

Fig. 1. View of the unit cell. The silicon tetrahedra (Si full circles) have been shaded, the sodium polyhedra (Na cross-hatched) full lined, and gadolinium polyhedra (Gd speckled) thick open-lined. Ellipsoids are isotropic of arbitrary size.

Table 2. Bond lengths (Å)

Gd—O(1)	2.302 (6)	Gd—O(1)	2.395 (6)
—O(3)	2.349 (6)	—O(2)	2.444 (5)
—O(4)	2.385 (5)	—O(4)	2.561 (5)
—O(3)	2.392 (6)	—O(5)	2.5661 (3)
Si—O(3)	1.624 (6)		
—O(1)	1.628 (6)		
—O(2)	1.633 (5)		
—O(4)	1.639 (5)		
Na(1)—O(4)	2.392 (6)	Na(2)—O(5)	2.346 (15)
—O(2)	2.406 (6)	—O(3) × 2	2.467 (8)
—O(2)	2.525 (6)	—O(1) × 2	2.662 (8)
—O(2)	2.611 (8)	—O(3) × 2	2.834 (11)
—O(1)	2.678 (7)	—O(1) × 2	3.033 (11)
—O(3)	2.829 (7)	—O(5)	3.105 (15)
—O(2)	2.860 (8)		
O(5)—Na(2) × 2	2.346 (15)		
—Gd × 4	2.5661 (3)		

only 85% occupied. The coordination polyhedron about the Gd atom is more regular than that reported by Avetisyan *et al.* (1971) (bond lengths vary between 2.30 and 2.57 Å), and each shares two faces with two, and corners with three, Gd polyhedra.

The Si atoms are in regular tetrahedral sites, Si—O bond lengths ranging between 1.62 and 1.64 Å, O—O lengths between 2.57 and 2.70 Å and interatomic angles between 103.8 (3) and 112.0 (3)°.

Na(1) has seven O atoms at distances <2.860 Å, the next-nearest neighbour being Si at 3.111 (4) Å. The coordination polyhedron is best described as a distorted pentagonal bipyramid; these polyhedra form edge-shared groups of four related by 4 point symmetry, and share edges generating columns parallel to *c*.

Na(2), which is associated with the OH⁻ ion in the tunnel formed by the Gd polyhedra, has a coordination polyhedron formed by eight O atoms at distances between 2.467 and 3.033 Å and hydroxyl O atoms at 2.346 and 3.104 Å. Both Na(2) and the hydroxyl sites are only partially occupied and it should be noted that the crystals were grown hydrothermally in the presence of a 50% sodium hydroxide solution (Shannon *et al.*, 1980).

We thank Dr R. D. Shannon of E. I. Du Pont De Nemours and Company Inc., for supplying the crystals used, and the Australian Research Grants Committee for financial assistance.

References

- AVETISYAN, E. I., CHICHAGOV, A. V. & BELOV, N. V. (1971). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 926–927.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 SHANNON, R. D., GIER, T. E., FORIS, C. M., NELEN, J. A. & APPELMAN, D. E. (1980). *Phys. Chem. Miner.* **5**, 245–253.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 920–923

Hexachlorozinn(IV)säure-Decahydrat

VON HENNING HENKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), Engesserstrasse, D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 29. Juli 1981; angenommen am 5. Oktober 1981)

Abstract. H₂SnCl₆·10H₂O, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 8.973 (2), *b* = 7.248 (2), *c* = 13.942 (3) Å, β = 92.43 (1)°, *U* = 905.9 (4) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.883 (1) Mg m⁻³, lattice parameters and X-ray intensities

measured at 170 (±5) K on a diffractometer, Mo *K*α radiation, *R* value 0.022 for 2291 reflexions. SnCl₆²⁻ ions of almost regular octahedral shape (site symmetry $\bar{1}$) occupy the corners and the centre of the unit cell.

0567-7408/82/030920-04\$01.00

© 1982 International Union of Crystallography

Well-defined H_9O_4^+ ions [O—H...O distances of 2.507, 2.557, 2.569 (3) Å] and the same number of water molecules are linked by hydrogen bonds [O—H...O distances of 2.738, 2.754, 2.821 and 2.845 (3) Å] to give layers parallel to (001). An appropriate formulation is $(\text{H}_9\text{O}_4^+)_2\text{SnCl}_6^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Experimentelles. In Abwandlung der von Engel (1886) und Seubert (1887) angegebenen Vorschriften zur Darstellung von Hexachlorozinnsäure wird statt des dort beschriebenen Hexahydrats ein Decahydrat erhalten, wenn man die aus Zinntetrachlorid und überschüssiger Salzsäure (38% HCl) hergestellte Reaktionslösung auf ca 265 K abkühlt. Unter diesen Bedingungen wachsen Einkristalle in Gestalt kleiner Platten, die bereits bei 282 (± 2) K schmelzen. Wegen dieses niedrigen Schmelzpunktes war die ständige Kühlung der Kristalle unerlässlich (Tiefemperaturzusatz der Fa. Enraf-Nonius). Buerger-Präzessionsaufnahmen führten mit Hilfe der Delaunay-Reduktion (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1965) zu der monoklinen Elementarzelle, deren Achsenwahl bei Beachtung der systematischen Auslöschungen (Reflexe $h0l$ nur mit $h + l = 2n$ und Reflexe $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) nicht der Konvention entspricht. Um jedoch den Winkel β in der Nähe von 90° zu belassen, wurde an dieser Aufstellung der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr 14) festgehalten. Den Gitterkonstanten (siehe *Abstract*) liegen die auf dem Vierkreisdiffraktometer (Picker FACS-1) sorgfältig zentrierten Winkelwerte von 17 Reflexen zugrunde.

Der für die Intensitätsmessung verwendete Kristall besass die Form einer kleinen Säule von 0,25 mm Durchmesser und ca 0,4 mm Länge. Da seine Enden mit der den Kristall umschliessenden Wandung der Glaskapillare tropfenartig verschmolzen waren, blieb die optische Vermessung ungenau. Auf eine Korrektur der selbst mit Mo $K\alpha$ -Strahlung merklich vorhandenen Absorptionseinflüsse ($\mu = 2,33 \text{ mm}^{-1}$) musste verzichtet werden.

Im durch die Kühleinrichtung begrenzten Winkelbereich des Diffraktometers ($5^\circ < 2\theta < 57^\circ$ sowie $92^\circ < \chi < 253^\circ$) liessen sich 4867 Reflexe innerhalb einer Hälfte der Ewaldkugel erfassen. Gearbeitet wurde mit der Technik der ω - 2θ -Abtastung bei konstanter Detektorgeschwindigkeit von 2° min^{-1} und jeweils 40 s Untergrundmesszeit. Die Temperatur des Kristalls betrug 170 (± 5) K. Eine anschliessende Korrektur der Messwerte berücksichtigte neben Untergrund und LP-Faktor auch die Vorpolarisation der an einem Graphitkristall monochromatisierten Primärstrahlung [Netzebene (002), $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ Å}$]. Von den 2291 kristallographisch unabhängigen Reflexen, die nach der Mittelung äquivalenter Messergebnisse übrigblieben, wurden 227 mit $I < 3\sigma(I)$ als 'nicht beobachtet' eingestuft, ohne jedoch ihre gemessene Inten-

sität I durch einen einheitlich festgelegten Wert zu ersetzen.

Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Programme des XRAY-Systems, Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976). Minimalisiert wurde die gewichtete Summe $w(|F_o| - |F_c|)^2$, um mit steigendem Strukturfaktor F wie auch im Bereich kleiner Beugungswinkel die beobachtete Zunahme der Differenzen $||F_o| - |F_c||$ ausgleichen zu können. Als geeignet erwies sich das Gewichtsschema Nr 3 des XRAY-Systems (1976): $w = 2,48 xy$ mit $x = \sin \theta/0,45$ für $\sin \theta < 0,45$ (sonst $x = 1$) und $y = 35/F_o$ für $F_o > 35$ (sonst $y = 1$); $w = 0$ für $0,5F_o > |F_c|$; $w = 0,94xy$ für 'nicht beobachtete' Reflexe. Die einer Differenz-Fouriersynthese entnommenen Wasserstoffpositionen wurden mit festem Debye-Waller-Faktor [Hamilton-Wert des jeweils nächsten Sauerstoffatoms (siehe Tabelle 1) zuzüglich 25%] in die Verfeinerung einbezogen, während alle anderen Atome mit anisotropem Temperaturfaktor in die Rechnung eingingen. Der erreichte R -Wert = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ beträgt 0,022 (2291 Reflexe, 112 Strukturparameter, Rechnung mit 'voller' Matrix).

Den endgültigen F_c -Werten* liegen die in Tabelle 1 zusammengestellten Ortskoordinaten zugrunde. Als Atomformfaktoren dienten die der neutralen Atome, wobei für Zinn und Chlor auch der Einfluss der anomalen Dispersion berücksichtigt ist (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Das Streuvermögen der Wasserstoffatome wurde mit Hilfe der

* Eine $F_o - F_c$ -Tabelle wie auch die zur Berechnung von F_c verwendeten anisotropen Temperaturparameter und eine Zusammenstellung der auf $\pm 0,1 \text{ Å}$ genauen Wasserstoffpositionen samt Abständen und Winkeln sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36454: 20 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Ortskoordinaten der Atome der asymmetrischen Einheit ($\times 10^5$ für Cl, $\times 10^4$ für O) und individuelle Debye-Waller-Faktoren

Der Parameter B des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurde nach Hamilton (1959) aus den Komponenten des anisotropen Temperaturfaktors berechnet. Standardabweichungen folgen den Zahlenwerten in Klammern.

	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Sn	0	0	0	1,03 (1)
Cl(1)	25243 (5)	-12136 (8)	2124 (4)	1,78 (2)
Cl(2)	1309 (5)	11125 (7)	16331 (3)	1,70 (2)
Cl(3)	9969 (6)	29100 (7)	-5583 (3)	1,72 (2)
O(1)	5356 (2)	5898 (3)	1003 (1)	1,80 (6)
O(2)	5952 (2)	9197 (2)	1574 (1)	1,85 (6)
O(3)	2846 (2)	4434 (2)	1357 (1)	1,92 (6)
O(4)	7078 (2)	3615 (3)	1824 (2)	2,19 (7)
O(5)	1037 (2)	6406 (3)	2531 (1)	1,96 (6)

sphärischen Approximation nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) beschrieben.

Diskussion. Mit einem H^+/H_2O -Verhältnis von 1:5 lässt die Stöchiometrie der Verbindung $H_2SnCl_6 \cdot 10H_2O$ hinsichtlich des Hydratanteils der Struktur die Wahl zwischen Spezies der Art $H_3O^+ \cdot 4H_2O$, $H_5O_2^+ \cdot 3H_2O$, $H_7O_3^+ \cdot 2H_2O$, $H_9O_4^+ \cdot H_2O$ etc., wobei die weitergehende Vernetzung der 'molekular' formulierten Baueinheiten vorerst ausser acht bleibt. Zwar können gleitende Übergänge in der Abstufung der $O-H \cdots O$ -Abstände die Zuordnung zu einem der vorgenannten Grundtypen erschweren (vgl. die Diskussion der Verbindung $H_3O^+ \cdot CF_3SO_3^- \cdot 4H_2O$, Lundgren, 1978b), im vorliegenden Decahydrat hebt sich die $H_9O_4^+$ -Gruppe aber so deutlich von den restlichen Wasserstoffbrücken ab, dass kein Zweifel bezüglich der Abgrenzung besteht (Tabelle 2); der Sprung zwischen internen und externen $O-H \cdots O$ -Bindungslängen beträgt 0,17 Å.

Bemerkenswerterweise ist innerhalb der $H_9O_4^+$ -Gruppierung eine der $O-O$ -Verknüpfungen mit 2,507 Å beträchtlich kürzer als die beiden anderen (2,557 und 2,569 Å). Diese Differenz der Bindungslängen äussert sich auch in unterschiedlichen Nachbarschaftsverhältnissen (Fig. 1). Während O(2) und O(3) jeweils von vier Atomen verzerrt-tetraedrisch umgeben sind, ist der kurze Abstand O(1)-O(4) an die verringerte Dreifachkoordination des Atoms O(4) gekoppelt.

Wie im Tetrahydrat des Bromwasserstoffs (Lundgren & Olovsson, 1968) oder stärker ausgeprägt im schon erwähnten Pentahydrat der Trifluormethansulfonsäure (Lundgren, 1978b) besitzt das $H_9O_4^+$ -Ion einen Aufbau, der die Tendenz zur Ausbildung eines von zwei Wassermolekülen flankierten $H_5O_2^+$ -Ions erkennen lässt. Erreicht wird der sich hier nur andeutende Grenzfall allem Anschein nach im Hexahydrat der Hexachloroplatinsäure (Peterson, Taylor & Lin, 1974, 1975), wo die Bindungslängen des als 'H₉O₄⁺-Ion' bezeichneten Strukturausschnitts 2,625, 2,659 und 2,337 Å betragen (der letztgenannte Wert erhöht sich bei Ausführung einer Bindungslängenkorrektur auf 2,421 Å).

Andere Säurestrukturen, deren Hydratteil wohldefinierte $H_9O_4^+$ -Ionen enthält, sind das Hexahydrat des Chlorwasserstoffs (Taesler & Lundgren, 1978) und das Tetrahydrat der Trifluormethansulfonsäure (Lundgren, 1978a). In den schon etwas länger bekannten Verbindungen $HClO_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ (Almlöf, Lundgren & Olovsson, 1971) und $HClO_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ (Almlöf, 1973) liegen dagegen keine diskreten $H_9O_4^+$ -Einheiten vor, sondern grössere Komplexe, in denen sich $H_9O_4^+$ -Ionen Wassermoleküle teilen.

Zu verzerrt-tetraedrischer Koordination gelangen die Atome O(2) und O(3), indem sie als Donor einer auf O(5^{II}) bzw. auf O(5) gerichteten Wasserstoffbrücke in

Tabelle 2. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) in $H_2SnCl_6 \cdot 10H_2O$ (Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenwerten)*

Symmetrieäquivalente Atome erhalten folgende Kennzeichnung:

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

Sn-Cl(1)	2,436 (1)	O(1)-O(2)	2,569 (3)
Sn-Cl(2)	2,414 (1)	O(1)-O(3)	2,557 (3)
Sn-Cl(3)	2,432 (1)	O(1)-O(4)	2,507 (3)
O(2)-O(4 ^{II})	2,821 (3)	O(3)-O(5)	2,754 (2)
O(2)-O(5 ^{II})	2,738 (3)	O(3)-O(5 ^{IV})	2,845 (3)
O(2)-Cl(1 ^{III})	3,240 (2)	O(3)-Cl(3)	3,275 (2)
O(4)-O(2 ^{III})	2,821 (3)	O(5)-O(2 ^{IV})	2,738 (3)
O(4)-Cl(1 ^V)	3,362 (3)	O(5)-O(3)	2,754 (2)
O(4)-Cl(2 ^{VI})	3,306 (2)	O(5)-O(3 ^{II})	2,845 (3)
		O(5)-Cl(3 ^{III})	3,273 (2)
Cl(1)-Sn-Cl(2)	89,89 (2)	O(2)-O(1)-O(3)	120,00 (9)
Cl(1)-Sn-Cl(3)	89,96 (2)	O(2)-O(1)-O(4)	110,89 (9)
Cl(2)-Sn-Cl(3)	90,48 (2)	O(3)-O(1)-O(4)	99,72 (9)
O(1)-O(2)-O(4 ^I)	102,79 (8)	O(1)-O(3)-O(5)	116,47 (8)
O(1)-O(2)-O(5 ^{II})	123,67 (9)	O(1)-O(3)-O(5 ^{IV})	97,61 (8)
O(1)-O(2)-Cl(1 ^{III})	105,71 (6)	O(1)-O(3)-Cl(3)	113,74 (6)
O(4)-O(2)-O(5 ^{II})	97,20 (7)	O(5)-O(3)-O(5 ^{IV})	106,23 (7)
O(4)-O(2)-Cl(1 ^{III})	113,92 (7)	O(5)-O(3)-Cl(3)	111,63 (7)
O(5 ^{II})-O(2)-Cl(1 ^{III})	113,02 (6)	O(5 ^{IV})-O(3)-Cl(3)	109,80 (6)
O(1)-O(4)-O(2 ^{III})	128,0 (1)	O(2 ^{IV})-O(5)-O(3)	112,30 (9)
O(1)-O(4)-Cl(1 ^V)	92,38 (9)	O(2 ^{IV})-O(5)-O(3 ^{II})	115,10 (7)
O(1)-O(4)-Cl(2 ^{VI})	145,3 (1)	O(2 ^{IV})-O(5)-Cl(3 ^{III})	96,92 (6)
Cl(1 ^V)-O(4)-Cl(2 ^{VI})	61,96 (4)	O(3)-O(5)-O(3 ^{II})	121,43 (8)
		O(3)-O(5)-Cl(3 ^{III})	84,31 (5)
		O(3 ^{II})-O(5)-Cl(3 ^{III})	120,80 (8)

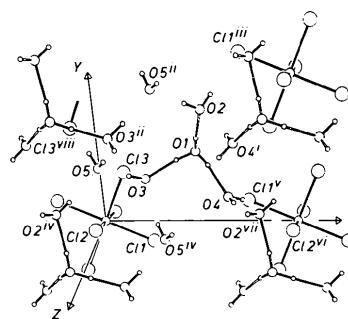


Fig. 1. Ausschnitt der Struktur mit Blick auf eine der Hydratwasserschichten. H-Atome als kleine Kreise. Wasserstoffbrücken im $H_9O_4^+$ -Ion sind als durchgezogene Bindungen dargestellt, die übrigen Brücken als punktierte Linien. Die z-Achse ist auf die halbe Länge verkürzt.

Erscheinung treten, während eine zweite, viel schwächere Brücke beidesmal auf das Chloratom einer $SnCl_6^{2-}$ -Gruppe zuläuft. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre dadurch, dass O(2) einem benachbarten $H_9O_4^+$ -Ion und O(3) einem Wassermolekül als H-Brückenakzeptor dient. Dagegen bleibt an O(4), dessen terminale H-Atome auf O(2^{III}) und über eine gegabelte Brücke auf Cl(1^V) und Cl(2^{VI}) gerichtet sind, eine der beiden Akzeptorfunktionen frei. Ähnlich dem Atom O(1) ist O(4) also nur von drei Protonen in Gestalt einer flachen Pyramide umgeben. Das Proton der kurzen Brücke ist hierbei eindeutig O(1) als dem Donoratom zugeordnet.

Auch das gemäss der Formulierung $\text{H}_3\text{O}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ verbleibende Wassermolekül $\text{H}_2\text{O}(5)$ ist tetraedrisch von seinen nächsten Nachbarn umgeben. Fig. 1 illustriert, wie die H_3O_4^+ -Ionen einerseits durch Vermittlung dieses 'fünften' Wassermoleküls (linke Bildhälfte) und andererseits über direkte Kontakte (rechte Bildhälfte) zu wasserstoffverbrückten Verbänden zusammentreten. Indem sich Cl(2) in die Mulde schiebt, die ihm das H_3O_4^+ -Ion auf seiner 'Unterseite' bietet, resultieren deutlich gewellte Schichten, die entlang der Ebene (001) zwischen den SnCl_6^{2-} -Oktaedern verlaufen. Dass gerade Cl(2) den kürzesten Sn—Cl-Abstand besitzt, hängt mit der reduzierten Stärke der einzigen auf Cl(2) weisenden Wasserstoffbrücke zusammen [Kontakt O(4)—Cl(2^{vi}) in Tabelle 2].

Doch scheint ganz generell die Kation/Anion-Wechselwirkung über gerichtete Wasserstoffbrücken keine wichtige Rolle zu spielen, da letztere mit 3,24 bis 3,36 Å relativ lang sind. Vereinfacht dargestellt entspricht die Anordnung der SnCl_6^{2-} -Ionen in der Elementarzelle [mit dem Zinnatom in der Lage 2(a)] den Eckpunkten und der Mitte eines 'Würfels', der durch eingelagerte Hydratwasserschichten in der z-Richtung stark aufgetrieben ist (siehe Gitterkonstanten). Nirgends wird die Summe der van der Waals-Radien zweier Chloratome (ca 3,60 Å) unterschritten, sofern es um den Kontakt benachbarter SnCl_6^{2-} -Ionen geht. Der weitaus kürzeste Abstand beträgt 3,878 (2) Å zwischen Cl(3) und Cl(3^{viii}).

Dem hiesigen Institut für Kristallographie danke ich für die Gelegenheit, Beugungsintensitäten am Vierkreis-

diffraktometer zu messen. Sämtliche Berechnungen wurden mit der Anlage UNIVAC 1108 im Rechenzentrum der Universität Karlsruhe ausgeführt.

Literatur

- ALMLÖF, J. (1973). *Chem. Scr.* **3**, 73–79.
 ALMLÖF, J., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 898–904.
 ENGEL, R. (1886). *C. R. Acad. Sci.* **103**, 213–215.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1965). Band I, Kapitel 5.1. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Band IV, Tabelle 2.2A und 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
 LUNDGREN, J.-O. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 2428–2431.
 LUNDGREN, J.-O. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 2432–2435.
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1068–1074.
 PETERSON, S. W., TAYLOR, M. & LIN, S. C. (1974). *Am. Crystallogr. Assoc. Spring Meet.*, Berkeley, CA. Abstr. V1, S. 136.
 PETERSON, S. W., TAYLOR, M. & LIN, S. C. (1975). Report ANL-8153, S. 134. Argonne National Laboratory, Illinois.
 SEUBERT, K. (1887). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 793–794.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). XRAY System. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TAESLER, I. & LUNDGREN, J.-O. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2424–2428.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 923–925

Calcium Sodium Vanadate at 300 K: Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction

BY D. J. W. IJDO

Gorlaeus Laboratories, Section of Solid State Chemistry, University of Leiden, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

(Received 27 July 1981; accepted 14 October 1981)

Abstract. NaCaVO_4 , orthorhombic, *Cmcm*, $a = 5.8726$ (2), $b = 9.3028$ (3), $c = 7.1562$ (3) Å, $Z = 4$. The structure has been refined by profile analysis of powder neutron diffraction data at room temperature ($R_{\text{nuclear}} = 1.67$, $R_{\text{profile}} = 4.62$, $R_{\text{weight}} = 5.38$ for 58 reflections). It is of the $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{II})$ type and closely related to the structure of CrVO_4 .

Introduction. Research in the field of halides with $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -like structures (Vermin, Verschoor & IJdo, 1976; Zandbergen, Verschoor & IJdo, 1979) led to the problem of ordering in the related $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{II})$ (< 694 K) structure (Miller, 1936; Niggli, 1954; Nimmo, 1981). NaCaVO_4 seems a good example. Klement & Kresse (1961) report a low-temperature phase with