

of TlD_2AsO_4 may be described in terms of D-bonded chains of AsO_4 groups along two axes, a and b . The linkage of $\text{AsO}_4\text{—D—AsO}_4 \dots$ is continuous along the b and a axes, but discontinuous along the c axis (Fig. 2). The maximum and minimum Tl—O distances are 3.212 (1) and 2.819 (4) Å. The maximum and minimum As—O distances are 1.766 (28) and 1.658 (32) Å. The O—As—O angles range from 104.2 (15) to 114.4 (16)°, indicating that the shape of the AsO_4 tetrahedron is rather regular. The TlD_2AsO_4 structure was found to be isomorphous with TDP (Nelmes & Choudhary, 1981) and CsH_2PO_4 (Choudhary & Nelmes, 1978). All these structures have some similarities in (i) $\text{AsO}_4/\text{PO}_4\text{—D/H}$ network, (ii) infinite chains of D/H bonds along the b and a axes and (iii) discontinuous along c axis. O(1)—O(1ⁱ) and O(2)—O(2ⁱⁱ) distances are 2.403 Å and O(3)—O(4ⁱⁱⁱ) is 2.479 Å.

We thank Professor Dr H. Wondratschek for his interest in the present work. TVN acknowledges the

award of a CSIR research fellowship. GDN is thankful to Alexander von Humboldt-Stiftung for financial support.

References

- BLINC, R., ROŽMARIN, M., MILIA, F. & MELISAVOPOULOU, M. (1978). *Solid State Commun.* **27**, 999–1001.
 CHOUDHARY, R. N. P. & NELMES, R. J. (1978). *Ferroelectrics*, **21**, 443–444.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 MATSUO, T. & SUGA, H. (1977). *Solid State Commun.* **21**, 923–927.
 MONTAGNER, S. & DONCHE, L. (1966). First Int Meet on Ferroelectrics, Prague.
 NELMES, R. J. & CHOUDHARY, R. N. P. (1981). *Solid State Commun.* **38**, 321–324.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 VIGNALOU, J. R., TRANQUARD, A., COUZI, M. & HUONG, P. V. (1976). Proc. Fifth Int. Conf. on Raman Spectroscopy, Freiburg, p. 594.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 390–392

Structure du Trimétaphosphate de Baryum—Sodium Trihydrate

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USTMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 13 mai 1986, accepté le 25 septembre 1986)

Abstract. $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 451.29$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.067$ (3), $b = 9.071$ (3), $c = 9.906$ (4) Å, $\alpha = 116.46$ (5), $\beta = 95.97$ (5), $\gamma = 74.03$ (5)°, $V = 546.4$ Å³, $Z = 2$, D_m not measured, $D_x = 2.743$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 4.28$ mm⁻¹, $F(000) = 428$, $T = 293$ K, $R = 0.028$ for 3775 independent reflexions. The P_3O_9 ring anions and the water molecules build up a three-dimensional network through hydrogen bonds. Inside this network barium and sodium have respectively nine- and sevenfold coordinations.

Introduction. Le trimétaphosphate de sodium—baryum anhydre: BaNaP_3O_9 a été caractérisé lors de l'élaboration du diagramme d'équilibre $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—NaPO}_3$ (Martin & Durif, 1972). Sa structure cristalline a été décrite (Martin & Mitschler, 1972). A ce jour, on ne connaissait à ce sel qu'un seul hydrate: $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Martin & Durif, 1972) dont l'arrangement atomique est celui du sel d'argent correspondant $\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Seethanen, Durif & Guitel, 1977).

Dans le présent travail nous décrivons la préparation et la structure cristalline du trihydrate du même sel: $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale. La préparation du trihydrate qui fait l'objet de cette étude s'effectue de la manière suivante: du tétrahydrate préparé selon Martin & Durif (1972) est maintenu plusieurs jours à une température de l'ordre de 328 à 333 K. Le produit obtenu est alors additionné d'un large excès d'eau et maintenu à la même température. De gros prismes tricliniques de $\text{NaBaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se forment au cours de l'évaporation. Dimensions du cristal: 0,16 × 0,16 × 0,12 mm. Diffractomètre: Enraf—Nonius CAD-4. 20 réflexions ($11 < \theta < 19^\circ$) utilisées pour l'affinement de la maille. Scan ω , 4631 réflexions mesurées ($3 < \theta < 35^\circ$), $\pm h$, $\pm k$, l , $h_{\text{max}} = 11$, $k_{\text{max}} = 14$, $l_{\text{max}} = 16$. Largeur de balayage 1,20°, vitesse de balayage: de 0,01 à 0,04° s⁻¹, fond continu mesuré de 15 à 60 secondes. Aucune variation détectable des deux réflexions de référence et d'orientation ($\bar{3}20$ et $3\bar{2}0$). Correction de Lorentz—

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (avec les écarts types entre parenthèses)*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$ |
|--------|-------------|-------------|-------------|--|
| Ba | 0,05022 (2) | 0,23647 (2) | 0,19124 (2) | 0,965 (2) |
| P(1) | 0,1428 (1) | 0,68964 (8) | 0,41784 (7) | 1,00 (1) |
| P(2) | 0,1988 (1) | 0,77392 (8) | 0,17849 (7) | 1,05 (1) |
| P(3) | 0,4572 (1) | 0,47217 (8) | 0,19898 (7) | 0,92 (1) |
| Na | 0,7816 (2) | 0,6331 (2) | 0,1316 (2) | 1,33 (4) |
| O(L12) | 0,1391 (3) | 0,8208 (2) | 0,3485 (2) | 1,96 (2) |
| O(E11) | -0,0029 (3) | 0,5887 (3) | 0,3368 (3) | 1,62 (4) |
| O(E12) | 0,8652 (4) | 0,2174 (3) | 0,4164 (2) | 1,84 (4) |
| O(L23) | 0,4043 (3) | 0,6291 (2) | 0,1531 (2) | 1,25 (3) |
| O(E21) | 0,0538 (3) | 0,6939 (3) | 0,0694 (2) | 1,82 (4) |
| O(E22) | 0,2464 (4) | 0,9238 (3) | 0,1807 (3) | 1,90 (4) |
| O(L13) | 0,3653 (3) | 0,5671 (2) | 0,3689 (2) | 1,19 (3) |
| O(E31) | 0,3529 (3) | 0,3405 (3) | 0,1017 (3) | 1,68 (4) |
| O(E32) | 0,6741 (3) | 0,4278 (3) | 0,2089 (3) | 1,74 (4) |
| O(W1) | 0,6502 (5) | 0,9318 (4) | 0,2887 (4) | 3,35 (8) |
| O(W2) | 0,7625 (4) | 0,0293 (3) | 0,0773 (3) | 2,07 (5) |
| O(W3) | 0,3113 (4) | 0,2802 (4) | 0,4356 (3) | 2,51 (5) |
| H(W11) | 0,54 (1) | -0,012 (8) | 0,321 (8) | 5 (2) |
| H(W12) | 0,73 (1) | 0,002 (9) | 0,326 (8) | 5 (2) |
| H(W21) | 0,72 (1) | 0,001 (7) | 0,136 (7) | 4 (1) |
| H(W22) | 0,347 (9) | 0,916 (7) | 0,959 (7) | 4 (1) |
| H(W31) | 0,25 (1) | 0,303 (8) | 0,514 (7) | 4 (1) |
| H(W32) | 0,38 (1) | 0,332 (3) | 0,455 (7) | 4 (2) |

polarisation, pas de correction d'absorption. Méthodes classiques de résolution: Patterson et synthèses de Fourier successives. Atomes d'hydrogène localisés par Fourier-différence. Affinements sur F à matrice complète de moindres carrés, anisotropes pour Ba, Na, P et O, isotropes pour H. Schéma de pondération unitaire. 4106 réflexions indépendantes. Affinements finaux avec 3775 réflexions telles que $F > 2\sigma_F$. R final 0,028 ($wR = 0,034$). $R = 0,030$ pour les 4106 réflexions indépendantes. $S = 1,069$. Max. $\Delta/\sigma = 1,17$ (coefficient d'extinction). Maximum du résidu de densité sur Fourier différence 3,03. Coefficient d'extinction $3,4 \times 10^{-6}$ (Stout & Jensen, 1968). Facteurs de diffusion, f' et f'' issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programmes SDP (Enraf-Nonius, 1977) utilisé pour tous les calculs. Ordinateur: PDP 11-70.

Discussion. Dans le Tableau 1 sont rapportés les coordonnées atomiques finales, les B_{eq} pour les atomes lourds et les B_{iso} pour les atomes d'hydrogène.* Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaison observés dans cet arrangement. La Fig. 1 est une projection selon l'axe a de ce même arrangement.

Les anions cycliques P_3O_9 ne possèdent pas de symétrie propre. Leurs principales caractéristiques

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43442: 28 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.

géométriques sont rassemblées dans le Tableau 2; elles ne présentent pas de différences significatives par rapport à ce qui est habituellement observé dans les trimétaphosphates.

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å), angles de liaison (°) et les détails des ponts hydrogène*

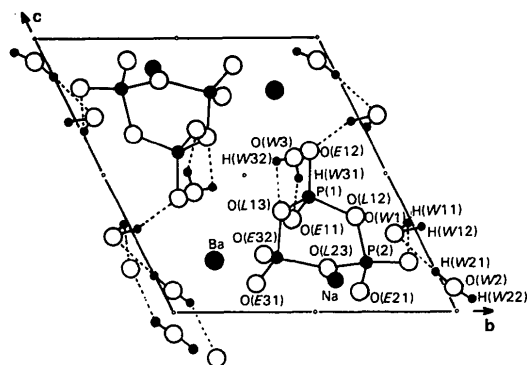
| | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P(1) | O(L12) | O(L13) | O(E11) | O(E12) |
| O(L12) | 1,610 (2) | 2,493 (3) | 2,524 (3) | 2,506 (3) |
| O(L13) | 100,5 (1) | 1,631 (2) | 2,552 (3) | 2,502 (3) |
| O(E11) | 108,7 (1) | 109,4 (1) | 1,495 (2) | 2,575 (3) |
| O(E12) | 108,7 (1) | 107,4 (1) | 120,4 (1) | 1,473 (2) |
| P(2) | O(L23) | O(L12) | O(E21) | O(E22) |
| O(L23) | 1,622 (2) | 2,499 (3) | 2,525 (3) | 2,498 (3) |
| O(L12) | 101,1 (1) | 1,615 (2) | 2,556 (3) | 2,500 (3) |
| O(E21) | 108,3 (1) | 110,7 (1) | 1,492 (2) | 2,572 (4) |
| O(E22) | 107,3 (1) | 107,8 (1) | 120,0 (1) | 1,478 (2) |
| P(3) | O(L13) | O(L23) | O(E31) | O(E32) |
| O(L13) | 1,620 (2) | 2,498 (3) | 2,538 (3) | 2,508 (3) |
| O(L23) | 100,9 (1) | 1,618 (2) | 2,557 (3) | 2,457 (3) |
| O(E31) | 109,5 (1) | 110,8 (1) | 1,486 (2) | 2,578 (3) |
| O(E32) | 108,0 (1) | 104,9 (1) | 120,8 (1) | 1,478 (2) |

| | | | |
|----------------|-----------|------------------|-----------|
| P(1)-P(2) | 2,888 (1) | P(1)-O(L12)-P(2) | 127,1 (1) |
| P(1)-P(3) | 2,882 (1) | P(2)-O(L23)-P(3) | 128,8 (1) |
| P(2)-P(3) | 2,921 (1) | P(1)-O(L13)-P(3) | 124,9 (1) |
| P(3)-P(1)-P(2) | 60,84 (2) | | |
| P(1)-P(2)-P(3) | 59,48 (2) | | |
| P(1)-P(3)-P(2) | 59,68 (2) | | |

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ba-O(E11) | 2,788 (1) | Ba-O(E32) | 2,720 (2) |
| Ba-O(E12) | 2,791 (2) | Ba-O(W2) | 2,945 (3) |
| Ba-O(E21) | 2,899 (2) | Ba-O(W2) | 2,811 (3) |
| Ba-O(E22) | 2,753 (2) | Ba-O(W3) | 2,835 (3) |
| Ba-O(E31) | 2,916 (2) | | |

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Na-O(E11) | 2,523 (3) | Na-O(E31) | 2,492 (3) |
| Na-O(L23) | 2,709 (3) | Na-O(E32) | 2,608 (3) |
| Na-O(E21) | 2,349 (3) | Na-O(W1) | 2,405 (4) |
| Na-O(E21) | 2,727 (3) | | |

| | O(W)-H | H...O | O(W)-O | O(W)-H...O | H-O(W)-H |
|-----------------------|----------|----------|-----------|------------|----------|
| O(W1)-H(W11)...O(E22) | 0,82 (8) | 2,42 (8) | 2,950 (5) | 123 (7) | 107 (7) |
| O(W1)-H(W12)...O(E12) | 0,87 (9) | 2,22 (8) | 3,077 (5) | 169 (7) | |
| O(W2)-H(W21)...O(W1) | 0,83 (7) | 2,04 (7) | 2,860 (5) | 175 (7) | 108 (8) |
| O(W2)-H(W22)...O(E22) | 0,93 (7) | 2,34 (7) | 2,763 (4) | 107 (5) | |
| O(W3)-H(W31)...O(E11) | 0,83 (7) | 2,13 (7) | 2,907 (4) | 154 (6) | 109 (7) |
| O(W3)-H(W32)...O(L13) | 0,73 (8) | 2,43 (7) | 3,052 (4) | 144 (7) | |

Fig. 1. Projection de la structure selon l'axe a .

Ces anions cycliques P_3O_9 et les molécules d'eau sont liées par des ponts hydrogène dont le détail est donné dans le Tableau 2. Il est à noter que l'atome d'oxygène O(E22) agit deux fois en tant qu'accepteur. A l'intérieur du réseau formé par les anions P_3O_9 et les molécules d'eau, les cations associés Ba et Na ont des polyèdres de coordination formés de six atomes d'oxygène et trois molécules d'eau dans le cas du baryum, six atomes d'oxygène et une molécule d'eau dans le cas du sodium.

Il est à noter que l'un des atomes d'oxygène de liaison du cycle P_3O_9 [O(L23)] participe à la coordination de l'atome de sodium, constatation peu usuelle dans le cas des phosphates condensés.

Acta Cryst. (1987). C43, 392–395

Potassium Gallotitanogallate, $K_x[Ga_{2+x}Ti_{2-x}O_7](x \leq 0.25)$

BY MAMORU WATANABE, TAKAYOSHI SASAKI, YOSHIZO KITAMI AND YOSHINORI FUJIKI

National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki 1-1, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305, Japan

(Received 21 July 1986; accepted 1 October 1986)

Abstract. $M_r = 355.6$ ($x \sim 0.14$), tetragonal, $I4/m$, $a = 18.135$ (2), $c = 2.9966$ (4) Å, $V = 985.5$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_m = 4.69$, $D_x = 4.79$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 15.2$ mm⁻¹, $F(000) = 1327$, $T = 298$ K, $R = 4.36\%$ for 726 unique reflections. The structure consists of rutile- and β -gallia-type structural columns parallel to the c axis which are alternately arrayed on the (001) plane and mutually joined with octahedral and tetrahedral apexes. Large one-dimensional tunnels surrounded by four octahedron strips and four tetrahedron chains occur along the column axis. These tunnels are 6.2 Å in diameter and have a smooth inside wall, in which K ions are accommodated.

Introduction. This compound has an ionic conductivity of about 1 kS m⁻¹ even at room temperature in the microwave range where mobile ions show clearly their response to the intrinsic barriers for ion diffusion (Yoshikado, 1987; Yoshikado, Ohachi, Taniguchi, Onoda, Watanabe & Fujiki, 1983). The value is about 100 times larger than those reported for ionic conductors like $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. This new structure, therefore, is very interesting crystallographically from the viewpoint of ion conduction phenomena.

Experimental. Fibrous crystals ($x \sim 0.14$) were grown from a flux melt of $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ containing TiO_2 and Ga_2O_3 . The density was obtained by measuring the buoyancy of crystallites of about 300 mg in CCl_4 at

Références

- Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 149–153.
 MARTIN, C. & MITSCHLER, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2348–2352.
 SEETHANEN, D., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2716–2719.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *Structure Determination*. London: Macmillan.

room temperature. A nearly cylindrical crystal, 0.03 × 0.2 mm in size, was used for taking Laue and Weissenberg photographs and measuring diffraction intensities on a Rigaku four-circle automatic diffractometer (AFC-5). The photographs gave an extinction rule of $h + k + l = 2n$ with Laue symmetry $4/m$. Twenty reflections with $40 < 2\theta < 55^\circ$ were used for measuring lattice parameters. Intensity measurements were carried out in the range $-28 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 28$, $0 \leq l \leq 4$ below 0.9 \AA^{-1} in $\sin\theta/\lambda$ by the ω - 2θ scanning method at a speed of 1° min^{-1} with Lp effects automatically corrected. Maximum fluctuation of three standard reflections was 1.2% throughout experiment. 1840 reflections were measured and averaged to 936 non-equivalents containing 210 reflections less than $3\sigma(F_o)$; $R_{\text{int}} = 4.83\%$. Maximum and minimum transmission factors of cylindrical absorption correction were 0.668 and 0.626. The structure was solved by Patterson maps and a (001) high-resolution lattice image, shown in Fig. 1, which was taken at $\sim 800 \text{ \AA}$ underfocus near the optimum value ($\sim 900 \text{ \AA}$) using 80 beams within an objective aperture of 0.4 \AA^{-1} in JEM 4000-FX (JEOL). The image was used to pick up metal-metal vectors from the maps and to ascertain their relative positions in the (001) projection. It was shown clearly on the Patterson sections with $z = 0$ and $\frac{1}{2}$ whether these vectors were parallel to (001) or not. The O positions were found on the basis of the concept of anion packing from the Patterson and difference Fourier maps. The function $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ was