

Fig. 2. HREM image of a thin crystallite from the K<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub> sample. Accelerating voltage 200 kV, defocus  $\sim$ 630 Å, objective-aperture radius 0.42 Å<sup>-1</sup>.

The size of the S-shaped tunnels makes it likely that cations larger than Na can be accommodated in this structure type. Thus the Ag and the K analogues have been prepared. Fig. 2 shows a crystal structure image (recorded with the JEOL microscope) of a crystal obtained from a sample of the overall composition K<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub>. There is obviously good agreement between the recorded micrograph and the structure model (Fig. 1), although it seems difficult to locate the

K atoms in the tunnels. The homogeneity ranges of the Na, K and Ag compounds are now being investigated as well as their behavior as solid electrolytes.

We are grateful to Professors Lars Kihlberg and Arne Magnéli for their interest in this work and for discussions and comments.

This investigation has been supported by the Swedish Natural Science Research Council. A grant from the Knut and Alice Wallenberg Foundation, enabling us to purchase the JEOL 200 CX electron microscope, is gratefully acknowledged.

#### References

- ANDERSSON, S. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2285–2290.  
 HÖRLIN, T., MARINDER, B.-O. & NYGREN, M. (1982). *Rev. Chim. Minér.* **19**, 231–238.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 LUNDBERG, M. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2274–2284.  
 LUNDBERG, M. (1971). *Chem. Commun. Univ. Stockholm* No. 1.  
 LUNDBERG, M. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2932–2940.  
 LUNDBERG, M., SUNDBERG, M. & MAGNÉLI, A. (1982). *J. Solid State Chem.* **44**, 32–40.  
 MARINDER, B.-O. (1984). In preparation.  
 MARINDER, B.-O. & SUNDBERG, M. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 86–92.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1306–1309

## Structure de la Phase Cubique de l'Hexacyanoferrate(III) de Zinc: Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

PAR PIERRE GRAVEREAU ET EMMANUEL GARNIER

Laboratoire de Cristallographie Minérale, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 21 juillet 1983, accepté le 19 avril 1984)

**Abstract.**  $M_r = 872.2$  (for  $n = 14$ ), cubic,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 10.342(2)$  Å,  $V = 1106.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1\frac{1}{2}$ ,  $D_m = 1.74(1)$ ,  $D_x = 1.749$  Mg m<sup>-3</sup> (for  $n = 14$ ),  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 3.15$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 584$  (for  $n = 14$ ), room temperature,  $R = 0.016$  for 176 independent reflections. FeC<sub>6</sub> octahedra and ZnN<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> octahedra are linked by cyanide bridging. In the disordered model, the 4(a) site is occupied by iron (2/3), or by water (9%), or is vacant (24%). When iron is not there the octahedral environment of zinc is completed by water. Another portion of the water is zeolitic.

**Introduction.** Cette étude de l'hexacyanoferrate de zinc s'intègre dans notre investigation des hexacyanométallates qui présentent des propriétés zéolithiques et(ou) d'échangeurs d'ions. Les études sur poudres ont permis de caractériser l'existence de deux phases pour Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (Garnier, GraverEAU, Ahmadi & Hardy, 1984):

—une phase cubique, instable, hydratée, et dont une partie de l'eau est zéolithique ( $n$  variable de 12 à 14 dans les conditions ambiantes);

—une phase rhomboédrique, stable, anhydre ( $n \approx 0$ ), et qui semble devoir être considérée comme un terme

( $x = 0$ ) de la série  $M_{2x}^I Zn_3 [Fe^II_x Fe^{III}_{1-x} (CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  où  $x \in [0,1]$  et  $M^I = Na, K, Cs$  (Gravereau & Garnier, 1983).

Le travail présenté ici concerne la structure cristalline de la phase cubique pour laquelle des monocristaux exploitables ont été obtenus. Cette phase appartient à la famille des composés du type 'Bleu de Prusse'  $M_k^A [M^B (CN)_6]_l \cdot nH_2O$ . Jusqu'à très récemment ces composés étaient décrits à l'aide du modèle proposé par Keggin & Miles (1936). Des études sur monocristaux ont permis de mettre en défaut ce modèle (Ludi & Güdel, 1968; Ludi, Güdel & Rüegg, 1970). Des confirmations et des améliorations de cette nouvelle description ont été apportées depuis (Beall, Milligan, Korp & Bernal, 1977; Mullica, Milligan, Beall & Reeves, 1978). Les préparations de monocristaux de ces composés étant difficiles et rares il nous a semblé intéressant d'apporter un élément supplémentaire à la discussion cristallographique en cours avec la structure de  $Zn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ .

**Partie expérimentale.** Monocristaux préparés par une méthode dérivée de celle indiquée par Blank, Brenner & Okamoto (1968), puis par Abdulkhadar & Ittyachan (1980). On fait diffuser de l'hexacyanoferrate de sodium vers des cristaux de tartrate de zinc à travers un gel de métasilicate de sodium. Monocristaux rouges, de forme cristalline primitive (100), croissent en moins d'une semaine. On les récupère par destruction du gel par l'acide fluorhydrique. Produit obtenu analysé par le Service Central de Microanalyse du CNRS (France) et nombre de molécules d'eau précisé par analyse thermogravimétrique. Valeurs obtenues conduisent à la formule:  $Na_{0,334} K_{0,035} Zn_{2,80} [Fe_{1,04} (CN)_6]_2 \cdot (12-14) H_2O$ , voisin de  $Zn_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot (12-14) H_2O$ . Monocristal utilisé a arête de 130  $\mu m$ .  $D_m$  mesurée par flottaison dans bromobenzène-tribromométhane. Bon accord avec  $D_x$  calculée avec  $Z = 1\frac{1}{3}$  est en faveur du modèle proposé par Ludi. Etude préalable sur films montre la symétrie cubique et confirme le mode de réseau  $F$ . Paramètre de la maille affiné à l'aide du *SPSRM* 379 de Tournarie (1973) à partir de 15 réflexions dont les angles ont été mesurés sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Caractéristiques de l'enregistrement: angle de sortie optimisé des RX: 3;  $\theta \leq 45^\circ$ ;  $h, k, l \in [0,20]$ ; règles d'existence du mode de réseau  $F$ ; balayage  $\omega$ ; angle de balayage:  $(0,9 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ ; ouverture: 3 mm; durée max. du balayage final: 80 s; contrôles de stabilité des orientations et des intensités des réflexions tous les 100 enregistrements, sur deux groupes respectifs de 3 réflexions (l'écart d'intensité nette relatif aux valeurs centrales est inférieur à 3%). 1286 réflexions mesurées pour lesquelles on observe les règles d'équivalence du groupe de Laue  $m\bar{3}m$ , 176 réflexions indépendantes telles que  $I > 2\sigma(I)$ . Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, pas du facteur d'absorption  $A$  (en faisant l'approximation d'une sphère,  $\mu R \simeq 0,25$

et quand  $\theta$  varie de 0 à  $45^\circ$ ,  $A$  ne varie que de 1,3%). Balayages azimuthaux effectués sur réflexions à  $\theta$  variable montrent des écarts relatifs inférieurs à 6%. Détermination de la structure avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion de  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , C, N et  $O^-$  et termes de correction de dispersion anormale sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Modèle trouvé dans  $Fm\bar{3}m$  avec  $Z = 1\frac{1}{3}$  pour  $Zn_3 [Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  (Mullica *et al.*, 1978) est pris comme base de départ. Premiers calculs avec Zn, Fe, C, N et O(1) [molécules d'eau qui complètent le site des  $(CN)^-$ ] et des coefficients  $B$  isotropes individualisés conduisent à  $R \simeq 0,10$ . Fonction 'différence' fait apparaître des densités électroniques attribuables aux autres molécules d'eau: O(2) sur le site de Fe, O(3) et O(4) en  $x,x,x$  et O(5) en  $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ . Affinements successifs (basé sur  $F$ ) des taux d'occupation des sites par ces molécules d'eau et de leurs paramètres thermiques isotropes  $B$ , permettent d'observer que le complément du site de Fe n'est que partiellement occupé par O(2). De plus des résidus de densité électronique, près de N, peuvent être expliqués par l'agitation thermique anisotrope des groupements (CN). En raison des fortes corrélations observées entre (CN) et O(1) d'une part, les taux d'occupation des sites de O(2), O(3), O(4), O(5) et leurs coefficients  $B$  d'autre part, nous avons adopté le schéma d'affinement suivant: agitation thermique anisotrope pour C et N seulement,  $B$  isotrope pour O(1) et  $B$  moyen commun pour les autres molécules d'eau. Schéma de pondération unitaire,  $R = 0,016$  et  $R_w = 0,014$ . \* Densité électronique résiduelle entre  $-0,33$  et  $+0,23$  e  $\text{\AA}^{-3}$ .

**Discussion.** Les paramètres atomiques obtenus sont indiqués dans le Tableau 1. Les taux d'occupation des sites affinés pour O(2), O(3), O(4), et O(5) et celui imposé à O(1) conduisent à un nombre de molécules d'eau par groupement formulaire  $n = 14,4$  (2), en bon accord avec les résultats d'analyse thermogravimétrique. Les éléments de base de la structure désordonnée sont l'octaèdre  $FeC_6$  et l'octaèdre moyen  $ZnN_4O(1)_2$ . En effet, alors que le site 4(b) est complètement occupé par Zn, le site 4(a) n'est que partiellement occupé par Fe (2/3). Lorsque Fe est absent les molécules d'eau O(1) remplacent les groupements (CN) et complètent les octaèdres de Zn. Comme on pouvait s'y attendre les coefficients d'agitation thermique anisotrope de C et de N montrent des déplacements plus importants perpendiculairement à la direction Fe-C-N [valeurs respectives des  $U_{ii}$  ( $\text{\AA}^2$ ) pour C et N:  $10^4 U_{11} = 220$  (14), 160 (13);  $10^4 U_{22}$

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39423: 3 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.

=  $10^4 U_{33} = 327(8), 778(30)$ ]. Les principales distances caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 2. Les résultats obtenus pour les paramètres des diverses molécules d'eau conduisent aux remarques suivantes: O(2) ne complète que partiellement le site de Fe – on trouve huit fois plus de O(3) que de O(2) or la symétrie autorise un environnement cubique de O(2) par 8 O(3) – les distances O(2)–O(3), O(3)–O(1) et O(3)–O(3) (Tableau 2) sont compatibles avec un schéma de liaisons hydrogène entre ces molécules d'eau. La structure désordonnée peut donc être considérée comme la superposition de trois cas possibles d'occupation du site 4(a):

cas(I): présence de Fe (probabilité 2/3) et a/2 correspond à la succession des liaisons Fe-C-N-Zn;

cas(II): présence de O(2) (probabilité 9%) avec un environnement cubique de O(3) qui assurent des ponts hydrogène entre O(1) et O(2);

cas(III): le site est vacant (probabilité 24%).

La Fig. 1 illustre ces trois cas et les environnements qui en résultent sur 1/8 ème de maille. Les cas (I) et (III) sont compatibles avec la présence de molécules d'eau zéolithique O(4) et O(5) (non représentées sur la Fig. 1). La présence d'eau purement zéolithique a été vérifiée par analyse thermogravimétrique et par spectrométrie infrarouge. L'étude infrarouge montre, sur le produit simplement pastillé avec KBr, un pic bien défini à  $3620\text{ cm}^{-1}$  à l'intérieur d'un large massif ( $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ) qui caractérise  $\nu_{\text{OH}}$ . Il suffit de maintenir l'échantillon sous vide pendant 2 h avant de pastiller pour que ce pic caractéristique de l'eau zéolithique disparaisse. De même, en analyse thermogravimétrique, le maintien sous vide avant chauffage s'accompagne du départ de six à sept molécules d'eau [ce qui correspondrait essentiellement à O(4) et O(5)]. Le départ des autres molécules d'eau est progressif, sans palier, jusqu'à la décomposition vers 523 K. Pour cette partie d'eau zéolithique le système composé-eau est divariant ( $p_{\text{H}_2\text{O}}, T$ ) ce qui explique les variations possibles observables sur le degré d'hydratation  $n$ .

D'autres modes de préparation de monocristaux nous ont permis d'observer que plus les temps de croissance étaient grands, plus on s'éloignait du modèle idéalement désordonné. Ainsi, par diffusion de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dans des tubes en 'U' chargés en gel de métasilicate de sodium, les monocristaux n'étaient obtenus qu'avec des délais variables de 2 à 8 mois. Outre que de nombreuses préparations conduisaient à des monocristaux maclés [plan de macle parallèle à  $(1\bar{1}\bar{1})$ ], dans tous les cas nous avons observé l'apparition de nouvelles taches faibles qui nécessitaient le doublement du paramètre  $a$  de la maille. Un relevé avec cette nouvelle maille ( $a' = 2a$ ) nous a montré que la symétrie n'était plus cubique mais orthorhombique. Nous n'avons pu formuler d'hypothèse pour expliquer cet abaissement de symétrie, mais l'ordre établi ne peut être que partiel avec  $Z' = 8Z = 10 + 2/3$ .

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et leurs écarts-type

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2(U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3} \text{ pour C et N.}$$

Sites de Wyckoff	Taux d'occupation des sites	x, y, z			B(Å <sup>2</sup> )
		x	y	z	
Zn 4(b)	1	1/2	0	0	2,218 (13)
Fe 4(a)	1	0	0	0	1,471 (14)
C 24(e)	1/3	0,1858 (3)	0	0	2,26
N 24(e)	1/3	0,2975 (6)	0	0	3,63
O(1) 24(e)	1/3	0,2872 (15)	0	0	7,9 (5)
O(2) 4(a)	0,092 (12)	0	0	0	8,3 (3)
O(3) 32(f)	0,084 (4)	0,1432 (15)	x	x	
O(4) 32(f)	0,170 (5)	0,2067 (7)	x	x	
O(5) 8(c)	0,341 (14)	1/4	1/4	1/4	

Tableau 2. Distances interatomiques caractéristiques et leurs écarts-type (Å)

Fe–C	1,921 (3)	O(1)–O(2)	2,969 (16)
Zn–N	2,094 (6)	O(1)–O(3)	2,569 (13)
Zn–O(1)	2,199 (16)	O(2)–O(3)	2,564 (27)
C–N	1,154 (7)	O(3)–O(3')	2,960 (32)

Code de symétrie: (i)  $-x, x, x$ .

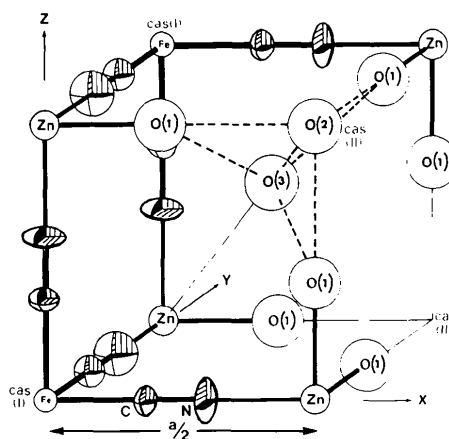


Fig. 1. Différents cas d'occupation du site 4(a) illustrés sur 1/8ème de maille. Ellipsoïdes et sphères d'agitation thermique de probabilité 0.5.

## Références

- ABDULKHADAR, M. & ITTYACHAN, M. (1980). *Krist. Tech.* **15**–10. 1123–1129.
- BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O., KORP, J. & BERNAL, I. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2715–2718.
- BLANK, Z., BRENNER, W. & OKAMOTO, Y. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 555–562.
- GARNIER, E., GRAVEREAU, P., AHMADI, K. & HARDY, A. (1984). *Rev. Chim. Minéral.* **21**, 144–151.
- GRAVEREAU, P. & GARNIER, E. (1983). *Rev. Chim. Minéral.* **20**, 68–77.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

- KEGGIN, J. F. & MILES, F. D. (1936). *Nature (London)*, **137**, 577–578.
- LUDI, A. & GÜDEL, H.-U. (1968). *Helv. Chim. Acta*, **51**, 2006–2016.
- LUDI, A., GÜDEL, H.-U. & RÜEGG, M. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2224–2227.
- MULLICA, D. F., MILLIGAN, W. O., BEALL, G. W. & REEVES, W. L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3558–3561.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de la structure cristalline. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TOURNARIE, M. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 317–318.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1309–1311

## Structure of Langite, $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BY MICHAEL GENTSCH AND KURT WEBER

*Institut für Mineralogie und Kristallographie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany*

(Received 18 July 1983; accepted 19 April 1984)

**Abstract.**  $M_r = 488.29$ ,  $Pc$ ,  $a = 7.137$  (3),  $b = 6.031$  (5),  $c = 11.217$  (1) Å,  $\beta = 90.00$  (1)°,  $V = 482.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 3.36$ ,  $D_m = 3.34$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 8.78$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 476$ , room temperature, 3093 unique reflections,  $R = 0.044$ . The dominant structural feature is the arrangement of Cu–O polyhedra into dense sheets, parallel to (100). The sulphate groups are linked by a corner to one side of the sheets. Subsequent layers are connected to each other by hydrogen bonds. One water molecule is engaged in the Cu coordination, the other is attached between the sheets by hydrogen bonding.

**Introduction.** The crystal structure of langite was described by Wappler (1971) based on the chemical formula  $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Wappler found double layers of close-packed OH<sup>-</sup> ions with Cu<sup>2+</sup> ions in octahedral interstices. Some of the anion sites are vacant causing two of the four Cu<sup>2+</sup> ions to be really five-coordinated. Between the double layers there are SO<sub>4</sub> tetrahedra linked to one side of the layers by corner sharing. The tetrahedra are linked to one another by hydrogen bonds of water molecules and are also connected to the Cu–OH layers by hydrogen bonds.

Wappler used photographic data and two-dimensional Fourier syntheses for his investigation, so the accuracy of the structure determination is low ( $R = 0.14$ ) and there is some uncertainty as to the number and position of ligands.

Ridkošil & Povondra (1982) determined the chemical formula of natural langite from two localities in Czechoslovakia; they found it to be  $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The contents of two water molecules per formula unit had already been predicted by Dunn & Rouse (1975) and Mellini & Merlino (1979).

According to this information it seemed necessary to improve the structural description of langite.

**Experimental.** Natural crystal from Allihies Mine, County Cork, Ireland,  $0.12 \times 0.12 \times 0.3$  mm.  $D_m$  from Ridkošil & Povondra (1982). Syntex  $P2_1$  diffractometer, Mo  $K\alpha$ , graphite monochromator. Cell dimensions by least-squares refinement of 15 reflection angles.  $\pm h, k, l$ ,  $\sin\theta/\lambda \leq 0.948$  Å<sup>-1</sup>,  $\omega$ - $2\theta$  scan. 3093 independent reflections, 2682 observed [ $I > 1.96\sigma(I)$ ]. Two standard reflections every 50 reflections, variation <2%. Absorption correction by the method of de Meulenaer & Tompa (1965).  $w = 1/\sigma_f^2$ . Scattering factors for Cu<sup>2+</sup>, S, and O<sup>-</sup> (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). All calculations with the XRAY system (Stewart, 1976) on a Cyber 175 computer. For the solution of the structure the chemical composition  $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (Pierrot & Sainfield, 1958; Wappler, 1971) was first assumed. Positions of Cu atoms by Patterson methods. Subsequent cycles of  $\Delta F$  syntheses revealed the non-hydrogen atoms. At this stage of refinement (on  $F$ ;  $R = 0.096$ ) one strong peak remained in the  $\Delta F$  synthesis at  $x, y, z = 0.48, 0.58, 0.30$ . Introduction of the O atom of a new interlayer molecule of H<sub>2</sub>O as predicted by the chemical analysis reduced  $R$  to 0.082 and the peak disappeared. Anisotropic refinement of the temperature parameters and reflection weighting led to  $R = 0.047$  and  $R_w = 0.033$  (all reflections). Possible H positions were then calculated from shortest O–O distances. In final refinement cycle (isotropic temperature factor of H not refined)  $R$  dropped to 0.044,  $R_w$  to 0.031 (all reflections). Refinement of H-atom parameters results in too short O–H distances (down to 0.3 Å) owing to the mean positions of the electrons. Thus the bond lengths of hydrogen bonds were calculated using the unrefined H positions. Excursions on final  $\Delta\rho$  map 0.26 to  $-0.39$  e Å<sup>-3</sup>.  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.68$  for non-hydrogen atoms [ $x$  of O(7)], 2.17 for H atoms [ $z$  of H(5)]. Secondary-extinction coefficient  $2.64 \times 10^{-3}$ , refined in CRYLSQ.