

(20.05 cm³) as the present N₂ sample. From X-ray measurements on CO, the 'tilted-molecule' model with a tilt angle of 49° is clearly preferable to a model with spherically disordered molecules.

Calculations were performed on N₂ in the *P6₃/mmc* structure using a recently reported theory that allows computation of the structure-dependent energy of molecular crystals at 0 K (LeSar & Gordon, 1982, 1983). Based on the Gordon–Kim electron-gas model for calculating short-range interactions between molecules (Gordon & Kim, 1972), the theory requires no empirical or adjustable parameters. To find the optimum orientations of the molecules in the *P6₃/mmc* structure, the unit-cell parameters and molecular centers of mass were fixed at the experimental high-pressure room-temperature values (Schiferl *et al.*, 1978) and the free energy was then minimized by varying the molecular orientations. Although many initial orientations were tried, only a few energy-equivalent minima were found. In the optimum configurations, the molecules point toward square faces in the cage of h.c.p. lattice points that surround the molecules (Streib *et al.*, 1962). For each energy minimum, the projections of the orientation vectors (with positive *c* components) of the two molecules in the unit cell onto the *ab* plane are collinear, but with opposite direction.

A final minimum energy was found for molecules tilted relative to the *c* axis at an angle of 51°. The nitrogen molecules definitely prefer to align along specific directions in the unit cell, with positions consistent with the 'tilted-molecule' model. Similar calculations on CO (Cromer *et al.*, 1983) gave tilt angles of 48 and 50° for polarized and unpolarized molecules, respectively. For both N₂ and CO, we find that the optimum angle is determined by the short-range intermolecular forces. The two molecular systems have slightly different electronic structures and, therefore, shapes. Considering the similarities in the calculated properties of these systems, the most likely structure for β-N₂ is best described by statically disordered molecules tilted relative to the *c* axis.

This study was sponsored by the Los Alamos National Laboratory Center for Materials Science and by the Laboratory's Institutional Supporting Research Program. The work was performed under the auspices of the US Department of Energy and was supported in part by the Division of Materials Sciences of the Office of Basic Energy Sciences and by the Division of Military Applications.

References

- BARNETT, J. D., BLOCK, S. & PIERMARINI, G. J. (1973). *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1–9.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
 CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2620–2627.
 CROMER, D. T., MILLS, R. L., SCHIFERL, D. & SCHWALBE, L. A. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 8–11.
 CROMER, D. T., SCHIFERL, D., LESAR, R. & MILLS, R. L. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1146–1150.
 FORMAN, R. A., PIERMARINI, G. J., BARNETT, J. D. & BLOCK, S. (1972). *Science*, **176**, 284–285.
 GORDON, R. G. & KIM, Y. S. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 3122–3133.
 HAMILTON, W. C. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 282–284. Birmingham: Kynoch Press.
 JORDAN, T. H., SMITH, H. W., STREIB, W. E. & LIPSCOMB, W. N. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 756–759.
 KELLER, R. & HOLZAPFEL, W. B. (1977). *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 517–523.
 KING, H. E. JR & FINGER, L. W. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 374–378.
 LESAR, R. & GORDON, R. G. (1982). *Phys. Rev. B*, **25**, 7221–7237.
 LESAR, R. & GORDON, R. G. (1983). *J. Chem. Phys.* **78**, 4991–4996.
 MERRILL, L. & BASSETT, W. A. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290–294.
 MILLS, R. L., LIEBENBERG, D. H. & BRONSON, J. C. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 4026–4031.
 PRESS, W. & HÜLLER, A. (1978). *J. Chem. Phys.* **68**, 4465–4467.
 SCHIFERL, D. (1977). *High Temp. High Pressures*, **9**, 71–75.
 SCHIFERL, D., CROMER, D. T. & MILLS, R. L. (1978). *High Temp. High Pressures*, **10**, 493–496.
 STREIB, W. E., JORDAN, T. H. & LIPSCOMB, W. N. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 2962–2965.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1153–1156

Synthèse et Structure d'un Niobate de Césium non Stoechiométrique, Cs₃Nb_{5,96}O_{16,4}

PAR MARIE-CLAUDE SAINÉ ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 5 octobre 1982, accepté le 18 mai 1983)

Abstract. *M_r* = 1214.86, orthorhombic, *Amam*, *a* = 18.315 (3), *b* = 24.506 (4), *c* = 7.296 (2) Å, *V* = 3274.6 Å³, *Z* = 8, *D_x* = 4.93 Mg m⁻³, λ = 0.7107 Å,

μ(Mo Kα) = 10.9 mm⁻¹, *F*(000) = 4324.48, room temperature, *R* = 0.040 for 3034 reflections. The crystal composition is very close to Cs₂O.2Nb₂O₅, but the

0108-2701/83/091153-04\$01.50

© 1983 International Union of Crystallography

deficiency of Nb_2O_5 results in a new structural type derived from $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and pyrochlore by the breaking of octahedral chains. Moreover, the structure contains $(\text{NbO}_4)^{3-}$ tetrahedra linked by one corner to form $(\text{Nb}_2\text{O}_7)^{4-}$ groups. The Nb—O distances range from 1.71 (1) to 2.3 (1) Å in the octahedra and from 1.55 (1) to 2.76 (1) Å in the tetrahedra. Cs—O ranges from 2.78 (1) to 3.52 (1) Å.

Introduction. L'étude récente du composé $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (Gasperin, 1981) a mis en évidence une nouvelle structure dérivée de celle du pyrochlore dans laquelle une partie des ions Nb^{5+} occupent le centre de tétraèdres, les ions Cs^+ se trouvant dans de grands tunnels entrecroisés.

On pouvait penser que le remplacement d'une partie de Cs^+ par Ba^{2+} , en créant des lacunes sur les sites des alcalins, conférerait à ce niobate des propriétés physiques intéressantes. Le résultat est différent: les monocristaux obtenus ne contiennent pas de baryum mais sont seulement légèrement déficitaires en Nb_2O_5 par rapport à la formule $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, les ions Ba^{2+} s'étant par ailleurs unis au niobium.

Pour des raisons structurales que l'on peut préciser, ces quelques lacunes en Nb_2O_5 conduisent à un arrangement atomique nouveau que nous décrivons ci-dessous.

Partie expérimentale. Monocristaux incolores, de forme compacte, par chauffage dans l'air à 1423 K pendant 15 h du mélange $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ dans les proportions molaires 0,75:0,25:1,2; films révèlent les paramètres et la symétrie orthorhombique, paramètres affinés avec 25 réflexions enregistrées sur diffractomètre automatique; les extinctions systématiques: hkl présent pour $k + l = 2n$ et $h0l$ présent pour $h = 2n$ conduisent aux groupes $Amam$, $Ama2$ ou $A2,am$; cristal taillé en forme d'une sphère de 280 μm de rayon, diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur au graphite, balayage en $\omega/2\theta$, vitesse de balayage $0,025^\circ\text{s}^{-1}$, trois raies de référence remesurées toutes les heures, 5517 réflexions indépendantes non nulles, $3 < \theta < 40^\circ$, corrigées du fond continu et de Lorentz-polarisation, correction d'absorption sphérique, $\mu R = 3$, facteur de transmission 0,026 à 0,066, $h_{\text{max}} = 22$, $k_{\text{max}} = 28$, $l_{\text{max}} = 10$. Les sections de Patterson perpendiculaires à la direction $[001]$ donnent quelques atomes lourds aux niveaux 0 et $\frac{1}{4}$ dans $Amam$ qui s'est révélé par la suite exact; des sections de Fourier, puis des séries-différence alternées avec des affinements par moindres carrés (basé sur F), $\omega = 1/\sigma^2$, précisent la position de tous les atomes. On s'aperçoit que l'atome Nb(6) n'occupe pas une position bien déterminée, mais doit être 'éclaté' en trois fractions d'importance inégale dont le total ne reconstitue que 96% d'occupation d'un site moyen, l'une des positions $[\text{Nb}(6,2)]$ étant légèrement écartée du miroir situé en $x = \frac{1}{4}$. Il en est de même de l'atome

O(13) dont la position est statistique — en $x = 0,216$ — et qui est lacunaire. Quant aux ions Cs^+ , leur site est entièrement occupé mais l'un d'eux, Cs(1), est un peu déplacé de la position $z = 0$. La formule obtenue étant électriquement neutre, on peut en conclure que le composé ne contient pas de baryum. Des affinements ont été tentés dans les groupes non centrés $A2,am$ et $Ama2$, mais ils n'ont pas été retenus car, en dépit de la grande augmentation du nombre de paramètres variables, la valeur de R n'est pas améliorée. L'affinement successif des multiplicateurs, des positions et des facteurs de température, anisotropes sauf pour les atomes lacunaires, converge vers $R = 0,040$, $R_w = 0,064$, pour les 3034 plans avec $I \geq 3\sigma(I)$. Trois réflexions les plus intenses, affectées par l'extinction, ont été éliminées du dernier calcul de R .* Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) (dispersion anormale pour Nb et Cs), le rapport maximum déplacement/erreur dans le dernier cycle est de 0,15, la hauteur du pic maximum de la dernière série différence est de $2e^-$ situés, en x , de part et d'autre de Cs(1); programme *AFFINE* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes ou équivalents sont reportés dans le Tableau 1; les distances anions-cations figurent dans le Tableau 2.

* 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 38593: 16 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. Paramètres atomiques ($\times 10^5$ pour Nb et Cs, $\times 10^4$ pour O) et coefficients d'agitation thermique (Å^2)

Les écarts-types figurent entre parenthèses

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

	Taux d'occupation	x			y			z			B_{eq} ou B
Nb(1)	16(h)	8099 (3)	11397 (2)	24915 (8)	1,01 (3)						
Nb(2)	4(c)	25000	57715 (4)	0	1,14 (2)						
Nb(3)	4(a)	0	0	0	1,35 (3)						
Nb(4)	8(f)	8869 (3)	86907 (3)	0	0,89 (2)						
Nb(5)	8(f)	16522 (5)	72453 (3)	0	1,27 (1)						
Nb(6,1)	0,51	25000	33381 (6)	20729 (23)	0,84 (2)						
Nb(6,2)	0,175	16(h)	23709 (12)	33539 (11)	24895 (38)	0,45 (1)					
Nb(6,3)	0,10	8(g)	25000	34215 (22)	28934 (87)	0,13 (5)					
Cs(1)	0,5	8(g)	25000	17463 (6)	2820 (40)	3,61 (5)					
Cs(2)	8(f)	9713 (4)	45458 (3)	0	2,14 (2)						
Cs(3)	8(f)	4993 (4)	27127 (3)	0	2,23 (3)						
Cs(4)	4(c)	25000	-615 (6)	0	3,75 (6)						
O(1)	8(f)	1092 (4)	1327 (4)	0	2,5 (3)						
O(2)	8(f)	478 (4)	6119 (4)	0	1,6 (2)						
O(3)	16(h)	479 (3)	432 (2)	1901 (7)	1,4 (2)						
O(4)	16(h)	-212 (3)	1424 (2)	1882 (7)	1,6 (2)						
O(5)	16(h)	1758 (3)	5896 (3)	1928 (8)	2,1 (2)						
O(6)	16(h)	1154 (3)	6943 (3)	1941 (8)	1,9 (2)						
O(7)	8(f)	810 (4)	9466 (2)	0	1,6 (2)						
O(8)	4(c)	2500	6726 (3)	0	0,8 (2)						
O(9)	4(c)	2500	5074 (5)	0	4,7 (8)						
O(10)	8(f)	1166 (15)	7900 (6)	0	9,8 (13)						
O(11)	16(h)	3264 (4)	3744 (5)	3013 (20)	8,5 (7)						
O(12)	8(g)	2500	2631 (3)	3158 (15)	3,0 (4)						
O(13)	0,40	8(f)	2137 (17)	3243 (12)	0	4,0 (7)					

Tableau 2. Entourage des cations (Å) ($\sigma = 0,01$ Å)

Nb(1)—O(5)	1,90	Nb(5)—O(10)	1,84
—O(3)	1,89	—O(6)	1,84 (×2)
—O(2)	1,93	—O(8)	2,01
—O(1)	1,94	—O(12)	2,26 (×2)
—O(4)	2,05	Nb(6,1)—O(13)	1,67
—O(6)	2,11	—O(11)	1,85 (×2)
Nb(2)—O(9)	1,71	—O(12)	1,90
—O(5)	1,98 (×4)	Nb(6,2)—O(11)	1,55
—O(8)	2,34	—O(12)	1,85
Nb(3)—O(3)	1,95 (×4)	—O(13)	1,89
—O(7)	1,98 (×2)	—O(11)	1,93
Nb(4)—O(4)	1,87 (×2)	Nb(6,3)—O(11)	1,61 (×2)
—O(7)	1,90	—O(12)	1,95
—O(10)	2,00	—O(13)	2,26
—O(11)	2,13 (×2)		
Cs(1)—O(1)	2,78 (×2)	Cs(3)—O(4)	3,15 (×2)
—O(12)	3,02	—O(6)	3,16 (×2)
—O(5)	3,21 (×2)	—O(13)	3,27
—O(6)	3,23 (×2)	—O(2)	3,38
—O(12)	3,32	—O(10)	3,40
—O(8)	3,44	—O(6)	3,45 (×2)
—O(5)	3,49 (×2)	Cs(4)—O(7)	3,31 (×2)
Cs(2)—O(9)	3,08	—O(5)	3,52 (×4)
—O(2)	3,11		
—O(3)	3,26 (×2)		
—O(11)	3,26 (×2)		
—O(3)	3,49 (×2)		

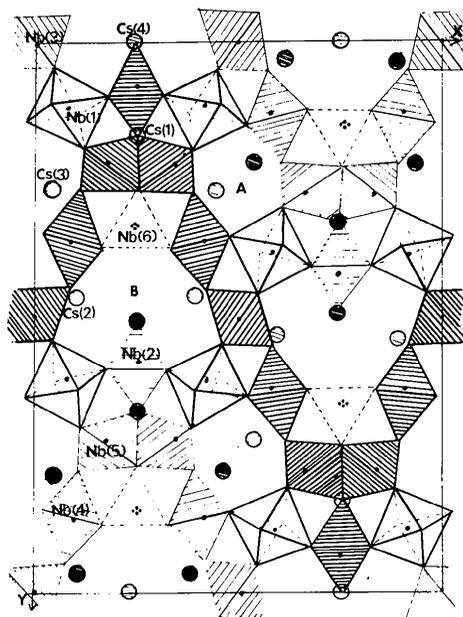


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001). Les atomes ou polyèdres en hachures foncées sont centrés au niveau $z = \frac{1}{2}$. Les atomes ou polyèdres en hachures claires sont centrés au niveau $z = 0$.

La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan (001). Elle illustre, comme dans $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ et dans les structures de type pyrochlore, la présence de chaînes d'octaèdres entourant les atomes de niobium parallèles entre elles aux niveaux $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, reliées par les octaèdres Nb(1)—O aux niveaux $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Les distances Nb—O qui varient de 1,71 à 2,34 Å y ont une valeur moyenne de 1,98 Å, tout à fait conforme à celle

que l'on rencontre dans les niobates. Toutefois, l'arrangement atomique de ce niobate de césium non stoechiométrique diffère de celui de $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ parce que les chaînes d'octaèdres ne sont plus rectilignes mais forment des lignes brisées symétriques par rapport aux miroirs situés en $x = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

C'est dans l'angle aigu formé par ces lignes brisées que se trouve Nb(6) (Fig. 1), entouré d'un tétraèdre formé de trois atomes d'oxygène appartenant aux octaèdres Nb(4) et Nb(5), et de l'atome O(13). Ce dernier, qui n'apparaît pas sur la Fig. 1 parce qu'il se projette sur Nb(6), relie, perpendiculairement au plan de projection, deux tétraèdres Nb(6)—O formant ainsi une entité $(\text{Nb}_2\text{O}_7)^{4-}$ dans laquelle la distance Nb—Nb peut se réduire à 3,02 (1) Å. La délocalisation en x de l'atome O(13) y est rendue nécessaire pour augmenter sa distance avec Nb(6). Dans le tétraèdre, les distances Nb—O varient de 1,55 à 2,26 Å, avec une moyenne de 1,83 Å, identique à celle que l'on rencontre dans $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.

On constate donc que des lacunes sur Nb(6) et sur O(13) n'entraîneront aucune perturbation dans les chaînes d'octaèdres et on peut voir dans ce fait l'explication du changement structural. En effet, la situation était différente dans $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ puisque les tétraèdres NbO_4 inclus dans les chaînes n'étaient en réalité que des cavités tétraédriques formées par les octaèdres adjacents et qu'un déficit en oxygène ne pouvait se faire sans écroulement de la structure.

Les chaînes octaédriques délimitent sur la projection deux sortes de cavités: les cavités A, identiques à celles que l'on rencontre dans les pyrochlores renferment les ions Cs(3); les très grandes cavités B renferment les entités tétraédriques $(\text{Nb}_2\text{O}_7)^{4-}$, et les ions Cs(2) et Cs(4). L'ion Cs(4) y dispose d'ailleurs d'une place considérable puisqu'il est entouré de deux atomes d'oxygène à 3,31 Å et de six à 3,52 Å.

L'atome Cs(1) se place, en z , entre deux atomes O(8), sommets triples communs aux octaèdres Nb(2) et Nb(5). La distance trop grande qui sépare les deux atomes d'oxygène (7,296 Å) l'incite à s'écarter de la position $z = 0$.

Si l'on s'en tient à une valeur maximum de 3,50 Å, la distance moyenne Cs—O est de 3,27 Å, et il est remarquable que, malgré le 'pliage' des chaînes, les ions Cs^+ occupent pratiquement dans cette structure les mêmes positions relatives que celles qu'ils avaient dans le niobate de césium précédemment décrit.

Toutes les distances O—O ont été calculées. La plus courte, 2,59 Å, est celle de l'arête commune aux deux octaèdres Nb(5). C'est également entre ces deux octaèdres que se trouve, en dehors des tétraèdres, la distance Nb—Nb minimum (3,11 Å).

L'affinement aboutit à la formule $\text{Cs}_{24}\text{Nb}_{47,7}\text{O}_{131,2}$ soit $(\text{Cs}_3\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{16,5-5x/2})_8$ avec $x = 0,04$. Pour $x = 0$, on retrouve la composition $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ avec une structure probablement moins stable que celle qui se

forme en réalité. Pour $x = 0,20$, on aurait $(\text{Cs}_3\text{Nb}_{5,8}\text{O}_{16})_8$ dans lequel 6,4 atomes de niobium Nb(6) ne seraient plus entourés que de trois atomes d'oxygène.

Les facteurs d'agitation thermique reflètent bien les particularités de cette structure en domaines et traduisent, comme toujours dans ce cas, davantage des déplacements atomiques que des vibrations thermiques. C'est ainsi que les fortes valeurs de B pour les atomes O(10), O(11), O(12) et O(13) (Tableau 1) sont certainement liées à la présence ou à l'absence de Nb(6) dans l'une de ses quatre positions possibles. De même, les valeurs élevées de β_{33} pour Cs(1) et Cs(4) traduisent l'importance de leur cage.

Quoi qu'il en soit, tous ces domaines se groupent en un arrangement structural de symétrie *Amam*, à la fois très proche et très différent de celui de $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ puisque les chaînes d'octaèdres s'y replient en chevrons, isolant ainsi les atomes Nb(6) et O(13) de la charpente octaédrique.

Ce processus, que l'on peut assimiler à un changement de phase lié à la composition, constitue un mécanisme nouveau de non stoechiométrie dans les niobates alcalins.

Sur le plan chimique, la différence entre ces deux niobates de césium est minime puisque la composition passe de $\text{Cs}_2\text{O}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ à $\text{Cs}_2\text{O}_2\cdot(2-\varepsilon)\text{Nb}_2\text{O}_5$ avec $\varepsilon = 0,0133$, mais elle induit peut-être au niveau des propriétés physiques des variations qu'il serait intéressant d'examiner.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 GASPERIN, M. (1981). *Acta Cryst.* B37, 641–643.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1983). C39, 1156–1159

Tricobalt Hexasodium Hexakis(hexahydroxohexaborate) Hexacosahydrate, $\text{Na}_6\text{Co}_3[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_6\cdot 26\text{H}_2\text{O}$

BY HELMUT BEHM

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstrasse 12, POB 6380, D-7500 Karlsruhe, Federal Republic of Germany

(Received 16 November 1982; accepted 20 May 1983)

Abstract. $M_r = 2456.5$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.572$ (4), $b = 13.560$ (6), $c = 18.034$ (6) Å, $\alpha = 109.04$ (3), $\beta = 96.46$ (3), $\gamma = 102.37$ (3)°, $Z = 1$, $V = 2119$ (1) Å³, $D_x = 1.92$, D_m (floatation) = 1.88 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7.63$ cm⁻¹, $F(000) = 1246.8$, room temperature, $R = 0.042$ for 6670 reflections. The structure belongs to the class of soroborates and consists of hexaborate groups between which the Co atoms are octahedrally coordinated. These Co hexaborate units are surrounded by hydrated Na atoms and water molecules.

Introduction. In their study of polyborates in aqueous solutions, Rosenheim & Leyser (1921) proposed that certain transition-metal ions like Co^{3+} would form anionic borate complexes. Others like Co^{2+} were proposed to exist as hydrated cations.

The crystal structures of two hydrated Co borates have so far been determined: $\text{K}_2\text{Co}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by Silins, Ozols & Ievins (1973), and $\text{Co}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_6\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by Silins, Ozols & Ievins (1974).

The bonding of the Co^{2+} ions in the two structures is intermediate between pure ionic bonding and ligand-type bonding. A sodium cobalt(II) borate, $\text{Na}_6\text{Co}_3[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_6\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, largely analogous to the potassium cobalt(II) borate mentioned above, could be synthesized. An attempt to synthesize a Co^{III} borate failed.

Experimental. Crystals of $\text{Na}_6\text{Co}_3[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_6\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ were obtained from a concentrated aqueous Na pentaborate solution to which $\text{Co}(\text{OH})_2$ [prepared by the method of Brauer (1962)] had been added. After several days violet crystals appeared while the mother liquor turned from pink to colourless. The shape of the crystals was irregular. Space group and rough crystal data from equi-inclination Weissenberg photographs. Lattice parameters refined from 25 Bragg reflections measured on a Syntex R3 diffractometer. 15 570 reflections, $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, hkl range: a whole sphere in reciprocal space, graphite monochromator, Mo $K\alpha$ radiation, $\theta/2\theta$ scan, variable scan speed: max. 15, min.