

symmetry from  $C_{2v}$  to  $C_1$ . Recently,  $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$  (Lee & Sasaki, 1987) has been shown to adopt  $D_{3d}$  symmetry and to have the same structure as  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^6$ . It is not definite which configuration the proton-free anion  $[\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]^{7-}$  should take. However, the distribution of Mo–O distances and the estimated positions of the H atoms favour this ‘bent’ structure for the protonated form  $[\text{H}_2\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ .

#### References

BROWN, I. D. & ALTERMATT, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
EVANS, H. T. JR (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2095–2100.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
KONDO, H., KOBAYASHI, A. & SASAKI, Y. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 661–664.  
LEE, U. & SASAKI, Y. (1987). *J. Korean Chem. Soc.* **8**, 1–3.  
POPE, M. T. (1983). *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, pp. 18–19. Berlin: Springer Verlag.  
SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Rep. Inst. Phys. Chem. Res.)* **55**, 69–77.  
SJÖBOM, K. & HEDMAN, B. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 3673–3691.  
WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 529. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 1881–1884

## Die Struktur des Erdalkalimetall-Oxocuprats, $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$

VON KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI, KOSUKE KOSUDA UND YOSHISHIGE UCHIDA

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

(Eingegangen am 14. März 1988; angenommen am 23. Juni 1988)

**Abstract.** Bismuth calcium copper strontium oxide,  $\text{Bi}_{0,31}\text{Ca}_{5,64}\text{Sr}_{4,05}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ ,  $M_r = 2189,95$ , incommensurate composite crystal, orthorhombic, approximate space group  $F222$ ,  $a = 12,811(2)$ ,  $b = 11,3446(5)$ ,  $c = 5 \times 3,9035(2)$  [ $\approx 7 \times 2,755(2)$ ] Å,  $V = 2836,6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5,128$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0,70930$  Å,  $\mu = 22,8$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4069,72$ ,  $T = 295$  K, final  $R = 0,024$  for 1006 unique observed reflections. Zigzag chains (unit length 3,9035 Å) of edge-shared  $\text{CuO}_4$  squares are connected through common corners to form a plane net of  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  parallel to (100). Between the  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  nets, straight chains (unit length 2,755 Å) of edge-shared  $\text{CuO}_4$  squares run parallel to [001]. Counter ions are accommodated between the net and the straight chain of cuprate groups. Bi is not an essential element of the compound.

**Einleitung.** Um Einkristalle des Supraleiters im System Bi–Sr–Ca–Cu–O (Maeda, Tanaka, Fukutomi & Asano, 1988) herzustellen, wurde ein Gemisch von  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{SrCO}_3 + 2\text{CaCO}_3 + 6\text{CuO}$  bis zu 1273 K erhitzt und langsam gekühlt. In der Reaktionsmasse fanden wir neben den glimmerartigen Kristallen des Supraleiters gut ausgebildete prismatische Kristalle der vorliegenden Verbindung. Eine Analyse mit der

Elektronenmikroskopie EMX-SM7 der Fa. Shimadzu ergab die Werte Cu 46,89, Sr 15,38, Ca 9,82 und Bi 2,78 Gew.-%, die zu einer Formel wie  $\text{Ca}_{5,64}\text{Sr}_{4,05}\text{Bi}_{0,31}\text{Cu}_{17}\text{O}_y$  führten. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um einen Mischkristall der Oxocuprate  $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_y$  mit Ca und Sr als M-Element. Röntgenographisch erwies sich der Kristall als ein Kompositkristall aus zwei Teilen, die zueinander nicht kommensurable Perioden parallel [001] aufweisen. Da die Satellitenreflexe sehr schwach waren, erfolgte eine Strukturbestimmung nach der gewöhnlichen Methode. Als ein weiteres Beispiel derartiger Kristalle soll hier ‘LaCrS<sub>3</sub>’ genannt werden (Kato, Kawada & Takahashi, 1977; Otero-Diaz, FitzGerald, Williams & Hyde, 1985).

**Experimentelles.** Abmessung des röntgenographisch untersuchten Kristalls  $0,10 \times 0,11 \times 0,56$  mm. Gitterparameter aus  $2\theta$ -Werten ( $69 < 2\theta < 90^\circ$ ) von 25 Reflexen des 3,9035 Å-Gitters und 12 Reflexen des 2,755 Å-Gitters gemessen auf Einkristalldiffraktometer AFC-5 der Fa. Rigaku. Intensitäten von 3851 Reflexen mit  $l \equiv 0 \pmod{5}$  oder  $l \equiv 0 \pmod{7}$  bis zu  $(\sin\theta)/\lambda = 0,997$  Å<sup>-1</sup> gemessen auf dem gleichen Diffraktometer, Indexgrenzen  $-25 \leq h \leq 25$ ,  $-22 \leq k \leq 22$ ,  $0 \leq l \leq 30$ ;  $\omega$ -Scan für  $2\theta < 30^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan für  $2\theta \geq 30^\circ$ , Scan-Breite und -Geschwindigkeit  $1,1^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$  bzw.  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  für  $\omega$ -Kreis. Drei Standardreflexe 83 mal gemessen mit Standardabweichungen von 0,34 bis 0,51%.

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung (National Institute for Research in Inorganic Materials).

3531 Reflexe mit  $I > \sigma(I)$  als beobachtet betrachtet, 320 Reflexe unbeobachtet, 1006 symmetrisch unabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}}$  bezüglich  $F$  0,036 für Reflexe mit  $l \equiv 0 \pmod{5}$ , 0,046 für diejenigen mit  $l \equiv 0 \pmod{7}$  und  $l \neq 0$ . Rechnerische Absorptionskorrektur, Korrekturfaktor für  $F$  2,21 bis 3,73.

Beide Teilstrukturen wurden in getrennten Verfahren nach der Patterson-Methode gelöst. Aus vorläufigen Verfeinerungen ergaben sich  $R = 0,046$  für die 3,9035 Å-Struktur,  $R = 0,121$  für die 2,755 Å-Struktur und  $R = 0,092$  für die gemeinsame Projektion auf (001). Die Teilstrukturen lassen sich mit der Raumgruppe  $Fm\bar{m}$  in Bezug auf das jeweilige Untergitter beschreiben. Differenz-Fouriersynthesen wiesen darauf hin, wie die Teilstrukturen aufeinander einwirken. Zur Ermittlung der angenäherten Überstruktur wurde festgelegt, daß ein  $F$ -Gitter mit  $c = 5 \times 3,9035$  Å das gemeinsame Gitter der beiden Teile darstellt.  $F222$  erwies sich als die einzige, mögliche Raumgruppe der zusammengesetzten Struktur. Da die Reflexe mit  $l \neq 0 \pmod{5}$  und  $l \neq 0 \pmod{7}$  fehlten, war die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit gewissen Konvergenz-Schwierigkeiten behaftet. Als Abhilfe hierfür wurden die Diagonalterme der Normalgleichungen mit 1,15 multipliziert. Die Matrix des Normalgleichungssystems dürfte sonst nahezu singulär gewesen sein. Die Rechnung wurde als konvergiert betrachtet, als sich die Quadratsumme in der vierten Dezimalstelle nicht mehr änderte. Weitere Einzelheiten der Verfeinerung sind im folgenden kurz angegeben.

Methode der kleinsten Quadrate bezüglich  $F$  mit Einheitsgewicht. Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), anisotrope Temperaturfaktoren.\* Extinktionskorrektur in Anlehnung an Becker & Coppens (1974, 1975) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

$$F_c = sF[\cos^2 2\theta_M(1 + g\bar{T}F^2/\sin 2\theta)^{-1/2} + \cos^2 2\theta(1 + g\bar{T}F^2 \cos^2 2\theta/\sin 2\theta)^{-1/2}]^{1/2} \times (\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta)^{-1/2},$$

der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators  $2\theta_M = 12,17^\circ$ , Angleichungsfaktor  $s = 0,887$  (1), freier Koeffizient  $g = 9,9$  (3)  $\times 10^{-7}$ , mit Absorption gewichteter mittlerer Strahlengang im Kristall  $\bar{T} = 0,047$  bis  $0,102$  mm; Korrekturfaktor  $\geq 0,831$ . Max.  $\Delta/\sigma$  im letzten Zyklus 0,024 für Koordinaten, 0,079 für anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten.  $R = 0,024$ ,  $wR = 0,029$ ,  $S = 8,89$ ,  $\Delta\rho = -1,25$  bis  $0,97$  e Å<sup>-3</sup>. Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICSII*-

Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterparameter, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für Berechnung der Abstände, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

**Diskussion.** Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Parameterwerte sind wahrscheinlich wegen starker Korrelation mehr oder weniger verfälscht. So bekamen sieben von zehn O-Atomen jeweils einen negativen Temperaturfaktor, und es traten einige Cu–O-Abstände auf, die offenbar zu kurz erschienen (Tabelle 2). Eine Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für O-Atome erreicht zwar einen  $R$ -Wert von 0,031, ohne daß ein Temperaturfaktor negativ wurde. Aber das Ergebnis wich zum Teil über die Fehlergrenze hinaus von dem vorigen ab und erschien nicht besser als dieses. Es zeigte sich, daß die Parameterkorrelation die  $z$ -Koordinaten relative stark beeinflusst. Die beiden Verfeinerungsergebnisse geben jedoch übereinstimmend die Grundzüge der Überstruktur wieder, die im folgenden beschrieben werden.

Die in Tabelle 1 mit  $M$  bezeichneten Atomlagen sind statistisch von Ca-, Sr- und Bi-Atomen besetzt. Wird vollständige Besetzung aller Atomlagen angenommen, so kommt dieser Verbindung eine Formel von  $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$  zu. Also sind entweder die Cu-Atome zum Teil dreiwertig, oder die O-Lagen sind in Wirklichkeit unterbesetzt. Die im Durchschnitt kürzeren Cu–O-Abstände legen eher die partielle Dreiwertigkeit der Cu-Atome nahe. Tatsächlich wurde dreiwertiges Cu chemisch nachgewiesen. Wismut ist kein wesentlicher Bestandteil, weil sich die Verbindung auch ohne Bi darstellen läßt. Die  $M$ -Atome und die in der Tabelle darauf folgenden drei Cu-Atome bilden zusammen mit den O-Atomen O(1) bis O(6) die 3,9035 Å-Struktur; die anderen Atome gehören zu der 2,755 Å-Struktur.

Fig. 1(a) zeigt ein in  $F222$  verfeinertes Modell, während (b) ein Modell darstellt, in dem die getrennt verfeinerten Teile einfach zusammengesetzt sind. Die quadratisch planaren  $\text{CuO}_4$ -Gruppen von Cu(1) bis Cu(3) werden über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden zunächst eine unendliche, zickzackförmige Kette parallel [001]. Durch Verknüpfung der Ketten über freie Ecken des  $\text{CuO}_4$ -Vierecks entsteht ein ebenes Netz des Oxocuprats mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , das das Gerüst der 3,9035 Å-Struktur darstellt. Die charakteristische Länge 3,9035 Å ist die Diagonallänge des  $\text{CuO}_4$ -Vierecks. Die  $\text{CuO}_4$ -Vierecke der anderen Cu-Atome bilden durch Kantenverknüpfung eine gerade  $\text{CuO}_2$ -Kette bzw. ein  $\text{CuO}_2$ -Band, welche parallel [001] verläuft. Die Periode der 2,755 Å-Struktur hängt mit der Kantenlänge eines Vierecks zusammen. Während die Ebene des  $\text{CuO}_2$ -Bandes in Fig. 1(b) genau parallel (100) liegt, ist das entsprechende Band in

\* Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51179: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter des in  $F222$  verfeinerten Modells für  $M_{10}Cu_{17}O_{29}$  in Einheiten der Zellkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)
$$U_{\text{äq}} = (1/6\pi^2) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

		x	y	z	$U_{\text{äq}} (\text{Å}^2 \times 10^2)$
M*(1)	8(e)	0,1296 (3)	0	0	1,40 (6)
M(2)	16(k)	0,1301 (1)	0,4966 (2)	0,1016 (2)	0,87 (2)
M(3)	16(k)	0,1315 (2)	-0,0026 (4)	0,1996 (1)	1,20 (3)
Cu(1)	8(f)	0	0,3335 (3)	0	0,70 (5)
Cu(2)	16(k)	0,5037 (2)	0,3345 (1)	0,1018 (2)	0,80 (2)
Cu(3)	16(k)	0,0018 (4)	0,3343 (2)	0,2010 (1)	1,14 (4)
Cu(4)	4(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,97 (10)
Cu(5)	8(h)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,5383 (2)	1,20 (5)
Cu(6)	8(h)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,6821 (3)	2,00 (6)
Cu(7)	8(h)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1112 (3)	1,86 (7)
O(1)	8(f)	0	0,1713 (7)	0	-0,41 (11)
O(2)	16(k)	0,4995 (6)	0,1686 (5)	0,0898 (1)	-0,49 (9)
O(3)	16(k)	0,0130 (10)	0,1660 (7)	0,1916 (5)	0,76 (20)†
O(4)	8(g)	0	0	0,1017 (15)	1,40 (24)
O(5)	8(g)	0	0	0,7024 (8)	0,85 (24)†
O(6)	4(b)	0	0	$\frac{1}{2}$	3,22 (92)
O(7)	8(i)	$\frac{1}{2}$	0,6425 (12)	$\frac{1}{2}$	0,91 (20)†
O(8)	16(k)	0,2691 (10)	0,6396 (13)	0,5383 (13)	2,76 (32)†
O(9)	16(k)	0,2637 (14)	0,6348 (9)	0,6722 (8)	1,83 (27)†
O(10)	16(k)	0,2736 (10)	0,6307 (10)	0,1103 (6)	1,43 (19)

\*  $Ca_{0,563}Sr_{0,405}Bi_{0,031}$ .

† Anisotroper Temperaturfaktor negativ.

Tabelle 2. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

M(1)–O(8 <sup>iii</sup> )	2,50 (2)	–O(8 <sup>v</sup> )	2,50 (2)	–O(1)	2,556 (6)
–O(1 <sup>iii</sup> )	2,556 (6)	–O(4)	2,59 (2)	–O(4 <sup>iii</sup> )	2,59 (2)
–O(10 <sup>ii</sup> )	2,89 (1)	–O(10 <sup>iii</sup> )	2,89 (1)		
M(2)–O(8 <sup>ii</sup> )	2,36 (2)	–O(10)	2,39 (1)	–O(9 <sup>ii</sup> )	2,44 (2)
–O(2 <sup>ii</sup> )	2,514 (8)	–O(5 <sup>iii</sup> )	2,58 (1)	–O(2 <sup>ii</sup> )	2,581 (7)
–O(6 <sup>iii</sup> )	2,590 (3)				
M(3)–O(9 <sup>iii</sup> )	2,36 (1)	–O(7 <sup>i</sup> )	2,407 (9)	–O(3)	2,45 (1)
–O(4)	2,55 (2)	–O(5 <sup>iii</sup> )	2,55 (1)	–O(10 <sup>i</sup> )	2,57 (1)
–O(3 <sup>iii</sup> )	2,62 (1)				
Cu(1)–O(2)	1,753 (3)	–O(2 <sup>ii</sup> )	1,753 (3)	–O(1)	1,840 (8)
–O(6 <sup>iii</sup> )	1,889 (3)				
Cu(2)–O(3 <sup>i</sup> )	1,77 (1)	–O(4 <sup>iii</sup> )	1,878 (2)	–O(2)	1,897 (6)
–O(1 <sup>i</sup> )	1,989 (3)				
Cu(3)–O(5 <sup>iii</sup> )	1,880 (2)	–O(3)	1,924 (9)	–O(3 <sup>i</sup> )	2,10 (1)
–O(2 <sup>i</sup> )	2,170 (3)				
Cu(4)–O(9 <sup>ii</sup> )	2,00 (1)	–O(9 <sup>iii</sup> )	2,00 (1)	–O(9 <sup>iii</sup> )	2,00 (1)
–O(9 <sup>ii</sup> )	2,00 (1)				
Cu(5)–O(8 <sup>ii</sup> )	1,95 (2)	–O(8 <sup>iii</sup> )	1,95 (2)	–O(10 <sup>ii</sup> )	1,96 (1)
–O(10 <sup>iii</sup> )	1,96 (1)				
Cu(6)–O(7 <sup>ii</sup> )	1,79 (1)	–O(7 <sup>iii</sup> )	1,79 (1)	–O(10 <sup>ii</sup> )	1,96 (1)
–O(10 <sup>iii</sup> )	1,96 (1)				
Cu(7)–O(9 <sup>iii</sup> )	1,77 (1)	–O(9 <sup>ii</sup> )	1,77 (1)	–O(8 <sup>iii</sup> )	1,90 (2)
–O(8 <sup>ii</sup> )	1,90 (2)				

Symmetrieeoperationen: (i)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$ ; (iii)  $x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ ; (v)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$ ; (vi)  $x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$ ; (viii)  $x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ ; (ix)  $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (x)  $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ ; (xi)  $\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ ; (xii)  $-x, -y, z$ ; (xiii)  $x, -y, -z$ ; (xiv)  $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -z$ ; (xv)  $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ ; (xvi)  $x, -y, 1-z$ .

(a) zum Teil bis zu  $12,6^\circ$  verdreht und das einzelne  $CuO_4$ -Viereck ist nicht mehr planar. Beim  $Cu_2O_3$ -Netz in (a) ist dagegen die quasi-Planarität weitgehend erhalten. So beträgt die größte Abweichung des Atoms von der (100)-Ebene nur  $0,17 \text{ Å}$  bei O(3). Dieser Unterschied hängt mit der Anordnung der M-Atome zusammen, die zwischen den beiden Cupratgerüsten eingelagert sind. Die M-Atome gehören zu der  $3,9035 \text{ Å}$ -Struktur und liegen über den viereckigen Löchern des  $Cu_2O_3$ -Netzes. Ihre Anordnung ist daher

mit dem benachbarten  $CuO_2$ -Band nicht kommensurabel, so daß in Modell (b) kurze M–O-Abstände  $< 2,3 \text{ Å}$  auftreten. Diese Schwierigkeiten werden in Modell (a) durch Verdrehen der  $CuO_2$ -Bänder vermieden.

Interatomare Abstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zur Berechnung der Abstände innerhalb eines  $CuO_2$ -Bandes wurde  $c = 7 \times 2,755 \text{ Å}$  berangezogen. Die mittleren Cu–O-Abstände um einzelne Cu-Atome variieren zwischen  $1,81$  und  $2,02 \text{ Å}$ ; der mittlere Abstand  $1,91 \text{ Å}$  aller Cu–O-Bindungen ist jedoch etwas kürzer als der  $Cu^{II}$ –O-Abstand  $1,97 \text{ Å}$ , der sich aus den Ionenradien (Shannon, 1976) errechnet. Die M-Atomlagen im Modell (a) sind von sieben bis acht O-Atomen umgeben. Die mittleren M–O-Abstände  $2,49$  bis  $2,63 \text{ Å}$  stimmen gut mit den aus den Ionenradien zu erwartenden Ca–O- bzw. Sr–O-Abständen überein.

Als Cuprat läßt sich die vorliegende Verbindung besser als  $M_{10}(Cu_2O_3)_5(CuO_2)$  formulieren. Die Struktur des  $M_{10}(Cu_2O_3)_5$ -Teils ist mit derjenigen des  $CaCu_2O_3$  eng verwandt. Diese Verbindung kristallisiert in  $Pmmm$  mit  $a = 9,85$ ,  $b = 4,11$  und  $c = 3,47 \text{ Å}$  (Teske & Müller-Buschbaum, 1969). Ihr  $Cu_2O_3$ -Netz parallel (001) ist durch eine zickzackförmige Wellung in [100] beträchtlich geschrumpft. Die [100]- und [010]-

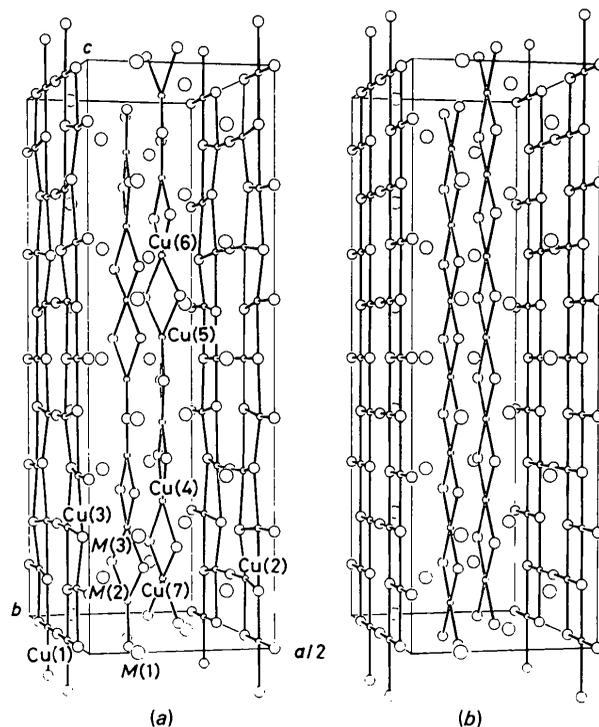


Fig. 1. Struktur des  $M_{10}Cu_{17}O_{29}$  in angenäherter Darstellung. (a) Ein in  $F222$  verfeinertes Modell der Überstruktur. (b) Ein Modell der Durchschnittsstruktur mit getrennt verfeinerten Teilen. Die Teile weisen jeweils eine Symmetrie von  $Fmmm$  auf.

Richtung des CaCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen [010] und [001] der vorliegenden Verbindung. Die geraden CuO<sub>2</sub>-Ketten kommen in den bisher bekannten Oxocupraten der Erdalkalimetalle nicht vor, sie treten vielmehr in Alkalimetall-Oxocupraten Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (Hoppe & Rieck, 1970), NaCuO<sub>2</sub> (Hestermann & Hoppe, 1969b) sowie KCuO<sub>2</sub>, RbCuO<sub>2</sub> und CsCuO<sub>2</sub> (Hestermann & Hoppe, 1969a) auf. Die Cu<sup>III</sup>-O-Abstände 1,85 und 1,84 Å in NaCuO<sub>2</sub> bzw. KCuO<sub>2</sub> sind merklich kürzer als der Cu<sup>II</sup>-O-Abstand 1,966 Å in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Der Unterschied zwischen Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub>- und Cu<sup>III</sup>O<sub>2</sub>-Ketten kommt auch in den durchschnittlichen Längen ihrer Kettenglieder deutlich zum Ausdruck. So liegen diese Längen zwischen 2,71 und 2,748 Å für die Cu<sup>III</sup>O<sub>2</sub>-Ketten der ebengenannten Verbindungen, während die entsprechende Länge des Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 2,863 Å ist. Werden diese Werte mit 2,755 Å der vorliegenden CuO<sub>2</sub>-Ketten verglichen, so erscheint die Annahme naheliegend, daß die dreiwertigen Cu-Atome überwiegend in diesen Ketten eingelagert sind.

Wir danken Herrn Dr M. Watanabe für Bereitstellung seines Einkristalldiffraktometers. Unser Dank gilt auch Frau Dr M. Onoda, die uns mit wichtiger Literatur bekannt machte.

*Acta Cryst.* (1988). C44, 1884–1887

## La<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl: a New Structural Type of Rare-Earth Chloroorthosilicate

BY P. GRAVEREAU, B. ES-SAKHI AND C. FOUASSIER

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

(Received 18 April 1988; accepted 24 June 1988)

**Abstract.** Trilanthanum chloride bis(orthosilicate),  $M_r = 636.35$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 14.512(2)$ ,  $b = 6.526(1)$ ,  $c = 8.844(2)$  Å,  $\beta = 98.35(1)^\circ$ ,  $V = 828.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 5.01$ ,  $D_x = 5.10$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 15.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1120$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.032$  for 1610 independent reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . Isostructural compounds are Ln<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl with Ln = Ce, Pr, Nd and Ln<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Br with Ln = La, Ce. The new chloroorthosilicate structural type shows some common features with that of Yb<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl, previously determined, (LnCl)<sub>n</sub> planes alternating with two successive [Ln(SiO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>] planes, square coordination for Cl. The arrangements of cations and anions in the mixed planes differ, leading to higher coordination for the lanthanum ions.

**Introduction.** The structure of a rare-earth chlorosilicate, Yb<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl, has been previously determined

- Literatur**
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–147, 148–153.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, VStA.
- HESTERMANN, K. & HOPPE, R. (1969a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367, 249–260.
- HESTERMANN, K. & HOPPE, R. (1969b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367, 261–269.
- HOPPE, R. & RIECK, H. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379, 157–164.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, VStA.
- KATO, K., KAWADA, I. & TAKAHASHI, T. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3437–3443.
- MAEDA, H., TANAKA, Y., FUKUTOMI, M. & ASANO, T. (1988). *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L209–L210.
- OTERO-DIAZ, L., FITZGERALD, J. D., WILLIAMS, T. B. & HYDE, B. G. (1985). *Acta Cryst.* B41, 405–410.
- SAKURAI, T. (1967). Herausgeber. *UNICSII. Universal Crystallographic Computation Program System*. The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, Japan.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- TESKE, C. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370, 134–143.

(Ayasse & Eick, 1973). Its symmetry is orthorhombic, the space group  $Pnma$ . Isostructural phases have been reported for Y and Gd; they show interesting luminescent properties when doped with Ce<sup>3+</sup> (Yamada, Kano & Tanabe, 1978). Investigation of the Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-LnOCl systems (Ln: lanthanide) reveals the existence of a different structure type for the largest rare-earth ions: La, Ce, Pr, Nd. With Br a homologous phase was obtained only for Ln = La, Ce. The present paper reports an X-ray structural study on a single crystal of La<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl. The new crystal structure is compared with that of Yb<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl.

**Experimental.** Ln<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>X (La, Ce, Pr, Nd, X = Cl; La, Ce, X = Br) powder samples were prepared by solid-state reaction between silica, rare-earth oxide and oxyhalide. The technique is described below using La<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl as an example.