

solides sous lesquels l'ion central 'voit' les faces du polyèdre, c'est-à-dire les ions environnants, ont des valeurs voisines pour les ions les plus proches (Tableau 4). On observe également que la contribution des atomes distants de plus de 3,30 Å reste comprise entre 2 et 7%. Ceci montre qu'en dépit d'une dissymétrie de site prononcée, les ions europium ont un environnement compact.

### Conclusion

Le composé de formule brute  $\text{EuGeS}_3$  se révèle être un thiogermanate d'europium dont la formule doit s'écrire  $\text{Eu}_3\text{Ge}_3\text{S}_9$ .

L'étude structurale montre d'autre part l'existence d'un polyanion cyclique  $\text{Ge}_3\text{S}_9^{6-}$  bien individualisé, résultant de l'enchaînement par leurs sommets de trois tétraèdres  $\text{GeS}_4^{2-}$ ; l'hétérocycle  $\text{Ge}_3\text{S}_3$  présentant une conformation de type chaise. Dans la structure, les anions sont disposés en couches parallèles au plan (111). Les atomes d'europium se répartissent avec la même fréquence dans trois sites d'environnement différent. Au sein d'une couche d'anions, la cohésion est assurée uniquement par les ions europium heptacoordinés  $\text{Eu}(2)$  qui lient quatre anions  $\text{Ge}_3\text{S}_9^{6-}$ , alors que les ions europium hexacoordinés  $\text{Eu}(1)$  et octacoordinés  $\text{Eu}(3)$  relient entre elles les couches successives d'anions.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 3189–3193

Nous remercions Monsieur le Professeur N. Rodier, qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

### Références

- BARNIER, S. & GUITTARD, M. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 205–208.  
 BESANÇON, P. (1978). *J. Solid State Chem.* A paraître.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 300–313.  
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 408–417.  
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1963). *Crystal Data. Part II. Determinative Tables* (2, 3). Spec. Monogr. No. 5, Am. Crystallogr. Assoc.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.  
 KREBB, B. & POHL, S. (1971). *Z. Naturforsch. Teil B*, **26**, 853.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E., RIBES, M. & MAURIN, M. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 757–770.  
 PHILIPPOT, E., RIBES, M. & LINDQVIST, O. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 477–489.  
 RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 195–205.

## Structure Cristalline de la Phase $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$

PAR JEAN PIERRE DELOUME, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET MARC ROUBIN

Laboratoire de Chimie Minérale 3, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 22 mars 1978, accepté le 8 juin 1978)

Crystals of  $\beta\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  are cubic, space group  $P2_13$ , with  $a = 11.126(2)$  Å and  $Z = 4$ . Mo  $K\alpha$  intensities were collected at  $-5^\circ\text{C}$  on an automatic four-circle diffractometer. The structure was determined by means of the Patterson function and a trial method involving successive isotropic least-squares refinements followed by Fourier syntheses. Finally, an anisotropic full-matrix least-squares refinement yielded an  $R$  value of 0.044 for the 343 reflexions actually measured. The four Ga atoms and 12 Se atoms are located on four sets of 4( $a$ ) special positions (ternary axes) and all the Ag atoms and the other 12 Se atoms on four sets of 12( $b$ ) positions. The structure has  $\text{GaSe}_4$  tetrahedra with  $C_3$  symmetry and three Ga–Se bonds of 2.367 (6) Å and one of 2.363 (9) Å. The Ag atoms are each bound to three Se atoms in an almost planar triangular arrangement with an Ag–Se bond-length range of 2.573 (3)–2.810 (5) Å. Four different kinds of sites are observed for the Se atoms: in two sites the Se atoms [4( $a$ ) positions] are surrounded by six Ag atoms; in the third 4( $a$ ) site the Se atom is surrounded by three Ag and one Ga atom; and in the unsymmetrical fourth site [12( $b$ ) positions], by four Ag atoms and one Ga atom.

### Introduction

De nombreux composés de formule  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sont connus (Hahn, Schulze & Sechser, 1965; Gorochoy, 1968; Rysanek, Laruelle & Katty, 1976; Eulenberger, 1977). Lorsque  $M$  est un métal du groupe IIIb, on peut supposer l'existence de composés  $\text{Ag}_9\text{MX}_6$ . L'étude du système pseudobinaire  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , a mis effectivement en évidence celle du composé à fusion congruente  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  (Deloume & Roubin, 1976; Mikkelsen, 1977). La forme  $\alpha$  stable à température ambiante cristallise dans le système cubique faces centrées. En abaissant la température elle se transforme de manière réversible, vers  $8^\circ\text{C}$ , en une forme  $\beta$ .

### Résultats expérimentaux

Le composé  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  a été préparé par chauffage en ampoule de silice scellée sous vide, d'un mélange stoechiométrique des séléniures  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (Deloume & Roubin, 1976). La croissance des cristaux qui sont de couleur noire et d'aspect métallique a été réalisée à partir du solide par réaction de transfert en phase gazeuse dans une ampoule en silice de 16 mm de diamètre et de 300 mm de longueur; l'agent de transfert était de l'iode ( $5 \text{ mg ml}^{-1}$ ). L'ampoule a été placée dans le gradient naturel d'un four, l'extrémité contenant les réactifs étant maintenue à  $800^\circ\text{C}$ . Parmi les cristallites obtenus en zone froide, les monocristaux sont rares et très fragiles, ce qui interdit de les tailler.

Le cristal utilisé peut être très approximativement assimilé à un parallélépipède de dimensions  $0,045 \times 0,055 \times 0,07 \text{ mm}$ ; il a d'abord été examiné à température ambiante sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) ce qui a permis de retrouver la maille cubique faces centrées déjà connue de la phase  $\alpha$  (Deloume & Roubin, 1976). Le cristal a alors été refroidi et maintenu à une température d'environ  $-5^\circ\text{C}$ . La maille de la phase  $\beta$  reste cubique mais n'est plus faces centrées; les axes cristallographiques conservent la même position et la valeur du paramètre demeure la même.

Pour déterminer le groupe d'espace et minimiser les effets de l'absorption, les intensités de 4184 réflexions (rayonnement  $\text{Mo K}\alpha$ ) ont été examinées en balayage  $\omega-2\theta$  correspondant à la demi-sphère de réflexion limitée à  $1 < \theta \leq 35^\circ$ . Les intensités de 2576 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées. On constate d'une part l'extinction systématique des ordres  $h00$  pour  $h = 2n + 1$ ,  $0k0$  pour  $k = 2n + 1$  et  $00l$  pour  $l = 2n + 1$ . D'autre part pour chaque ordre  $hkl$  dont les valeurs absolues des indices sont différentes, les ordres s'en déduisant par permutation circulaire des indices possèdent malgré l'absorption une intensité comparable, tandis que les

ordres obtenus en transposant deux des indices correspondent, sauf coïncidence, à une intensité nettement différente. Ainsi le groupe  $P2_13$  s'impose sans ambiguïté. Etant donné la morphologie peu définie du cristal nous n'avons pas tenté d'effectuer de corrections d'absorption malgré la valeur maxima relativement élevée du produit  $\mu r$  ( $\approx 1,5$ ). Cependant pour en minimiser les effets nous n'avons considéré que l'intensité maximale mesurée pour chaque lot de réflexions équivalentes. Ainsi 343 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination de la structure.

Les paramètres habituels ont pour valeur  $a = 11,126(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 1378,8 \text{ \AA}^3$ ;  $M_r = 1514,3$ ;  $D_c = 7,30 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ ;  $F(000) = 2632$ ;  $\mu = 313 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ .

### Détermination de la structure

Au départ nous avons supposé pour les atomes de sélénium une disposition relative identique à celle qui est observée pour le tellure et le soufre dans les structures des composés  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  et  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (Rysanek, Laruelle & Katty, 1976; Eulenberger, 1977). Cette disposition expliquait un nombre important de pics les plus hauts de la fonction de Patterson. Nous avons alors adopté un processus consistant à affiner les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation isotrope, puis à calculer la synthèse de Fourier résultante. En réitérant plusieurs fois, nous avons été conduits progressivement d'une part à introduire de nouvelles positions pour chaque espèce d'atome et d'autre part à éliminer celles pour lesquelles le facteur d'agitation prenait une valeur exagérément élevée. De cette façon, l'indice de coïncidence  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$  a décru régulièrement jusqu'à 0,07 lorsque tous les atomes furent localisés. Les quatre atomes de gallium occupent des positions spéciales  $4(a)$ ; les 24 atomes de sélénium se répartissent en 12 atomes sur des

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ( $\times 10^4$ ) *avec déviations standard et facteurs d'agitation isotrope équivalents*

L'expression utilisée pour le calcul des facteurs de température équivalents est:

$$B_{\text{eq}} = 4/3a^2(\beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33} - 2\beta_{12} - 2\beta_{13} - 2\beta_{23}).$$

	Position de Wyckoff	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ga	4(a)	5080 (4)	5080 (4)	5080 (4)	1,0 $\text{\AA}^2$
Se(1)	4(a)	192 (4)	192 (4)	192 (4)	1,3
Se(2)	4(a)	6304 (4)	6304 (4)	6304 (4)	1,4
Se(3)	4(a)	2628 (3)	2628 (3)	2628 (3)	1,3
Se(4)	12(b)	3975 (4)	6232 (4)	3672 (4)	0,6
Ag(1)	12(b)	-1727 (3)	697 (4)	1378 (3)	2,5
Ag(2)	12(b)	2272 (4)	2308 (4)	313 (3)	2,3
Ag(3)	12(b)	-1692 (3)	349 (3)	-1466 (4)	2,8

positions spéciales 12(b) et en 12 autres sur trois lots de positions 4(a); et les 36 atomes d'argent sont sur trois positions 12(b).

Après trois itérations d'affinement avec paramètres thermiques anisotropes l'indice final vaut 0,044 et l'indice pondéré  $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$  est de 0,064. La pondération utilisée était du type  $w = (a + b|F_o|)^{-2}$  calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences  $\Delta F = ||F_o| - |F_c||$  en fonction de la moyenne des  $|F_o|$ . Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 1.\*

### Description de la structure

En idéalisant la position de l'atome Se(3) en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  il est possible de découper la maille en deux types de cubes de côté  $a/2$  ayant chacun quatre sommets occupés par des atomes de sélénium (Fig. 1). Le remplissage de chaque type de cubes est très différent: le premier renferme l'atome de gallium avec son entourage

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33736: 4 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.

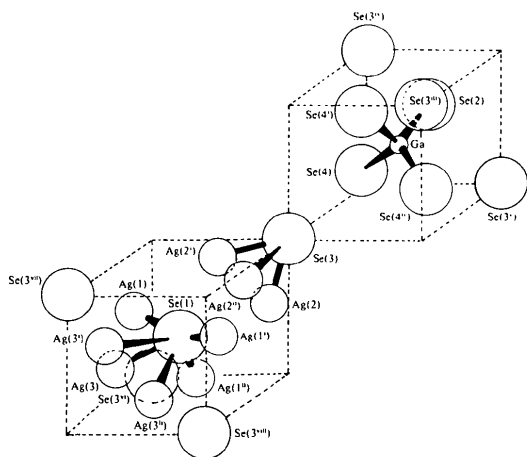


Fig. 1. Représentation schématique des motifs structuraux du cristal au moyen de deux cubes de côté  $a/2$ .

Tableau 2. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) de liaison dans le tétraèdre  $\text{GaSe}_4$

Ga—Se(4)	} 2,367 (6)	Ga—Se(2)	2,363 (9)	
Ga—Se(4 <sup>i</sup> )				
Ga—Se(4 <sup>ii</sup> )				
Se(4)—Ga—Se(4 <sup>i</sup> )	} 107,3 (2)	Se(4)—Ga—Se(2)	} 111,6 (2)	
Se(4)—Ga—Se(4 <sup>ii</sup> )				
Se(4 <sup>i</sup> )—Ga—Se(4 <sup>ii</sup> )				

tétraédrique d'atomes de sélénium décrit plus loin et le second renferme un atome de sélénium Se(1) placé au centre et neuf atomes d'argent. Dans le cristal ces cubes sont alternés par les axes  $2_1$ . Cette manière de voir souligne en particulier la répartition inégale des atomes d'argent dans la structure.

L'atome de gallium est situé à l'intérieur d'un tétraèdre de symétrie ternaire formé par quatre atomes de sélénium. Cet arrangement est très proche d'un tétraèdre régulier dont le gallium occuperait le centre. Le Tableau 2 montre en effet que les distances de liaison Ga—Se sont quasiment égales et que les angles ne sont que légèrement différents.

Les atomes d'argent occupent trois types de sites comparables. Dans chaque cas ils se trouvent presque au centre d'un triangle de trois atomes de sélénium (Fig. 2). Toutes les distances de liaison Ag—Se rencontrées dans la structure sont comprises entre 2,573 (3) et 2,810 (5) Å. Pour chaque atome d'argent, on trouve aussi à une distance relativement importante [de 3,110 (6) à 3,369 (9) Å] un quatrième atome de sélénium. Les angles entre liaisons Ag—Se sont pour chaque triangle rassemblés dans le Tableau 3; les distances, par rapport au triangle, de l'atome d'argent et du quatrième atome de sélénium figurent dans le Tableau 4. Nous indiquons dans le Tableau 5 les distances entre les atomes d'argent eux-mêmes. Sans nous prononcer sur la réalité d'éventuelles liaisons on peut toutefois noter que la plus courte distance:  $\text{Ag}(1) \cdots \text{Ag}(3^i) = 2,909$  Å correspond à la distance de liaison interatomique observée dans l'argent pur (2,89 Å).

Les quatre atomes de sélénium du motif asymétrique possèdent un entourage particulier. Les atomes Se(1), Se(2) et Se(3) situés sur les axes ternaires [positions 4(a)] ont un entourage de symétrie ternaire (Fig. 3), tandis que celui de l'atome Se(4) qui est en position générale 12(b) ne montre aucune symétrie.

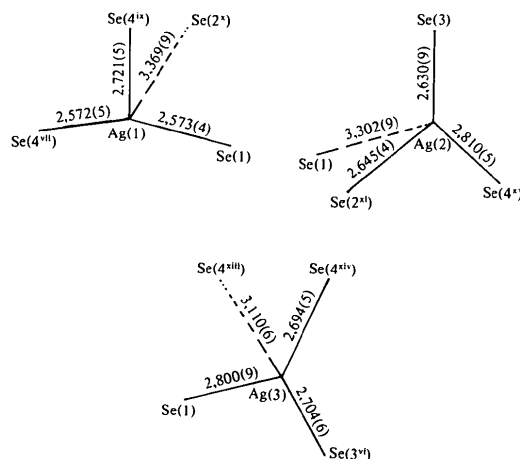


Fig. 2. Entourages des atomes d'argent.

Tableau 3. Angles de liaison Se—Ag—Se ( $^\circ$ )

Se(1)—Ag(1)—Se(4 <sup>vii</sup> )	147,9 (4)	Se(3)—Ag(2)—Se(2 <sup>xi</sup> )	129,3 (5)	Se(1)—Ag(3)—Se(3 <sup>vi</sup> )	125,2 (3)
Se(1)—Ag(1)—Se(4 <sup>ix</sup> )	113,2 (4)	Se(3)—Ag(2)—Se(4 <sup>x</sup> )	129,2 (2)	Se(1)—Ag(3)—Se(4 <sup>xiv</sup> )	120,9 (2)
Se(4 <sup>vii</sup> )—Ag(1)—Se(4 <sup>ix</sup> )	98,6 (2)	Se(2 <sup>xii</sup> )—Ag(2)—Se(4 <sup>x</sup> )	95,6 (5)	Se(3 <sup>vi</sup> )—Ag(3)—Se(4 <sup>xiv</sup> )	106,8 (2)

Tableau 4. Distances ( $\text{Å}$ ) de l'atome d'argent et de l'atome de sélénium non lié au plan des trois atomes de sélénium

Plan Se(1), Se(4 <sup>ix</sup> ), Se(4 <sup>vii</sup> )	
Ag(1) 0,074	Se(2 <sup>x</sup> )—3,266
Plan Se(3), Se(2 <sup>xi</sup> ), Se(4 <sup>x</sup> )	
Ag(2) 0,367	Se(1) 3,650
Plan Se(1), Se(3 <sup>vi</sup> ), Se(4 <sup>xiv</sup> )	
Ag(3) 0,420	Se(4 <sup>xiii</sup> ) 3,458

Tableau 5. Principales distances argent...argent rencontrées dans la structure ( $\text{Å}$ )

Ag(1)···Ag(3 <sup>i</sup> )	2,909 (5)	Ag(1)···Ag(3 <sup>xv</sup> )	3,194 (5)
Ag(1)···Ag(2 <sup>i</sup> )	3,048 (6)	Ag(2)···Ag(2 <sup>i</sup> )	3,111 (7)
Ag(1)···Ag(2 <sup>xiii</sup> )	3,115 (6)	Ag(2)···Ag(3 <sup>xvii</sup> )	3,126 (6)
Ag(1)···Ag(3)	3,189 (5)	Ag(3)···Ag(3 <sup>i</sup> )	3,049 (7)

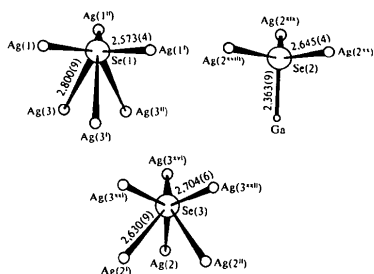


Fig. 3. Entourages de symétrie ternaire des atomes Se(1), Se(2) et Se(3).

L'atome Se(1) est lié à six atomes d'argent et constitue le sommet commun de deux pyramides trigonales régulières. L'une dont la base est formée par les atomes Ag(1), Ag(1<sup>i</sup>), Ag(1<sup>ii</sup>) est très aplatie puisque sa hauteur est de 0,148 Å; l'autre ayant pour base les atomes Ag(3), Ag(3<sup>i</sup>), Ag(3<sup>ii</sup>) est au contraire très étirée puisqu'on calcule une hauteur de 2,176 Å.

L'atome Se(2) est l'un des sommets du tétraèdre  $\text{GaSe}_4$ . Il est aussi entouré de trois atomes d'argent: Ag(2<sup>xiii</sup>), Ag(2<sup>xix</sup>) et Ag(2<sup>xx</sup>). Ces atomes d'argent et l'atome de gallium forment une pyramide trigonale régulière dont l'axe ternaire coïncide avec la liaison Ga—Se(2). La distance de Se(2) au plan des atomes d'argent est de 0,520 Å.

L'atome Se(3) est, comme l'atome Se(1), le sommet commun de deux pyramides trigonales régulières ayant chacune pour base trois atomes d'argent. La pyramide de base Ag(3<sup>xvi</sup>), Ag(3<sup>xvii</sup>), Ag(3<sup>xviii</sup>) est relativement

Tableau 6. Code de symétrie

(i)	$z, x, y$	(xiii)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$
(ii)	$y, z, x$	(xiv)	$\bar{z}, x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y$
(iii)	$\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, 1 - y$	(xv)	$\bar{x} - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} + z$
(iv)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	(xvi)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$
(v)	$1 - y, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$	(xvii)	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x}$
(vi)	$y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z, x$	(xviii)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(vii)	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	(xix)	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, 1 - x$
(viii)	$\frac{1}{2} - x, y, z - \frac{1}{2}$	(xx)	$\frac{1}{2} - z, 1 - x, \frac{1}{2} + y$
(ix)	$z - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, 1 - y$	(xxi)	$\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y$
(x)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	(xxii)	$\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x$
(xi)	$1 - y, z - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$	(xxiii)	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(xii)	$\frac{1}{2} - y, 1 - z, \frac{1}{2} + x$		

aplatie puisque sa hauteur est de 0,991 Å. L'autre pyramide est plus étirée avec une hauteur de 1,921 Å.

Enfin, l'environnement de l'atome Se(4) constitue un polyèdre dissymétrique formé par l'atome de gallium [Se(4)—Ga = 2,367 (6) Å] et par quatre atomes d'argent: Se(4)—Ag(1<sup>xiii</sup>) = 2,572 (5); Se(4)—Ag(3<sup>xvii</sup>) = 2,694 (5); Se(4)—Ag(1<sup>xii</sup>) = 2,721 (5) et Se(4)—Ag(2<sup>iv</sup>) = 2,810 (5) Å.

Le code de symétrie est explicité par le Tableau 6.

## Discussion

Se référant à la structure du composé  $\text{AgGaSe}_2$  qui est du type chalcopyrite (Hahn, Frank, Klingler, Meyer & Störger, 1953), on constate que dans la phase  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$  on ne retrouve d'environnement tétraédrique que pour l'atome de gallium.

Dans un autre composé,  $\text{CuGaSe}_2$  de type chalcopyrite également (Abrahams & Bernstein, 1974), le tétraèdre régulier  $\text{GaSe}_4$  possède des distances de liaison Ga—Se plus longues que dans  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$  [2,435 (1) au lieu de 2,363 (9) et 2,367 (6) Å].

D'autre part, l'environnement quasi-triangulaire observé pour les atomes d'argent est semblable à celui des atomes d'argent de type II dans le sélénure  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (Wieggers, 1971). Les atomes d'argent de type I sont entourés tétraédriquement avec des liaisons Ag—Se comprises entre 2,62 et 2,86 Å. Les atomes de type II donnent trois liaisons: 2,72; 2,76 et 2,81 Å, comprises dans l'intervalle de celles mesurées dans  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$  [2,573 (3)—2,810 (5) Å].

Signalons enfin que nous avons entrepris la détermination de la structure de la phase  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\alpha$ . Nous espérons que la comparaison des phases  $\alpha$  et  $\beta$  non seulement entre elles mais aussi avec les composés du type  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  s'avèrera intéressante.

## Références

- ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1974). *J. Chem. Phys.* **61**, 1140–1146.
- DELOUME, J. P. & ROUBIN, M. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 747–749.
- EULENBERGER, G. (1977). *Monatsh. Chem.* **108**, 901–913.
- GOROCHOV, O. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 1054–1062.
- HAHN, H., FRANK, G., KLINGLER, W., MEYER, A. D. & STÖRGER, G. (1953). *Z. Anorg. Chem.* **271**, 153–170.
- HAHN, H., SCHULZE, H. & SECHSER, L. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 451.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MIKKELSEN, J. C. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 497–502.
- RYSANEK, N., LARUELLE, P. & KATTY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 692–696.
- WIEGERS, G. A. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 1882–1888.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3193–3195

The Crystal Structure of  $K_2W_4O_{13}$ 

BY K. OKADA, F. MARUMO AND S. IWAI

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(Received 1 May 1978; accepted 28 June 1978)

The crystal structure of  $K_2W_4O_{13}$  has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data collected with a twinned crystal and refined to an  $R$  value of 0.081 for 2569 observed reflexions.  $K_2W_4O_{13}$  crystallizes in the trigonal space group  $P\bar{3}$  with  $a = 15.566$  (1),  $c = 3.846$  (1) Å,  $Z = 3$  and  $D_x = 6.31$  g cm<sup>-3</sup>. The structure is built up of distorted  $WO_6$  octahedra, and  $KO_{14}$  and  $KO_{18}$  coordination polyhedra. Six  $W(1)O_6$  octahedra are linked to form a six-membered ring by sharing corners. Such rings are stacked along the  $c$  axis, sharing corners of the octahedra. Strings of  $W(2)O_6$  octahedra connect the hexagonal tube of  $W(1)O_6$  octahedra by sharing corners to form the framework of the  $(W_4O_{13}^{2-})_{\infty}$  anion. The  $W-O$  bond lengths vary from 1.75 (3) to 2.12 (4) Å (mean value 1.92 Å).  $K(1)$  is located in the pentagonal tunnel of the framework running along the  $c$  axis and  $K(2)$  is in the hexagonal tunnel. The  $K-O$  bond lengths range from 2.72 (3) to 3.75 (4) Å, with mean values of 3.13 Å for  $K(1)-O$  and 3.41 Å for  $K(2)-O$ .

## Introduction

A model of the crystal structure of  $K_2W_4O_{13}$  was proposed by Seleborg (1967) on the basis of the space group  $P6$ . However, no description has been given to date based on the atomic parameters. The structural investigation of  $K_2W_4O_{13}$  was, therefore, undertaken to elucidate the details of this structure and its relationship to the structures of other alkali-metal tungstates.

and the crystals are always finely twinned to give diffraction patterns with higher symmetry than the real one. The crystallographic data are given in Table 1 together with the results of Seleborg (1967).

A crystal with dimensions 0.13 × 0.13 × 0.07 mm was used for intensity collection. Intensities were measured up to  $2\theta = 80^\circ$  on an automated four-circle diffractometer (Philips PW 1100), with  $Mo K\alpha$  radiation reflected from a graphite monochromator,

## Experimental

Crystals of  $K_2W_4O_{13}$  were synthesized by heating an intimate mixture of  $K_2CO_3$  and  $WO_3$  in a molar ratio of 1:4 in a Pt crucible at 750°C for 2 weeks. They are pale-green transparent needles.

From Weissenberg and precession photographs, the crystals were found to show hexagonal Laue symmetry  $6/m$ . Since systematic absences were not observed, the Laue symmetry restricts the possible space groups to  $P6$ ,  $P\bar{6}$  and  $P6/m$ . However (as is explained under *Structure determination*), the true space group is  $P\bar{3}$

Table 1. Crystallographic data for  $K_2W_4O_{13}$

	This work	Seleborg (1967)
Crystal system	Trigonal	Hexagonal
Space group	$P\bar{3}$	$P6$
$a$ (Å)	15.566 (1)	15.530
$c$ (Å)	3.846 (1)	3.8502
$V$ (Å <sup>3</sup> )	807.0 (1)	804.2
$Z$	3	3
$M_r$	1021.6	1021.6
$D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )	6.31	6.33
$\mu$ (Mo $K\alpha$ )	459.8 cm <sup>-1</sup>	