

bonding and determined primarily by the ligand bite (Gagnon, Hubert, Rivest & Beauchamp, 1977; Hunt, Lee & Amma, 1974). But if the ligand can delocalize the positive charge of Ag<sup>+</sup>, in which case the Ag...Ag separation is observed to be independent of ligand bite and stays relatively constant close to the Ag...Ag separation in Ag metal, metal-metal bonding cannot be ruled out.

*Hydrogen bonds.* There are hydrogen bonds in both structures and they are listed in Table 4. We have accepted as such only the cases with N...O and O...O distances shorter than 3.1 and 3.0 Å and D-H...A angle greater than 140°.

#### References

- ACLAND, C. B. & FREEMAN, H. C. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1016–1017.
- FLEMING, J. & LYNTON, H. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 473–477.
- GAGNON, C. & BEAUCHAMP, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1448–1454.
- GAGNON, C., HUBERT, J., RIVEST, R. & BEAUCHAMP, A. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2469–2473.
- HO, D. M. & BAU, R. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 4073–4079.
- HUNT, G., LEE, T. & AMMA, E. (1974). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 909–913.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JENNISCHE, P. & HESSE, R. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 423–442.
- KISTENMACHER, T. J., ROSSI, M. & MARZILLI, L. (1979). *Inorg. Chem.* **18**(2), 240–244.
- MAK, T. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **84**, 19–23.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 224, 256. Ithaca, NY: Cornell Univ. Press.
- RAO, M. J. & VISWAMITRA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1484–1496.
- SCHMIDT, W. & TAUBE, H. (1963). *Inorg. Chem.* pp. 698–705.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SPIRO, T. G. (1980). *Nucleic Acid-Metal Ion Interactions*. New York: John Wiley.
- Syntax (1976). *XTL Structure Determination System*. Syntax Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
- TERZIS, A. & MENTZAFOS, D. (1985). Abstr. IX Eur. Crystallogr. Meet., Torino, Italy, p. 2-035.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 788–791

## Structure de Na<sub>2</sub>As<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

PAR AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060-Tunis, Tunisie*

ET MOHAMED OMEZZINE

*Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques, 5000-Monastir, Tunisie*

(Reçu le 6 octobre 1987, accepté le 4 janvier 1988)

**Abstract.** Disodium tetraarsenate,  $M_r = 521.66$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 9.049$  (3),  $b = 8.287$  (3),  $c = 11.508$  (5) Å,  $\beta = 102.74$  (4)°,  $V = 842$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 4.06$  (by flotation),  $D_x = 4.11$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.5608$  Å,  $\mu = 8.6$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 968$ , room temperature, final  $R = 0.046$  and  $wR = 0.048$  for 1153 independent reflections. The main feature of this structure is the existence of the first three-dimensional anion (As<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> in the chemistry of the condensed arsenates. It has the lowest O/As ratio (2.75) of the known arsenates showing marked condensation: all the O atoms are shared except one per AsO<sub>4</sub> tetrahedron. The structural unit is the As<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ring with point symmetry 2, built up from alternate AsO<sub>4</sub> tetrahedra and AsO<sub>6</sub> octahedra sharing corners. In addition, the two octahedra share one O atom located on the 2 axis. The As<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ring derives from the known centrosymmetric As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> ring by the cleavage of one As—O—As linkage between the two octahedra of the ring to form two new

As—O—As linkages with AsO<sub>4</sub> tetrahedra connecting two rings, leading to a decrease of the O/As ratio. The As<sub>4</sub>O<sub>15</sub> rings are further linked by sharing edges of AsO<sub>6</sub> octahedra to form a three-dimensional framework. This completes the set of the already known arrangements of the As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> ring (isolated units, infinite chains, layers).

**Introduction.** Dans le cadre de l'étude entreprise sur les arsénates condensés nous avons constaté que le rapport O/As le plus bas pour les sels connus est égal à trois par exemple pour NaHAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nguyen-Huy Dung & Jouini, 1978) et NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Driss, Averbuch-Pouchot, Durif & Jouini, 1988). Nous avons cherché à diminuer ce rapport, autrement dit à augmenter le nombre de liaisons entre polyèdres AsO<sub>4</sub> et/ou AsO<sub>6</sub> en éliminant la présence d'eau des mélanges par le travail dans la zone acide (Na<sub>2</sub>O/As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1) du système binaire Na<sub>2</sub>O—As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'étude de ce système (Amadori, 1914)

par analyse thermique n'a révélé l'existence d'aucun composé défini dans cette zone. Toutefois nous avons précédemment souligné (Jouini, 1972) la difficulté de mise en évidence des phases solides de cette partie du système par analyse thermique, tout en signalant la présence d'un composé défini dans cette région mais sans pouvoir en préciser la formule. L'étude structurale d'une phase solide caractérisée au cours de l'exploration du domaine  $\text{Na}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5 < 1$  du système binaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$  est présentée ci-dessous.

**Partie expérimentale.** Les conditions de préparation de ce composé ainsi que ses caractéristiques radiocristallographiques ont fait l'objet d'une note (Driss & Jouini, 1987). Un cristal taillé approximativement en forme de cube d'arête mesurant environ 0,1 mm a servi à la collecte de données réalisées au moyen d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde  $K\bar{\alpha}$  de l'argent (monochromateur à lame de graphite). Les paramètres de la maille obtenus à l'aide du diffractomètre automatique à partir de 16 réflexions ( $14 < 2\theta < 26^\circ$ ):  $a = 9,046$ ,  $b = 8,290$ ,  $c = 11,490$  Å et  $\beta = 102,65^\circ$  et utilisés pour la détermination de la structure sont peu différents de ceux reportés dans le résumé, obtenus par l'affinement de ces paramètres par moindres carrés basé sur les données angulaires du diagramme de poudre de ce composé (Driss & Jouini, 1987). L'exploration du réseau réciproque dans le domaine angulaire  $3-25^\circ(\theta)$  ( $0 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ ) a permis de mesurer 1598 réflexions parmi lesquelles 388 inobservées, ne satisfaisant pas le critère  $I_{\text{top}} - 2(I_{\text{top}})^{1/2} > I_{\text{bck}}$ :  $I_{\text{top}}$  est l'intensité en coups par seconde enregistrée au sommet du pic et  $I_{\text{bck}}$  la moyenne en coups par seconde des mesures du fond continu pendant cinq secondes à chaque extrémité du domaine balayé. Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $(1,2 + 0,3 \text{ tg } \theta)^\circ$ . 114 réflexions équivalentes dans le plan  $h0l$  ont été remplacées par leurs moyennes ( $R_{\text{int}} = 0,04$ ). Trois réflexions de référence ( $\bar{1}1\bar{3}$ , 004 et 113) mesurées toutes les heures n'ont pas subi de variation significative (écart moyen = 1,2%). Les corrections habituelles des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi qu'une correction d'absorption sphérique ( $\mu R = 0,53$ ,  $2,13 < A^* < 2,18$ ) ont été appliquées. L'utilisation du programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) a permis de localiser les deux atomes d'arsenic de l'unité asymétrique dans des positions générales  $8(f)$  du groupe d'espace  $C2/c$ . Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade a révélé le reste des atomes, soit un atome de sodium et cinq atomes d'oxygène dans des positions générales  $8(f)$  et un atome d'oxygène dans un site  $4(e)$ . Après quelques cycles d'affinement (basé sur  $F$ ) des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et du coefficient d'extinction secondaire isotrope (79 paramètres vari-

Tableau 1. *Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents* (Å<sup>2</sup>)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
As(1)	0,2464 (1)	0,2885 (1)	0,1666 (1)	0,43 (3)
As(2)	0,4571 (1)	0,4583 (1)	0,3821 (1)	0,34 (3)
Na	0,3640 (4)	0,0996 (5)	0,5342 (4)	1,9 (2)
O(1)	0,1128 (7)	0,4170 (7)	0,1190 (6)	1,0 (2)
O(2)	0,2117 (6)	0,0892 (7)	0,1419 (5)	0,6 (2)
O(3)	0,3984 (6)	0,3022 (7)	0,1017 (5)	0,8 (2)
O(4)	0,3587 (6)	0,3016 (7)	0,3180 (5)	0,6 (2)
O(5)	0,4201 (6)	0,3969 (7)	0,5258 (5)	0,6 (2)
O(6)	$\frac{1}{2}$	0,542 (1)	$\frac{1}{2}$	0,7 (3)

ables; 14,6 réflexions par paramètre) au moyen du programme *ORXFLS4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1979) en appliquant une correction de diffusion anormale pour les atomes lourds, les facteurs de reliabilité convergent vers  $R = 0,046$  et  $wR = 0,048$  avec  $w = 1/\sigma^2$  et  $S = 0,33$  pour les 1153 réflexions indépendantes [ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,007$ ]. Une synthèse de Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif ( $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,14$ ,  $-1,23$  e Å<sup>-3</sup>). Tous les calculs cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un ordinateur digital VAX11/780. Les facteurs de diffusion atomique et de correction de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** La principale caractéristique de cette structure est la mise en évidence du premier anion tridimensionnel infini dans la chimie des arsénates condensés. Sa formule  $(\text{As}_4\text{O}_{11})_n^{2n-}$  présente en effet le rapport  $\text{O}/\text{As} = 2,75$ , le plus faible des arsénates connus révélant une condensation élevée: tous les atomes d'oxygène sont mis en commun par les polyèdres  $\text{AsO}_4$  et/ou  $\text{AsO}_6$ , à l'exception d'un seul par tétraèdre  $\text{AsO}_4$ . L'unité structurale est le cycle  $\text{As}_4\text{O}_{15}$  de symétrie ponctuelle 2, formé de deux tétraèdres  $\text{AsO}_4$  et deux octaèdres  $\text{AsO}_6$  alternés partageant des sommets, de plus les deux octaèdres mettent en commun un atome d'oxygène situé sur l'axe 2. Ce cycle dérive du cycle centrosymétrique  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  qui se manifeste dans d'autres arsénates condensés passés en revue en conclusion, dans lequel les deux octaèdres partagent une arête, par rupture de l'une des deux liaisons  $\text{As}-\text{O}-\text{As}$  qui les relie, pour former deux nouvelles liaisons avec des tétraèdres  $\text{AsO}_4$  appartenant à deux autres cycles, c'est là où réside la cause de la décroissance du rapport  $\text{O}/\text{As}$  pour ce sel. Les cycles

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44653: 9 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.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de valence dans Na<sub>2</sub>As<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

Tétraèdre As(1)O <sub>4</sub>			
As(1)—O(1)	1,613 (6)	O(1)—As(1)—O(2)	119,3 (3)
—O(2)	1,695 (6)	—O(3)	115,0 (3)
—O(3)	1,706 (6)	—O(4)	113,0 (3)
—O(4)	1,722 (5)	O(2)—As(1)—O(3)	97,4 (3)
		—O(4)	104,2 (3)
		O(3)—As(1)—O(4)	105,9 (3)
Octaèdre As(2)O <sub>6</sub>			
As(2)—O(6)	1,786 (3)	O(5 <sup>b</sup> )—As(2)—O(3 <sup>ii</sup> )	94,4 (3)
—O(5 <sup>b</sup> )	1,811 (6)	—O(5)	82,4 (3)
—O(3 <sup>ii</sup> )	1,819 (6)	—O(4)	167,8 (2)
—O(5)	1,828 (5)	—O(2 <sup>iii</sup> )	94,5 (2)
—O(4)	1,842 (6)	O(3 <sup>ii</sup> )—As(2)—O(5)	88,8 (2)
—O(2 <sup>iii</sup> )	1,844 (5)	—O(4)	87,1 (3)
O(6)—As(2)—O(5 <sup>b</sup> )	91,2 (2)	—O(2 <sup>iii</sup> )	170,6 (3)
—O(3 <sup>ii</sup> )	94,4 (3)	O(5)—As(2)—O(4)	85,5 (2)
—O(5)	173,0 (3)	—O(2 <sup>iii</sup> )	89,4 (2)
—O(4)	100,8 (2)	O(4)—As(2)—O(2 <sup>iii</sup> )	83,5 (3)
—O(2 <sup>iii</sup> )	88,4 (2)		
Angles As—O—As			
As(1)—O(2)—As(2 <sup>iv</sup> )	135,7 (3)	As(2)—O(5)—As(2 <sup>i</sup> )	97,6 (3)
As(1)—O(3)—As(2 <sup>ii</sup> )	129,2 (4)	As(2)—O(6)—As(2 <sup>ii</sup> )	134,5 (5)
As(1)—O(4)—As(2)	121,5 (3)		
Octaèdre NaO <sub>6</sub>			
Na—O(1 <sup>v</sup> )	2,252 (7)	Na—O(5)	2,523 (7)
—O(1 <sup>iv</sup> )	2,365 (7)	—O(2 <sup>iii</sup> )	2,575 (7)
—O(5 <sup>v</sup> )	2,510 (7)	—O(4 <sup>vi</sup> )	2,742 (7)

Code de symétrie: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, y, ½-z; (iii) ½-x, ½+y, ½-z; (iv) ½-x, -½+y, ½-z; (v) ½+x, ½-y, ½+z; (vi) ½-x, ½-y, 1-z; (vii) x, -y, ½+z.

As<sub>4</sub>O<sub>15</sub> s'organisent en chaînes infinies parallèles à la direction **c** par mise en commun d'arêtes entre les octaèdres AsO<sub>6</sub> telles que O(5)—O(5<sup>b</sup>) sur la Fig. 1. Chacune de ces chaînes (Fig. 2) est liée à ses quatre voisines par mise en commun d'atomes d'oxygène entre polyèdres différents: tétraèdre AsO<sub>4</sub>—octaèdre AsO<sub>6</sub>. Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant des canaux parallèles respectivement aux directions **b** et **c** dans lesquels se disposent les cations Na<sup>+</sup>. Ces canaux ne se croisent pas mais passent à proximité les uns des autres ce qui permet aux cations Na<sup>+</sup> en s'excentrant vers les bords d'être situés dans deux canaux à la fois (Figs. 1 et 2). Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques et les principaux angles de liaison calculés au moyen du programme ORFFE4 (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiesse, 1979). Les caractéristiques géométriques du tétraèdre AsO<sub>4</sub> et de l'octaèdre AsO<sub>6</sub> sont tout à fait comparables à celles de leurs homologues dans les cycles As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> existant par exemple dans les composés cités dans cette étude. L'environnement du cation Na<sup>+</sup>, en se limitant à une sphère de coordination de rayon 2,90 Å, comporte six atomes d'oxygène parmi lesquels cinq sont à courte distance (2,248 à 2,565 Å), le sixième étant à 2,737 Å.

L'organisation du cycle As<sub>4</sub>O<sub>15</sub> en macromolécule tridimensionnelle dans Na<sub>2</sub>As<sub>4</sub>O<sub>11</sub> vient compléter la

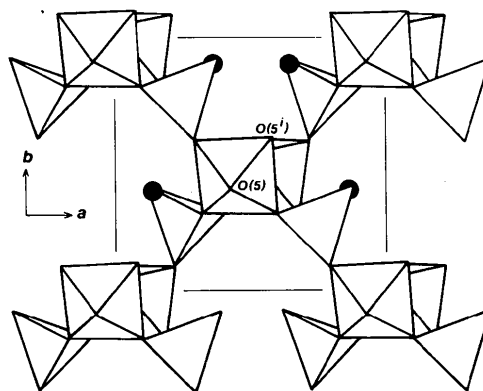
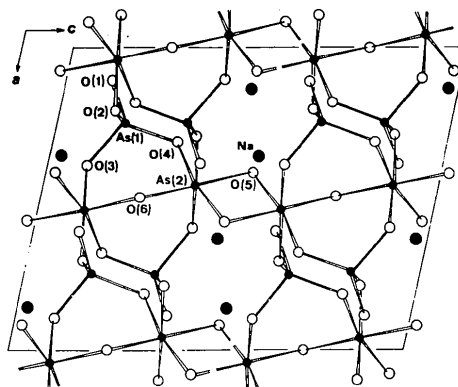


Fig. 1. Projection de la moitié du contenu de la maille sur le plan (001) montrant les liaisons d'une chaîne avec ses quatre voisines.

Fig. 2. Projection de la structure de Na<sub>2</sub>As<sub>4</sub>O<sub>11</sub> sur le plan (010).

série des différents arrangements adoptés par le cycle As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> dont il dérive: (a) en unités isolées: les cycles ne formant pas de liaisons As—O—As entre eux dans BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Blum, Durif & Guitel, 1977), Na<sub>3</sub>-H<sub>5</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Driss, 1979) et Ag<sub>4</sub>H<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Boudjada & Averbuch-Pouchot, 1984); (b) en chaînes infinies dans NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Driss *et al.*, 1988); (c) en anion macromoléculaire plan dans NaHAS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nguyen-Huy Dung & Jouini, 1978).

## Références

- AMADORI, M. (1914). *Atti R. Ist. Veneto Sci.* **73**(II), 1672.  
 BLUM, D., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3222-3224.  
 BOUDJADA, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1984). *J. Solid State Chem.* **51**, 76-82.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979). ORXFLS4. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979). ORFFE4. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

- DRISS, A. (1979). Thèse de Doctorat de Spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie.
- DRISS, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & JOUINI, T. *Acta Cryst.* (1988). En préparation.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1987). *C. R. Acad. Sci.* **305**(II), 1419–1422.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOUINI, T. (1972). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Faculté des Sciences d'Orsay, France.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NGUYEN-HUY DUNG & JOUINI, T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3727–3729.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 791–794

## Structure de $\text{Na}_2\text{AlBAs}_4\text{O}_{14}$ , un Aluminoboroarséniat Condensé

PAR A. DRISS ET T. JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060-Tunis, Tunisie

(Reçu le 6 octobre 1987, accepté le 14 janvier 1988)

**Abstract.**  $M_r = 607.45$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 4.5916$  (5),  $b = 20.706$  (3),  $c = 10.933$  (1) Å,  $\beta = 90.39$  (1)°,  $V = 1039.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.88$ ,  $D_m$  (in bromobenzene) =  $3.93$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 13.7$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1136$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.035$ ,  $wR = 0.047$  for 1029 independent reflections. The main feature of this structure is the existence of a novel aluminoboroarsenate anion  $(\text{Al}_2\text{B}_2\text{As}_8\text{O}_{28})_n^{4n-}$  built up from centrosymmetrical  $\text{B}_2\text{As}_4\text{O}_{18}$  rings formed by corner-sharing of  $\text{AsO}_4$  and  $\text{BO}_4$  tetrahedra and having two  $\text{As}_2\text{O}_7$  pyroarsenate branches. The rings form infinite chains parallel to the  $a$  direction by As–O–B linkages. The chains are linked by sharing edges of  $\text{AsO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra to form an infinite three-dimensional framework containing tunnels parallel to the chains where the  $\text{Na}^+$  cations are located. This structure is the first ternary heteropolyanion including B, Al and As atoms.

**Introduction.** La recherche de nouveaux types d'anions arsénates condensés nous a amenés à explorer le système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--As}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$ . En effet, d'une part l'existence d'un minéral de structure connue tel que la terruggite:  $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6]_2$  (Dal Negro, Kumbasar & Ungaretti, 1973) prouve que la formation d'hétéropolyanions boroarsénates est possible et d'autre part l'association bore–arsenic dans un sel n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'une étude antérieure (Bauer, 1965, 1966) ayant mis en évidence les composés  $2\text{MO}.\text{As}_2\text{O}_5.\text{B}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ). Toutefois, l'investigation de la zone acide  $[\text{Na}/(\text{As}+\text{B}) < 1]$  ne nous a pas permis d'isoler un composé ternaire bien cristallisé. Nous avons alors envisagé d'étendre notre étude à différents systèmes quaternaires. Le premier considéré:  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--As}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$  a

donné naissance, en particulier, à une nouvelle phase quaternaire dont les résultats de la détermination structurale sont présentés ci-dessous.

**Partie expérimentale.** Les conditions de préparation de ce composé ainsi que ses caractéristiques radiocristallographiques ont fait l'objet d'une note (Driss & Jouini, 1987). Un cristal de dimensions  $0,05 \times 0,05 \times 0,04$  mm environ a servi à la collecte de données. Celle-ci a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf–Nonius de type CAD-4, utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å, monochromateur à lame de graphite). Les paramètres de la maille utilisés pour la détermination de la structure ont été obtenus à l'aide du diffractomètre à partir de 22 réflexions ( $10,8 \leq 2\theta \leq 31,6^\circ$ ). Ils sont très proches des valeurs:  $a = 4,590$  (3),  $b = 20,69$  (1),  $c = 10,924$  (5) Å et  $\beta = 90,46$  (4)°, obtenues par l'affinement de ces paramètres par moindres carrés à partir des données angulaires du diagramme de poudre de ce composé (Driss & Jouini, 1987). Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega\text{--}2\theta$ , d'amplitude variable  $S$  (°) =  $0,8 + 0,35 \text{tg}\theta$ . L'ouverture du compteur également variable est déterminée par  $D$  (mm) =  $2 + \text{tg}\theta$ . La vitesse de balayage est calculée pour chaque réflexion de manière à avoir  $\sigma(I)/I \leq 0,01$ . 1984 réflexions ont été mesurées dans l'intervalle  $1\text{--}20^\circ$  ( $\theta$ ) ( $-5 \leq h \leq 5$ ,  $0 \leq k \leq 24$ ,  $0 \leq l \leq 12$ ) dont 918 inobservées [ $I < 3\sigma(I)$ ] et 74 équivalentes dans le plan  $hk0$  remplacées par leurs moyennes ( $R_{\text{int}} = 0,02$ ). Trois réflexions de référence ( $\bar{2}00$ ,  $080$  et  $002$ ) mesurées toutes les heures ont permis d'estimer l'erreur due à l'instabilité des mesures à 0,05. Les corrections habituelles des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée