

atom. This means that in (I) to (VII) a shorter Mn—Mn or Re—Re distance is prevented by the repulsion of the apical CO groups. A visible proof of this explanation is each apical CO group, bent towards the molecular centre in [In₂Fe₂Mn₂(CO)₁₈].

We thank Arnold Hartmann for his support.

References

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.

- HAUPT, H.-J., PREUT, H. & WOLFES, W. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 105–118.
 PREUT, H. & HAUPT, H.-J. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 2860–2869.
 PREUT, H. & HAUPT, H.-J. (1975). *Chem. Ber.* **108**, 1447–1453.
 PREUT, H. & HAUPT, H.-J. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 47–53.
 PREUT, H. & HAUPT, H.-J. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 729–730.
 PREUT, H. & HAUPT, H.-J. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 2191–2192.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 680–682

Structure d'un Décavanadate d'Hexasodium Hydraté

PAR A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 20 juin 1979, accepté le 4 décembre 1979)

Abstract. Na₆V₁₀O₂₈·18H₂O, $P\bar{1}$, $a = 11.65$ (5), $b = 10.85$ (5), $c = 8.56$ (1) Å, $\alpha = 101.23$ (5), $\beta = 99.44$ (5), $\gamma = 105.48$ (5)°, $Z = 1$; 2800 independent reflexions; $R = 0.03$. The centrosymmetric V₁₀O₂₈ decavanadate anion is quite similar to those already described in Ca₃V₁₀O₂₈·17H₂O and K₂Zn₂V₁₀O₂₈·16H₂O.

Introduction. Les cristaux du décavanadate de sodium se préparent facilement en partant d'une solution concentrée de pyrophosphate de sodium dans laquelle on ajoute, à l'ébullition, du pentoxyde de vanadium en quantité suffisante pour amener le pH de cette solution à une valeur de 7. La liqueur ainsi obtenue, abandonnée à température ambiante, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux orangés de décavanadate de sodium octodécahydraté: Na₃V₁₀O₂₈·18H₂O. Un fragment de cristal approximativement cubique, d'arête $\frac{16}{100}$ mm, a été utilisé pour les mesures. Ces dernières ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_1\alpha_2$ monochromatisée par une lame de graphite. Chaque réflexion était mesurée dans un domaine de 1,2° à une vitesse de 0,02° s⁻¹, en balayage ω seul. A chaque extrémité du domaine de balayage le fond continu était mesuré durant 10 s.

Les deux réflexions de référence utilisées (370 et $\bar{3}\bar{7}\bar{0}$) n'ont pas varié durant les mesures qui ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant de 3 à 26° (θ).

Dans ces conditions 7953 réflexions ont été explorées. De cet ensemble, 4888 réflexions utilisables ou non nulles ont été utilisées pour la détermination de la structure. L'utilisation du programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) permet de localiser rapidement les cinq sites de vanadium. Des synthèses de Fourier successives révèlent ensuite l'ensemble de l'arrangement atomique. Les derniers cycles d'affinement mettant en jeu les facteurs thermiques anisotropes et qui conduisent à un facteur de véricité final de 0,031 ont été effectués en utilisant un fichier réduit de 2800 données ($F > 20$ dans une échelle s'étendant de 0 à 235).* Le même facteur de véricité est 0,048 pour l'ensemble des données (sans affinement).

Discussion. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques B_{eq} . Les groupements V₁₀O₂₈ centrosymétriques occupent les sommets de la maille, la cohésion entre ces groupements étant assurée par les atomes de sodium et les molécules d'eau. Une représentation perspective très schématique

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34962: 34 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 ($\times 10^4$) et facteurs thermiques isotropes (\AA^2)

	x	y	z	B_{eq}
V(1)	2484,8 (7)	1857,9 (8)	3099,0 (9)	1,35
V(2)	9866,2 (6)	9946,2 (7)	1864,6 (8)	0,92
V(3)	2743,5 (7)	1931,0 (8)	9598,0 (9)	1,35
V(4)	585,8 (6)	2677,3 (7)	843,9 (6)	1,17
V(5)	2028,0 (6)	9235,0 (7)	494,8 (9)	1,25
Na(1)	6920 (2)	2429 (2)	4758 (3)	2,75
Na(2)	-251 (2)	2639 (2)	4601 (3)	2,96
Na(3)	4875 (2)	6432 (2)	2789 (2)	1,99
O(1)	1139 (2)	825 (3)	594 (3)	1,07
O(2)	1586 (3)	3061 (3)	2855 (4)	1,49
O(3)	6223 (3)	7357 (3)	1233 (4)	2,40
O(4)	9291 (3)	1427 (3)	1552 (4)	1,19
O(5)	8178 (3)	6881 (3)	226 (4)	1,42
O(6)	2527 (3)	7979 (3)	378 (4)	2,05
O(7)	910 (3)	814 (3)	3615 (3)	1,47
O(8)	55 (3)	3915 (4)	943 (3)	2,07
O(9)	8597 (3)	9097 (3)	2401 (4)	1,38
O(10)	503 (3)	8518 (3)	1279 (3)	1,20
O(11)	2754 (3)	230 (3)	2603 (4)	1,66
O(12)	3458 (3)	2513 (3)	1790 (4)	1,56
O(13)	6977 (3)	-285 (3)	459 (4)	1,64
O(14)	6702 (3)	7469 (3)	5063 (4)	2,22
O(W1)	5572 (3)	4559 (3)	2382 (4)	2,22
O(W2)	7955 (4)	850 (4)	4647 (5)	3,00
O(W3)	8423 (3)	6303 (4)	3385 (4)	2,47
O(W4)	3288 (3)	5713 (3)	383 (4)	2,28
O(W5)	3526 (3)	5553 (3)	4411 (4)	2,23
O(W6)	1128 (4)	6614 (4)	2995 (4)	2,87
O(W7)	8318 (4)	3591 (4)	3300 (4)	2,86
O(W8)	4546 (5)	8532 (4)	3719 (6)	4,53
O(W9)	5535 (4)	908 (5)	2308 (6)	4,24

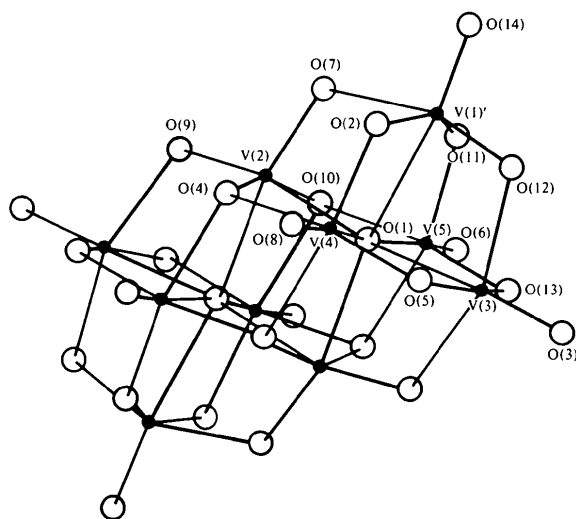


Fig. 1. Représentation perspective d'un groupement décaavanadate.

d'un groupement décaavanadate est donnée dans la Fig. 1. Les distances interatomiques et les angles des liaisons des octaédres VO_6 reportées dans le Tableau 2 montrent que du point de vue géométrique cet anion est très proche de ceux déjà décrits pour Ca_3V_{10}

Tableau 2. Principales distances interatomiques (\AA) et angles de liaison ($^\circ$) des octaédres VO_6

V(1)	O(1)	O(2)	O(7)	O(11)	O(12)	O(14)
O(1)	<u>2,310(2)</u>	2,659 (4)	2,645 (4)	2,633 (5)	2,665 (5)	3,916 (4)
O(2)	77,7 (1)	<u>1,899(4)</u>	2,598 (5)	3,661 (5)	2,659 (5)	2,707 (5)
O(7)	74,5 (1)	82,2 (1)	<u>2,048(3)</u>	2,625 (5)	3,791 (4)	2,805 (4)
O(11)	77,5 (1)	154,2 (1)	84,3 (1)	<u>1,856(4)</u>	2,659 (5)	2,725 (4)
O(12)	81,5 (1)	91,0 (1)	155,8 (1)	92,4 (1)	<u>1,829(3)</u>	2,727 (5)
O(14)	173,7 (2)	100,5 (2)	99,4 (2)	103,3 (2)	104,7 (2)	<u>1,612(3)</u>
V(2)	O(1')	O(1)	O(7)	O(9)	O(4)	O(10)
O(1')	<u>2,114(3)</u>	2,674 (6)	3,776 (3)	2,646 (4)	2,625 (4)	2,628 (4)
O(1)	78,4 (1)	<u>2,117(3)</u>	2,645 (4)	3,787 (4)	2,618 (5)	2,624 (4)
O(7)	165,5 (1)	87,4 (1)	<u>1,689(3)</u>	2,731 (4)	2,674 (5)	2,748 (4)
O(9)	86,9 (1)	165,3 (1)	107,18 (15)	<u>1,704(3)</u>	2,719 (5)	2,731 (5)
O(4)	80,4 (1)	80,2 (1)	94,5 (1)	96,1 (1)	<u>1,946(3)</u>	3,771 (5)
O(10)	81,4 (1)	81,3 (1)	99,5 (1)	98,1 (1)	156,2 (1)	<u>1,908(3)</u>
O(1') atome symétrique de O(1) dont les coordonnées sont tirées du Tableau 1.						
V(3)	O(1)	O(3)	O(5)	O(9)	O(12)	O(13)
O(1)	<u>2,321(3)</u>	3,915 (5)	2,671 (4)	2,646 (4)	2,725 (3)	2,665 (5)
O(3)	175,3 (2)	<u>1,597(4)</u>	2,700 (5)	2,790 (4)	2,698 (5)	2,723 (5)
O(5)	78,1 (1)	101,4 (2)	<u>1,885(4)</u>	2,611 (4)	2,659 (5)	3,689 (5)
O(9)	74,8 (1)	100,5 (2)	84,0 (1)	<u>2,015(2)</u>	3,763 (4)	2,619 (5)
O(12)	81,1 (1)	103,6 (2)	91,4 (2)	155,9 (1)	<u>1,832(3)</u>	2,650 (4)
O(13)	77,7 (1)	102,2 (2)	155,1 (1)	84,1 (1)	90,7 (1)	<u>1,893(4)</u>
V(4)	O(1)	O(2)	O(4)	O(5)	O(8)	O(10)
O(1)	<u>2,252(3)</u>	2,659 (4)	2,618 (5)	2,671 (4)	3,863 (5)	2,628 (4)
O(2)	80,8 (1)	<u>1,816(3)</u>	2,694 (4)	2,707 (5)	2,690 (5)	3,737 (4)
O(4)	75,7 (1)	89,6 (1)	<u>2,003(3)</u>	3,749 (5)	2,787 (5)	2,484 (4)
O(5)	80,8 (1)	95,6 (1)	154,8 (1)	<u>1,838(3)</u>	2,698 (5)	2,705 (4)
O(8)	174,4 (2)	103,1 (2)	100,2 (1)	102,5 (2)	<u>1,616(4)</u>	2,781 (4)
O(10)	75,9 (1)	155,2 (1)	76,5 (1)	89,2 (1)	99,6 (2)	<u>2,010(2)</u>
V(5)	O(1)	O(4)	O(6)	O(10)	O(11)	O(13)
O(1)	<u>2,232(3)</u>	2,625 (4)	3,838 (5)	2,624 (4)	2,633 (5)	2,665 (5)
O(4)	76,6 (1)	<u>1,996(3)</u>	2,762 (5)	2,484 (4)	3,742 (4)	2,723 (4)
O(6)	174,0 (2)	99,4 (2)	<u>1,611(4)</u>	2,766 (5)	2,710 (5)	2,677 (5)
O(10)	76,1 (1)	76,5 (1)	98,8 (2)	<u>2,017(3)</u>	2,686 (4)	3,747 (5)
O(11)	79,9 (1)	154,3 (1)	103,2 (2)	88,1 (1)	<u>1,841(3)</u>	2,700 (5)
O(13)	81,8 (1)	91,3 (1)	102,9 (2)	156,6 (1)	95,4 (1)	<u>1,810(3)</u>

$\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (Swallow, Ahmed & Barnes, 1966) et $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Evans, 1966).

La Fig. 2 donne la projection de l'ensemble de cet arrangement sur le plan ac . Pour plus de clarté, dans cette dernière figure, les atomes d'oxygène du groupement $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ne sont pas figurés.

Deux des atomes de sodium possèdent un voisinage octaédrique formé de six molécules d'eau dans le cas de Na(1), de quatre molécules d'eau et de deux atomes d'oxygène dans le cas de Na(3), par contre le dernier atome de sodium [Na(2)] est entouré de trois atomes d'oxygène et de quatre molécules d'eau. Ces trois polyèdres qui mettent en commun soit une arête [W(8)–W(5)] dans le cas de la liaison Na(3) O_6 –Na(1) O_6 soit une face [W(6),W(2),W(7)] dans le cas

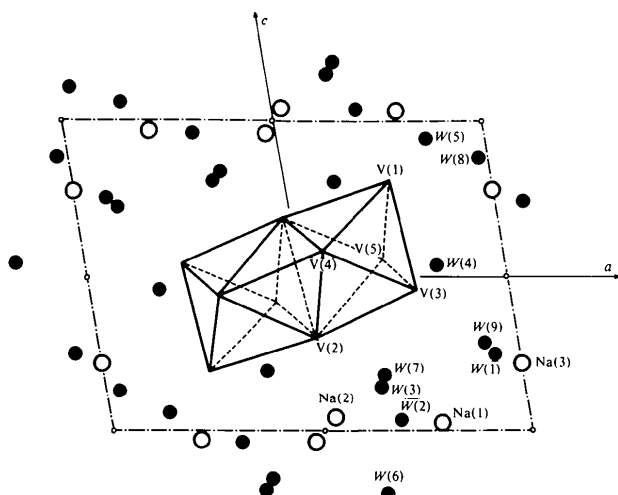


Fig. 2. Projection sur le plan ac de l'ensemble de la structure. L'ensemble du groupement $V_{10}O_{28}$ est schématisé par les seules liaisons V-V. Les molécules d'eau figurent sous la forme de cercles noirs, les atomes de sodium sous la forme de cercles vides.

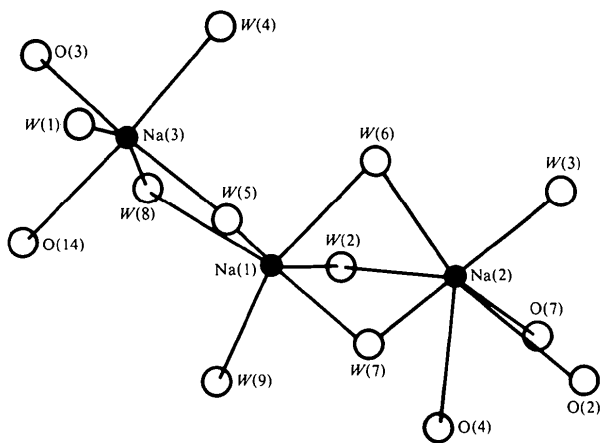


Fig. 3. Représentation en projection sur le plan ac d'un groupement de trois octaèdres NaO_6 .

Tableau 3. *Voisinage des atomes de sodium* (Å)

Na(1)—O(W2)	2,340 (6)	Na(2)—O(2)	2,796 (4)
Na(1)—O(W5)	2,386 (5)	Na(2)—O(4)	2,580 (4)
Na(1)—O(W6)	2,544 (4)	Na(2)—O(7)	2,760 (4)
Na(1)—O(W7)	2,447 (5)	Na(2)—O(W2)	2,455 (4)
Na(1)—O(W8)	2,452 (6)	Na(2)—O(W3)	2,355 (4)
Na(1)—O(W9)	2,418 (4)	Na(2)—O(W6)	2,533 (5)
		Na(2)—O(W7)	2,418 (5)
Na(3)—O(3)	2,369 (4)		
Na(3)—O(W1)	2,369 (4)		
Na(3)—O(W4)	2,371 (4)		
Na(3)—O(W5)	2,396 (4)		
Na(3)—O(14)	2,469 (3)		
Na(3)—O(W8)	2,415 (5)		

Tableau 4. *Distances V—V inférieures à 3,5 Å*

V(1)—V(2)	3,0720 (9)	V(2)—V(2)	3,279 (1)
V(1)—V(3)	3,074 (1)	V(2)—V(3)	3,0679 (9)
V(1)—V(4)	3,119 (1)	V(2)—V(4)	3,190 (1)
V(1)—V(5)	3,112 (1)	V(2)—V(4)	3,160 (1)
V(2)—V(5)	3,157 (1)		
V(2)—V(5)	3,166 (1)		
V(3)—V(4)	3,121 (1)		
V(3)—V(5)	3,103 (1)		
V(4)—V(5)	3,0737 (8)		

de la liaison $Na(1)O_6$ — $Na(2)O_6$ constituent des entités indépendantes. L'une de ces entités est représentée en projection sur le plan ac dans la Fig. 3.

Le Tableau 3 fournit les distances interatomiques Na—O pour les trois voisinages de ces atomes de sodium. Le Tableau 4 complète ces informations en donnant les distances entre atomes de vanadium dans le groupement $V_{10}O_{28}$. Aucune hypothèse sur les positions possibles des protons n'a été effectuée.

Références

- EVANS, H. T. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 967–977.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 SWALLOW, A. G., AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 397–405.