

- 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 arséniatés 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 boroarséniatés 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

Tableau 1. Coordonnées atomiques et  $B_{eq}$  dans Na<sub>2</sub>AlBAs<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

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

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
As(1)	0,7404 (3)	0,3544 (1)	-0,0334 (1)	0,29 (5)
As(2)	0,7273 (3)	0,2792 (1)	0,2151 (1)	0,23 (5)
As(3)	0,2978 (3)	0,4645 (1)	0,2929 (1)	0,37 (5)
As(4)	0,2635 (3)	0,6063 (1)	0,3753 (1)	0,21 (5)
B	0,797 (3)	0,3947 (7)	0,364 (1)	0,2 (2)*
Al	0,7751 (8)	0,6774 (2)	0,2252 (3)	0,14 (6)*
Na(1)	0,779 (2)	0,5245 (3)	0,0842 (7)	2,3 (3)
Na(2)	0,225 (1)	0,2097 (3)	-0,0253 (5)	1,1 (1)*
O(1)	0,454 (2)	0,3722 (5)	-0,1240 (8)	0,5 (2)*
O(2)	0,891 (2)	0,4174 (5)	0,0284 (8)	0,6 (2)*
O(3)	0,971 (2)	0,3020 (4)	-0,0962 (8)	0,3 (2)*
O(4)	0,565 (2)	0,3076 (5)	0,0825 (9)	0,7 (2)*
O(5)	0,456 (2)	0,2521 (4)	0,3018 (8)	0,4 (2)*
O(6)	0,979 (2)	0,2281 (4)	0,1680 (8)	0,2 (2)*
O(7)	0,904 (2)	0,3395 (4)	0,2890 (8)	0,4 (2)*
O(8)	0,893 (2)	0,3772 (5)	0,4895 (9)	0,7 (2)*
O(9)	0,940 (2)	0,4536 (5)	0,3224 (9)	0,7 (2)*
O(10)	0,480 (2)	0,4017 (4)	0,3581 (8)	0,2 (1)*
O(11)	0,359 (2)	0,4824 (5)	0,1496 (9)	0,9 (2)*
O(12)	0,395 (2)	0,5285 (5)	0,3880 (9)	0,8 (2)*
O(13)	0,011 (2)	0,6042 (5)	0,2653 (8)	0,5 (2)*
O(14)	0,541 (2)	0,6560 (4)	0,3649 (8)	0,4 (2)*

\*  $B_{iso}$ .

( $\mu R = 0,4$ ). Cette structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Sa stœchiométrie a été précisée par l'étude structurale. En particulier, la présence de bore a été confirmée par la géométrie de ses polyèdres de coordination. L'affinement final [ $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,014$ ], basé sur les facteurs de structure ( $F$ ), des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes d'arsenic et le cation Na<sup>+</sup>(1) et isotrope pour les autres atomes, en appliquant une correction de diffusion anormale aux atomes d'arsenic, d'aluminium et de sodium, a conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité:  $R = 0,035$  et  $wR = 0,047$  pour les 1029 réflexions avec  $w = 1/\sigma^2$ ,  $S = 0,51$ . Une synthèse de Fourier-différence finale ne révèle pas de pic significatif ( $\Delta\rho_{max} = 0,48, -0,63$  e  $\text{Å}^{-3}$ ). Le programme d'affinement par pleine matrice des moindres carrés mis en œuvre est ORXFLS4 (Busing, Martin, Levy, Brown, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1979). Les facteurs de diffusion atomique et de correction de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur digital VAX 11/780. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermiques sont donnés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** Cette structure est caractérisée par l'existence d'un hétéropolyanion tridimensionnel infini

\* 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 44687: 10 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.

(As<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>28</sub>)<sub>n</sub><sup>4n-</sup> que l'on peut décomposer de la façon suivante.

**Cycle ramifié** As<sub>8</sub>B<sub>2</sub>O<sub>30</sub>. Il est constitué d'un cycle As<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>18</sub> formé par deux tétraèdres AsO<sub>4</sub> successifs et un tétraèdre BO<sub>4</sub> reliés par les sommets et par leurs centrosymétriques. Ce cycle est ramifié par deux groupements pyroarsénates greffés chacun par pont oxygène sur un atome de bore (Figs. 1 et 2).

**Chaîne linéaire infinie** (As<sub>8</sub>B<sub>2</sub>O<sub>28</sub>)<sub>n</sub>. Les cycles ramifiés précédents s'organisent en chaînes infinies parallèles à la direction **a**, deux cycles successifs étant liés par deux ponts As—O—B (Fig. 1).

**Anion tridimensionnel infini** (As<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>28</sub>)<sub>n</sub><sup>4n-</sup>. Les chaînes précédentes sont liées ensemble par l'intermédiaire d'octaèdres AlO<sub>6</sub> (Fig. 2). Chaque octaèdre AlO<sub>6</sub> met en commun trois de ses côtés respectivement avec un tétraèdre AsO<sub>4</sub> appartenant à un premier cycle

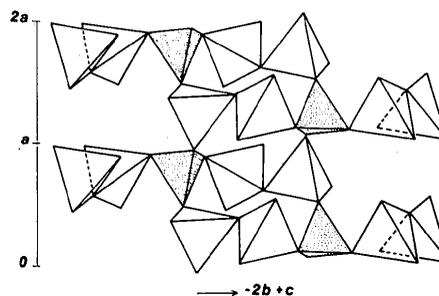
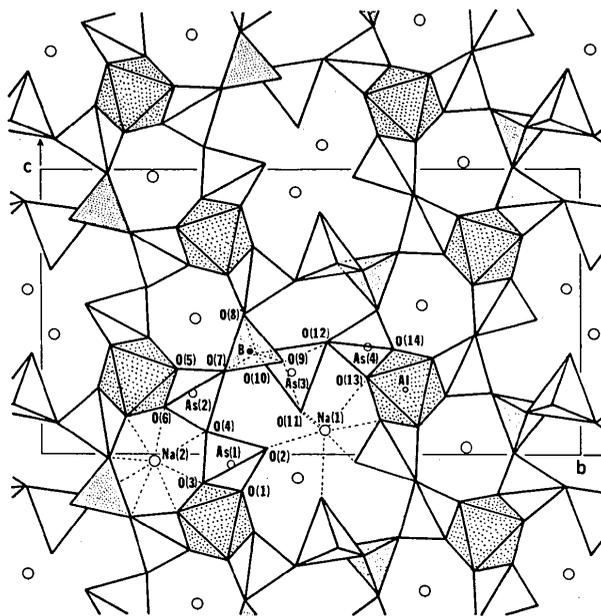
Fig. 1. Projection de deux cycles B<sub>7</sub>As<sub>8</sub>O<sub>30</sub> sur le plan (021).Fig. 2. Projection de la structure de Na<sub>2</sub>AlBAs<sub>4</sub>O<sub>14</sub> sur le plan (100).

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans Na<sub>2</sub>AlBa<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

Tétraèdre As(1)O <sub>4</sub>		Tétraèdre As(4)O <sub>4</sub>	
As(1)—O(2)	1,623 (9)	As(4)—O(14)	1,645 (9)
—O(3)	1,667 (9)	—O(13)	1,665 (9)
—O(1)	1,681 (9)	—O(8 <sup>iv</sup> )	1,683 (10)
—O(4)	1,791 (10)	—O(12)	1,724 (10)
O(2)—As(1)—O(3)	115,1 (4)	O(14)—As(4)—O(13)	120,2 (5)
—O(1)	113,6 (5)	—O(8 <sup>iv</sup> )	105,6 (5)
—O(4)	109,5 (5)	—O(12)	108,7 (4)
O(3)—As(1)—O(1)	113,3 (4)	O(13)—As(4)—O(8 <sup>iv</sup> )	109,9 (4)
—O(4)	103,2 (4)	—O(12)	106,0 (5)
O(1)—As(1)—O(4)	100,5 (4)	O(8 <sup>iv</sup> )—As(4)—O(12)	105,6 (5)
Tétraèdre As(2)O <sub>4</sub>		Tétraèdre BO <sub>4</sub>	
As(2)—O(6)	1,653 (9)	B—O(9)	1,458 (17)
—O(5)	1,666 (9)	—O(10)	1,461 (17)
—O(7)	1,691 (9)	—O(8)	1,487 (17)
—O(4)	1,728 (10)	—O(7)	1,490 (17)
O(6)—As(2)—O(5)	119,2 (4)	O(9)—B—O(10)	111 (1)
—O(7)	106,7 (4)	—O(8)	111 (1)
—O(4)	104,8 (4)	—O(7)	109 (1)
O(5)—As(2)—O(7)	109,5 (4)	O(10)—B—O(8)	111 (1)
—O(4)	105,8 (5)	—O(7)	113 (1)
O(7)—As(2)—O(4)	110,6 (4)	O(8)—B—O(7)	103 (1)
Tétraèdre As(3)O <sub>4</sub>		Octaèdre AlO <sub>6</sub>	
As(3)—O(11)	1,637 (10)	Al—O(1 <sup>iii</sup> )	1,835 (10)
—O(9 <sup>v</sup> )	1,692 (10)	—O(3 <sup>iv</sup> )	1,886 (10)
—O(10)	1,701 (9)	—O(5 <sup>v</sup> )	1,900 (10)
—O(12)	1,741 (10)	—O(13 <sup>vi</sup> )	1,912 (10)
O(11)—As(3)—O(9 <sup>v</sup> )	112,7 (5)	—O(14)	1,924 (10)
—O(10)	119,2 (5)	—O(6 <sup>vii</sup> )	1,929 (9)
—O(12)	110,7 (5)	O(1 <sup>iii</sup> )—Al—O(3 <sup>iv</sup> )	91,8 (4)
O(9 <sup>v</sup> )—As(3)—O(10)	107,1 (4)	—O(5 <sup>v</sup> )	92,5 (4)
—O(12)	103,4 (5)	—O(13 <sup>vi</sup> )	91,0 (4)
O(10)—As(3)—O(12)	102,0 (4)	—O(14)	91,7 (4)
Angles X—O—As (X=As, Al, B)		—O(6 <sup>vii</sup> )	179,0 (4)
As(1)—O(4)—As(2)	125,8 (6)	O(3 <sup>iv</sup> )—Al—O(5 <sup>v</sup> )	92,7 (4)
As(3)—O(12)—As(4)	125,1 (6)	—O(13 <sup>vi</sup> )	90,0 (4)
Al <sup>iii</sup> —O(1)—As(1)	132,5 (6)	—O(14)	175,6 (4)
Al <sup>h</sup> —O(3)—As(1)	123,9 (5)	—O(6 <sup>vii</sup> )	88,1 (4)
Al <sup>h</sup> —O(5)—As(2)	127,2 (5)	O(5 <sup>v</sup> )—Al—O(13 <sup>vi</sup> )	175,5 (4)
Al <sup>h</sup> —O(6)—As(2)	124,6 (5)	—O(14)	89,8 (4)
Al <sup>h</sup> —O(13)—As(4)	122,4 (5)	—O(6 <sup>vii</sup> )	88,6 (4)
Al—O(14)—As(4)	129,5 (5)	O(13 <sup>vi</sup> )—Al—O(14)	87,4 (4)
B—O(7)—As(2)	131,9 (8)	—O(6 <sup>vii</sup> )	87,9 (4)
B—O(8)—As(4 <sup>ii</sup> )	129,6 (8)	O(14)—Al—O(6 <sup>vii</sup> )	88,4 (4)
B—O(9)—As(3 <sup>iv</sup> )	127,6 (8)		
B—O(10)—As(3)	125,5 (8)		
Polyèdre Na(1)O <sub>7</sub>		Polyèdre Na(2)O <sub>8</sub>	
Na(1)—O(11)	2,239 (12)	Na(2)—O(5 <sup>viii</sup> )	2,313 (10)
—O(2 <sup>ii</sup> )	2,296 (12)	—O(14 <sup>ix</sup> )	2,331 (11)
—O(2)	2,359 (11)	—O(3 <sup>iv</sup> )	2,366 (11)
—O(1 <sup>iii</sup> )	2,434 (11)	—O(8 <sup>iv</sup> )	2,366 (11)
—O(11 <sup>iii</sup> )	2,634 (13)	—O(6 <sup>i</sup> )	2,433 (10)
—O(13 <sup>vi</sup> )	2,784 (12)	—O(7)	2,701 (10)
—O(1 <sup>iv</sup> )	2,887 (13)	—O(4)	2,812 (11)
		—O(10 <sup>xiii</sup> )	2,888 (10)

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

As<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>18</sub>, le tétraèdre terminal d'une ramification appartenant à un deuxième et le tétraèdre AsO<sub>4</sub> greffé sur un troisième.

Le Tableau 2 renferme les distances interatomiques et les principaux angles de liaison calculés au moyen du programme ORFFE4 (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1979).

**Tétraèdres AsO<sub>4</sub>.** Les moyennes des distances As—O dans les quatre tétraèdres AsO<sub>4</sub> de l'unité asymétrique ont les valeurs attendues comprises entre 1,679 et 1,693 Å. Toutefois, l'examen des différentes distances

As—O révèle de grands écarts puisqu'elles vont de 1,623 à 1,791 Å. En groupant les atomes d'oxygène selon le nombre et la nature des liaisons dans lesquelles ils sont engagés il apparaît trois catégories d'atomes d'oxygène telles que les distances As—O présentent des écarts moins importants à l'intérieur de chacune d'elles. Une première catégorie comprend les atomes O(7), O(8), O(9), O(10) et O(12) qui sont engagés chacun dans deux liaisons fortes avec deux atomes d'arsenic ou un atome d'arsenic et un atome de bore. Les distances As—O correspondantes varient de 1,683 à 1,741 Å, à l'exception de celle de la liaison As(1)—O(4) (1,791 Å) qui peut être due d'une part à des raisons stériques liées à la situation de As(1)—O<sub>4</sub> qui est le tétraèdre terminal du cycle ramifié et d'autre part au fait que As(1) possède dans son environnement un atome d'oxygène O(2) non lié par ailleurs, avec lequel il forme une liaison très forte (1,623 Å). Ces deux dernières distances [As(1)—O(4) et As(1)—O(2)] sont respectivement la plus longue et la plus courte relevées dans la présente structure. La deuxième catégorie est formée par les atomes O(1), O(3), O(5), O(6), O(13) et O(14) engagés dans les liaisons As—O—Al, il leur correspond des distances As—O comprises entre 1,645 et 1,681 Å. La troisième catégorie comporte les atomes O(2) et O(11) engagés chacun dans une seule liaison forte avec un atome d'arsenic et dans deux liaisons faibles avec deux cations Na<sup>+</sup>, leurs distances As—O respectives sont 1,623 et 1,637 Å.

**Octaèdre AlO<sub>6</sub>.** Il présente les caractéristiques géométriques attendues. Relevons un fait vraisemblablement en relation avec l'allongement de la distance As(1)—O(4) discutée ci-dessus: la moyenne des distances des deux liaisons Al—O(1<sup>iii</sup>) et Al—O(3<sup>iv</sup>) (1,860 Å) qui le lient au tétraèdre terminal As(1)O<sub>4</sub> considéré ci-dessus est légèrement mais significativement plus courte que la moyenne des distances Al—O(5<sup>v</sup>) et Al—O(6<sup>vii</sup>) (1,914 Å) et que celle des liaisons Al—O(13<sup>vi</sup>) et Al—O(14) (1,918 Å) qui le lient respectivement aux tétraèdres As(2)O<sub>4</sub> et As(4)O<sub>4</sub>.

**Tétraèdre BO<sub>4</sub>.** Les valeurs des distances B—O et des angles O—B—O sont tout à fait comparables à celles rencontrées dans d'autres borates.

**Disposition et agitation thermique des cations Na<sup>+</sup>.** La charpente de l'anion laisse libre des canaux parallèles à la direction **a**. Le plus grand de ces canaux est occupé par le cation Na<sup>+</sup>(1) et son centrosymétrique. On distingue quatre liaisons Na(1)—O courtes (2,24 à 2,43 Å) et trois longues (2,63 à 2,89 Å). Le cation Na<sup>+</sup>(2) occupe seul un canal. Il est environné par huit atomes d'oxygène disposés selon un antiprisme d'archimède déformé. On relève cinq liaisons Na(2)—O courtes (2,31 à 2,43 Å) et trois longues (2,70 à 2,89 Å). Le cation Na<sup>+</sup>(1) a dû être affecté de facteurs d'agitation thermique anisotrope. En effet le calcul d'une série de Fourier-différence finale après avoir localisé tous les atomes avec Na(1) affiné en isotrope

laisse apparaître un faible pic dans le voisinage de ce dernier. Nous l'avons attribué à un ellipsoïde d'agitation thermique de ce cation étiré le long du canal. Ceci a été confirmé par la disparition du pic après le changement du mode d'agitation thermique de ce cation, de plus on note une légère amélioration des facteurs de reliabilité qui passent de  $R = 0,037$  à  $R = 0,035$  et de  $wR = 0,049$  à  $wR = 0,047$ .

Ce sel présente, à notre connaissance, le premier exemple d'hétéropolyanion ternaire (B, Al, As). En considérant les hétéropolyanions binaires (B, As) le seul exemple de boroarséniate condensé de structure connue est la terruggite, composé minéralogique de formule  $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6]_2$  (Dal Negro *et al.*, 1973). Il renferme des anions cycliques indépendants formés de tétraèdres  $\text{BO}_4$  et d'un triangle  $\text{BO}_3$  et ayant comme ramification un tétraèdre  $\text{AsO}_4$ . Un autre minéral, la cahnite  $[\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{AsO}_4]$  (Embrey, 1960), est un

orthoboroarséniate où les tétraèdres  $\text{AsO}_4$  et  $\text{BO}_4$  ne mettent pas de sommets en commun.

#### Références

- BAUER, H. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 183–190.  
 BAUER, H. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 225–229.  
 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, E.-U.  
 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, E.-U.  
 DAL NEGRO, A., KUMBASAR, L. & UNGARETTI, L. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 1034–1043.  
 DRISS, A. & JOUINI, T. (1987). *C. R. Acad. Sci.* **305**(II), 1419–1422.  
 EMBREY, P. G. (1960). *Mineral Mag.* **32**, 666–668.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 794–796

## Die Struktur des Dibariumkupferplatinidytriumoktaoxids, $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$

VON KATSUO KATO, KOUSUKE KOSUDA, YOSHISHIGE UCHIDA, EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI UND OSAMU FUKUNAGA\*

*Mukizaishitsu Kenkyusho*, † 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 3. November 1987; angenommen am 4. Januar 1988)

**Abstract.** Dibarium copper platinum diyttrium octaoxide,  $M_r = 839.093$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 13.1977(2)$ ,  $b = 5.6780(2)$ ,  $c = 10.3126(2)$  Å,  $V = 772.79(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 7.212$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ,  $\lambda = 1.540562$ ,  $1.544392$  Å for lattice parameters,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å for intensity measurement,  $\mu = 45.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1444$ ,  $T = 298$  K, final  $R = 0.033$  for 1550 unique observed reflections. The  $\text{CuO}_5$  pyramids and the  $\text{PtO}_6$  octahedra are joined by edge sharing to form a zigzag chain parallel to [010]. Two such chains are connected through common O atoms and form a column of  $\text{CuPtO}_8$ . One of the Ba ions is accommodated within the column and surrounded by 12 O atoms. The other Ba ion and two Y ions are placed among the columns and are coordinated to 11 and seven O atoms respectively.

**Einleitung.** Die vorliegende Verbindung entstand aus einem fehlgeschlagenen Drucksinterungsversuch, eine fest gesinterte Masse des supraleitenden Oxids

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  ( $y = 6,5$  bis  $7$ ) herzustellen. Als Ausgangsmaterial diente  $\text{Ba}_{0,637}\text{Y}_{0,363}\text{Cu}_{1,02}\text{O}_y$  mit  $T_c = 87$  K [Präparat Nr. 5706 in Fukunaga, Ishizawa & Tanaka (1987)]; der Druck und die Temperatur waren auf  $7$  kg cm<sup>-2</sup> bzw.  $1373$  K eingestellt. Die letztere war allerdings zu hoch und führte zu inkongruenter Schmelzung des Materials. Die flüssige Phase lief zum Teil von der Form aus und die Platinfolie, die die Ausgangsmasse umhüllte, wurde stark geätzt. Die zurückgebliebene Masse war eine Gemenge röntgenographisch unidentifizierbarer Phasen. Es gelang uns jedoch, von ihr einige Einkristalle zu entnehmen. Aus einer Strukturbestimmung ergab sich, daß es sich um die im Titel genannte, bisher unbekannt Verbindung handelt.

**Experimentelles.** Aus einer Analyse mit der Elektronenmikrosonde EMX-SM7 der Fa. Shimadzu ergaben sich die Werte: Ba 32,72, Cu 6,78, Pt 22,84, Y 20,48 und O 15,54 Gew.-%; sie legten die chemische Formel  $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$  nahe. Abmessung des röntgenographisch untersuchten Kristalls  $0,13 \times 0,09 \times 0,04$  mm. Gitterparameter aus  $2\theta$ -Werten ( $2\theta > 90^\circ$ ) von  $97$  *h*0 $l$ - und  $56$  *hk*0-Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen von  $57,3$  mm

\* z.Z. an Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan.

† Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.