intermédiaire.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 15–19

Twining by Pseudomerohedry in Ammonium Tetrachlorozincate(II), $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$. A Reinvestigation of the Crystal Structure at Room Temperature

BY H. VAN KONINGSVELD

Laboratory of Applied Physics, Delft University of Technology, Postbox 5046, 2600 GA Delft, The Netherlands

(Received 1 June 1982; accepted 3 August 1982)

Abstract. $M_r = 243.3$, monoclinic, Pc , $a = 12.620$ (2), $b = 7.211$ (8), $c = 37.098$ (6) Å, $\beta = 90.00$ (2)°, $V = 3376.0$ Å³, $Z = 16$, $D_x = 1.92$ Mg m⁻³, $\mu = 4.18$ mm⁻¹, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $F(000) = 1920$. Crystals of $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ exhibit twinning by pseudomerohedry. The apparent mmm symmetry is caused by twinning and by the pseudo-orthorhombic symmetry of the lattice. Due to the pseudosymmetry an erroneous space group, namely $P2_1cn$, has been assigned to $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ in the literature. Intensity measurements on several crystals of $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ at room temperature clearly prove monoclinic symmetry. The correct space group is Pc . A complete structure refinement is applied to a twinned crystal. The refined volume fraction of the smaller crystal in the twin is 0.033 (1). The final weighted R factor is 4.0% for all 8084 independent reflections. The spread in Zn–Cl bond lengths (2.182 to 2.306 Å) and in Cl–Zn–Cl angles (104.5 to 114.3°) is smaller than found by Mikhail [*Acta Cryst.* (1980), **B36**, 2126–2128] who refined the structure in $P2_1cn$. The twin factor of the crystal used by Mikhail appears to be about 0.32.

Introduction. Several papers on the successive phase transitions in $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ have been published (Belobrova, Moskalev, Bizukina, Misul & Aleksandrova, 1980; Matsunaga & Nakamura, 1981; Smolensky, Siny, Prokhorova, Kuzminov & Mikvabia, 1981; Kucharczyk, Warczewski & Broda, 1981). Using average values of the transition temperatures one can

Références

- BAUR, W. H. & TILLMANN, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2218–2224.
 BELL, R. N. (1949). *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2901–2905.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 LARBOT, A., DURAND, J. & COT, L. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 55–57.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TILLMANN, E. & BAUR, W. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2124–2132.

denote at least the following three phases. Phase (I) ($T > 400$ K) is a presumably orthorhombic phase with $c = c_o \approx 9.3$ Å. Phase (II) ($270 < T < 400$ K) has a superstructure with $c = 4c_o$. It is subdivided by Matsunaga & Nakamura (1981) into a paraelectric phase ($319 < T < 406$ K) and an antiferroelectric phase ($270 < T < 319$ K). Phase (III) ($T < 270$ K) is a ferroelectric phase having $c = 3c_o$. The crystal structure of the orthorhombic phase (III) has been published by Alexandrov, Kruglik & Misul (1981) and independently by Matsunaga, Itoh & Nakamura (1982). Recently, papers on the room-temperature phase (II) have been published by Mikhail (1980) and by Warczewski (1980). Both authors adopted the orthorhombic space group $P2_1cn$. Earlier attempts at an analysis of this phase (van Koningsveld, Warczewski & de Wolff, 1975) had made us doubt whether the actual symmetry is really orthorhombic. This induced us to reinvestigate the crystal structure of $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ at room temperature.

Experimental. Clear, colourless crystals were obtained by slow evaporation at room temperature of an aqueous solution of NH_4Cl and ZnCl_2 (Marignac, 1857). The freshly prepared crystals were ground to spheres with a diameter of 0.3 mm or less. These were enclosed in thin-walled capillaries. Preliminary Weissenberg and precession photographs revealed no incommensurate reflections, no streaks and no other anomalies. The cell dimensions were taken from