

Table 2. *Interatomic distances (Å) and bond angles (°) with e.s.d.'s in parentheses for Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O*

Ba—O(1 <sup>i</sup> )	2.789 (5)	V(1)—O(1)	1.658 (5)
Ba—O(1 <sup>v</sup> )	3.027 (6)	V(1)—O(2)	1.643 (6)
Ba—O(2 <sup>ii</sup> )	2.899 (6)	V(1)—O(3)	1.812 (5)
Ba—O(2)	3.012 (6)	V(1)—O(4)	1.789 (6)
Ba—O(3 <sup>v</sup> )	2.949 (5)	V(2)—O(3)	1.795 (6)
Ba—O(5 <sup>iii</sup> )	2.794 (5)	V(2)—O(4 <sup>iii</sup> )	1.781 (6)
Ba—O(5)	2.763 (6)	V(2)—O(5)	1.647 (6)
Ba—O(6 <sup>iii</sup> )	3.016 (6)	V(2)—O(6)	1.630 (6)
Ba—O(6 <sup>v</sup> )	2.840 (6)		
Ba—O(7 <sup>ii</sup> )	2.802 (7)		

O(1)—V(1)—O(2)	106.8 (2)	O(5)—V(2)—O(6)	106.2 (2)
O(1)—V(1)—O(3)	104.4 (2)	O(5)—V(2)—O(4 <sup>iii</sup> )	109.1 (2)
O(1)—V(1)—O(4)	111.7 (2)	O(5)—V(2)—O(3)	108.9 (2)
O(2)—V(1)—O(3)	113.5 (2)	O(6)—V(2)—O(3)	112.9 (2)
O(2)—V(1)—O(4)	110.1 (3)	O(6)—V(2)—O(4 <sup>iii</sup> )	108.7 (2)
O(3)—V(1)—O(4)	110.0 (2)	O(3)—V(2)—O(4 <sup>iii</sup> )	110.7 (2)
V(1)—O(3)—V(2)	135.8 (3)	V(1)—O(4)—V(2 <sup>v</sup> )	164.0 (4)

Symmetry code: (i) 0.5+x, 0.5-y, -z; (ii) -x, 0.5+y, 0.5-z; (iii) 0.5-x, -y, 0.5+z; (iv) x-0.5, 0.5-y, -z; (v) -x, 0.5+y, 1.5-z; (vi) 0.5-x, -y, z-0.5.

be explained by the formation of an H bond between the H<sub>2</sub>O molecule, O(7), and the terminal O atom of the V(1) polyhedron. The second H bond formed between O(7) and the bridging O atom does not greatly affect the symmetry of the V(2) tetrahedron. The H bonds are postulated from the interatomic distances O(1<sup>ii</sup>)...O(7) and O(4<sup>iii</sup>)...O(7) which are 2.749 (9) and 2.842 (10) Å, respectively; the angle O(1<sup>ii</sup>)...O(7)...O(4<sup>iii</sup>) is 129.4 (3)°.

Interatomic distances and bond angles in the VO<sub>4</sub> tetrahedra are in good agreement with those found by Petrášová, Mađar & Hanic (1958), Syneček & Hanic (1954), Shannon & Calvo (1973), Marumo, Isobe & Iwai (1974) and Ganne, Piffard & Tournoux (1974) in the structures of KVO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, LiVO<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub> and TlVO<sub>3</sub>, respectively.

The Ba atom in the structure of Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O is surrounded by nine O atoms of the neighbouring VO<sub>4</sub> polyhedra and by one water molecule, forming an irregular polyhedron. Only Ba—O distances less than 3.10 Å are taken into account; the next smallest Ba...O distance is 3.475 (8) Å.

The crystal structure of Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O has no analogue amongst hydrated metavanadates; the four-fold vanadium coordination observed here represents an exception from the above-mentioned uniformity of vanadium-oxygen chains. Its unique feature is the spiral twisted anion chain which has not been found so far in any other metavanadate structure.

#### References

- AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1963). *Can. Mineral.* **7**, 713–726.  
 CHRIST, C. L., CLARK, J. R. & EVANS, H. T. JR (1954). *Acta Cryst.* **7**, 801–807.  
 FLACK, H. D. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 890–898.  
 GANNE, M., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 3539–3543.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
 KELSEY, C. H. & BARNES, W. H. (1962). *Can. Mineral.* **6**, 448–466.  
 MARUMO, F., ISOBE, M. & IWAI, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1628–1630.  
 PAVELČÍK, F. (1986). *J. Appl. Cryst.* **19**, 488–491.  
 PETRÁŠOVÁ, M., MAĐAR, J. & HANIC, F. (1958). *Chem. Zvesti*, **12**, 410–418.  
 SAFJANOV, J. N., BOČKOVA, P. I., KUZMIN, E. A. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **226**, 574–576.  
 SEDLACEK, P. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 407–410.  
 SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 265–273.  
 SYNEČEK, V. & HANIC, F. (1954). *Czech. J. Phys.* **4**, 120–130.  
 ULICKÁ, L. (1987). *Chem. Zvesti*. In the press.  
 ŽURKOVÁ, L., ČORBA, J. & SUCHÁ, V. (1968). *Chem. Zvesti*, **22**, 73–76.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 2268–2270

## Structure de l'Octatellurure de Diarsenic et de Pentagermanium

PAR S. JAULMES, HAN WAN SHU ET A. MAZURIER

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS UA 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 13 mars 1987; accepté le 6 août 1987)

**Abstract.** As<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>,  $M_r = 1533.6$ , trigonal,  $P\bar{3}m1$ ,  $a = 4.114$  (1),  $c = 27.56$  (1) Å,  $V = 403.9$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 6.30$ ,  $D_m = 6.2$  (2) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 28.74$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 642$ ,  $T = 293$  K,

$R = 0.0508$  for 395 independent reflections. The structure consists of one sheet of As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and five sheets of composition GeTe in which all the atoms have octahedral coordination.

**Introduction.** Au cours de l'étude du système  $\text{As}_2\text{Te}_3$ - $\text{GaTe}$ , une série de composés de formule générale  $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ ,  $n$  pouvant aller de 1 à 9, a été mise en évidence (Han Wan Shu, Jaulmes, Mazurier & Ollitrault, 1986). Les diagrammes de diffraction de rayons X de tous ces composés présentent de grandes analogies qui mettent en évidence la présence d'unités structurales communes.

Les structures des différents termes de cette série étant inconnues, nous avons entrepris l'étude de la structure du composé  $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$ .

Ce composé est obtenu par union directe des trois éléments en ampoule scellée sous vide. Le chauffage est réalisé en trois étapes: 5 à 8 h à 1073 K, 2 h à 1273 K, puis deux semaines à 623 K. Ce dernier chauffage est nécessaire à la formation du composé, dont la décomposition a lieu vers 763 K. La masse obtenue est pulvérulente mais des monocristaux de taille suffisante pour la détermination de la structure peuvent en être retirés.

**Partie expérimentale.** Le cristal utilisé est une plaquette fine noire de 63  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans la direction parallèle à  $c$ . La densité  $D_m$  a été mesurée par pycnométrie. Cette plaquette a une forme à peu près triangulaire de 200, 180 et 200  $\mu\text{m}$  de côté. 18 réflexions ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille (leurs angles  $\theta$  variant de 6,1 à 12,1°).

820 réflexions indépendantes ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Syntex-Nicolet P3F jusqu'à une valeur de  $(\sin\theta)/\lambda$  de 0,808  $\text{\AA}^{-1}$  ( $5 \geq h \geq 0$ ,  $5 \geq k \geq 0$ ,  $44 \geq l \geq 0$ ). Le balayage  $\omega-2\theta$  a été utilisé,  $2\theta$  variant de  $2\theta_1-0,7^\circ$  à  $2\theta_2+0,7^\circ$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Deux réflexions de contrôle, 013 et  $\bar{1},0,10$ , ont été vérifiées toutes les 50 mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est  $\sigma_i = 0,029$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les intensités de dix réflexions intenses, mesurées chacune pour toutes les orientations du cristal distantes de  $10^\circ$  en  $\psi$ , ont permis en utilisant le programme *FACIES* (1979) de préciser la forme et les dimensions du cristal. Les corrections d'absorption ont été réalisées par le programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les valeurs maximale et minimale de la transmission sont respectivement égales à 0,185 et à 0,031. La recherche de la structure a été faite à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Les affinements (avec les  $F$ ) ont été réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971); les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), compte tenu de la diffusion anormale. L'extinction secondaire isotrope de type I défini par Becker &

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients de température anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) avec erreurs entre parenthèses

$$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$$

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{33}$
Ge(1)	0	0	0	0,039 (4)	0,0009 (1)
Te(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0627 (1)	0,0183 (9)	0,00043 (3)
Ge(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1302 (2)	0,033 (3)	0,0010 (1)
Te(2)	0	0	0,1890 (1)	0,019 (1)	0,00039 (4)
Ge(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,2614 (2)	0,032 (3)	0,00076 (9)
Te(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,31683 (8)	0,018 (1)	0,00045 (5)
As	0	0	0,3941 (1)	0,026 (2)	0,00084 (8)
Te(4)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,44723 (8)	0,021 (1)	0,00053 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )

Ge(1)-Te(1)	2,937 (2) $\times$ 6	Ge(3)-Te(3)	2,825 (3) $\times$ 3
Ge(2)-Te(1)	3,018 (4) $\times$ 3	As-Te(3)	3,190 (3) $\times$ 3
Ge(2)-Te(2)	2,875 (4) $\times$ 3	As-Te(4)	2,790 (3) $\times$ 3
Ge(3)-Te(2)	3,102 (3) $\times$ 3		

Coppens (1975) a été corrigée (cristal mosaïque): la distribution angulaire est gaussienne avec un écart-type de  $1'07''$ . L'indice résiduel  $R$  est égal à 0,0508 pour 395 réflexions dont les intensités mesurées sont supérieures à l'écart-type  $\sigma(I)$ ; l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  est déduit de l'écart-type sur le taux de comptage  $\sigma_c$  et de l'écart-type sur l'instabilité  $\sigma_i$ :  $\sigma^2(I) = \sigma_c^2 + I^2\sigma_i^2$ . L'indice pondéré  $wR$  est de 0,046 avec une pondération sur  $F$  égale à  $w_F = 1/\sigma(I)$ .  $S = 1,47$ . Le  $\Delta/\sigma$  maximum au dernier cycle est inférieur à  $10^{-4}$ . Les fluctuations de la densité électronique, sur la dernière carte de Fourier des différences, sont de  $\pm 1,3 \text{ e \AA}^{-3}$ .

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.\*  
Calculateur utilisé: Sperry 1100.

**Discussion.** La coupe de la structure par le plan (110), qui montre tous les atomes de la maille, est représentée par la Fig. 1. Tous les atomes sont situés sur les axes ternaires, et ont des environnements octaédriques plus ou moins déformés. Ils sont disposés en couches successives qui déterminent deux sortes de feuillets de compositions  $(\text{As}_2\text{Te}_3)$  et  $(\text{GeTe})$ , un feuillet  $(\text{As}_2\text{Te}_3)$  alternant avec un bloc de cinq feuillets  $(\text{GeTe})$ .

Dans le feuillet  $(\text{As}_2\text{Te}_3)$ , une double couche d'atomes de tellure située au centre du feuillet est entourée de part et d'autre d'une couche d'atomes d'arsenic, puis d'une couche d'atomes de tellure. Les plans d'atomes d'arsenic, qui sont par conséquent compris entre deux couches de tellure, se rapprochent de la double couche centrale.

\* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44305: 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.

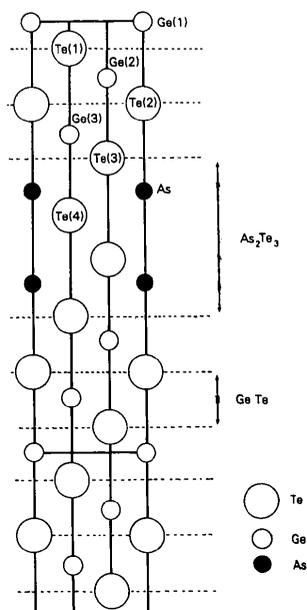


Fig. 1. Coupe de la structure par le plan (110).

Le feuillet (GeTe) situé au centre du bloc des cinq feuillets (GeTe) a une disposition très symétrique, les six liaisons Ge—Te étant de longueurs égales, puisque

l'atome de germanium de ce feuillet est au centre de symétrie de la maille. Dans les feuillets (GeTe) situés de part et d'autre de celui-ci, l'atome de germanium n'est plus au centre du feuillet; il se déplace au sein de ceux-ci le long des axes ternaires, et d'autant plus que le feuillet GeTe auquel il appartient est plus proche du feuillet As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Nous montrerons dans un prochain article que les structures de tous les composés de la famille As<sub>2</sub>Ge<sub>n</sub>Te<sub>3+n</sub> se déduisent de la structure précédente, par l'alternance de motifs As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et de *n* motifs GeTe identiques à ceux qui ont été observés dans As<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>.

#### Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 HAN WAN SHU, JAULMES, S., MAZURIER, A. & OLLITRAULT, R. (1986). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **302**, II, 557–560.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 2270–2272

## Structure du *cyclo*-Triphosphate Mixte de Cobalt–Rubidium Hexahydraté

PAR M. S. BELKHIRIA ET M. DABBABI

*Faculté des Sciences et Techniques, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie*

ET M. BEN AMARA

*Faculté de Médecine Dentaire, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie*

(Reçu le 16 février 1987, accepté le 27 juillet 1987)

**Abstract.** Rb<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 982.74, monoclinic, *C2/m*, *a* = 13.216 (3), *b* = 11.059 (2), *c* = 10.026 (2) Å, β = 126.71 (1)°, *V* = 1174.7 (9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>m</sub>* = 2.74 (5), *D<sub>x</sub>* = 2.78 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Ag Kα) = 0.5610 Å, μ = 5.007 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 938, *T* = 298 K. Final *R* = 0.051 for 1130 observed independent reflexions. The cobalt(II) is octahedrally surrounded by four water molecules and two P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup> ring anions in *trans* position giving a complex cobaltic anion [Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Edge-sharing Rb(1)O<sub>8</sub> polyhedra link in order to form linear chains running parallel to the *b* direction. The [Rb(1)O<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> chains are bound by a bridge

of Rb(2)O<sub>10</sub> polyhedra pairs which are connected by CoO<sub>6</sub> octahedra *via* the O(*W*1)—O(*W*1) edge.

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude systématique des *cyclo*-triphosphates mixtes hydratés d'éléments monovalents et de cobalt(II) de formule générale *M*<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·*x*H<sub>2</sub>O avec *M*<sup>I</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Ag ou Tl, la structure de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O a été résolue (Belkhiria, Ben Amara & Dabbabi, 1987) et nous décrivons ici celle du *cyclo*-triphosphate de cobalt et de rubidium hexahydraté. Après neutralisation d'une solution concentrée d'acide *cyclo*-triphosphorique par