

This work was sponsored by the Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences.

References

- FICHTNER, K. (1982). *Z. Kristallogr.* **159**, 311–313.
 FICHTNER, K. (1983). *Cryst. Res. Technol.* **18**, 77–84.
 GYANESHWAR, CHADHA, G. K. & TRIGUNAYAT, G. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1791–1795.
 LEE, J. D. & PAKES, H. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 712–713.
 MINAGAWA, T. (1980). *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 2317–2318.
 MITCHELL, R. S., FUJIKI, Y. & ISHIZAWA, Y. (1974). *Nature (London)*, **247**, 537–538.
 PAŁOSZ, B. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 51–72.
 PAŁOSZ, B. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 3001–3009.
 PAŁOSZ, B. (1982b). *Mater. Sci.* **8**, 29–41.
 PAŁOSZ, B. (1983a). *Acta Cryst.* **C39**, 521–528, 1160–1163.
 PAŁOSZ, B. (1983b). *Phys. Status Solidi A*, **77**, 11–34.
 PAŁOSZ, B. (1983c). *Phys. Status Solidi A*, **80**, 11–41.
 PAŁOSZ, B. & GIERLOTKA, S. (1984). *Z. Kristallogr.* **166**, 53–62.
 PAŁOSZ, B. & PRZEDMOJSKI, J. (1980). *Z. Kristallogr.* **151**, 31–48.
 PAŁOSZ, B. & PRZEDMOJSKI, J. (1984). *Cryst. Res. Technol.* **19**, 15–25.
 PAŁOSZ, W., PAŁOSZ, B. & GIERLOTKA, S. (1984). International Conference on Crystal Growth and Characterization of Polytype Structures, Marseille.
 PANDEY, D. & KRISHNA, P. (1975). *Philos. Mag.* **31**, 1113–1132.
 PRASAD, B. (1976). *Phys. Status Solidi A*, **38**, 11–44.
 TRIGUNAYAT, G. C. (1971). *Phys. Status Solidi A*, **4**, 281–299.
 VERMA, A. R. & KRISHNA, P. (1966). *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. New York: John Wiley.
 WHITEHOUSE, C. R. & BALCHIN, A. A. (1979a). *J. Cryst. Growth*, **47**, 203–212.
 WHITEHOUSE, C. R. & BALCHIN, A. A. (1979b). *Z. Kristallogr.* **149**, 241–247.
 WIEDEMEIER, H. & CSILLAG, F. J. (1979). *J. Cryst. Growth*, **46**, 189–197.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 811–814

Structure de l'Orthophosphate Acide de Thallium à Valence Mixte, $\text{Tl}_3\{\text{Tl}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\}\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR M. CHIADMI, J. VICAT, D. TRAN QUI ET A. BOUDJADA

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 2 mai 1984, accepté le 4 décembre 1984)

Abstract. $M_r = 1570.7$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.820$ (8), $b = 9.973$ (6), $c = 17.87$ (1) Å, $\alpha = 90.14$ (2), $\beta = 90.01$ (1), $\gamma = 119.46$ (4)°, $V = 1523$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.42$ Mg m⁻³, $\text{Ag } K\alpha$, $\lambda = 0.5608$ Å, $\mu = 10.65$ mm⁻¹, $F(000) = 1438$, room temperature, $R = 0.07$, $wR = 0.08$ for 3589 independent reflections and 433 variable parameters. Structure analysis has suggested a formula $\text{Tl}_3^+\{\text{Tl}_{0.5}^+(\text{H}_3\text{O}^+)_{0.5}\}\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in which PO_4 planes perpendicular to the c axis alternate with the thallium and water planes. The three Tl^{3+} are octahedrally coordinated by oxygen atoms with $\text{Tl}^{3+}-\text{O}$ distances varying from 2.18 (2) to 2.25 (2) Å while Tl^+ ions are surrounded by eight oxygen atoms with Tl^+-O distances in the range 2.90 (2) to 3.12 (2) Å.

Introduction. Les orthophosphates de thallium monovalent ont été l'objet de nombreuses études structurales (Oddon, 1979), par contre les études structurales de l'orthophosphate de thallium trivalent sont rares.

Récemment, l'étude du diagramme ternaire $\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ à 298 K (Khomutova, Fakeev & Zakharchenko, 1980) a permis de mettre en évidence cinq composés: $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La seule structure connue parmi ces composés est celle de $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Khomutova *et al.*, 1980). Dans notre laboratoire, lors des essais de synthèse d'orthophosphates acides dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux conducteurs protoniques, nous avons mis en évidence une nouvelle phase d'orthophosphate de thallium trivalent dont nous décrivons ici la structure cristalline.

Partie expérimentale. Synthèse des cristaux réalisée en laissant réagir l'oxyde de thallium, Tl_2O_3 , avec une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à la température ambiante. Au bout de quatre à cinq semaines, on obtient des plaquettes hexagonales transparentes qui se clivent facilement en feuillets parallèles au plan (001).

Cristaux sont hygroscopiques et instables en milieu ambiant. Etude cristallographique préliminaire sur chambre photographique de précession, groupe $P1$ ou $P\bar{1}$ avec une maille pseudo-hexagonale et une symétrie pseudo-monoclinique. Mesure des intensités sur cristal de forme hexagonale tronquée (Fig. 1) examiné au microscope polarisant pour vérifier l'absence de domaines dus à macle par pseudo-mériédrie, puis scellé dans tube capillaire. Paramètres de maille obtenus à partir des clichés de précession et de Weissenberg puis affinés par moindres carrés sur diffractomètre (24

réflexions). Enregistrement des intensités diffractées sur un diffractomètre automatique (Enraf-Nonius); monochromateur: lame de graphite; $\theta < 20^\circ$; balayage: ω ($0,033^\circ \text{s}^{-1}$); amplitude de balayage ($1,45 + 0,2 \text{tg} \theta$)°. 4342 intensités mesurées, corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, de l'absorption anisotrope due à forme du cristal (facteurs de transmission min. et max. 17,8 et 56,6%) et de forte variation des trois réflexions de contrôle (30% entre début et fin de l'enregistrement). $h -11-11$, $k -10-11$, $l -21-18$. 3589 réflexions indépendantes avec $|F| > 3\sigma(F)$ conservées pour résolution de la structure. Structure résolue par méthode de l'atome lourd: localisation de trois atomes de thallium avec la fonction de Patterson. Positionnement successif des huit groupements phosphates, des quatre molécules d'eau et d'un pic résiduel au centre d'une cavité définie par huit atomes d'oxygène à une distance de l'ordre de 3 Å par synthèses de Fourier et Fourier 'différence'. Cette distance est généralement observées pour les ions H_3O^+ , Tl^+ ,... alors que la distance $\text{Tl}^{3+}-\text{O}$ n'est que de l'ordre de 2,20 Å. De plus, l'existence du mécanisme réactionnel de réduction de Tl^{3+} à Tl^+ en milieu acide (Oddon, 1979) nous a amené à identifier ce pic comme ion de thallium Tl^+ . Première série d'affinements avec réflexions dont $\theta < 15^\circ$ a rapidement convergé vers $R \approx 0,09$ et $U = 9,3 \text{ \AA}^2$ pour l'ion Tl^+ . Seconde série d'affinements, basée sur F , varier le taux d'occupation de Tl^+ a abaissé l'indice résiduel à 5%, facteur thermique et taux d'occupation de Tl^+ à $1,58 \text{ \AA}^2$ et 0,61. Indice résiduel $R = 7$ et $wR = 8\%$, * $w = 1/\sigma^2(F)$, sur toutes les réflexions ($0 < \theta < 20^\circ$) incluant tous atomes, à l'exception des hydrogènes. Facteurs de diffusion ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Système de programmes utilisés: *SDP* (Enraf-Nonius, 1979), $S = 1,9$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,8$, $|\Delta\rho| < 0,6 \text{ e \AA}^{-3}$. Les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents (\AA^2)

(Les écarts types sont entre parenthèses.)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
Tl(1)	0,6634 (1)	0,0001 (1)	0,25013 (6)	0,62 (1)
Tl(2)	0,8125 (1)	0,5759 (1)	0,24197 (6)	0,72 (1)
Tl(3)	0,2367 (1)	0,4242 (1)	0,25821 (6)	0,71 (1)
Tl	0,2407 (2)	0,0001 (2)	0,25006 (13)	1,58 (3)
P(1)	0,1153 (7)	0,6422 (7)	0,3606 (5)	1,00 (11)
P(2)	0,3591 (7)	0,7497 (7)	0,1399 (4)	0,63 (09)
P(3)	0,9968 (7)	0,1081 (7)	0,3641 (5)	0,81 (11)
P(4)	0,4734 (7)	0,3579 (8)	0,1400 (4)	0,96 (11)
P(5)	0,8892 (7)	0,8924 (7)	0,1366 (4)	0,64 (10)
P(6)	0,5787 (7)	0,6756 (7)	0,3475 (4)	0,54 (10)
P(7)	0,6093 (7)	0,2500 (7)	0,3609 (4)	0,84 (11)
P(8)	0,9033 (7)	0,3248 (7)	0,1520 (4)	0,63 (10)
O(11)	0,132 (2)	0,503 (2)	0,340 (1)	1,6 (3)
O(12)	0,035 (2)	0,689 (2)	0,303 (1)	1,0 (3)
O(13)	0,033 (3)	0,615 (3)	0,436 (2)	2,8 (4)
O(14)	0,274 (2)	0,785 (2)	0,380 (1)	2,0 (3)
O(21)	0,436 (3)	0,759 (3)	0,065 (2)	2,6 (4)
O(22)	0,197 (2)	0,734 (2)	0,117 (2)	2,5 (3)
O(23)	0,449 (2)	0,901 (2)	0,183 (1)	0,6 (3)
O(24)	0,342 (3)	0,610 (2)	0,174 (1)	2,1 (4)
O(31)	0,989 (2)	0,950 (2)	0,370 (1)	1,4 (3)
O(32)	0,016 (3)	0,168 (2)	0,445 (1)	2,4 (4)
O(33)	0,148 (2)	0,211 (2)	0,322 (1)	1,4 (3)
O(34)	0,851 (2)	0,092 (2)	0,333 (1)	1,1 (3)
O(41)	0,627 (2)	0,496 (2)	0,157 (1)	1,8 (3)
O(42)	0,484 (2)	0,208 (2)	0,122 (1)	1,8 (4)
O(43)	0,347 (2)	0,310 (2)	0,197 (1)	0,9 (3)
O(44)	0,418 (2)	0,386 (2)	0,063 (1)	1,5 (3)
O(51)	0,850 (3)	0,836 (3)	0,053 (1)	2,2 (4)
O(52)	0,933 (2)	0,786 (2)	0,174 (1)	1,5 (4)
O(53)	0,044 (2)	0,051 (2)	0,133 (2)	2,4 (5)
O(54)	0,755 (2)	0,904 (2)	0,166 (1)	1,4 (3)
O(61)	0,449 (2)	0,509 (2)	0,330 (1)	1,4 (4)
O(62)	0,532 (2)	0,791 (2)	0,323 (1)	1,0 (3)
O(63)	0,738 (2)	0,705 (2)	0,317 (1)	1,2 (3)
O(64)	0,596 (2)	0,697 (2)	0,435 (1)	1,8 (4)
O(71)	0,546 (2)	0,099 (2)	0,318 (1)	1,6 (3)
O(72)	0,675 (3)	0,239 (2)	0,437 (1)	2,6 (4)
O(73)	0,732 (3)	0,392 (2)	0,323 (1)	1,7 (3)
O(74)	0,464 (2)	0,264 (2)	0,385 (1)	1,6 (3)
O(81)	0,941 (2)	0,491 (2)	0,169 (1)	1,3 (3)
O(82)	0,027 (2)	0,290 (2)	0,187 (1)	1,3 (3)
O(83)	0,738 (2)	0,207 (2)	0,179 (1)	1,2 (3)
O(84)	0,901 (2)	0,305 (2)	0,066 (1)	1,8 (4)
OW(1)	0,291 (3)	0,012 (3)	0,998 (2)	2,8 (5)
OW(2)	0,285 (3)	0,992 (3)	0,498 (1)	2,5 (4)
OW(3)	0,180 (3)	0,446 (3)	0,999 (1)	2,9 (4)
OW(4)	0,262 (3)	0,444 (3)	0,503 (1)	2,9 (4)

* Les listes des facteurs de structures, des paramètres thermiques anisotropes et des angles dans les polyèdres entourant les atomes de thallium et de phosphore ont été déposées aux dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39950: 30 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.

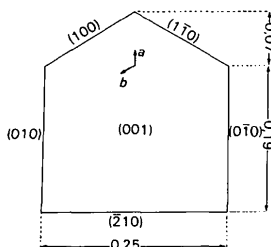


Fig. 1. Forme de la plaquette utilisée pour la mesure des intensités. (Les dimensions sont en mm, épaisseur: 0,06 mm.)

équivalents sont indiqués dans le Tableau 1 où les trois atomes de thallium trivalents sont appelés Tl(1), Tl(2) et Tl(3) et le thallium monovalent est appelé Tl.

Discussion.

Description de la structure. Les distances interatomiques et les angles de valence sont consignés dans le Tableau 2. La projection de la structure suivant l'axe c est représentée par la Fig. 2.

La structure de ce composé est constituée par des couches de tétraèdres (PO_4) situées dans les plans perpendiculaires à l'axe c de cotes moyennes $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ et $\frac{7}{8}$.

Entre ces couches s'intercalent alternativement des plans contenant uniquement des molécules d'eau (cotes moyennes 0 et $\frac{1}{2}$) et des plans contenant les atomes de thallium (cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$) (Fig. 3).

La cohésion de la structure est assurée d'une part dans le plan des phosphates par les liaisons hydrogène [de PO_3OH et $\text{PO}_2(\text{OH})_2$], et d'autre part entre les

couches de phosphates par les liaisons hydrogène des quatre molécules d'eau et par les polyèdres de coordination des atomes de thallium. Les plans de thallium (Tl^{3+} et Tl^+) sont ainsi séparés par des distances importantes: 8,9 Å; les interactions $Tl-Tl$ entre les plans sont donc faibles par rapport aux interactions $Tl-O$ dans un même plan, ce qui confère à ce composé un caractère bidimensionnel très marqué.

Tableau 2. Distances et angles de valence dans $Tl_3\{Tl_{0,5}(H_3O)_{0,5}\}H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$

(Les écarts types sont entre parenthèses.)

$Tl(1)-O(23)$	2,19 (2)	$Tl(3)-O(11)$	2,14 (2)
$Tl(1)-O(34)$	2,18 (2)	$Tl(3)-O(24)$	2,22 (2)
$Tl(1)-O(54)$	2,19 (2)	$Tl(3)-O(33)$	2,10 (2)
$Tl(1)-O(62)$	2,25 (2)	$Tl(3)-O(43)$	2,21 (2)
$Tl(1)-O(71)$	2,21 (3)	$Tl(3)-O(61)$	2,23 (2)
$Tl(1)-O(83)$	2,22 (3)	$Tl(3)-O(82)$	2,22 (2)
$Tl(2)-O(12)$	2,20 (2)	$Tl-O(12)$	2,90 (2)
$Tl(2)-O(41)$	2,19 (2)	$Tl-O(23)$	2,93 (2)
$Tl(2)-O(52)$	2,20 (2)	$Tl-O(31)$	3,12 (2)
$Tl(2)-O(63)$	2,21 (2)	$Tl-O(33)$	2,97 (2)
$Tl(2)-O(73)$	2,16 (2)	$Tl-O(43)$	2,90 (2)
$Tl(2)-O(81)$	2,25 (2)	$Tl-O(52)$	3,03 (2)
		$Tl-O(53)$	3,06 (3)
		$Tl-O(71)$	2,92 (2)
$P(1)-O(11)$	1,52 (3)	$P(5)-O(51)$	1,57 (2)
$P(1)-O(12)$	1,50 (2)	$P(5)-O(52)$	1,49 (3)
$P(1)-O(13)$	1,52 (3)	$P(5)-O(53)$	1,57 (2)
$P(1)-O(14)$	1,54 (2)	$P(5)-O(54)$	1,48 (3)
$P(2)-O(21)$	1,51 (3)	$P(6)-O(61)$	1,55 (2)
$P(2)-O(22)$	1,57 (3)	$P(6)-O(62)$	1,50 (2)
$P(2)-O(23)$	1,53 (2)	$P(6)-O(63)$	1,54 (2)
$P(2)-O(24)$	1,45 (3)	$P(6)-O(64)$	1,57 (2)
$P(3)-O(31)$	1,55 (2)	$P(7)-O(71)$	1,52 (2)
$P(3)-O(32)$	1,53 (3)	$P(7)-O(72)$	1,54 (3)
$P(3)-O(33)$	1,52 (2)	$P(7)-O(73)$	1,50 (2)
$P(3)-O(34)$	1,47 (2)	$P(7)-O(74)$	1,56 (3)
$P(4)-O(41)$	1,49 (2)	$P(8)-O(81)$	1,54 (2)
$P(4)-O(42)$	1,58 (3)	$P(8)-O(82)$	1,55 (3)
$P(4)-O(43)$	1,49 (2)	$P(8)-O(83)$	1,54 (2)
$P(4)-O(44)$	1,56 (2)	$P(8)-O(84)$	1,55 (2)

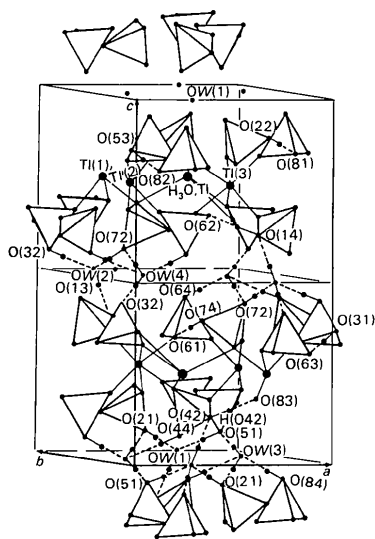
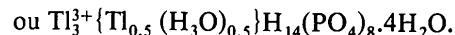
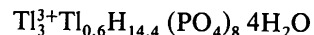


Fig. 2. Projection de la structure de $Tl_3\{Tl_{0,5}(H_3O)_{0,5}\}H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ suivant (001).

Les atomes d'hydrogène non localisés sont déterminés par des considérations sur les distances $OW-O$ (dans les liaisons $OW-H \cdots O$) (Tableau 3) et sur les écarts des distances $P-O$ par rapport à la longueur moyenne observée dans les monophosphates.

On trouve ainsi deux groupements PO_3OH [P(6) et P(8)] et six groupements $PO_2(OH)_2$ [P(1), P(2), P(3), P(4), P(5) et P(7)].

Composition chimique du composé. Les résultats d'affinement et les considérations sur les liaisons hydrogène conduisent à deux compositions possibles du cristal:



La première formule implique l'existence d'un site Tl^+ partiellement occupé et un nombre fractionnaire de protons. Par contre, la deuxième formule admet un remplissage du site Tl^+ par l'ion oxonium (avec le même

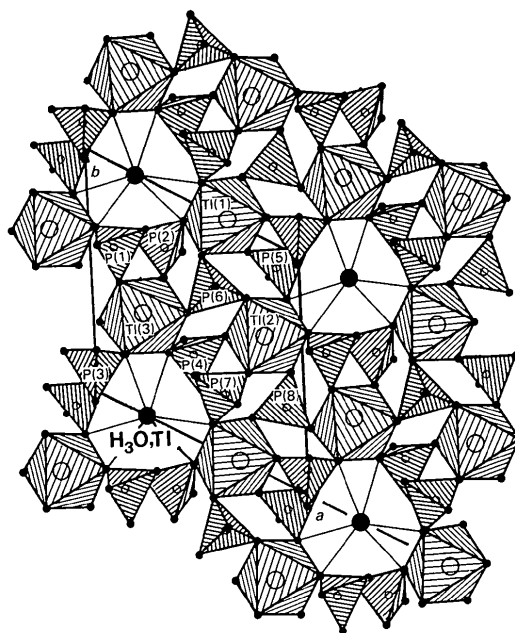


Fig. 3. Les liaisons hydrogène dans le phosphate acide de thallium à valence mixte.

Table 3. Caractéristiques des molécules d'eau et des liaisons hydrogène

$X-H \cdots Y$	$d(X \cdots Y)$ (Å)	$X-H \cdots Y$	$d(X \cdots Y)$ (Å)
$OW(1)-H(OW1) \cdots O(42)$	2,94 (3)	$OW(3)-H(OW3) \cdots O(21)$	3,12 (3)
$OW(1)-H(OW1) \cdots O(84)$	2,99 (3)	$OW(3)-H(OW3) \cdots O(51)$	2,84 (4)
$OW(2)-H(OW2) \cdots O(14)$	2,91 (4)	$OW(4)-H(OW4) \cdots O(32)$	2,82 (3)
$OW(2)-H(OW2) \cdots O(64)$	2,98 (3)	$OW(4)-H(OW4) \cdots O(72)$	3,10 (4)
$O(21)-H(O21) \cdots OW(1)$	2,77 (3)	$O(14)-H(O14) \cdots O(62)$	2,71 (3)
$O(51)-H(O51) \cdots OW(1)$	2,67 (5)	$O(22)-H(O22) \cdots O(81)$	2,66 (2)
$O(32)-H(O32) \cdots OW(2)$	2,77 (3)	$O(31)-H(O31) \cdots O(63)$	2,65 (2)
$O(72)-H(O72) \cdots OW(2)$	2,78 (4)	$O(42)-H(O42) \cdots O(83)$	2,70 (3)
$O(44)-H(O44) \cdots OW(3)$	2,92 (4)	$O(53)-H(O53) \cdots O(82)$	2,64 (4)
$O(84)-H(O84) \cdots OW(3)$	2,67 (3)	$O(74)-H(O74) \cdots O(61)$	2,70 (3)
$O(13)-H(O13) \cdots OW(4)$	2,87 (4)		
$O(64)-H(O64) \cdots OW(4)$	2,67 (4)		

taux d'occupation par Tl^+ et par H_3O^+ ce qui donne le même pouvoir de diffusant que $0,6 \text{ Tl}^+$). Cette dernière hypothèse est en accord avec la présence de H_3O^+ dans les sites monovalents observés dans les orthophosphates acides de fer, $\text{Fe}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (d'Yvoire, 1962), et d'aluminium, $\text{Al}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Brodalla & Kniep, 1980).

Les positions atomiques dans cette dernière structure (monoclinique $C2/c$) ont été entièrement déterminées, y compris celles des atomes d'hydrogène. L'isotypie de $\text{Tl}_3\{\text{Tl}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\}\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Al}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est particulièrement frappante, si on décrit la structure du sel de thallium dans le repère monoclinique par la transformation:

$$\mathbf{a}_{\text{mono}} = -(\mathbf{a}_{\text{tri}} + \mathbf{b}_{\text{tri}}), \mathbf{b}_{\text{mono}} = \mathbf{a}_{\text{tri}}, \mathbf{c}_{\text{mono}} = \mathbf{c}_{\text{tri}}.$$

Acta Cryst. (1985). **C41**, 814–816

Structure of Dodecalcium Potassium Fluoride Dioxide Tetrasilicate Bis(sulphate), $\text{KF} \cdot 2[\text{Ca}_6(\text{SO}_4)(\text{SiO}_4)_2\text{O}]$: a Fluorine-Containing Phase Encountered in Cement Clinker Production Process

BY JOSE FAYOS, FREDERIK P. GLASSER, R. ALAN HOWIE, ERIC LACHOWSKI AND MERCEDES PEREZ-MENDEZ

Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen AB9 2UE, Scotland

(Received 7 November 1984; accepted 24 January 1985)

Abstract. $M_r = 1131.5$, trigonal, $R\bar{3}m$, $a_H = 7.197(5)$, $c_H = 41.224(28) \text{ \AA}$, $V = 1894.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, $D_m = 2.92$, $D_x = 2.975 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 3.06 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1692$, room temperature, final $R = 0.046$ for 225 unique reflections; crystal selected from synthetic material. The crystal structure analysis confirms the chemical formula of the phase. The structure is related to that of tricalcium silicate (Ca_3SiO_5) and reveals the presence of rows containing oxide, sulphate, silicate and fluoride anions and six- (or twelve-) coordinate potassium, with seven-coordinate calcium on sites between the rows interconnecting them with Ca—O and Ca—F bonds.

Introduction. The title compound was described by Trivino Vazquez (1982) who isolated it from sedimentary coatings of Dopal kilns and designated it phase *H*. Since phase *H* was encountered in admixture with several other phases during its synthesis in the laboratory, there was some doubt as to its precise chemical composition and even as to its physical properties, e.g. density and X-ray powder diffraction pattern. Accordingly phase *H* has been prepared synthetically and an X-ray structure analysis carried out to characterize it more completely.

Cette étude montre qu'à côté des orthophosphates de thallium monovalents et trivalents, déjà connus, il existe aussi des orthophosphates de thallium à valence mixte.

Références

- BRODALLA, J. D. & KNIEP, R. (1980). *Z. Naturforsch. Teil B*, **35**, 403–404.
 Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 KHOMUTOVA, T. V., FAKEEV, A. A. & ZAKHARCHENKO, I. F. (1980). *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**, 613–615.
 ODDON, Y. (1979). Thèse d'Etat, n° 79–02, Univ. Claude-Bernard, Lyon I.
 YVOIRE, F. D' (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1243–1246.

Experimental. Phase *H* was prepared by heating a stoichiometric mixture of CaCO_3 , silica gel, K_2CO_3 and CaF_2 together with 6% (by weight) excess of KF and 6% excess of CaSO_4 at 1270 K for 1 h followed by crystallization of the melt at 1220 K for 48 h to yield crystals in the form of hexagonal plates suitable for further study. Electron microprobe analysis of the resulting crystals revealed the presence of Ca, K, S and Si in the ratio 1:0.09 (2):0.17 (1):0.32 (3) in agreement, within error, with the values 1:0.083:0.166:0.333 calculated for the formula $\text{KF} \cdot 2(\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{SO}_{13})$ as proposed for phase *H* by Trivino Vazquez (1982).

Measured density from Trivino Vazquez (1982); crystal flake $0.25 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}$. Intensities collected on Nicolet P3 diffractometer, graphite monochromator, $\text{Mo K}\alpha$; unit cell from 14 reflections in range $19 \leq 2\theta \leq 23^\circ$. No absorption correction. Data collected in range $0 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $\omega/2\theta$ scan method; h, k, l in ranges $0 \leq h, k \leq 5$ and $-40 \leq l \leq 40$; standard reflections 0,0,15 and $20\bar{7}$ showed no significant variation. 364 reflections measured (for Laue group $\bar{3}$); 246 unique (for Laue group $\bar{3}m$); 21 unobserved [$I < 2\sigma(I)$] not used in calculations. Partial solution of structure from MULTAN80 (Main *et al.*, 1980), completed by Fourier methods; block-diagonal least