

References

- Bernardinelli, G. & Flack, H. D. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 500–511.
- Cavellec, M., Riou, D. & Ferey, G. (1994). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 583–594.
- Dowty, E. (1995). *ATOMS for Windows*. Version 3.1. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Lii, K. H. (1996). *Inorg. Chem.* **35**, 7440–7442.
- Litvin, B. N., Popolitov, V. I., Simonov, M. A., Yakubovich, O. V. & Yaroslavskii, I. M. (1987). *Kristallografiya*, **32**, 486–489.
- Modaressi, A., Courtois, A., Gerardin, R., Malaman, B. & Gleitzer, C. (1983). *J. Solid State Chem.* **47**, 245–255.
- Mooney, R. C. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 728–734.
- Nakae, H., Kihara, K. & Okuno, M. (1995). *Z. Kristallogr.* **210**, 746–753.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Parise, J. B. (1985). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 606–607.
- Riou, D. & Ferey, G. (1994). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 605–613.
- Serpaggi, F., Loiseau, T., Riou, D. & Ferey, G. (1994). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 595–604.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Sowa, H. (1994). *Z. Kristallogr.* **209**, 954–960.
- Yang, G., Feng, S. & Xu, R. (1987). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1254–1255.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 7–9

Un Monophosphate Synthétique de Sodium et de Cobalt: $\text{Na}_4\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$

DILSHAT KOBASHI, SHIZUO KOHARA, JUNJI YAMAKAWA ET AKIRA KAWAHARA

Laboratoire de Minéralogie, Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, Université d'Okayama, Tsushima-Naka 3-1-1, Okayama 700, Japon. E-mail: ofez1011@cc.okayama-u.ac.jp

(Reçu le 6 mai 1997, accepté le 8 septembre 1997)

Abstract

Tetrasodium heptacobalt hexaphosphate, a new monophosphate prepared by hydrothermal methods, comprises CoO_6 and CoO_4 coordination polyhedra connected to each other by corner and edge sharing to form zigzag layers parallel to the *ab* plane. These layers are interconnected by Co–O polyhedra and P–O tetrahedra via corner sharing to form a three-dimensional network. The Na^+ ions are located in the tunnels running parallel to the *a* axis. This compound is isostructural with $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$.

Commentaire

En ce qui concerne les études des monophosphates de sodium et de cobalt, Hammond & Barbier (1996) ont fait la synthèse des deux composés, $\alpha\text{-NaCoPO}_4$ et $\beta\text{-}$, et déterminé les structures cristallines. Moring & Kostiner (1986) ont obtenu $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ et déterminé la structure. Nous avons obtenu $\text{Na}_4\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$ par une synthèse hydrothermale, et déterminé la structure.

Ce composé est isomorphe de $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (Moring & Kostiner, 1986), qui appartient aux groupe des monophosphates. Il y a quatre sortes des atomes de cobalt: Co1, Co2, Co3 et Co4 qui ont respectivement six, quatre, six et six voisins d'oxygène.

Le polyèdre de Co1 est lié par des sommets aux deux polyèdres de Co3 et de Co4. Et les polyèdres de Co2 sont liés par des sommets aux deux polyèdres de Co3 et de Co4. Co3 et Co4 sont liés les uns aux autres par des arêtes communes pour former des couches parallèles aux plans *a* et *b*. Ces couches sont liées par les quatre sortes de tétraèdres PO_4 .

Trois sortes d'atomes de Na sont situées dans les interstices entre ces couches. La manière de connection des polyèdres des atomes Co et la structure suivant l'axe *a* sont montrés dans Fig. 1. Il y a des pseudo-plans miroir perpendiculaires à l'axe *b*. Ce composé appartient aux monophosphates de cation divalent-monovalent suivant la classification établie par Averbuch-Pouchot & Durif (1996).

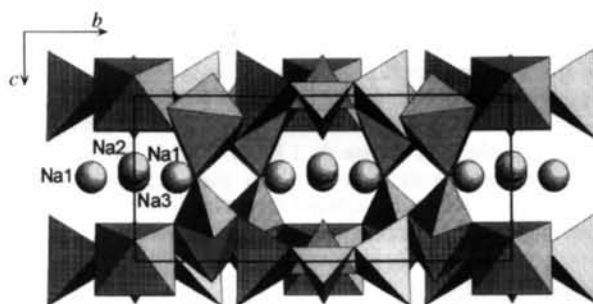


Fig. 1. La maille projetée suivant au plan *bc*. La structure a des tunnels parallèles à l'axe *a*. Chaque tunnel de la maille contient trois atomes de Na (ATOMS2.2; Dowty, 1992).

Une vue stéréographique est donnée dans la Fig. 2. Les distances interatomiques moyennes de Co1–O, Co2–O, Co3–O et Co4–O sont respectivement 2,061, 2,013, 2,112 et 2,109 Å [Ni1–O, Ni2–O, Ni3–O et Ni4–O sont respectivement 2,048, 2,139, 2,038 et 2,060 Å dans $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$; Moring & Kostiner, 1986]. Celles de P1–O, P2–O, P3–O et P4–O sont 1,530, 1,558, 1,552 et 1,530 Å [1,545, 1,534, 1,526 et 1,550 Å dans $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$; Moring & Kostiner, 1986]. Les distances interatomiques moyennes de Na1–O, Na2–

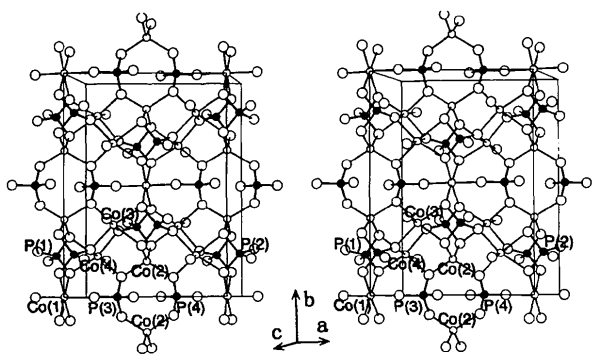


Fig. 2. L'image stéréographique de Na₄Co₇(PO₄)₆. Les atomes existant z est de 0,5 à 1,5 de la maille sont montrés. Les petits cercles remplis, vides et grands cercles vides correspondent respectivement aux atomes P, Co et O (ORTEP; Johnson, 1971).

Correction d'absorption:
balayage ψ (ABSC;
Takano, Tanaka &
Kusunoki, 1973)
 $T_{\min} = 0,81$, $T_{\max} = 0,87$
1216 réflexions mesurées
1192 réflexions
indépendantes

$h = 0 \rightarrow 14$
 $k = 0 \rightarrow 19$
 $l = -8 \rightarrow 8$
3 réflexions de référence
toutes les 200
réflexions
variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,038$
 $wR = 0,033$
 $S = 1,284$
965 réflexions
135 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,0001F^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,011$

$\Delta\rho_{\max} = 1,046 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,428 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Pas de correction
d'extinction
Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
(Tome IV)

O et Na3—O sont 2,426, 2,659 et 2,534 Å, qui sont compatibles aux résultats précédents.

Les indices de distorsion, $DI(TO) = (\sum_i^n |TO_i - TO_m|)/nTO_m$, (Baur, 1974) sont 0,0083, 0,0227, 0,0245 et 0,0204 pour des polyèdres de Co1, Co2, Co3 et Co4 (0,0175, 0,0592, 0,0191 et 0,0251; Moring & Kostiner, 1986) et 0,0194, 0,0213, 0,0280 et 0,0109 pour P1, P2, P3 et P4 (0,0163, 0,0118, 0,0192 et 0,0174; Moring & Kostiner, 1986), respectivement.

Partie expérimentale

La synthèse de ce composé a été effectuée à partir de mélanges de Na₂HPO₄·12H₂O et CoSO₄·7H₂O dans la proportion de 1:1. Environ 100 mg de matériau de départ ont été tassés dans un tube d'argent de diamètre de 3 mm et de 80 mm de longueur. Le tube a été mis en autoclave et chauffé à 873 K et 100 MPa pendant 72 h. Après ces traitements thermiques, les autoclaves ont été refroidis à la vitesse de 1 K par 20 min. Les cristaux obtenus ont été lavés avec de l'eau pure. La composition chimique a été déterminée comme étant Na₄Co₇(PO₄)₆ à l'aide d'une microsonde électronique de Jeol JXA.

Données cristallines

Na₄Co₇(PO₄)₆
 $M_r = 1074,29$
Monoclinique
 Cm
 $a = 10,506 (1) \text{ Å}$
 $b = 14,390 (1) \text{ Å}$
 $c = 6,471 (1) \text{ Å}$
 $\beta = 105,79 (1)^\circ$
 $V = 941,43 (2) \text{ Å}^3$
 $Z = 2$
 $D_x = 3,79 \text{ Mg m}^{-3}$
 D_m pas mesuré

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,71069 \text{ Å}$
Paramètres de la maille à
l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 25,38\text{--}29,64^\circ$
 $\mu = 6,751 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 \text{ K}$
Sphère
 $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$
Bleu

Collection des données

Diffractomètre Rigaku AFC-
5R
Balayage ω - 2θ

965 réflexions avec
 $I > 3\sigma(I)$
 $\theta_{\max} = 27,5^\circ$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Co1	0	0	0	0,012 (1)
Co2	0,5008 (9)	0,1568 (1)	0,0040 (16)	0,015 (1)
Co3	0,8244 (8)	0,1829 (3)	0,1861 (13)	0,012 (2)
Co4	0,1785 (8)	0,1822 (2)	0,8191 (13)	0,010 (2)
P1	0,9071 (10)	0,1842 (5)	0,7126 (14)	0,011 (3)
P2	0,1013 (10)	0,1862 (5)	0,2922 (16)	0,012 (4)
P3	0,3331 (12)	0	0,067 (2)	0,015 (5)
P4	0,6800 (11)	0	0,940 (2)	0,011 (5)
Na1	0,5913 (9)	0,1131 (3)	0,5089 (14)	0,027 (3)
Na2	0,3173 (11)	0	0,5591 (17)	0,036 (5)
Na3	0,0588 (12)	0	0,5182 (18)	0,038 (6)
O1	0,5062 (17)	0,2260 (12)	0,277 (3)	0,018 (9)
O2	0,4980 (16)	0,2307 (11)	0,730 (3)	0,012 (9)
O3	0,9985 (17)	0,1036 (11)	0,225 (3)	0,010 (8)
O4	0,0034 (18)	0,1062 (13)	0,789 (3)	0,016 (9)
O5	0,1789 (15)	0,2111 (10)	0,135 (3)	0,018 (9)
O6	0,8143 (14)	0,2048 (9)	0,863 (2)	0,010 (9)
O7	0,1908 (16)	0,1636 (11)	0,518 (3)	0,015 (9)
O8	0,8224 (16)	0,1613 (10)	0,492 (3)	0,013 (9)
O9	0,6756 (18)	0,0849 (11)	0,081 (3)	0,022 (9)
O10	0,3379 (15)	0,0883 (9)	0,921 (3)	0,010 (8)
O11	0,1983 (19)	0	0,120 (3)	0,015 (9)
O12	0,799 (2)	0	0,855 (3)	0,020 (9)
O13	0,4520 (19)	0	0,251 (3)	0,011 (7)
O14	0,560 (3)	0	0,735 (4)	0,030 (9)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Co1—O3 ⁱ	2,086 (17)	Co4—O7	2,00 (2)
Co1—O4 ⁱⁱ	2,057 (18)	Co4—O10	2,111 (17)
Co1—O11	2,02 (2)	P1—O2 ^{iv}	1,536 (19)
Co1—O12 ⁱⁱⁱ	2,06 (2)	P1—O4 ⁱⁱⁱ	1,50 (2)
Co2—O1	2,02 (2)	P1—O6	1,58 (2)
Co2—O2 ⁱⁱ	2,064 (19)	P1—O8	1,498 (19)
Co2—O9	2,05 (2)	P2—O1 ^v	1,60 (2)
Co2—O10 ⁱⁱ	1,922 (18)	P2—O3 ⁱ	1,583 (19)
Co3—O1 ^{iv}	2,260 (19)	P2—O5	1,51 (2)
Co3—O3	2,112 (19)	P2—O7	1,54 (2)
Co3—O5 ^{iv}	2,121 (17)	P3—O10 ⁱⁱ	1,595 (18)
Co3—O6 ⁱⁱ	2,086 (18)	P3—O10 ^{viii}	1,595 (18)
Co3—O8	2,01 (2)	P3—O11	1,55 (3)
Co3—O9	2,081 (19)	P3—O13	1,47 (2)
Co4—O2 ^v	2,213 (18)	P4—O9 ^{vi}	1,53 (2)
Co4—O4	2,10 (2)	P4—O9 ^{ix}	1,53 (2)
Co4—O5 ^{vi}	2,090 (19)	P4—O12	1,50 (3)
Co4—O6 ^v	2,131 (15)	P4—O14	1,56 (3)

O4 ^{vii} —P1—O2 ^{iv}	102,9 (10)	O10 ⁱⁱ —P3—O10 ^{viii}	105,8 (10)
O2 ^{iv} —P1—O6	106,3 (9)	O11—P3—O10 ⁱⁱ	108,1 (9)
O8—P1—O2 ^{iv}	116,2 (10)	O11—P3—O10 ^{viii}	108,1 (9)
O4 ^{vii} —P1—O6	114,3 (10)	O13—P3—O10 ⁱⁱ	108,8 (9)
O8—P1—O4 ^{vii}	108,6 (10)	O13—P3—O10 ^{viii}	108,8 (9)
O8—P1—O6	108,7 (10)	O13—P3—O11	116,7 (10)
O3 ⁱ —P2—O1 ^v	102,0 (10)	O9 ^{vi} —P4—O9 ^{ix}	105,9 (13)
O5—P2—O1 ^v	102,5 (10)	O12—P4—O9 ^{vi}	112,4 (10)
O7—P2—O1 ^v	115,6 (10)	O12—P4—O9 ^{ix}	112,4 (10)
O5—P2—O3 ⁱ	116,4 (10)	O9 ^{vi} —P4—O14	110,8 (9)
O7—P2—O3 ⁱ	107,4 (10)	O9 ^{ix} —P4—O14	110,8 (9)
O5—P2—O7	112,7 (10)	O12—P4—O14	104,6 (15)

Codes de symétrie: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x - 1, y, z - 1$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; (v) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$; (vi) $x, y, 1 + z$; (vii) $1 + x, y, z$; (viii) $x, -y, z - 1$; (ix) $x, -y, 1 + z$.

Collection des données: Rigaku *AFCIMSC Software* (Rigaku Corporation, 1991). Affinement des paramètres de la maille: Rigaku *AFCIMSC Software*. Réduction des données: *TEXSAN* (Molecular Structure Corporation, 1985). Programme(s) pour la solution de la structure: *RSSF5-5*, *UNICS* (Sakurai, 1971) et *TEXSAN* (Molecular Structure Corporation, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *RSFLS-4*, *UNICS*. Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1971) et *ATOMS2,2* (Dowty, 1992). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *LISTHKL* (Yamakawa & Kawahara, 1994) et *CCPC* (Kawamura & Kawahara, 1980).

Les auteurs remercient Monsieur J. T. Iiyama, Professeur honoraire à l'Université de Tokio, Japon, pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail. Les intensités de la diffraction ont été mesurées au Laboratoire des rayons X de l'Université d'Okayama, Japon.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DU1180). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1996). *Topics in Phosphate Chemistry*, pp. 67–80. Londres: World Scientific.
- Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
- Dowty, E. (1992). *ATOMS2.2. A Computer Program for Displaying Atomic Structures*. IBM Version 2.2. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.
- Hammond, R. & Barbier, J. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 440–449.
- Johnson, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kawamura, K. & Kawahara, A. (1980). *CCPC. Calculation of Coordination Polyhedra*. Unpublié.
- Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, EU.
- Moring, J. & Kostiner, E. (1986). *J. Solid State Chem.* **62**, 105–111.
- Rigaku Corporation (1991). *AFCIMSC Diffractometer Control System*. Rigaku Corporation, Tokio, Japon.
- Sakurai, T. (1971). Editeur. *Universal Crystallographic System*. La Société Crystallographique du Japon, Tokio, Japon.
- Takano, T., Tanaka, N. & Kusunoki, M. (1973). *ABSC. Absorption Correction*. Publication de l'Institut pour Protein Recherche. Université d'Osaka, Japon.
- Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1994). *LISTHKL. Program for F_o and F_c Tables*. Earth Science Report, Vol. 1, No. 1. Université d'Okayama, Japon.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 9–11

(NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀].21H₂O

YAN XU,^a JI-QING XU,^a GUO-YU YANG,^a GUANG-DI YANG,^a YAN XING,^b YONG-HUA LIN^b AND HENG-QING JIA^b

^aDepartment of Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, People's Republic of China, and ^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Jilin 130022, People's Republic of China. E-mail: people@mail.jlu.edu.cn

(Received 29 January 1997; accepted 12 August 1997)

Abstract

The determination of the crystal structure of the title compound, triammonium hexatriacontaoxo(tetra-oxophosphato)dodecamolybdate(3-) hencicosahydrate, shows that the polyanion has a pseudo-Keggin structure with $m\bar{3}m$ symmetry. The central PO₄ group is disordered with P—O distances of 1.55 (3) Å. The Mo—O distances range from 1.617 (14) to 2.414 (14) Å.

Comment

The structure of the heteropolyanion [PMo₁₂O₄₀]³⁻ was first reported by Strandberg (1975) and D'amour & Allmann (1976). It is a Keggin-type structure (Keggin, 1934): the PO₄ tetrahedron is at the centre; three MoO₆ octahedra are linked together through shared edges to

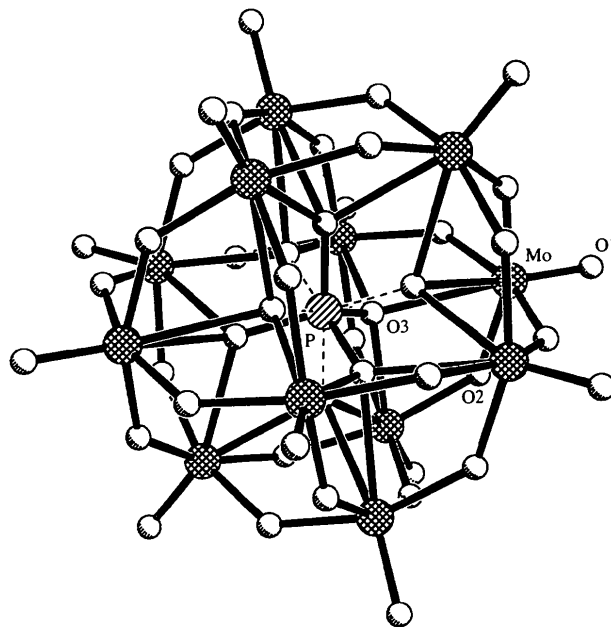


Fig. 1. The structure of the [PMo₁₂O₄₀]³⁻ anion.