

Acta Cryst. (1975). B31, 1794

Structure cristalline de $K_2V_3O_8$ ou $K_2(VO)[V_2O_7]$. Par JEAN GALY et ALAIN CARPY, *Service de Chimie Minérale Structurale, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France*

(Reçu le 10 décembre 1974, accepté le 28 janvier 1975)

$K_2V_3O_8$ crystallizes in the tetragonal system, space group $P4bm$; the parameters are $a = 8.870$ and $c = 5.215$ Å. The crystal structure, refined to an R value of 0.038, is isostructural with the mineral fresnoite, $Ba_2(TiO)[Si_2O_7]$.

Dans le système $K_2O-V_2O_5-VO_2$, Pouchard (1967), Pouchard, Galy, Rabardel & Hagenmuller (1967) ont précisé les conditions d'obtention et les caractères cristallographiques de la phase quadratique φ de formule $K_2V_3O_8$.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés au Tableau 1, les distances et angles interatomiques au Tableau 2.*

Détermination de la structure

A partir d'un petit bloc monocristallin de $K_2V_3O_8$ ($0,04 \times 0,04 \times 0,03$ mm), une étude radiocristallographique complète a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3 (radiation Mo $K\alpha$, monochromateur à lame de graphite). Les paramètres obtenus ($a = 8,870 \pm 0,006$, $c = 5,215 \pm 0,005$ Å, $Z = 2$, groupe spatial $P4bm$) sont en bon accord avec ceux de Pouchard *et al.* (1967). Les intensités de 396 réflexions hkl satisfaisant au test $I > 2\sigma(I)$ ont été mesurées et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion du potassium, du vanadium et de l'oxygène ont été tirés des tables de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et affinée par la méthode des moindres carrés jusqu'à la valeur 0,038 du facteur R dans le cadre du groupe spatial $P4bm$.

Description de la structure et discussion

Une projection de la structure sur le plan (001) est donnée à la Fig. 1. La structure de $K_2V_3O_8$ consiste en des feuillets $(V_3O_8)_n^{2-}$ parallèles au plan (001) formés par des pyramides tétraédrales VO_5 et des tétraèdres VO_4 . Ces derniers sont groupés par deux par l'intermédiaire d'un sommet formant ainsi un groupement V_2O_7 . Les oxygènes formant les bases des polyèdres VO_5 et VO_4 sont pratiquement situés dans un plan perpendiculaire à l'axe Oz et les oxygènes des sommets pointent dans la direction $[00\bar{1}]$.

Le potassium, entre les feuillets, assure la cohésion du

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30899: 3 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique anisotrope

Les β_{ij} sont multipliés par 10^4 . * indique que la cote z de l'atome V(2) a été choisie comme origine.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
K 4(c)	0,3010 (4)	0,8310 (4)	0,9595 (7)	91 (2)	91 (2)	172 (10)	-51 (2)	6 (3)	6 (3)
V(1) 2(a)	0	0	0,4951 (9)	17 (0)	17 (0)	118 (7)	0	0	0
V(2) 4(c)	0,1340 (2)	0,6340 (2)	0,49*	20 (1)	20 (1)	110 (4)	-1 (1)	0 (3)	0 (3)
O(1) 8(d)	0,0866 (6)	0,8081 (6)	0,5996 (11)	24 (5)	58 (6)	187 (18)	-9 (5)	13 (9)	-9 (9)
O(2) 4(c)	0,1299 (14)	0,6299 (14)	0,1780 (15)	60 (6)	60 (6)	130 (25)	-8 (8)	14 (10)	14 (10)
O(3) 2(b)	0	$\frac{1}{2}$	0,6104 (22)	41 (34)	48 (19)	159 (40)	-18 (10)	0	0
O(4) 2(a)	0	0	0,1918 (29)	92 (12)	92 (12)	186 (49)	0	0	0

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) interatomiques de liaison dans $K_2V_3O_8$

Pyramide à base carrée autour du vanadium tétravalent

V(1)-O(4)	1.582 (5)
V(1)-O(1) ($4 \times$)	1.945 (5)
O(1)-O(4) ($4 \times$)	2.830 (7)
O(1)-O(13) ($4 \times$)	2.641 (7)
O(1)-V(1)-O(4)	106.27 (26)
V(1)-O(1)-V(2)	142.99 (19)

Antiprisme à base pentagonale autour du potassium

K-O(1) ($2 \times$)	2.875 (6)
K-O(12) ($2 \times$)	3.191 (6)
K-O(31)	2.794 (5)
K-O(4) ($2 \times$)	3.512 (6)
K-O(22) ($2 \times$)	2.907 (11)
K-O(2)	2.769 (11)

Groupement $[V_2O_7]^{4-}$

V(2)-O(1) ($2 \times$)	1.699 (5)
V(2)-O(2)	1.628 (11)
V(2)-O(3)	1.794 (4)
O(1)-O(2) ($2 \times$)	2.736 (12)
O(2)-O(3)	2.781 (11)
O(1)-O(3) ($2 \times$)	2.839 (7)
O(1)-O(11)	2.778 (8)
V(2)-V(1)	3.457 (13)
O(2)-V(2)-O(1)	110.60 (53)
O(2)-V(2)-O(3)	108.63 (51)
O(1)-V(2)-O(11)	109.66 (27)
O(1)-V(2)-O(3)	108.68 (26)
V(2)-O(3)-V(21)	139.03 (14)

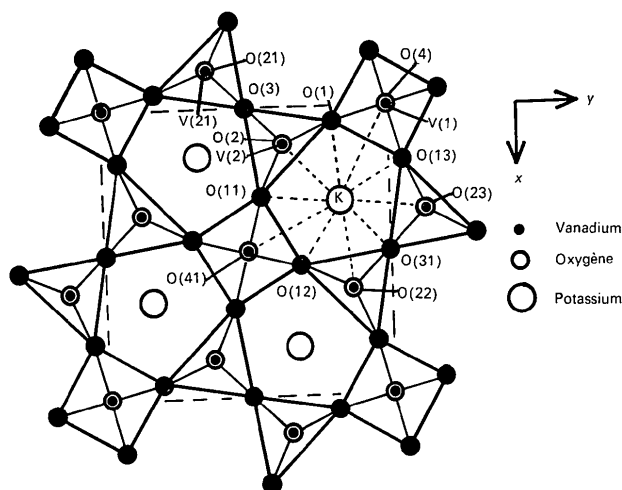


Fig. 1. Projection de la structure de $K_2V_3O_8$ sur le plan (001).

réseau; il est environné par dix atomes d'oxygène formant un antiprisme pentagonal.

Cette structure cristalline de $K_2V_3O_8$ ou $K_2(VO)[V_2O_7]$

est isotype de la fresnoïte $Ba_2(TiO)[Si_2O_7]$ reportée par Massé, Grenier & Durif (1967) et Moore & Louisnathan (1967, 1969).

Dans $K_2V_3O_8$, le vanadium(+IV) occupe les sites pyramidaux à base carrée [site V(1)]; la liaison V(1)–O(4) très courte, 1,582 Å, est typique du radical vanadyle VO^{2+} . Le vanadium(+V) dans les tétraèdres VO_4 présente un environnement légèrement distordu, la liaison la plus longue V(2)–O(3) = 1,794 Å étant celle qui assume le pont V–O–V dans les groupements $[V_2O_7]^{4-}$.

Références

- McMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *N.B.S. Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.
 MASSÉ, R., GRENIER, J. C. & DURIF, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **1**, 20–23.
 MOORE, P. B. & LOUISNATHAN, J. (1967). *Science*, **156**, 1361–1362.
 MOORE, P. B. & LOUISNATHAN, J. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 438–448.
 POUCHARD, M. (1967). Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux.
 POUCHARD, M., GALY, J., RABARDEL, L. & HAGENMULLER, P. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 1943–1946.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1795

A redetermination of the crystal structure of $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. By D. PETROVIĆ and B. RIBÁR, *Faculty of Science, Physics Department, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Ilije Djuričića 4, Yugoslavia*

(Received 20 January 1975; accepted 11 February 1975)

Zn is in 2(c) $(0,0,\frac{1}{2})$ not 2(d) $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ as reported by Ribár, Nowacki, Šljukić, Ščavničar & Gabela [*Z. Kristallogr.* (1969). **129**, 305–317]; the structure is isotypic with that of $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Similar values of lattice constants and the same space group for $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ suggested isomorphism of their structures and the coordinates of the zinc compound were used as input for a structure-factor calculation of $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Ribár, Gabela, Herak & Prelesnik, 1973). However, the three-dimensional Fourier and difference Fourier syntheses showed that the location of the magnesium atom is not in 2(d) $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ but in 2(c) $(0,0,\frac{1}{2})$. A closer inspection revealed the mis-indexing of the data for $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (hkl and $\bar{h}kl$ indices were exchanged because the angle β is very close to 90°). Therefore a complete redetermination of the crystal structure of zinc nitrate dihydrate was undertaken. The unit cell has, as previously reported, $a = 5.754$ (6), $b = 5.978$ (5), $c = 8.557$ (5) Å, $\beta = 91.0$ (5)°; space group $P2_1/c$, $Z = 2$. The intensities were determined with a microdensitometer for layers 0–3 along a , 0–3 along b and 0–4 along c , by the multiple-film method with an integrating Weissenberg camera and Cu $K\alpha$ radiation, spherical crystal. 459 independent non-zero reflexions were observed. Lp and absorption corrections were applied.

With starting coordinates as given by Ribár, Nowacki, Šljukić, Ščavničar & Gabela (1969), but with $x = 0$, $y = 0$, $z = \frac{1}{2}$ for the zinc atom, diagonal-matrix least-squares refine-

Table 1. *Fractional coordinates and isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2$)*

	x	y	z	B
Zn	0	0	0.5	2.12 (3)
O(1)	0.0540 (12)	0.3676 (12)	0.2338 (9)	2.16 (12)
O(2)	0.4260 (12)	0.4165 (13)	0.2465 (9)	2.33 (12)
O(3)	0.2565 (14)	0.2221 (12)	0.4224 (9)	2.03 (12)
N	0.2480 (13)	0.3385 (13)	0.2984 (9)	1.49 (12)
O _w	0.2461 (12)	−0.2452 (12)	0.5120 (9)	1.92 (12)

Table 2. *Bond distances ($\text{\AA}$) and angles ($^\circ$)*

Symmetry code i $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$			
Zn—O _w	2.039 (9) (2 $\times$)	O(1)—N	1.25 (2)
Zn—O(3)	2.102 (10) (2 $\times$)	O(2)—N	1.22 (2)
Zn—O(1')	2.169 (9) (2 $\times$)	O(3)—N	1.27 (2)
O _w —Zn—O(3)	88.8 (4)	O(1)—N—O(2)	122.5 (1.5)
O(3)—Zn—O(1')	91.7 (4)	O(1)—N—O(3)	117.8 (1.4)
O(1')—Zn—O _w	82.6 (4)	O(2)—N—O(3)	119.7 (1.4)