

- Gao, W. X., Sasaki, M., Negishi, H., Takase, K. & Inoue, M. (1996). *J. Low Temp. Phys.* **102**, 487–497.
- Ghedira, M., Vincent, H., Marezio, M., Marcus, J. & Fur Caudot, G. (1985). *J. Solid State Chem.* **56**, 66–72.
- Inoue, M., Ohara, S., Horisaka, S., Koyano, M. & Negishi, H. (1988). *Phys. Status Solidi B*, **148**, 659–671.
- JCPDS (5–337). *Powder Diffraction File*, Set 5. The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1845 Walnut Street, Philadelphia, Pennsylvania 19103, USA.
- Kihlberg, L. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 954–962.
- Koyano, M., Ohara, S., Negishi, H., Sasaki, M., Inoue, M., Nomura, M. & Fujiwara, H. (1988). *Phys. Status Solidi B*, **147**, 559–565.
- Magresi, A. (1948). *Acta Chem. Scand.* **2**, 861–871.
- Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. (1989). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. S1–83.
- Schlenker, C. (1989). In *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers.
- Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. University of Göttingen, Germany.
- Siemens (1996a). *SHELXTL Reference Manual*. Version 5. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1996b). *SMART Software Reference Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1996c). *SAINTE Software Reference Manual*. Version 4. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Wyckoff, R. W. G. (1967). *Crystal Structures*, Vol. 2, pp. 84–85. New York/London/Sydney: Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons).

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 843–845

## RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

MOHAMED FAOUZI ZID ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisia. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

(Reçu le 20 avril 1998, accepté le 30 novembre 1998)

### Abstract

The title compound, rubidium molybdenyl arsenate, consists of AsO<sub>4</sub> tetrahedra and MoO<sub>6</sub> octahedra sharing corners to form a three-dimensional framework containing large tunnels, parallel to  $[\bar{1}10]$ , where the Rb<sup>+</sup> ions are located. It is shown that in the series AMoO<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> (A = Na, K, Rb; X = P, As), the only isotypic compounds are KMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> in which the ratio of atomic radii  $[r(K)/r(P) = r(Rb)/r(As)]$  remains constant.

### Commentaire

Dans le but de trouver de nouveaux matériaux à charpente ouverte formée d'octaèdres et de tétraèdres,

nous poursuivons l'exploration du diagramme Rb–Mo–As–O dans lequel nous avons précédemment mis en évidence le composé en couches Rb<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Zid *et al.*, 1998). Une nouvelle phase, RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, a été caractérisée dans ce diagramme. Elle est formée par une charpente anionique tridimensionnelle, MoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, constituée d'octaèdres MoO<sub>6</sub> et des tétraèdres AsO<sub>4</sub> partageant des sommets. On peut la décomposer en chaînes (MoAsO<sub>8</sub>)<sub>n</sub> parallèles à la direction  $[\bar{1}10]$ , reliés entre elles par les ponts mixtes Mo—O—As. Elles délimitent des tunnels où logent les cations Rb<sup>+</sup> (Fig. 1). Le caractère ouvert de cette structure est mis en évidence dans la projection selon  $[\bar{1}10]$ , où se manifestent des cycles à huit polyèdres constituant la section de larges canaux, communiquant selon la direction [001], par des fenêtres formées par des cycles à quatre polyèdres.

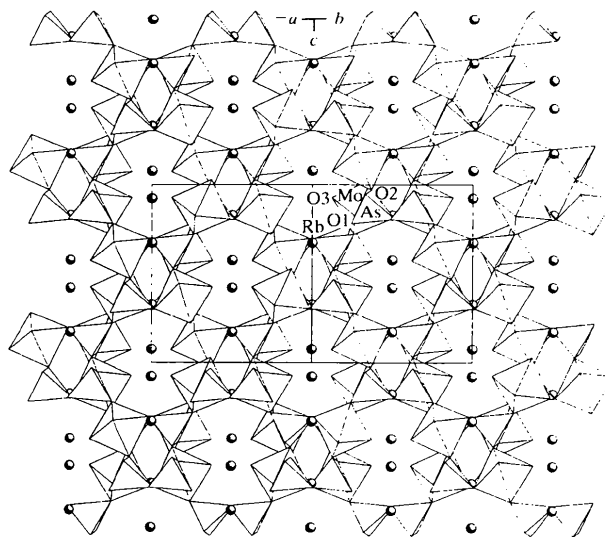


Fig. 1. Projection de la structure de RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> selon  $[\bar{1}10]$ .

Les distances As—O, Mo—O et Rb—O (Tableau 1) sont en bon accord avec le nombre et la nature des liaisons formés dans les polyèdres AsO<sub>4</sub>, MoO<sub>6</sub> et RbO<sub>8</sub>. Elles sont conformes à celles rencontrées dans d'autres molybdényl arsénates (Zid & Jouini, 1996a,b,c; Zid *et al.*, 1998). En effet, le calcul des forces de valence (Brown & Altermatt, 1985; Brese & O'Keeffe, 1991) de ces liaisons confirment les valeurs de charges des ions As (+5,096), Mo (+5,023) et Rb (+1,028) attendues dans la structure.

L'examen de la série de composés de formulation analogue: NaMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Kierkegaard, 1962), KMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Peascoe & Clearfield, 1991), NaMoO<sub>2</sub>-

AsO<sub>4</sub> (Zid *et al.*, 1997), KMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> (Zid & Jouini, 1996a) et RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> montre que dans le cas où l'alcalin seul a été remplacé, il n'y a pas eu isotypie. Ce n'est que dans le cas où il y a eu remplacement à la fois des atomes K et P par respectivement Rb et As, avec conservation du rapport des rayons  $r(K)/r(P) = r(Rb)/r(As) = 2,05(1)$  qu'il y a eu isotypie entre RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> et KMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

## Partie expérimentale

RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> a été préparé, sous forme de poudre polycristalline, à partir de Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> pris dans les rapports Rb:Mo:As = 1:1:1. Le mélange initial, finement broyé, est préchauffé à l'air à 650 K en vue de l'élimination de NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> puis porté à 773 K pendant quatre jours. Des cristaux de taille suffisante pour les mesures d'intensités ont été obtenus par une méthode de flux. Partant des réactifs pris dans les proportions Rb:Mo:As = 1:3:2, ce mélange est porté à la fusion à 923 K puis refroidi lentement à la vitesse de 5° toutes les 2 heures jusqu'à 873 K, avant d'être ramené à la température ambiante. Les cristaux obtenus sont séparés à l'eau bouillante.

### Données cristallines

RbMoO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

$M_r = 352,33$

Orthorhombique

*Fddd*

$a = 12,694(5) \text{ \AA}$

$b = 16,353(5) \text{ \AA}$

$c = 11,122(3) \text{ \AA}$

$V = 2309(1) \text{ \AA}^3$

$Z = 16$

$D_x = 4,055 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m$  non mesurée

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 10\text{--}13^\circ$

$\mu = 16,297 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293(2) \text{ K}$

Prisme

$0,16 \times 0,14 \times 0,11 \text{ mm}$

Jaunâtre

### Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage  $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

empirique par  $\psi$  scans

(North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0,149$ ,  $T_{\max} = 0,167$

807 réflexions mesurées

638 réflexions indépendantes

524 réflexions avec

$I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,029$

$\theta_{\text{max}} = 26,96^\circ$

$h = -16 \rightarrow 16$

$k = 0 \rightarrow 20$

$l = 0 \rightarrow 14$

2 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: 1,1%

### Affinement

Affinement à partir des  $F^2$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,024$

$wR(F^2) = 0,067$

$S = 1,173$

638 réflexions

44 paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0238P)^2$

$+ 43,6855P]$

où  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,911 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,864 \text{ e \AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

*SHELXL93* (Sheldrick,

1993)

Coefficient d'extinction:

$3,7(3) \times 10^{-4}$

Facteurs de diffusion des

*International Tables for*

*Crystallography* (Tome C)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U^{ij} a^i a^j a_j$$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mo	0,40346 (4)	1/8	1/8	0,0106 (2)
As	3/8	1,00469 (4)	-1/8	0,0089 (2)
Rb	1/8	1/8	0,32661 (8)	0,0270 (3)
O1	0,5348 (3)	0,0493 (2)	0,1967 (3)	0,0176 (8)
O2	0,4380 (3)	0,0697 (2)	-0,0294 (3)	0,0137 (7)
O3	0,3175 (3)	0,0542 (3)	0,1765 (4)	0,0297 (9)

Tableau 2. Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Mo—O3	1,691 (4)	As—O2 <sup>v</sup>	1,703 (3)
Mo—O3 <sup>i</sup>	1,691 (4)	Rb—O2 <sup>vi</sup>	3,003 (4)
Mo—O2	1,990 (3)	Rb—O2 <sup>vii</sup>	3,003 (4)
Mo—O2 <sup>i</sup>	1,990 (3)	Rb—O3 <sup>viii</sup>	3,020 (5)
Mo—O1	2,224 (4)	Rb—O3 <sup>ix</sup>	3,021 (5)
Mo—O1 <sup>i</sup>	2,224 (4)	Rb—O1 <sup>x</sup>	3,033 (4)
As—O1 <sup>ii</sup>	1,651 (4)	Rb—O1 <sup>xi</sup>	3,033 (4)
As—O1 <sup>iii</sup>	1,651 (4)	Rb—O3	3,178 (4)
As—O2 <sup>iv</sup>	1,703 (3)	Rb—O3 <sup>xii</sup>	3,178 (4)
O3—Mo—O3 <sup>i</sup>	99,6 (3)	O3 <sup>i</sup> —Mo—O1 <sup>i</sup>	88,9 (2)
O3—Mo—O2	97,1 (2)	O2—Mo—O1 <sup>i</sup>	77,21 (14)
O3 <sup>i</sup> —Mo—O2	99,3 (2)	O2 <sup>i</sup> —Mo—O1 <sup>i</sup>	83,75 (14)
O3—Mo—O2 <sup>i</sup>	99,3 (2)	O1—Mo—O1 <sup>i</sup>	82,9 (2)
O3 <sup>i</sup> —Mo—O2 <sup>i</sup>	97,1 (2)	O1 <sup>iii</sup> —As—O1 <sup>iii</sup>	115,4 (3)
O2—Mo—O2 <sup>i</sup>	154,5 (2)	O1 <sup>iii</sup> —As—O2 <sup>iv</sup>	108,0 (2)
O3—Mo—O1	88,9 (2)	O1 <sup>iii</sup> —As—O2 <sup>iv</sup>	111,0 (2)
O3 <sup>i</sup> —Mo—O1	170,5 (2)	O1 <sup>iii</sup> —As—O2 <sup>v</sup>	111,0 (2)
O2—Mo—O1	83,75 (14)	O1 <sup>iii</sup> —As—O2 <sup>v</sup>	108,0 (2)
O2 <sup>i</sup> —Mo—O1	77,21 (14)	O2 <sup>iv</sup> —As—O2 <sup>v</sup>	102,8 (3)
O3—Mo—O1 <sup>i</sup>	170,5 (2)		

Codes de symétrie: (i)  $x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z$ ; (ii)  $x - \frac{1}{4}, 1 - y, z - \frac{1}{4}$ ; (iii)  $1 - x, 1 - y, -z$ ; (iv)  $\frac{3}{4} - x, 1 + y, -\frac{1}{4} - z$ ; (v)  $x, 1 + y, z$ ; (vi)  $x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} + z$ ; (vii)  $\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (viii)  $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} - z$ ; (ix)  $x - \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (x)  $\frac{3}{4} - x, y, \frac{3}{4} - z$ ; (xi)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - z$ ; (xii)  $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, z$

La largeur de balayage est  $(0,76 + 0,53\text{tg}\theta)^\circ$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf-Nonius, 1994; Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: *ATOMS* (Dowty, 1993).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1008). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

## Références

- Brese, N. E. & O'Keefe, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 192–197.  
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
 Dowty, E. (1993). *ATOMS*. Version 2.3. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.  
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
 Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Kierkegaard, P. (1962). *Ark. Kemi.* **18**, 553–575.  
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

- Peascoe, R. & Clearfield, A. (1991). *J. Solid State Chem.* **95**, 83–93.  
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität de Göttingen, Allemagne.  
 Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1997). *J. Solid State Chem.* **133**, 386–390.  
 Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1998). *J. Solid State Chem.* **141**, 500–507.  
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996a). *Acta Cryst.* **C52**, 3–5.  
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996b). *Acta Cryst.* **C52**, 1334–1336.  
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996c). *Acta Cryst.* **C52**, 2947–2949.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 845–847

## A new modification of NaCoPO<sub>4</sub> with the zeolite ABW structure

ANN M. CHIPPINDALE,<sup>a\*</sup> ANDREW R. COWLEY,<sup>a</sup> JIESHENG CHEN,<sup>b\*</sup> QIUMING GAO<sup>b</sup> AND RUREN XU<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Chemical Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England, and <sup>b</sup>Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, People's Republic of China. E-mail: ann.chippindale@chem.ox.ac.uk

(Received 15 February 1999; accepted 17 March 1999)

### Abstract

The title compound, sodium cobalt(II) phosphate, a new polymorph of NaCoPO<sub>4</sub>, crystallizes as a monoclinic modification of the zeolite ABW structure. The five-coordinate Na<sup>+</sup> cations reside within channels running through an open cobalt–phosphate framework constructed from four-, six- and eight-membered rings of alternating CoO<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> tetrahedra. The channels are enclosed by the eight-membered rings.

### Comment

A number of phases of formula NaCoPO<sub>4</sub>, in which Na<sup>+</sup> cations reside in channels within three-dimensional cobalt–phosphate frameworks, have been characterized previously. The orthorhombic and hexagonal forms, α-NaCoPO<sub>4</sub> (pink) and β-NaCoPO<sub>4</sub> (blue), prepared originally by high-temperature solid-state reaction (Hammond & Barbier, 1996) and subsequently by hydrothermal synthesis at a moderate temperature (Feng *et al.*, 1997, 1997a), contain Co<sup>2+</sup> in an octahedral and tetrahedral coordination, respectively. A third polymorph (dark red), also synthesized hydrothermally, contains trigonal–bipyramidal Co<sup>2+</sup> cations (Feng *et al.*, 1997b).

We report here a new form of NaCoPO<sub>4</sub> which has the tetrahedron-based ABW zeolite framework topol-

ogy (Meier *et al.*, 1996). Although modifications of NH<sub>4</sub>CoPO<sub>4</sub> and RbCoPO<sub>4</sub> also exhibit the ABW topology (Feng *et al.*, 1997), the structure of the title compound is distinct from these, as considerable distortion of the cobalt–phosphate framework occurs in order to provide the smaller Na<sup>+</sup> cation with a more suitable coordination environment. The ability to accommodate Na<sup>+</sup>, as well as NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Rb<sup>+</sup> cations, demonstrates the flexibility of the ABW cobalt–phosphate framework.

The structure of the title compound is similar to that of NaZnPO<sub>4</sub> (Ng & Harrison, 1998). The asymmetric unit contains one Co and one P atom, each of which is coordinated by four O atoms to form CoO<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> tetrahedra, respectively. The CoO<sub>4</sub> tetrahedron has approximately regular geometry, with a mean Co—O bond length of 1.962 Å, which is typical for tetrahedral CoO<sub>4</sub> units. The PO<sub>4</sub> tetrahedron also has an approximately regular geometry, with a mean P—O bond length of 1.535 Å. These tetrahedra are vertex-linked alternately to form buckled chains of edge-sharing four-membered rings running parallel to the crystallographic *a* axis. Crosslinking of these chains forms a three-dimensional structure with the ABW topology, containing four-, six- and eight-membered rings of tetrahedra. The framework encloses channels running parallel to the *a* axis (Fig. 1). These are enclosed by very elongated elliptical eight-membered rings of tetrahedra, with cross-ring dimen-

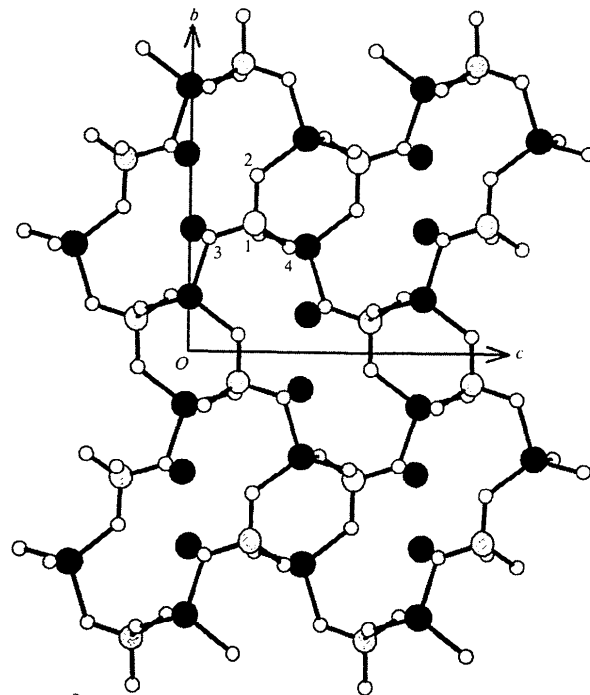


Fig. 1. View (ATOMS; Dowty, 1997) of the title compound along the crystallographic *a* axis, showing Na<sup>+</sup> cations residing within channels bounded by highly elongated elliptical eight-membered rings of alternating CoO<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> tetrahedra. (Key: Co and Na black, P grey and O white.)