

- HERMANSSON, K., THOMAS, J. O. & OLOVSSON, I. (1983). To be published.
- HIRSHFELD, F. L. (1971). *Acta Cryst.* B27, 769–781.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KVICK, Å., LIMINGA, R. & ABRAHAMS, S. C. (1982). *J. Chem. Phys.* 76, 5508–5514.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* A30, 580–584.
- LUNDGREN, J.-O. (1982). Report UUIC-B13-04-05. Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala.
- MOSS, G., GURU ROW, T. N. & COPPENS, P. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 2396–2403.
- OHBA, S., TORIUMI, K., SATO, S. & SAITO, Y. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3535–3542.
- PEARSON, P. K., SCHAEFER, H. F. III, RICHARDSON, Y. H., STEPHENSON, L. M. & BRAUMAN, J. I. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6778–6779.
- PULLMAN, A. & BERTHOD, H. (1981). *Chem. Phys. Lett.* 81, 195–200.
- STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1976). *Acta Cryst.* A32, 915–917.
- STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1864–1876.
- STEVENS, E. D., RYS, J. & COPPENS, P. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2324–2328.
- WAL, H. R. VAN DER & VOS, A. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1804–1809.
- WITH, G. DE, FEIL, D. & BAERENDS, E. J. (1975). *Chem Phys. Lett.* 34, 497–499.
- ZIEGLER, G. E. (1935). *Z. Kristallogr.* 90, 95.

*Acta Cryst.* (1983). C39, 936–939

## La Structure de l'Orthophosphate Triple de Magnésium et de Sodium, NaMg<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

PAR M. BEN AMARA, M. VLASSE, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM ET P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 19 juillet 1982, accepté le 6 avril 1983)

**Abstract.**  $M_r = 405.2$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 9.883$  (2),  $b = 6.345$  (2),  $c = 15.240$  (3) Å,  $V = 955.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 2.84 \pm 0.05$ ,  $D_x = 2.82$  Mg m<sup>-3</sup>, room temperature,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70942$  Å,  $\mu = 10.16$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 800$ . The structure has been refined with 1325 single-crystal diffractometer data to  $R = 0.053$ . The three-dimensional lattice is made up of isolated [PO<sub>4</sub>] tetrahedra linked together by Mg and Na atoms. A strong [MgO<sub>5</sub>] polyhedral sublattice appears with voids occupied by the Na atoms.

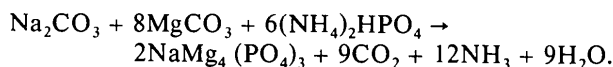
**Introduction.** Les besoins en matériaux nouveaux susceptibles de jouer le rôle de 'structures d'hôte' pour des ions optiquement actifs ou répondant à des critères de mobilité ionique ont conduit à l'étude d'un certain nombre d'orthovanadates et d'orthophosphates.

Divers auteurs (Hagenmuller & Van Gool, 1978; Goodenough, Hong & Kafalas, 1976) ont montré que certains matériaux à squelette tridimensionnel pouvaient comporter des ions alcalins à mobilité élevée.

Les composés comportant des groupements fortement covalents tels que SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ou VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> possèdent souvent de tels réseaux tridimensionnels. Un certain nombre de ces structures ont été étudiées, en particulier celles qui répondaient à la formule générale AB<sub>4</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ( $A = \text{Na, K}$ ;  $B = \text{Cd}$ ;  $X = \text{P, V}$ ): KCd<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Holt, Drai, Olazcuaga & Vlasse, 1977), NaCd<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ben Amara, Vlasse, Olazcuaga & Le Flem, 1979), NaCd<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ben Amara, Olazcuaga, Le Flem & Vlasse, 1979).

En vue de mettre en évidence des caractéristiques structurales conduisant aux propriétés physiques recherchées nous avons entrepris l'étude de la structure de NaMg<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**Partie expérimentale.** NaMg<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> est obtenu à partir d'un mélange de carbonate de sodium, de carbonate de magnésium et de phosphate diammonique en proportions stochiométriques selon la réaction:



La réaction est terminée après trois calcinations de 4 h à 523 K, de 15 h à 873 K et de 15 h à 1173 K entrecoupées de broyages. Le produit obtenu est blanc et non hygroscopique.

Des monocristaux ont été obtenus par refroidissement lent (10 K h<sup>-1</sup>) jusqu'à 773 K d'un bain fondu à 1273 K de 10 g de NaMg<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

L'analyse radiocristallographique: chambre de Weissenberg et goniomètre de précession, réflexions observées  $hk0$ :  $h = 2n$  et  $0kl$ :  $k + l = 2n$ , groupes d'espace possibles  $Pnma$  ou  $Pn2_1a$ . Ces résultats sont conformes à ceux annoncés (Majling & Hanic, 1976).

Le monocristal choisi: parallélépipède, 0,14 × 0,13 × 0,09 mm, orienté selon l'axe  $c$ . Diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3 à trois cercles, radiation  $K\alpha_1$  du molybdène ( $\lambda = 0,70942$  Å), monochromateur de graphite, balayage multiple ( $\theta/2\theta$ ) faite à l'aide d'un compteur à scintillations à une vitesse ( $2\theta$ ) 10° min<sup>-1</sup>. L'intensité du fond continu a été déterminée de part et

d'autre des réflexions observées durant la moitié du temps de balayage. Trois réflexions de référence, mesurées toutes les 100 réflexions, ont fait apparaître une fluctuation égale au plus à 3%. 1548 réflexions indépendantes [ $\theta_{\max} = 35^\circ$ ,  $h = 0-15$ ,  $k = 0-10$ ,  $l = 0-24$ ,  $R_{\text{int}} = 0,04$ ], 1325 d'entre elles satisfaisant au critère  $I > 3\sigma(I)$  avec  $\sigma(I) = (I_T + I_F)^{1/2}$  où  $I_T$  et  $I_F$  sont pour chaque réflexion l'intensité totale et l'intensité du fond continu. Les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées, celles de l'absorption négligées compte tenu de la taille du cristal ( $\mu_{\text{rmax}} = 0,07$ ).

Un test d'optique non linéaire, réalisé sur un échantillon pulvérulent par L. Cot\* n'a permis de déceler aucun signal, dans les limites de sensibilité de l'appareillage. Nous ne pouvons donc pas affirmer que le groupe d'espace est non centrosymétrique. Les tests statistiques ont d'ailleurs montré qu'il était très probablement centrosymétrique.

La structure a été alors déterminée à partir d'un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson dans le groupe d'espace  $Pnma$ .

Les valeurs approximatives des paramètres des trois atomes de magnésium en sites 4(c) et 8(d) et des trois atomes de phosphore en site 4(c) ont été déduites de la fonction de Patterson. Une synthèse de Fourier a permis de localiser l'atome de sodium en site 4(c) et les atomes d'oxygène en sites 8(d) et 4(c).

Plusieurs cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope et matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962) ont conduit à un indice résiduel  $R = 11,9\%$ . L'affinement anisotrope a mené à un indice résiduel final:  $R = 5,3\%$  avec un rapport nombre de données sur nombre de paramètres égal à 12.

L'affinement, dans le groupe d'espace  $Pn2_1a$ , laisse apparaître une forte corrélation entre certains atomes liés entre eux par un miroir; il a conduit à  $R = 5,6\%$ , mais avec un rapport nombre de données sur nombre de paramètres seulement égal à 7.

\* Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique relatifs à la structure de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$

	$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$			
	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Na	2512 (6)	$\frac{1}{2}$	2155 (3)	3,83 (19)
Mg(1)	671 (2)	$\frac{1}{2}$	1274 (2)	0,76 (08)
Mg(2)	4560 (3)	$\frac{1}{2}$	1289 (2)	1,34 (09)
Mg(3)	2530 (2)	5007 (3)	4474 (1)	0,91 (05)
P(1)	427 (2)	$\frac{1}{2}$	565 (1)	0,66 (06)
P(2)	4724 (2)	$\frac{1}{2}$	624 (1)	0,59 (06)
P(3)	2942 (2)	$\frac{1}{2}$	2724 (1)	0,50 (05)
O(1)	2526 (5)	$\frac{1}{2}$	1752 (3)	0,93 (15)
O(2)	4512 (5)	$\frac{1}{2}$	2669 (3)	0,97 (16)
O(3)	2428 (4)	9484 (6)	3189 (2)	1,42 (12)
O(4)	4420 (4)	4450 (6)	1153 (3)	1,40 (13)
O(5)	6230 (5)	$\frac{1}{2}$	306 (4)	1,17 (18)
O(6)	3848 (5)	$\frac{1}{2}$	9762 (3)	1,14 (17)
O(7)	932 (4)	564 (7)	1023 (3)	2,40 (16)
O(8)	8874 (5)	$\frac{1}{2}$	444 (4)	1,49 (19)
O(9)	1038 (5)	$\frac{1}{2}$	9619 (4)	1,50 (20)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) relatives à  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$

Tétraèdres $\text{PO}_4$					
P(1a)—O(7a)	1,498 (4)	P(2a)—O(4a)	1,507 (4)	P(3a)—O(1a)	1,537 (3)
P(1a)—O(7b)	1,498 (4)	P(2a)—O(4b)	1,507 (4)	P(3a)—O(2a)	1,554 (3)
P(1a)—O(8c)	1,546 (4)	P(2a)—O(5a)	1,565 (5)	P(3a)—O(3a)	1,531 (4)
P(1a)—O(9d)	1,563 (4)	P(2a)—O(6d)	1,573 (3)	P(3a)—O(3e)	1,531 (4)
$\langle \text{P}(1)-\text{O} \rangle$	1,526	$\langle \text{P}(2)-\text{O} \rangle$	1,538	$\langle \text{P}(3)-\text{O} \rangle$	1,538
Polyèdres $\text{MgO}_5$					
Mg(1a)—O(1a)	1,973 (4)	Mg(2a)—O(1a)	2,130 (4)	Mg(3a)—O(3e)	1,987 (4)
Mg(1a)—O(2f)	1,977 (4)	Mg(2a)—O(2a)	2,104 (4)	Mg(3a)—O(5k)	2,072 (4)
Mg(1a)—O(7g)	1,998 (5)	Mg(2a)—O(4a)	1,951 (5)	Mg(3a)—O(6f)	2,133 (4)
Mg(1a)—O(7b)	1,998 (5)	Mg(2a)—O(4e)	1,951 (5)	Mg(3a)—O(8k)	2,076 (4)
Mg(1a)—O(9h)	2,169 (4)	Mg(2a)—O(6f)	2,245 (4)	Mg(3a)—O(9f)	2,134 (4)
$\langle \text{Mg}(1)-\text{O} \rangle$	2,023	$\langle \text{Mg}(2)-\text{O} \rangle$	2,076	$\langle \text{Mg}(3)-\text{O} \rangle$	2,080
Polyèdre $\text{NaO}_6$					
Na(a)—O(3m)	2,480 (5)	Cation—cation			
Na(a)—O(3e)	2,480 (5)	Mg(1a)—Mg(2a)	3,844 (3)		
Na(a)—O(4a)	2,724 (5)	Mg(1a)—Mg(3f)	3,635 (2)		
Na(a)—O(4b)	2,724 (5)	Mg(1a)—Na(a)	3,896 (4)		
Na(a)—O(7a)	2,631 (6)	Mg(2a)—Mg(3f)	3,531 (3)		
Na(a)—O(7b)	2,631 (6)	Mg(2a)—Na(a)	3,988 (4)		
$\langle \text{Na}-\text{O} \rangle$	2,612	Mg(3a)—Mg(3e)	3,164 (4)		
		Mg(3a)—Na(a)	3,876 (4)		

Code de symétrie

(a) x, y, z	(h) $-x, \frac{1}{2} + y, 1-z$
(b) $x, \frac{1}{2} - y, z$	(i) $1-x, \frac{1}{2} + y, 1-z$
(c) $x-1, y, z$	(j) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
(d) x, y, z-1	(k) $x-\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z$
(e) $x, \frac{1}{2} - y, z$	(l) $\frac{1}{2} - x, 1-y, z-\frac{1}{2}$
(f) $x, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$	(m) x, y-1, z
(g) x, 1 + y, z	

Le bon accord obtenu entre  $|F_o|$  et  $|F_c|$  après minimisation de la fonction  $\sum w(F_o - F_c)^2$  a confirmé la solution proposée et le groupe d'espace  $Pnma$ . La pondération w des mesures a été choisie égale à 1. Un calcul d'une série de Fourier 'différence' ne laisse pas apparaître de pics supérieurs à 0,3 e  $\text{Å}^{-3}$ .

Les facteurs de diffusion atomique pour Mg, Na, P et O sont ceux de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

Les valeurs des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont données au Tableau 1. Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques.\*

**Discussion.** La structure de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$  peut être décrite comme un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  et de polyèdres  $[\text{MgO}_5]$ .

Les polyèdres  $[\text{PO}_4]$  partagent tous des sommets avec les polyèdres  $[\text{MgO}_5]$ , ce qui accentue la covalence du réseau et laisse apparaître des tunnels selon la

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38504: 11 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.

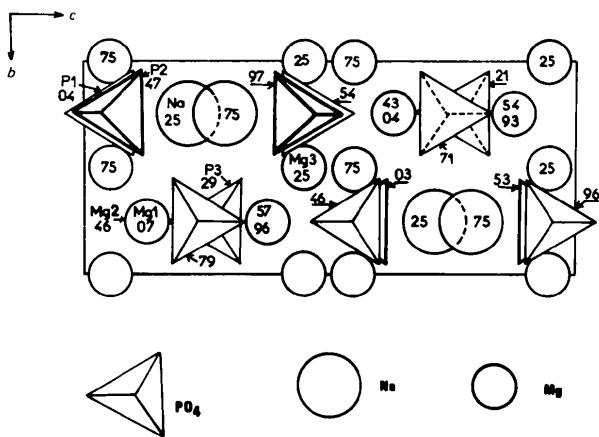


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$  sur le plan (100).

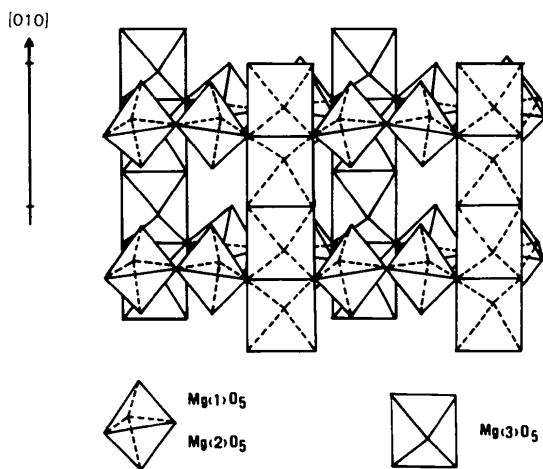


Fig. 2. Environnement du sodium (prisme trigonal) dans le réseau de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ .

direction [100], les atomes de sodium viennent s'insérer dans ceux-ci (Fig. 1); ces tunnels résultent de l'empilement de prismes à base triangulaire [NaO<sub>6</sub>] séparés par des sites interstitiels (Fig. 2).

Le magnésium occupe trois types de sites. Son environnement oxygéné constitue une bipyramide à base carrée pour Mg(3). Les polyèdres [Mg(3)O<sub>5</sub>] partagent un côté et forment ainsi des chaînes droites infinies selon la direction [010]; ces chaînes sont reliées entre elles dans le plan des miroirs par des paires de polyèdres [Mg(1)O<sub>5</sub>]—[Mg(2)O<sub>5</sub>]. Les paires de polyèdres partagent des sommets communs pour former un enchaînement en 'zig-zag' dans le plan des miroirs (010) (Fig. 3).

Dans les chaînes [Mg(3)O<sub>5</sub>]<sub>n</sub> la distance Mg—Mg = 3,164 Å est relativement courte, mais elle est comparable à celle trouvée dans LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (Mg—Mg = 3,220 Å) où deux polyèdres [MgO<sub>6</sub>] partagent également un côté en créant des dimères (Saubat, Vlasse & Fouassier, 1980).

Les valeurs moyennes des distances P—O sont de 1,526 Å pour P(1)—O et de 1,538 Å pour P(2)—O et

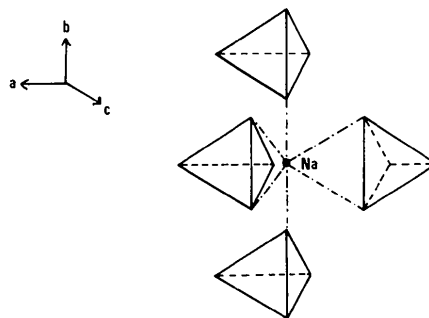


Fig. 3. Enchaînement des polyèdres [MgO<sub>5</sub>] dans la structure de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ .

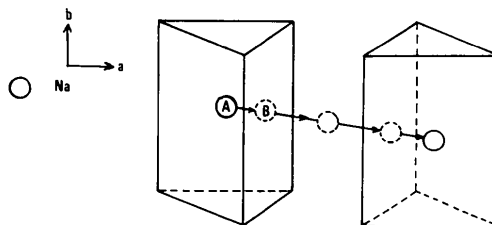


Fig. 4. Cheminement de l'ion  $\text{Na}^+$  au sein du réseau  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ .

P(3)—O. Les angles O—P(1)—O, O—P(2)—O et O—P(3)—O conduisent aux valeurs moyennes 109,41; 109,45 et 109,43°. Ces valeurs sont voisines de celles trouvées pour NaCd<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) où  $\langle \text{P—O} \rangle = 1,532$  et 1,549 Å et  $\langle \text{O—P—O} \rangle = 109,48^\circ$  et 109,47° (Ben Amara, Olazcuaga, Le Flem & Vlasse, 1979).

Dans les polyèdres [MgO<sub>5</sub>] les atomes Mg(1) et Mg(2) comportent quatre distance Mg—O courtes et une cinquième plus longue; les distances moyennes Mg—O sont  $\langle \text{Mg}(1)\text{—O} \rangle = 2,023$ ;  $\langle \text{Mg}(2)\text{—O} \rangle = 2,076$  et  $\langle \text{Mg}(3)\text{—O} \rangle = 2,080$  Å. Anders & Kierkegaard (1968) ont rencontré dans la structure de Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> des polyèdres [MgO<sub>5</sub>] avec des distances Mg—O allant de 1,961 à 2,142 Å ( $\langle \text{Mg—O} \rangle = 2,029$  Å) et des polyèdres [MgO<sub>6</sub>] avec  $\langle \text{Mg—O} \rangle = 2,121$  Å. Dans le réseau de LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (Saubat *et al.*, 1980) la distance moyenne Mg—O dans les polyèdres [MgO<sub>6</sub>] est égale à 2,151 Å. Ces valeurs qui correspondent à une covalence plus faible sont sensiblement plus élevées que celles mises en évidence pour les polyèdres [MgO<sub>5</sub>].

En vue d'étudier le mécanisme de mobilité du sodium dans cette phase, nous avons représenté sur la Fig. 4 le cheminement probable d'un ion Na<sup>+</sup> dans les tunnels. La comparaison de la distance moyenne Na—O dans le prisme d'origine (position A)  $\langle \text{Na—O} \rangle = 2,612$  Å à la distance intermédiaire sodium—oxygène au centre d'une face lors du cheminement (position B),  $\langle \text{Na—O} \rangle = 2,420$  Å, montre que l'ion sodium ne rencontrerait qu'une faible barrière de potentiel stérique (Armstrong, Bulmer & Dickinson, 1972). De plus les valeurs élevées de son facteur d'agitation thermique anisotrope (Tableau 1), principalement selon la direction [100], témoignent d'une éventuelle mobilité au sein des tunnels.

## Références

- ANDERS, G. N. & KIERKEGAARD, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1466–1474.
- ARMSTRONG, R. D., BULMER, R. S. & DICKINSON, T. (1972). *Fast Ion Transport in Solids*, Belgirate Colloquium, édité par W. VAN GOOL, pp. 269–284. Amsterdam: North-Holland.
- BEN AMARA, M., OLAZCUAGA, R., LE FLEM, G. & VLASSE, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1567–1569.
- BEN AMARA, M., VLASSE, M., OLAZCUAGA, R. & LE FLEM, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 50–52.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GOODENOUGH, J. B., HONG, H. P. & KAFALAS, J. A. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220.
- HAGENMULLER, P. & VAN GOOL, W. (1978). *Rédacteurs, Solid Electrolytes*. New York: Academic Press.
- HOLT, E., DRAI, S., OLAZCUAGA, R. & VLASSE, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 95–98.
- MCMMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross-Sections*. Natl. Bur. Stand. US UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.
- MAJLING, J. & HANIC, F. (1976). *Chem. Zvesti*, **30** (2), 145–152.
- SAUBAT, B., VLASSE, M. & FOUASSIER, C. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 271–277.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 939–941

## Tetraaquatriniratoneodymium(III) Dihydrate, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BY DEREK J. ROGERS, NICHOLAS J. TAYLOR AND GERALD E. TOOGOOD\*

*Department of Chemistry, University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1*

(Received 7 December 1982; accepted 11 April 1983)

**Abstract.**  $M_r = 438.35$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.307$  (1),  $b = 11.747$  (1),  $c = 6.776$  (1) Å,  $\alpha = 91.11$  (1),  $\beta = 112.24$  (1),  $\gamma = 109.15$  (1)°,  $V = 639.0$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.27$ ,  $D_x = 2.278$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 4.192$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 426$ ,  $T = 298$  K. Final  $R = 0.020$  (including H atoms) for 3311 observed reflections. Three symmetrically bidentate nitrates and four coordinated water molecules produce a formally ten-coordinate neodymium. However, the structure is best visualized as a tetragonal base-trigonal base seven-coordinate arrangement, with each nitrate considered as occupying only one coordination site. Two additional water molecules per unit are hydrogen-bonded, both inter- and intramolecularly, but are not directly coordinated to the metal. The overall arrangement is very nearly mirror-symmetrical.

**Introduction.** The structures of several hydrated lanthanoid nitrates have been published recently (Fuller & Jacobson, 1976; Ribár, Milinski & Budovalcev, 1980; Milinski, Ribár & Sataric, 1980), but in none of these studies have the positions of the H atoms been clearly established. This deficiency is even more marked in earlier studies involving film techniques (Rumanova, Volodina & Belov, 1965). To complement a Raman and IR spectroscopic investigation we have investigated the crystal and molecular structure of the title compound.

**Experimental.** A crystal approximating a sphere of diameter 0.18 mm sealed in a quartz capillary. Syntex  $P2_1$  diffractometer, graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation. Accurate cell constants from positions of 15 well distributed general reflections ( $20 \leq 2\theta \leq 24^\circ$ ). Data collected by  $\theta$ - $2\theta$  scan method using variable scan rates ( $2.0$ – $29.3^\circ$  min<sup>-1</sup>), scan width from  $0.8^\circ$  below  $K\alpha_1$  to  $0.8^\circ$  above  $K\alpha_2$ ; background counts at beginning and end of each scan for a total time equal to half the scan time. Two standard reflections (242 and 401) monitored every 100 measurements (only  $\pm 2\%$  variation) and used to scale data to a common level. 3757 reflections ( $3.2 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ),  $h: 0 \rightarrow 13$ ;  $k: -16 \rightarrow 15$ ;  $l: -9 \rightarrow 9$ , 3311 with  $I > 3\sigma(I)$  considered observed and used in structure determination and refinement. Data corrected for Lorentz and polarization effects and adjusted for the small spherical absorption effect ( $\mu R = 0.38$ ) applied to  $I_o$ . Structure solved by Patterson and Fourier techniques and found to be isomorphous with praseodymium analogue. With all non-H atoms isotropic, structure refined on  $F$  to  $R = 0.062$ ; refinement with anisotropic temperature factors lowered  $R$  to 0.025. A difference Fourier synthesis clearly revealed positions of all water H atoms; these were included in the refinement which converged at  $R = 0.020$ ,  $R_w = 0.024$ ; the empirical weighting scheme  $w^{-1} = 1.42 - 0.0315|F_o| + 0.00057|F_o|^2$  was utilized to give constant error throughout the various magnitudes of  $F_o$ . Programs described elsewhere (Taylor, Jacobson & Carty, 1975). Scattering factors for non-H atoms including cor-

\* To whom correspondence should be addressed.