

References

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–147.
 CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* A37, 22–28.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* 94, 271–299.
 DIAMOND, R. (1969). *Acta Cryst.* A25, 43–55.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LECLAIRE, A., MONIER, J. C. & RAVEAU, B. (1984). *Acta Cryst.* B40, 180–185.
 LECLAIRE, A., MONIER, J. C. & RAVEAU, B. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1719–1721.
 PETŘÍČEK, V. & MALÝ, K. (1987). In preparation.
 SHOEMAKER, D. P. (1970). *J. Appl. Cryst.* 3, 179–180.
 TROJAN, M. & BRANDOVÁ, D. (1984). Czech. Pat. 232 090.
 TROJAN, M. & BRANDOVÁ, D. (1986). Czech. Pat. Appl. 9327-86.
 TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., PETŘÍČEK, V., HYBLER, J., FÁBRY, J. & JUREK, K. (1987). Czech. Pat. Appl. 600-87.
 TROJAN, M. & SEROPEGIN, J. D. (1985). *Thermochim. Acta*, 92, 723–726.

Acta Cryst. (1987). C43, 2040–2042

Die Struktur des Trikaliumvanadathydrats

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 8. Oktober 1986; angenommen am 12. März 1987)

Abstract. Tripotassium vanadate monohydrate, $K_3VO_4 \cdot H_2O$, $M_r = 250.25$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 10.2136$ (8), $b = 10.4447$ (8), $c = 12.4878$ (6) Å, $V = 1332.2$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.495$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.540562$, 1.544390 Å for lattice parameters, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å for intensity measurement, $\mu = 3.27$ mm⁻¹, $F(000) = 976$, $T = 298$ K, final $R = 0.050$ for 2137 unique observed reflections. The coordination polyhedra of the three K ions are connected through a common edge to form a cation group. This group and the VO_4 group are arranged like Na and Cl in the NaCl structure. The water molecule is coordinated to the K ions and hydrogen bonded to the VO_4 groups.

Einleitung. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Vanadate der Alkalimetalle haben wir bereits die Strukturen einiger Divanadate bzw. Divanadathydrate (Kato & Takayama, 1983; Kato & Takayama-Muromachi, 1985a, 1987a) sowie diejenigen der Orthovanadathydrate, $Rb_3VO_4 \cdot 4H_2O$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1985b) und $Na_3VO_4 \cdot 3H_2O$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1987b) bestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist nun die Struktur des $K_3VO_4 \cdot H_2O$ untersucht worden, das Lux & Brändl (1965) als einen Bodenkörper im System K_2VO_4 – KOH – H_2O beschrieben. Die untersuchten Einkristalle wurden durch Verdampfung einer wässrigen Lösung bei 373 K hergestellt. Zu den Alkalimetall-Orthovanadathydraten mit bekannten Strukturen zählt noch das Pseudo- $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ (Tillmanns & Baur, 1971).

Experimentelles. Kristallgestalt unregelmäßig, Größe $0,35 \times 0,33 \times 0,33$ mm, stark hygroskopisch, eingeschlossen in Glasröhrchen von 0,01 mm Wandstärke. Gitterkonstanten aus 2θ -Werten ($> 90^\circ$) von 19 $0kl$ - und 26 $h0l$ -Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen von 57,3 mm Filmradius. Intensitäten von 2952 Reflexen mit $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 20$ und bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,807$ Å⁻¹ gemessen auf Einkristalldiffraktometer AFC-3 von Fa. Rigaku, ω -Scan für $2\theta < 30^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan für $2\theta \geq 30^\circ$, Scan-Breite und -geschwindigkeit $1,1^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ bzw. 2° min^{-1} für ω -Kreis. Vier Standardreflexe 60mal gemessen mit Standardabweichungen von 0,41 bis 0,47%. 2137 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ als beobachtet betrachtet, 815 Reflexe unbeobachtet. Auf Absorptionskorrektur verzichtet. Struktur gelöst mit Hilfe der Pattersonfunktion, H-Atome nicht lokalisiert. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich F , gewichtet nach $\sigma(F)$. Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), Dispersionskorrekturen nach Cromer & Liberman (1970), anisotrope Temperaturfaktoren† für alle experimentell bestimmten Atome. Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

$$F_c = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^2 2\theta_M) \times (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4},$$

† Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44253: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators $2\theta_M = 12,17^\circ$, Skalierungsfaktor $s = 1,455 (2)$, freier Koeffizient $g = 2,84 (7) \times 10^{-6}$; Korrekturfaktor $\geq 0,740$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus 0,0007, $R = 0,050$, $wR = 0,035$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 2,14$, $\Delta\rho = -1,14$ bis $0,88 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICSII*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterkonstanten, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

Tabelle 1. Lageparameter für $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Einheiten der Zellkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)

$$U_{\text{äq}} = (1/8\pi^2) [\sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j]$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äq}} (\text{\AA}^2 \times 10^3)$
K(1)	0,73288 (9)	0,29448 (10)	0,11269 (8)	2,48 (2)
K(2)	0,37856 (9)	0,38488 (9)	0,10161 (7)	2,18 (2)
K(3)	0,03373 (9)	0,54208 (9)	0,14722 (7)	1,83 (2)
V	0,05893 (6)	0,21432 (6)	0,12285 (5)	1,21 (1)
O(1)	0,0373 (3)	0,3173 (3)	0,0200 (2)	2,81 (8)
O(2)	0,0330 (3)	0,2906 (3)	0,3402 (2)	2,33 (7)
O(3)	0,2165 (3)	0,1526 (3)	0,1167 (7)	2,45 (7)
O(4)	-0,0511 (3)	0,0890 (3)	0,1117 (2)	2,32 (7)
Aq	0,7698 (3)	0,5280 (3)	0,1997 (2)	2,64 (7)

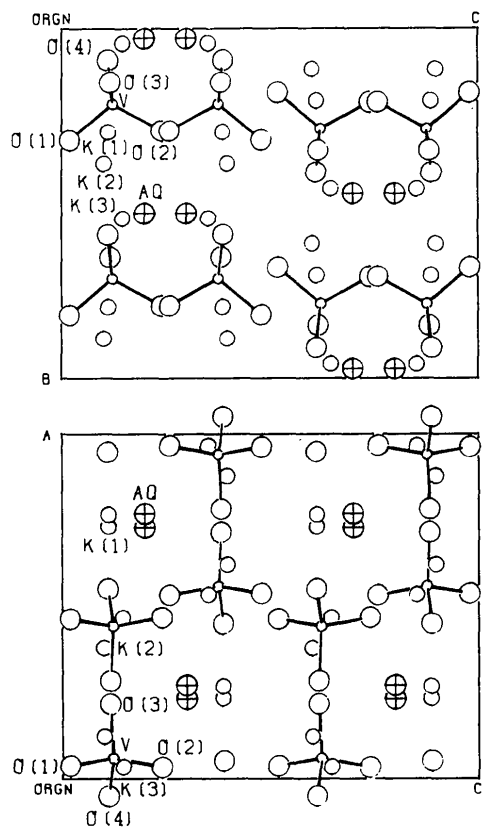


Fig. 1. Projektionen der $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur parallel [100] und [010].

Diskussion. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Fig. 1 stellt die Projektionen der Struktur parallel [100] und [010] dar. Die VO_4 -Gruppen sind in einer Ebene parallel (001) wie ein zentriertes quasi-tetragonales Netz angeordnet (Fig. 2a), die K-Ionen liegen ebenfalls in dieser Ebene (vgl. Fig. 1). Das Netz ist seinerseits derart aufeinander gestapelt, daß ein einem flächenzentrierten Raumbgitter ähnliches Gebilde entsteht. Das Wassermolekül sitzt zwischen den Netzen und bindet sie mit Wasserstoffbrücken zusammen. Die einzelnen K-Ionen sind unregelmäßig von sechs bis acht O-Atomen bzw. Wassermolekülen umgeben (Fig. 2b). Die Koordinationspolyeder von K(1), K(2) und K(3^{xi}) sind durch eine gemeinsame Kante O(1ⁱⁱ)—O(2ⁱ) miteinander verbunden (Symmetrieoperationen wie in Tabelle 2). Werden diese drei K-Ionen als eine Gruppe betrachtet, so bilden solche Gruppen ihrerseits ein einem *F*-Gitter ähnliches Gebilde, das mit demjenigen der VO_4 -Gruppen derart ineinandergeschachtelt ist, daß eine NaCl-ähnliche Anordnung der Kationengruppen und der VO_4 -Gruppen entsteht. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

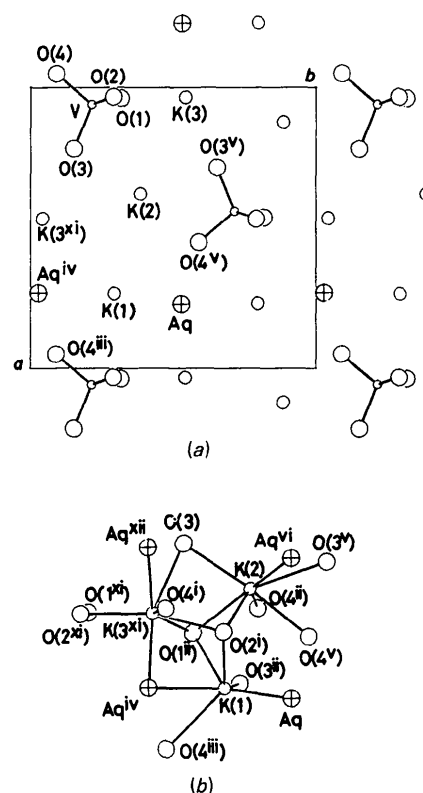


Fig. 2. (a) Projektion der $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur parallel [001]. Es sind nur die Atome mit $0 < z < 1/4$ gezeichnet. (b) Koordination der K-Ionen. Symmetrieoperationen wie in Tabelle 2.

Tabelle 2. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel

Symmetrieeoperation: (i) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iii) $1 + x, y, z$; (iv) $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (vi) $-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$; (vii) $-x, 1 - y, -z$; (viii) $-1 + x, y, z$; (ix) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (x) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (xi) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (xii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

(a) Abstände (Å) zu den benachbarten O-Atomen; Standardabweichungen sind 0,003 Å für K—O und V—O, 0,004 Å für Aq—O

K(1)	Aq	2,697	O(2 ⁱ)	2,747	O(1 ⁱⁱ)	2,845
	O(3 ⁱⁱⁱ)	2,922	Aq ^{iv}	2,988	O(4 ^v)	3,078
K(2)	O(2 ⁱ)	2,713	O(4 ^v)	2,769	O(4 ⁱⁱ)	2,772
	O(3)	2,943	O(3 ^v)	2,966	O(1 ⁱⁱ)	3,065
	Aq ^{vi}	3,102				
K(3)	O(1 ^{vii})	2,654	Aq ^{viii}	2,778	O(3 ^v)	2,826
	O(1)	2,836	O(2)	2,871	O(2 ^{ix})	3,030
	O(4 ^{ix})	3,056	Aq ^{vi}	3,080		
V	O(2)	1,689	O(1)	1,690	O(4)	1,730
	O(3)	1,735				
Aq	O(4 ^v)	2,570	O(3 ^v)	2,640		

(b) Winkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern

O(2)—V—O(1)	109,80 (14)	O(2)—V—O(4)	108,98 (15)
O(2)—V—O(3)	111,05 (15)	O(1)—V—O(4)	109,58 (16)
O(1)—V—O(3)	108,88 (16)	O(4)—V—O(3)	108,52 (14)
O(4 ^v)—Aq—O(3 ^v)	107,19 (14)		

Obwohl sich die H-Atome mit Hilfe einer Differenz-Fouriersynthese nicht lokalisieren ließen, verraten die in Tabelle 2 aufgeführten kurzen Aq—O-Abstände schon das Bestehen der Wasserstoffbrücken zwischen den betreffenden Atomen (Brown, 1976). Die kürzesten O—O-Abstände sind O(1)—O(2) 2,764 (4) Å in einer VO₄-Gruppe und O(4)—O(4^{viii}) 3,511 (6) Å zwischen zwei verschiedenen VO₄-Gruppen [Symmetrieeoperation (xiii): $-x, -y, -z$]. Berechnet man nach

Brown & Wu (1976) für jedes O-Atome die ihm zustehende Valenzsumme der Bindungen, so weisen O(3) und O(4) tatsächlich ein Defizit auf, das durch Wasserstoffbrücken ersetzt werden muß. Für diese O-Atome errechnen sich die Valenzsummen jeweils zu 1,605 und 1,659, während sie für O(1) und O(2) 1,925 bzw. 1,927 betragen.

Literatur

- BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 24–31.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1957–1959.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
 KATO, K. & TAKAYAMA, E. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1480–1482.
 KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985a). *Acta Cryst.* C41, 163–165, 1411–1413, 1413–1415.
 KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985b). *Acta Cryst.* C41, 1415–1417.
 KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987a). *Acta Cryst.* C43, 1025–1027, 1027–1030.
 KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987b). *Acta Cryst.* C43, 1030–1032.
 LUX, H. & BRÄNDL, F. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 341, 183–188.
 SAKURAI, T. (1967). Herausgeber. *UNICSII. Universal Crystallographic Computation Program System*. The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, Japan.
 TILLMANN, E. & BAUR, W. H. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2124–2132.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* A24, 212–216.

Acta Cryst. (1987). C43, 2042–2044

Structure of Cobalt Diselenite

BY FRANK C. HAWTHORNE, LEE A. GROAT AND T. SCOTT ERCIT*

Department of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, Canada R3T 2N2

(Received 1 May 1987; accepted 26 June 1987)

Abstract. CoSe₂O₅, $M_r = 296.8$, orthorhombic, *Pnca*, $a = 6.080$ (1), $b = 6.797$ (1), $c = 10.370$ (2) Å, $V = 428.5$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.60$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 223.9$ cm⁻¹, $F(000) = 540$, $T = 297$ K, $R = 0.048$ for 544 observed reflections. Isostructural with the Mn and Zn compounds; CoO₆ octahedra link

by sharing edges to form $\alpha\text{-PbO}_2$ -like chains that are linked together by corner-sharing diselenite groups. The stereochemistry of SeO₃ groups is briefly reviewed. The grand mean Se—O distance is 1.709 Å, r.m.s. deviation = 0.010 Å, and the grand mean O—Se—O angle is 100.2°, r.m.s. deviation = 1.3°. Individual bond-length variations can be rationalized using bond-valence theory, and a bond-valence curve for the Se—O bond is derived: $S = (R/1.808)^{-5.2}$.

* Present address: Mineral Sciences Division, National Museum of Natural Sciences, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0M8.