

Fig. 2. Part of the structure between  $x=0$  and  $x=0.25$  of  $\text{Nd}_3\text{RuO}_7$ , projected along the  $a$  axis. Fractional coordinates of the atoms along the  $a$  axis are given.

be seen in Fig. 2 and from the Nd1–O1 and Nd1–O2 distances in Table 2.

The Nd2 atoms are surrounded by seven O atoms; four Nd2–O1, two Nd2–O2 and one Nd2–O3 distance. One O3 atom lies too far away for eight-

coordination, because of the tilting of the  $\text{RuO}_6$  octahedra.

This  $\text{Ln}_3\text{RuO}_7$  system exists only for  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Eu}$  (van Berkel & IJdo, 1986).

The magnetic behaviour of this compound is under investigation.

This research project was partly financed by the Commission of the European Communities. The authors are indebted to Mr J. F. Strang and Dr R. B. Helmholdt of the Energie-onderzoek Centrum Nederland, Petten, for the collection of the neutron diffraction data.

#### References

- BERKEL, F. P. F. VAN & IJDO, D. J. W. (1986). *Mater. Res. Bull.* **21**, 1103–1106.
- BERTAUT, F., FORRATANA, F. & MONTMORY, M. C. (1959). *C. R. Acad. Sci.* **249**, 829–835.
- DIXON, S., MARR, J., LACHOWSKI, E. E., GARD, J. A. & GLASSER, P. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1811–1816.
- KOESTER, L., RAUCH, H., HERKENS, M. & SCHROEDER, K. (1981). Report 1755. Kernforschungsanlage Jülich.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- RINGWOOD, A. E. (1978). In *Safe Disposal of High-Level Nuclear Wastes: A New Strategy*. Canberra, Australia: ANU Press.
- ROSSELL, H. J. (1979). *J. Solid State Chem.* **27**, 115–122.
- WEBER, K. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 720–725.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 2264–2266

## Synthèse et Structure du Diborouranate de Magnésium, $\text{MgB}_2\text{UO}_7$

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 13 février 1987, accepté le 27 juillet 1987)

**Abstract.**  $M_r = 396.03$ , orthorhombic,  $Pcam$ ,  $a = 9.747(3)$ ,  $b = 7.315(2)$ ,  $c = 7.911(2)$  Å,  $V = 564.05$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 4.7$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 27.4$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 680$ ,  $T = 290$  K; 1997 contributing reflections,  $R = 0.034$ ,  $wR = 0.043$ . All the atoms, except O(3), are located in sheets perpendicular to  $[00z]$ .  $\text{U}^{6+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  are surrounded by octahedra, with, for  $\text{U}^{6+}$ , a uranyl bond  $[\text{O}(3)–\text{U}–\text{O}(3) = 1.80$  Å] along the  $c$  axis. B atoms are in triangular  $\text{B}_2\text{O}_3$  groups. In the  $[00z]$  direction, the  $\text{UO}_6$  and  $\text{MgO}_6$  polyhedra are joined by corners and form  $\text{Mg}–\text{O}–\text{U}$  chains.  $\text{U}–\text{O}$  distances vary between 1.79 and 2.35 Å,  $\text{Mg}–\text{O}$  between 2.0 and 2.17 Å and  $\text{B}–\text{O}$  between 1.35 and 1.43 Å.

**Introduction.** Ce travail s'insère dans l'étude des borouranates d'alcalino terreux et fait suite à la

description de  $\text{CaB}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$  publiée récemment (Gasperin, 1987). En effet, si plusieurs phases oxydées contenant du bore, de l'uranium et un alcalin ont été signalées (Hoekstra, 1967), aucun composé de ce type n'avait jusqu'ici été mis en évidence avec un ion bivalent.

**Partie expérimentale.** Chauffage à l'air à 1473 K pendant 15 heures de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  avec  $1\text{U} + 4\text{Mg} + 18\text{B}$ . Après lavage à l'eau bouillante, plaquettes transparentes incolores.

Symétrie orthorhombique  $Pcam$  ou  $Pca2_1$ , mise en évidence sur film. Plaquette (001) allongée selon  $[100]$ . Dimension maximale: 140  $\mu\text{m}$ ; dimension minimale: 30  $\mu\text{m}$ . Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  avec  $0,02^\circ \text{s}^{-1}$ . Paramètres affinés par moindres carrés à

partir de 25 réflexions entre 10 et 15°. 2117 réflexions indépendantes non nulles avec  $5 \leq \theta \leq 45^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 15$ . Trois réflexions de référence:  $3\bar{3}1$ ,  $24\bar{2}$ ,  $3\bar{3}1$  mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,0013. Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,025 et 0,232.

Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent le site de l'uranium. Les séries-différence de Fourier donnent les autres atomes. Affinements par moindres carrés [AFINE, modification du programme de Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes. Le passage dans le groupe non centré  $Pca2_1$ , n'améliore pas les résultats. Fonction minimisée  $\sum w(\Delta F^2)$  avec  $w = 1/\sigma^2$ .  $R = 0,034$ ,  $wR = 0,043$  pour les 1997 réflexions telles que  $I \geq 3\sigma(I)$ .\* Au dernier cycle,  $S = 2,85$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,3$ ;  $\Delta\rho_{\max} = 3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  localisé au voisinage du site de l'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), dispersion anormale prise en compte pour U. Ordinateur utilisé: MATRA 570/CX.

**Discussion.** Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau 1. Les distances et les angles des polyèdres entourant les cations figurent dans le Tableau 2.

La structure est constituée de feuillets perpendiculaires à [001]. Ils contiennent tous les atomes à l'exception de O(3). La Fig. 1 représente un de ces feuillets à la cote  $z = \frac{1}{4}$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44283: 13 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.

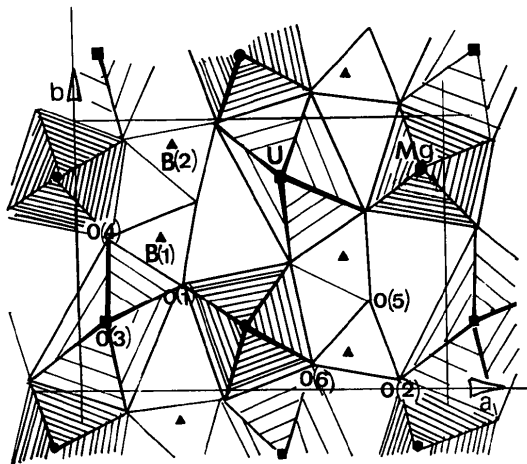


Fig. 1. Projection de la structure de  $MgB_2UO$ , sur le plan  $(hk0)$  en  $z = \frac{1}{4}$ .

Tableau 1. Positions atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres d'agitation thermique équivalents ( $\text{Å}^2$ )

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$
U	501 (1)	2255 (1)	2500	0,5 (1)
Mg	4519 (2)	2353 (3)	2500	0,6 (1)
B(1)	2135 (7)	5318 (9)	2500	0,8 (2)
B(2)	2581 (7)	8739 (8)	2500	0,8 (2)
O(1)	2685 (5)	3623 (6)	2500	0,9 (1)
O(2)	8686 (5)	169 (6)	2500	0,9 (1)
O(3)	484 (4)	2278 (5)	4764 (5)	1,2 (1)
O(4)	750 (5)	5444 (6)	2500	0,9 (1)
O(5)	7997 (5)	3147 (6)	2500	1,2 (1)
O(6)	6268 (5)	745 (6)	2500	0,9 (1)

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

Tableau 2. Distances ( $\text{Å}$ ) et angles ( $^\circ$ ) dans les polyèdres

U—O(3)	1,791 (4)	U—O(2)	2,336 (4)
U—O(3)	1,791 (4)	U—O(4)	2,346 (4)
U—O(6)	2,318 (4)	U—O(1)	2,352 (5)
O(3)—U—O(3)	178,512 (26)	O(3)—U—O(1)	90,249 (201)
O(3)—U—O(6)	90,670 (203)	O(6)—U—O(2)	68,045 (152)
O(3)—U—O(2)	89,949 (233)	O(6)—U—O(4)	155,209 (161)
O(3)—U—O(4)	89,528 (25)	O(6)—U—O(1)	96,344 (152)
O(3)—U—O(1)	90,249 (201)	O(2)—U—O(4)	136,746 (154)
O(3)—U—O(6)	90,670 (205)	O(2)—U—O(1)	164,389 (149)
O(3)—U—O(2)	89,949 (236)	O(4)—U—O(1)	58,865 (155)
O(3)—U—O(4)	89,528 (25)		
Mg—O(4)	2,009 (5)	Mg—O(6)	2,071 (5)
Mg—O(1)	2,015 (5)	Mg—O(3)	2,165 (5)
Mg—O(2)	2,015 (5)	Mg—O(3)	2,165 (5)
O(4)—Mg—O(1)	99,214 (201)	O(1)—Mg—O(3)	96,608 (244)
O(4)—Mg—O(2)	167,078 (223)	O(2)—Mg—O(6)	79,147 (194)
O(4)—Mg—O(6)	87,930 (200)	O(2)—Mg—O(3)	88,637 (276)
O(4)—Mg—O(3)	91,212 (303)	O(2)—Mg—O(3)	88,637 (276)
O(4)—Mg—O(3)	91,212 (303)	O(6)—Mg—O(3)	89,232 (243)
O(1)—Mg—O(2)	93,709 (201)	O(6)—Mg—O(3)	89,232 (242)
O(1)—Mg—O(6)	172,856 (199)	O(3)—Mg—O(3)	177,081 (23)
O(1)—Mg—O(3)	90,608 (244)		
B(1)—O(1)	1,350 (8)	B(2)—O(6)	1,334 (8)
B(1)—O(4)	1,353 (9)	B(2)—O(2)	1,341 (8)
B(1)—O(5)	1,402 (8)	B(2)—O(5)	1,438 (8)
O(1)—B(1)—O(4)	117,272 (561)	O(6)—B(2)—O(2)	127,002 (528)
O(1)—B(1)—O(5)	119,865 (590)	O(6)—B(2)—O(5)	122,790 (545)
O(4)—B(1)—O(5)	122,863 (558)	O(2)—B(2)—O(5)	110,208 (543)
O(1)—O(4)	2,309 (6)	O(2)—O(3)	2,923 (8)
O(1)—O(5)	2,382 (6)	O(2)—O(3)	2,942 (7)
O(1)—O(2)	2,941 (6)	O(2)—O(3)	2,942 (7)
O(1)—O(3)	2,963 (7)	O(3)—O(4)	2,940 (7)
O(1)—O(3)	2,963 (7)	O(3)—O(6)	2,946 (6)
O(1)—O(3)	2,973 (7)	O(3)—O(6)	2,976 (7)
O(1)—O(3)	2,973 (7)	O(3)—O(4)	2,985 (8)
O(2)—O(5)	2,280 (6)	O(4)—O(5)	2,420 (7)
O(2)—O(6)	2,394 (6)	O(4)—O(6)	2,833 (6)
O(2)—O(6)	2,604 (6)	O(5)—O(6)	2,434 (6)
O(2)—O(3)	2,923 (8)		
U—B(1)	2,749 (7)	U—Mg	3,956 (4)
U—B(2)	2,937 (7)	Mg—B(1)	3,067 (7)
U—B(2)	3,275 (6)	Mg—B(2)	3,090 (7)
U—Mg	3,504 (2)	Mg—B(1)	3,178 (7)
U—B(1)	3,730 (7)	Mg—B(2)	3,249 (7)
U—Mg	3,918 (2)	B(1)—B(2)	2,540 (9)
U—Mg	3,956 (4)	B(2)—B(2)	3,959 (1)

L'uranium est entouré d'un octaèdre aplati composé de quatre oxygènes dans le plan des feuillets et une liaison uranyle O(3)—U—O(3) pratiquement perpendiculaire de 1,79 Å. Le magnésium est également au centre d'un octaèdre et dans le plan des feuillets, les polyèdres MgO<sub>6</sub> et UO<sub>6</sub> sont liés entre eux par une arête et un sommet. Les atomes de bore sont au centre de triangles plans reliés par paires par l'atome O(5). Ils sont joints par les sommets aux octaèdres entourant le magnésium et par l'arête O(1)—O(4) aux polyèdres entourant l'uranium. Les atomes O(1), O(2), O(4) et O(6) sont donc communs à trois cations. Dans la direction perpendiculaire, la cohésion de la structure est assurée par les atomes O(3) qui relie dans la direction *z* les octaèdres UO<sub>6</sub> et MgO<sub>6</sub>, formant des chaînes Mg—O—U. Cette disposition en feuillets explique bien la forme des cristaux aplatis selon [00*z*] et toutes les distances sont conformes aux normes habituelles.

Enfin, le point commun entre ce diborouranate et CaB<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Gasperin, 1987) est qu'ils contiennent tous deux des entités (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>4-</sup> rencontrées pour la première fois dans TiNbB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Gasperin, 1974).

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, Etats-Unis.
- GASPERIN, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1180–1183.
- GASPERIN, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1247–1250.
- HOEKSTRA, H. R. (1967). *Lanthanides/Actinides Chemistry, Advances in Chemistry Series No. 71*, édité par R. F. GOULD, pp. 320–330. Washington, DC: American Chemical Society.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1987). C43, 2266–2268

## Structure of Barium Metavanadate Monohydrate

BY Ľ. ULICKÁ

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University,  
842 15 Bratislava, Czechoslovakia*

F. PAVELČÍK

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University,  
832 32 Bratislava, Czechoslovakia*

AND K. HUML

*Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia*

(Received 21 April 1987; accepted 27 July 1987)

**Abstract.** Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 353.22, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 8.997 (2), *b* = 9.728 (2), *c* = 7.409 (1) Å, *V* = 648.5 (2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>m</sub>* = 3.604, *D<sub>x</sub>* = 3.617 g cm<sup>-3</sup>, Mo *K*α, λ = 0.71069 Å, μ = 91.375 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 640, room temperature, *R* = 0.039 for 1310 independent reflections. Each V atom is coordinated by four O atoms forming a tetrahedron which is connected with others to form a twisted spiral parallel to *c*. The Ba atom is coordinated by nine O atoms and one water molecule.

**Introduction.** The common structural feature of the hydrated metavanadates determined so far is the presence of chains formed by connection of VO<sub>3</sub> polyhedra. Fivefold V coordination was found by Christ, Clark & Evans (1954) in KVO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, by Kelsey

& Barnes (1962) in Ca(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, by Ahmed & Barnes (1963) in Ca(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, by Sedlacek & Dornberger-Schiff (1965) in Sr(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, by Safjanov, Bočkova, Kuzmin & Belov (1976) in Co(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O and by Ulická (1987) in Cd(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. This uniformity of the VO<sub>3</sub> polyhedra is particularly surprising in the case of KVO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O since, according to Petrášová, Mađar & Hanic (1958), anhydrous KVO<sub>3</sub> consists of chains of VO<sub>4</sub> tetrahedra. Fourfold O-atom coordination of V atoms is also typical for the other anhydrous metavanadates of composition *M*<sup>*I*</sup>VO<sub>3</sub>. It is therefore desirable to examine the factors which influence the coordination number of vanadium in the metavanadates, since the small number of available structure determinations does not provide conclusive information. The crystal structure of