

faces. For this site, the Rb(2)—Se distances vary from 3.515 to 3.980 Å.

References

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC. (1985). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1982). *Topics in Current Physics. Superconductivity in Ternary Compounds*, edited by Ø. FISCHER & M. P. MAPLE. Berlin: Springer.
- GOUGEON, P. (1984). Thesis, Univ. of Rennes, France.
- GOUGEON, P., PADIOU, J., LE MAROUILLE, J. Y., POTEL, M. & SERGENT, M. (1984). *J. Solid State Chem.* **51**, 218–226.
- GRÜTTNER, A., YVON, K., CHEVREL, R., POTEL, M., SERGENT, M. & SEEGER, B. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 285–292.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- POTEL, M. (1981). Thesis, Univ. of Rennes, France.
- POTEL, M., CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1007–1010.
- POTEL, M., GOUGEON, P., CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1984). *Rev. Chim. Minér.* **21**, 509–536.
- STOUT, G. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. London: Macmillan.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 185–187

Structure de $\text{Na}_3M_3(\text{CO}_3)_5$ ($M = \text{Terre Rare, Ca, Na, Sr}$), rattaché à la Burbankite

PAR DARIA GINDEROW

Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16,
4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 15 février 1988, accepté le 5 août 1988)

Abstract. $M_r = 616$, monoclinic, $P2_1$, $a = 10.412$ (4), $b = 10.414$ (4), $c = 6.291$ (3) Å, $\gamma = 119.80$ (5)°, $V = 591.9$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.46$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 6.5$ mm⁻¹, $F(000) = 580$, $T = 295$ K, $R(F) = 0.074$ for 2391 reflexions. The general formula of this rare-earth compound is $\text{Na}_3M_3(\text{CO}_3)_5$ with $M = \text{rare earth, Ca, Na, Sr}$. The three M sites are differently occupied, $M(1)$ has a coefficient of occupation of 1.114 (3), $M(2)$ 0.947 (3) and $M(3)$ 0.962 (3). These values show that the three sites are occupied by different atoms and they must be considered as a correction factor of the temperature factor computed with the formula of the compound. The structure is monoclinic and pseudo-hexagonal $P6_3mc$.

Introduction. $\text{Na}_3(\text{TR}_{1,22}\text{Ca}_{1,15}\text{Na}_{0,40}\text{Sr}_{0,24})(\text{CO}_3)_5$ avec TR_{1,22} détaillé en Ce_{0,56}, La_{0,44}, Nd_{0,12}, Pr_{0,06}, Sm_{0,02}, Gd_{0,01}, Y_{0,01}, provient du gisement de cancrinite de Nlende, Kribi, Cameroun. Sa formule générale $\text{Na}_3M_3(\text{CO}_3)_5$ correspond à celle des carbonates de terre rare (TR) de type burbankite. La burbankite ($\text{Na}_{2,75}\text{Ca}_{0,25}(\text{TR}_{0,75}\text{Ca}_{0,95}\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,65})(\text{CO}_3)_5$ (Voronkov & Shumyatskaya, 1968) présente une symétrie hexagonale alors que l'espèce étudiée, dénommée récemment remondite-(Ce), est monoclinique et pseudo-hexagonale (Cesbron, Gilles, Pelisson & Saugues, 1988).

Partie expérimentale. Cristal orange sphérique de diamètre 0,55 mm, paramètres cristallins obtenus sur

diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au Mo) avec 25 réflexions $9 < \theta < 14^\circ$. Mesure des intensités par 'flying stepscan', angle de balayage de $1,50^\circ$, vitesse de scanning de 0,025 s par pas de $3/100^\circ \theta$, domaine d'exploration de $2\theta \leq 90^\circ$ ($-20 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 10$). Réflexions de référence $02\bar{3}$, $0\bar{2}3$, 023 mesurées toutes les heures avec des variations respectives d'intensité 1,2, 0,7, 1,3%. Corrections de Lorentz-polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés. Sur 4971 réflexions indépendantes, 2391 réflexions ont été retenues avec $F_o \geq 14,3$ (échelle absolue) et $\sin\theta/\lambda \geq 0,149$ Å⁻¹. La fonction de Patterson tridimensionnelle a confirmé que cette structure est isomorphe avec la burbankite (Voronkov & Shumyatskaya, 1968). Affinement des F_o et des coefficients de température par moindres carrés et en matrice complète à l'aide d'une version modifiée de ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les cations en tenant compte de la contribution de la dispersion anormale. Pour l'anion O²⁻, les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont ceux de Tokonami (1965). En fin d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, $R = 0,074$ [$wR = 0,091$ avec $w = 1/\sigma^2(F_o)$] pour 2391 réflexions retenues, $S = 7,6$ avec 156 paramètres, $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 0,079$, $\Delta\rho = 1,72$ – $1,55$ e Å⁻³. La valeur relativement élevée du R final semble liée à la complexité de la formule chimique. Programme utilisé pour les dessins: ORTEPII (Johnson, 1976). Ordinateur: Matra 570/CX.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique (\AA^2) avec leurs écarts types

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

Taux d'occupation	x	y	z	B_{eq}	
M(1)	1,114 (3)	-8413 (1)	8413 (1)	0	1,03 (2)
M(2)	0,947 (3)	-3185 (1)	8405 (1)	29 (5)	1,06 (2)
M(3)	0,962 (3)	-8404 (1)	-6816 (1)	8 (5)	1,08 (2)
Na(1)		-5232 (7)	-464 (6)	-3094 (10)	1,5 (1)
Na(2)		-5226 (6)	5234 (6)	-3105 (10)	1,5 (2)
Na(3)		-9537 (7)	5230 (6)	-3096 (10)	1,6 (2)
C(1)		0 (14)	3 (13)	-3334 (19)	1,1 (2)
C(2)		-6684 (12)	-3341 (12)	258 (15)	1,2 (3)
C(3)		-6059 (13)	1958 (12)	-335 (15)	1,1 (3)
C(4)		-1996 (10)	-3939 (10)	-342 (13)	0,7 (2)
C(5)		-1985 (11)	1951 (12)	-353 (14)	0,9 (3)
O(1)		686 (13)	-726 (12)	-3329 (25)	2,3 (4)
O(2)		660 (12)	-8603 (10)	-3393 (27)	2,4 (4)
O(3)		-1402 (13)	-708 (13)	-3413 (28)	2,6 (4)
O(4)		-5977 (12)	5954 (12)	263 (17)	1,9 (3)
O(5)		-5996 (12)	-1911 (10)	215 (20)	1,9 (3)
O(6)		-8078 (12)	5971 (12)	243 (17)	2,0 (3)
O(7)		-7763 (11)	7782 (11)	-3489 (16)	1,4 (2)
O(8)		-7748 (11)	-5527 (10)	-3480 (18)	1,5 (3)
O(9)		-4441 (11)	7780 (11)	-3466 (18)	1,5 (3)
O(10)		-6328 (11)	-9232 (10)	-1316 (20)	1,6 (3)
O(11)		9238 (10)	-7100 (10)	-1310 (19)	1,6 (3)
O(12)		-2916 (10)	-3696 (10)	-1328 (18)	1,5 (2)
O(13)		9238 (10)	6315 (10)	-1279 (19)	1,5 (3)
O(14)		-6292 (11)	-7089 (10)	-1322 (18)	1,6 (3)
O(15)		-2902 (11)	-9211 (10)	-1295 (19)	1,6 (3)

Tableau 2. Valeurs des distances interatomiques (\AA) avec leurs écarts types

Environnement des sites M			
M(1)-O(13)	2,467 (8)	M(2)-O(9)	2,487 (11)
M(1)-O(10)	2,473 (8)	M(2)-O(12)	2,496 (12)
M(1)-O(7)	2,494 (11)	M(2)-O(15)	2,498 (11)
M(1)-O(11)	2,626 (12)	M(2)-O(14)	2,602 (11)
M(1)-O(15)	2,634 (12)	M(2)-O(10)	2,608 (13)
M(1)-O(1)	2,641 (16)	M(2)-O(3)	2,710 (16)
M(1)-O(2)	2,653 (15)	M(2)-O(1)	2,725 (10)
M(1)-O(3)	2,690 (16)	M(2)-O(2)	2,727 (14)
M(1)-O(5)	2,710 (14)	M(2)-O(4)	2,756 (9)
M(1)-O(6)	2,742 (15)	M(2)-O(5)	2,785 (13)
Moyenne	2,613	Moyenne	2,639
Environnement des ions Na ⁺			
Na(1)-O(7)	2,356 (10)	Na(2)-O(8)	2,349 (13)
Na(1)-O(9)	2,367 (16)	Na(2)-O(9)	2,366 (13)
Na(1)-O(10)	2,386 (15)	Na(2)-O(12)	2,373 (11)
Na(1)-O(15)	2,395 (12)	Na(2)-O(14)	2,385 (11)
Na(1)-O(5 ⁱ)	2,397 (11)	Na(2)-O(4 ⁱ)	2,395 (16)
Na(1)-O(5)	2,470 (13)	Na(2)-O(4)	2,513 (14)
Na(1)-O(15 ⁱ)	2,711 (14)	Na(2)-O(14 ⁱ)	2,709 (11)
Na(1)-O(10 ⁱ)	2,726 (14)	Na(2)-O(12 ⁱ)	2,718 (11)
Moyenne	2,476	Moyenne	2,476
Na(3)-O(8)	2,375 (16)	Na(3)-O(6 ⁱ)	2,398 (12)
Na(3)-O(7)	2,376 (10)	Na(3)-O(6)	2,491 (13)
Na(3)-O(13)	2,384 (15)	Na(3)-O(13 ⁱ)	2,694 (14)
Na(3)-O(11)	2,390 (11)	Na(3)-O(11 ⁱ)	2,727 (14)
Moyenne	2,479	Moyenne	2,479
Environnement des atomes de carbone			
C(1)-O(2)	1,260 (15)	C(2)-O(6)	1,260 (15)
C(1)-O(3)	1,268 (17)	C(2)-O(4)	1,275 (22)
C(1)-O(1)	1,279 (23)	C(2)-O(5)	1,292 (15)
Moyenne	1,269	Moyenne	1,276
C(3)-O(9)	1,267 (15)	C(4)-O(12)	1,272 (17)
C(3)-O(10)	1,287 (16)	C(4)-O(8)	1,274 (14)
C(3)-O(14)	1,296 (19)	C(4)-O(13)	1,318 (15)
Moyenne	1,283	Moyenne	1,288
C(5)-O(15)	1,257 (12)		
C(5)-O(7)	1,270 (15)		
C(5)-O(11)	1,309 (12)		
Moyenne	1,279		

Transformation des coordonnées: (i) $-x, -y, \frac{1}{2} + z$.

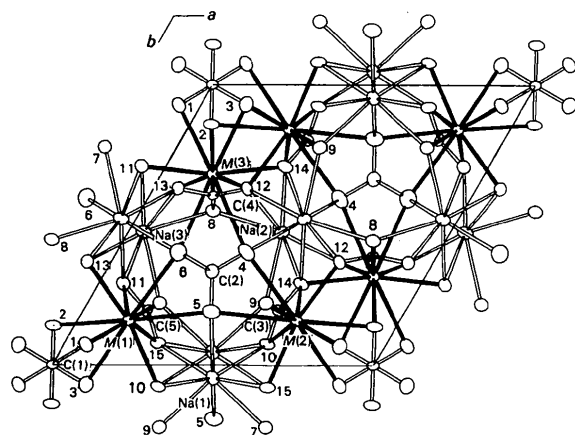


Fig. 1. Numérotation des atomes.

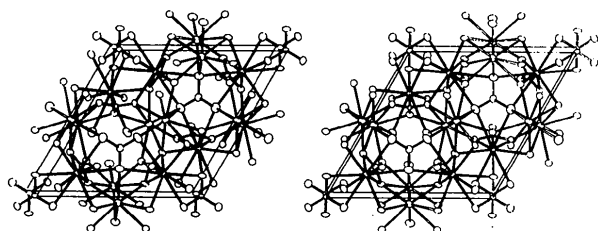


Fig. 2. Représentation stéréoscopique de Na₃(TR,Ca,Na-Sr)₃(CO₃)₅. Vue suivant *c*, *a* étant l'axe horizontal et *b* l'axe vertical.

Discussion. Le Tableau 1 fournit les positions atomiques et les facteurs de température équivalents des atomes numérotés selon la Fig. 1.*

Les trois sites *M* ont des coefficients d'occupation différents, il s'en suit que la structure est monoclinique et non hexagonale *P6₃mc* comme la burbankite (Vorontov & Shumyatskaya, 1968) dont les sites *B* renommés *M* sont égaux mais ceci ne modifie pas la configuration générale du composé qui présente la même occupation des sites que la burbankite.

La structure est constituée de polyèdres [MO₁₀] et [NaO₈]. Les groupements carboxyles autour des

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des distances interatomiques entre oxygènes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51343: 21 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.

atomes C(1) et C(2) qui se trouvent sur les pseudo-axes d'ordre 6₃ et 3 partagent les atomes d'oxygène avec les polyèdres [MO₁₀] en formant des couches parallèles à (001) et des canaux vides le long des pseudo-axes 6₃. Il y a deux couches par période *c* de la maille, les polyèdres [MO₁₀] partagent aussi une arête en commun ce qui relie les couches entre elles. Les polyèdres [NaO₈] sont reliés entre eux par des faces communes, ils forment des colonnes en zigzag selon la direction de l'axe *c*. L'ensemble des couches de polyèdres [MO₁₀] et des colonnes [NaO₈] sont reliés entre eux par des faces communes et des groupements carboxyles en formant d'autres canaux vides le long des pseudo-axes 3 (Fig. 2).

Comme le taux d'occupation de *M*(1) 1,114 (3) est plus élevé que celui de *M*(2) 0,947 (3) et *M*(3) 0,962 (3), nous pouvons imaginer que les sites *M*(1) sont occupés d'une manière préférentielle par les atomes les plus lourds c'est à dire par les terres rares. Nous remarquons dans le Tableau 2 que les distances moyennes Na—O sont égales pour les trois sites à 2,48 Å; alors que pour *M*, elles sont légèrement différentes: *M*(1)—O (2,61 Å) plus petite que *M*(3)—O (2,63 Å) et que *M*(2)—O (2,64 Å).

Les valeurs des distances interatomiques O—O varient pour [MO₁₀] de 2,745 à 3,755 Å, pour [NaO₈] de 2,901 à 3,562 Å et pour le groupement carboxyle de 2,174 à 2,241 Å.

Il est fort probable que la majorité des minéraux de type burbankite cristallise dans le système monoclinique et est pseudo-hexagonale.

Nous remercions Dr F. Cesbron de nous avoir proposé cette étude et fourni le cristal.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- CESBRON, F., GILLES, C., PELISSON, P. & SAUGUES, J. C. (1988). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **307**, 915–920.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- VORONKOV, A. A. & SHUMYATSKAYA, N. G. (1968). *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**(2), 192–196.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 187–191

The Structure of Lithium Formate

BY JARNO KANSIKAS

Division of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, Vuorikatu 20, SF-00100 Helsinki, Finland

AND KERSTI HERMANSSON

Institute of Chemistry, Uppsala University, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

(Received 6 August 1988; accepted 18 August 1988)

Abstract. LiHCOO, $M_r = 51.956$, monoclinic, $C2/c$, $a = 12.054$ (5), $b = 12.063$ (4), $c = 13.518$ (5) Å, $\beta = 100.96$ (1)°, $V = 1929.6$ (9) Å³, $Z = 32$, $D_x = 1.431$ Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$ $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.115$ mm⁻¹, $F(000) = 832$, $T = 295$ K. The refined structure gave $R(F^2) = 0.047$ for 1422 observed reflections with $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Every O atom in the structure is bound to two Li⁺ ions and every Li⁺ ion is tetrahedrally bound to four O atoms, forming a succession of ionic ring systems involving four, six, eight, etc. members. The Li—O distances lie in the range 1.927 (2)–1.967 (2) Å; the C—O distances in the range 1.232 (2)–1.245 (2) Å.

Introduction. The structure of the title compound has been determined in order to explore similarities and differences in the anhydrous and hydrated lithium

formate, and other alkali and alkaline earth formates. The lithium formate monohydrate structure has been the subject of several X-ray studies (Mohana Rao & Viswamitra, 1971; Torre, Abrahams & Bernstein, 1971; Thomas, Tellgren & Almlöf, 1975; Harkema, de With & Keute, 1977; Thomas, 1978) and one neutron diffraction investigation (Tellgren, Ramanujam & Liming, 1974), all at room temperature. No anhydrous structure has been reported in the literature, however.

Experimental. *Crystal preparation.* A small single crystal of LiHCOO was prepared from analytical grade LiHCOO.H₂O by heating approximately 0.5 g of the monohydrate in a melting-point microscope above the dehydration temperature (≈ 367 K) and up to the melting point of the anhydrous salt (≈ 543 K). At the