

The observed B—O bond lengths and angles are comparable with values found in other borate structures. For tetrahedral B atoms the B—O distances are 1.42 (1) to 1.50 (1) Å and the O—B—O angles are 102.2 (6) to 113.4 (8)°. Trigonal B atoms have B—O distances from 1.34 (1) to 1.41 (1) Å and O—B—O angles from 115.3 (8) to 125.1 (10)°.

The surrounding K atoms are differently coordinated, partly to O atoms of the UO_2 dumb-bell, to O atoms of the borate molecule, to OH groups formed by the terminal O atoms of the BO_3 groups or to water molecules. K(1)—K(4) and their coordination spheres are well defined. These cations show six- or sevenfold coordination to O atoms with K—O distances from 2.652 (8) to 3.034 (7) Å. The coordinations of K(5*a*,5*b*) and K(6*a*,6*b*) which occupy, together with a water molecule, two positions are less well determined by this disordering. K(5*a*,5*b*) is only coordinated to four or five O atoms, not considering multi-coordinations to split O atoms, with K—O distances of 2.683 (11) to 3.095 (8) Å. The K(6*a*,6*b*) positions have a seven- or eightfold coordination to O atoms with K—O distances of 2.70 (3) to 3.095 (8) Å. The disordering of the two cations found here may be induced by

the similarity of each of these two positions, which can be occupied by a K^+ ion or by a water molecule. The probable hydrogen-bond system built up by the water molecules and OH groups was not investigated since H-atom positions could not be found beyond doubt on the Fourier map and several water molecules are disordered.

References

- BEHM, H. (1982). *Z. Kristallogr.* **22**, (Diskussionstagung AGKr Kiel), 16.
 BEHM, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 20–22.
 CHRIST, C. L. & CLARK, J. R. (1977). *Phys. Chem. Miner.* **2**, 59–87.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2488–2493.
 SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL* system. Personal communication.
 TENNYSON, CH. (1963). *Fortschr. Mineral.* **41**, 64–91.
 WAUGH, J. L. T. (1968). In *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: W. H. Freeman.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 645–647

Structure du Tétrathiophosphate(V) de Zinc et d'Argent, ZnAgPS_4

PAR P. TOFFOLI, J. C. ROULAND, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 26 juin 1984, accepté le 14 janvier 1985)

Abstract. $M_r = 332.5$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 12.502$ (2), $b = 7.599$ (1), $c = 6.0696$ (7) Å, $V = 576.7$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.829$ Mg m⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 9.16$ mm⁻¹, $F(000) = 624$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.030$ for 856 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The S atoms adopt an approximately hexagonal close-packed arrangement in which P, Zn and Ag atoms occupy tetrahedral sites. The PS_4 , ZnS_4 and AgS_4 polyhedra are almost regular [mean distances: P—S 2.052 (3), Zn—S 2.353 (2), Ag—S 2.578 (2) Å]. This structure is closely related to that of the high-temperature form of ZnAl_2S_4 .

Introduction. La détermination de la structure de ZnAgPS_4 a été réalisée dans le cadre de l'étude des thio- et des sélénophosphates poursuivie par l'un d'entre nous. Alors que de nombreuses études structurales ont été consacrées aux tétraoxophosphates à deux cations, à notre connaissance, on n'a jamais décrit jusqu'ici de

composés de formule $M^I M^{II} \text{PS}_4$. Le produit utilisé a été obtenu en chauffant pendant une semaine, à 700 K, le mélange des éléments pris en proportions stoechiométriques, dans une ampoule de silice vidée d'air et scellée. La composition des cristaux présents dans la préparation a été établie à l'aide d'une sonde électronique CAMECA.

Partie expérimentale. Pas de mesure de la masse volumique (très peu de produit, mélange). Cristal parallélépipédique: 0,050 × 0,050 × 0,250 mm. Dimensions de la maille déterminées lors de la mesure des intensités avec 25 réflexions telles que $3,25 \leq \theta \leq 18,17^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,032 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,766$ Å⁻¹. $0 \leq h \leq 19$; $0 \leq k \leq 11$; $0 \leq l \leq 9$. Réflexions de contrôle des intensités $\bar{2}21$, $4\bar{1}0$ et 400 ; $\sigma(I)/I$ moyen $< 4 \times 10^{-3}$. 1169 réflexions indépendantes mesurées, 313 réflexions inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Corrections d'absorption

(méthode de Gauss); valeurs extrêmes du coefficient de transmission: 0,660 et 0,598. Méthodes directes, programme *MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur *F*, programme à matrice entière, facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigées des f' et f'' . Paramètres affinés: x, y, z et β_{ij} de tous les atomes. $wR = 0,030$; $w = 1/\sigma^2(F)$; $S = 1,40$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,11$; $\Delta\rho_{\max} = 1,2$ (2), $\Delta\rho_{\min} = -1,0$ (2) e \AA^{-3} . * Coefficient d'extinction secondaire isotrope: $g = 8,5$ (2) $\times 10^{-7}$. Programmes de calcul du système *SDP* de Enraf-Nonius (1979).

Discussion. Le groupe $Pna2_1$ a été choisi parce que la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est sensiblement celle prévue par la théorie dans le cas d'un groupe non-centrosymétrique. La résolution de la structure est en accord avec cette hypothèse. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles valentiels dans le Tableau 2.

Les atomes de soufre sont situés au voisinage des plans $z_1 = 0,39$ et $z_2 = 0,89$. Dans chacune de ces couches, ils sont disposés selon un arrangement hexagonal irrégulier (Fig. 1). En outre, les positions relatives des couches successives sont celles d'un empilement hexagonal compact. Dans ce réseau, les atomes de phosphore, d'argent et de zinc occupent tous des cavités tétraédriques. Cette organisation n'est pas très différente de celle rencontrée par Steigmann (1967) dans la forme de haute température de $ZnAl_2S_4$. Les deux composés possèdent la même symétrie et leurs mailles ont des dimensions relativement voisines. La structure proposée pour $ZnAl_2S_4$ n'a pas été affinée. Elle a été obtenue en supposant que le réseau d'atomes de soufre est un réseau hexagonal compact parfaitement régulier. Les cristaux de $ZnAl_2S_4$ sont maclés; ils sont formés de trois individus qui se correspondent par une rotation de 120° autour de l'axe c . Si on tient compte de cette rotation, les sites équivalents ont, à une translation près, approximativement les mêmes coordonnées dans les deux composés. Toutefois, l'atome de zinc fait exception car, dans l'un des composants de la macle, il est présent, en désordre statistique, sur deux positions dont l'une reste toujours vide dans les deux autres composants.

Dans $ZnAgPS_4$, les tétraèdres PS_4 sont peu éloignés de la symétrie T_d . Les angles S-P-S sont compris entre $102,9$ (1) et $118,2$ (1) $^\circ$ et admettent pour valeur moyenne $109,4$ (1) $^\circ$. Les distances P-S vont de

* 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 42022: 8 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts types

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccosa).$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Ag	0,57258 (5)	0,28294 (8)	0*	2,042 (9)
Zn	0,15944 (6)	0,4884 (1)	0,4970 (3)	1,15 (1)
P	0,4047 (1)	0,2333 (2)	0,4948 (4)	0,72 (2)
S(1)	0,3298 (2)	0,0119 (2)	0,3851 (3)	1,10 (3)
S(2)	0,5634 (1)	0,2676 (2)	0,4168 (3)	1,00 (3)
S(3)	0,3326 (1)	0,4458 (2)	0,3469 (4)	0,96 (3)
S(4)	0,3843 (1)	0,2562 (2)	0,8301 (3)	0,94 (2)

* Fixée arbitrairement.

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA), angles valentiels ($^\circ$) et écarts types

Ag-S(1)	2,645 (2)	Zn-S(1)	2,366 (3)
Ag-S(2)	2,535 (2)	Zn-S(2)	2,337 (2)
Ag-S(3)	2,553 (2)	Zn-S(3)	2,371 (2)
Ag-S(4)	2,578 (2)	Zn-S(4)	2,339 (2)
Moyenne	2,578 (2)	Moyenne	2,353 (2)
P-S(1)	2,038 (2)	S(1)-S(2)	3,513 (3)
P-S(2)	2,056 (2)	S(1)-S(3)	3,306 (2)
P-S(3)	2,056 (3)	S(1)-S(4)	3,348 (3)
P-S(4)	2,058 (3)	S(2)-S(3)	3,215 (2)
Moyenne	2,052 (3)	S(2)-S(4)	3,363 (3)
		S(3)-S(4)	3,331 (3)
		Moyenne	3,346 (3)
S(1)-Ag-S(2)	104,19 (6)	S(1)-Zn-S(2)	107,42 (8)
S(1)-Ag-S(3)	111,94 (6)	S(1)-Zn-S(3)	109,94 (8)
S(1)-Ag-S(4)	104,42 (6)	S(1)-Zn-S(4)	112,27 (8)
S(2)-Ag-S(3)	114,93 (6)	S(2)-Zn-S(3)	106,00 (7)
S(2)-Ag-S(4)	110,74 (6)	S(2)-Zn-S(4)	120,91 (8)
S(3)-Ag-S(4)	110,00 (6)	S(3)-Zn-S(4)	99,54 (8)
S(1)-P-S(2)	118,2 (1)	S(2)-P-S(3)	102,9 (1)
S(1)-P-S(3)	107,7 (1)	S(2)-P-S(4)	109,7 (1)
S(1)-P-S(4)	109,6 (1)	S(3)-P-S(4)	108,1 (1)
Ag-S(1)-Zn	99,93 (7)	Ag-S(2)-Zn	102,88 (8)
Ag-S(1)-P	113,7 (1)	Ag-S(2)-P	106,2 (1)
Zn-S(1)-P	111,2 (1)	Zn-S(2)-P	110,04 (9)
Ag-S(3)-Zn	100,02 (7)	Ag-S(4)-Zn	96,24 (7)
Ag-S(3)-P	105,75 (9)	Ag-S(4)-P	106,81 (8)
Zn-S(3)-P	109,9 (1)	Zn-S(4)-P	112,6 (1)

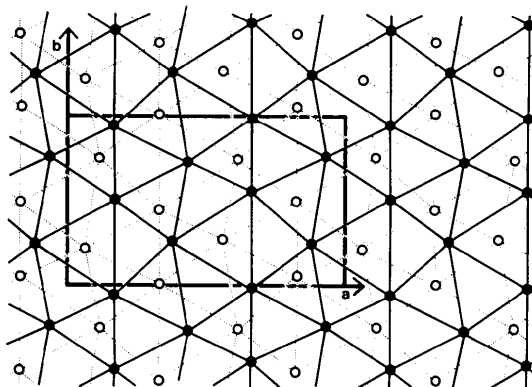


Fig. 1. Projection sur la face (001) des atomes de soufre dont la coordonnée z est voisine de 0,39 (cercles clairs) et de 0,89 (cercles noirs).

2,038 (2) à 2,058 (3) Å et leur longueur moyenne [2,052 (3) Å] est pratiquement identique à celle de ses homologues dans CrPS₄ (2,045 Å) (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977a), dans Li₃PS₄ (2,050 Å) (Mercier, Malugani, Fahys & Robert, 1982), ou dans Pd₃(PS₄)₂ (2,05 Å) (Simon, Peters, Peters & Hahn, 1983).

Les distances Ag—S sont relativement homogènes puisqu'elles vont de 2,535 (2) à 2,645 (2) Å [moyenne 2,578 (2) Å] et sont légèrement plus courtes que dans d'autres thiophosphates d'argent. Ainsi, la longueur moyenne des distances Ag—S est de 2,68 Å dans la variété orthorhombique de Ag₄P₂S₆ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1983), de 2,63 Å dans la variété monoclinique du même composé (Toffoli, Michelet, Khodadad & Rodier, 1982) et de 2,64 Å dans Ag₄P₂S₇ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977b). Les valeurs extrêmes des angles S—Ag—S sont de 104,19 (6) et 114,93 (6)° [moyenne 109,37 (6)°]. Le tétraèdre AgS₄ est donc peu déformé contrairement à ce qui a été observé dans les thiophosphates précédemment cités et dans Ag₇(PS₄,P₂S₇) (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1982). En effet, dans ces composés l'écart entre les valeurs maximale et minimale des angles S—Ag—S dépasse parfois 80°.

L'environnement de l'atome de zinc est aussi presque régulier. Les angles S—Zn—S sont compris entre 99,54 (8) et 120,91 (8)° [moyenne 109,34 (8)] et les distances Zn—S entre 2,337 (2) et 2,371 (2) Å [moyenne 2,353 (2) Å]. Celles-ci sont comparables à leurs homologues dans ZnS (2,34 Å) (Wyckoff, 1963) ou dans Zn₄(P₂S₆)₃ (2,36 Å) (Bouchetière, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1978).

La Fig. 2 représente la projection des atomes sur la face (010). Elle montre que la structure peut être considérée comme formée de deux couches dont les positions moyennes sont approximativement les plans $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Cela est dû au fait que les atomes de phosphore, de zinc et d'argent sont situés dans ces plans ou dans leur voisinage immédiat. Chacune des ces couches contient des anions (PS₄)³⁻ et des cations Ag⁺ et Zn²⁺.

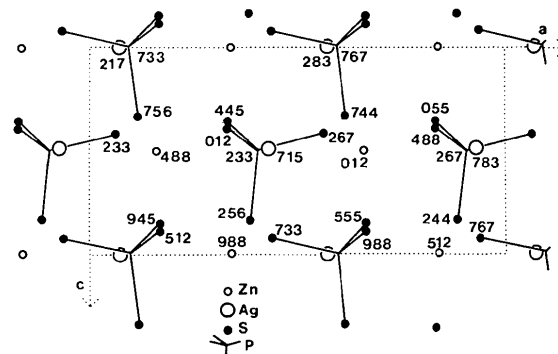


Fig. 2. Représentation de la structure vue parallèlement à l'axe b . Les nombres indiquent en millièmes les coordonnées y des atomes auprès desquels ils sont placés.

Références

- BOUCHETIÈRE, M., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 384–387.
- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B (p. 99) et 2.3.1 (p. 149). Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MERCIER, R., MALUGANI, J. P., FAHYS, B. & ROBERT, G. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1887–1890.
- SIMON, A., PETERS, K., PETERS, E.-M. & HAHN, H. (1983). *Z. Naturforsch. Teil B*, 38, 426–427.
- STEIGMANN, G. A. (1967). *Acta Cryst.* 23, 142–147.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 285–287.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 1492–1494.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2374–2378.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1485–1488.
- TOFFOLI, P., MICHELET, A., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1982). *Acta Cryst.* B38, 706–710.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Tome 1, p. 108. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1985). C41, 647–649

Pentapotassium Trivanadate, K₅V₃O₁₀

BY KATSUO KATO AND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1–1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Received 23 November 1984; accepted 11 January 1985)

Abstract. $M_r = 508.31$, tetragonal, $P4_12_12$, $a = 8.1757$ (6), $c = 18.7313$ (7) Å, $V = 1252.0$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.697$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.540562$,

$\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.544390$ Å for lattice constants, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å for intensity measurement, $\mu = 3.7$ mm⁻¹, $F(000) = 976$, $T = 298$ K. Final $R =$