

least-squares weighting scheme for the refinement is (normalization factor/profile intensity + background). Data collection was performed with in-house software. Cell refinement and structure refinement were performed with *REFCEL* and *MPROF* of *PDPL* (Murray, Cockcroft & Fitch, 1990). *CERIUS* software (Molecular Simulations) was used for molecular graphics.

We acknowledge the use of the SERC-funded Chemical Database Service at Daresbury and also thank the SERC for the award of synchrotron beamtime. AMTB wishes to thank Brian McMahan and Mike Hoyland of the IUCr, Chester, for help in generating a CIF format for powder diffraction structures.

Lists of raw powder data and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: BR1072). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Beger, R. M. (1969). *Z. Kristallogr.* **129**, 280–302.  
 Bell, A. M. T., Henderson, C. M. B., Redfern, S. A. T., Cernik, R. J., Champness, P. E., Fitch, A. N. & Kohn, S. C. (1994). *Acta Cryst.* **B50**, 31–41.  
 Bell, A. M. T., Redfern, S. A. T., Henderson, C. M. B. & Kohn, S. C. (1994). *Acta Cryst.* **B50**. In the press.  
 Cernik, R. J., Murray, P. K., Pattison, P. & Fitch, A. N. (1990). *J. Appl. Cryst.* **23**, 292–296.  
 Murray, A. D., Cockcroft, J. K. & Fitch, A. N. (1990). *Powder Diffraction Program Library (PDPL)*. Univ. College, London.  
 Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.  
 Torres-Martinez, L. M. & West, A. R. (1986). *Z. Kristallogr.* **175**, 1–7.  
 Torres-Martinez, L. M. & West, A. R. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573**, 223–230.  
 Young, R. A., Prince, E. & Sparks, R. A. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 357–359.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 986–988

## Un Monophosphate de Magnésium et de Sodium

J. YAMAKAWA, T. YAMADA ET A. KAWAHARA

Laboratoire de Minéralogie,  
 Département des Sciences de la Terre,  
 Faculté des Sciences, Université d'Okayama,  
 Tsushima-Naka 3-1-1, Okayama 700, Japon

(Réçu le 29 septembre 1993, accepté le 28 octobre 1993)

### Abstract

The title compound, magnesium sodium phosphate, Mg<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, belongs to a group of monophosphates which are constructed from five kinds of

coordination polyhedra: two kinds of PO<sub>4</sub> tetrahedra are connected by one type of Mg–O octahedra situated at the centres of symmetry; distorted five-coordinated Mg–O polyhedra and another type of distorted Mg–O octahedra are in general positions. Na–O polyhedra occupy the cavities formed by these five types of coordination polyhedra. The density,  $D_x$ , of this compound is 3.00 Mg m<sup>-3</sup>, reflecting the high-pressure synthesis. Similar compounds precipitated at 1 atm. (101.325 kPa) have densities of 2.55–2.82 Mg m<sup>-3</sup>, corresponding to the lower pressure condition.

## Commentaire

Cette étude vise la contribution à la compréhension systématique des structures des monophosphates. Ghorbel, d'Yvoire & Dorémieux-Morin (1974) ont fait la synthèse des trois composés: MgNa<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O et MgNa<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-α et -γ. La relation structurale entre elles a été étudiée à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre à hautes températures. Ben Amara, Vlasse, Olazcuaga, Le Flem & Hagenmuller (1983) ont déterminé la structure de Mg<sub>4</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Nous donnons dans cet article la structure d'une nouvelle phase obtenue par synthèse hydrothermale.

La densité de ce produit est 3,00 Mg m<sup>-3</sup>, nettement supérieure à 2,55–2,56 Mg m<sup>-3</sup> de MgNa<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-α et -γ (Ghorbel *et al.*, 1974) et de 2,82 Mg m<sup>-3</sup> pour Mg<sub>4</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ben Amara *et al.*, 1983). La densité élevée de notre produit refléterait la condition de la synthèse.

Le résultat de la détermination de la structure de notre produit est illustré par une image stéréographique dans la Fig. 1 et par la représentation dans la Fig. 2. Il existe trois positions pour les atomes de Mg: Mg(1) et Mg(2) se trouvent aux positions générales et entouré respectivement de six et cinq atomes d'O. Mg(3) est situé au centres du symmétrie avec les coordinances tordues octaédriques. Ces trois sortes de polyèdres de Mg sont liés aux deux sortes de tétraèdres isolés du P en mettant en commun leurs coins des atomes d'O. Les polyèdres de Na se trouvent aux interstices des polyèdres de Mg et de P.

Les distances Mg–O moyennes correspondant aux trois sortes de Mg polyèdres sont: 2,102, 2,026 et 2,120 Å, compatible au résultat antérieur (2,023, 2,076 et 2,080 Å; Ben Amara *et al.*, 1983). Les valeurs moyennes de la distance P–O sont 1,538 et 1,535 Å pour les deux sortes de tétraèdres de PO<sub>4</sub> (1,526, 1,538 et 1,538 Å; Ben Amara *et al.*, 1983), qui sont en accord avec 1,536 Å obtenue par Corbridge (1971). Les indices de distortion  $[d(M-O)_{\max} - d(M-O)_{\min}] / \langle d(M-O) \rangle$  pour polyèdre de Mg–O sont 0,088, 0,088 et 0,138 (les résultats antérieurs: 0,071, 0,097 et 0,142) et pour les tétraèdres de PO<sub>4</sub>

0,025 et 0,040 (les résultats antérieurs: 0,015 et 0,043), (Ben Amara *et al.*, 1983). Il semble significative que les deux polyèdre de Mg-O ont les indices de distortion relativement petits par rapport au troisième ainsi que les deux tétraèdres de PO<sub>4</sub> manifestent les mêmes tendances par rapport au résultat antérieur, c'est-à-dire, cela se refléterait au fait que les distributions des tensions internes sont presque identiques dans les deux sortes des cristaux.

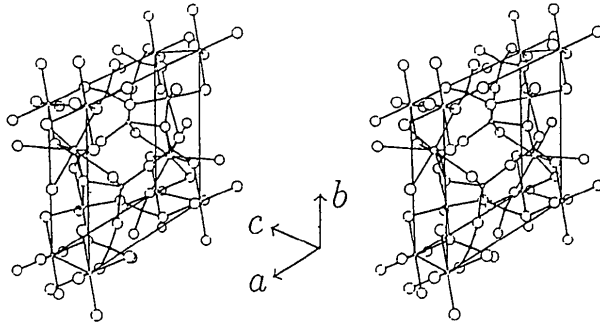


Fig. 1. L'image stéréographique de Mg<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Les petits cercles remplis représentent les atomes P et les grands cercles les atomes O. Les grands cercles cationiques correspondent aux atomes Na.

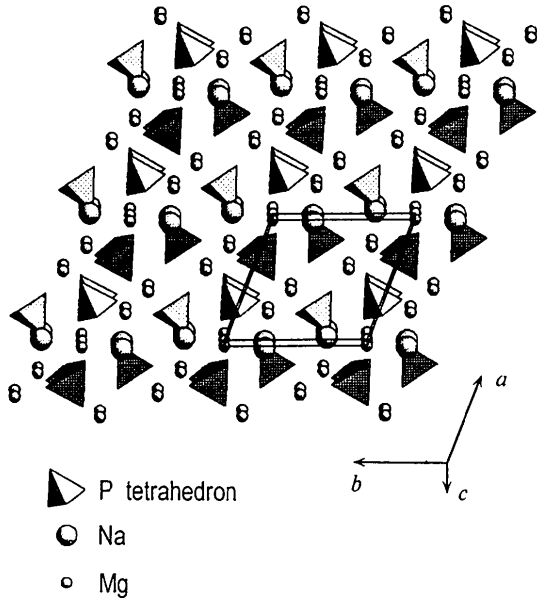


Fig. 2. Représentation de la structure de Mg<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (ATOMS; Dowty, 1992).

**Partie expérimentale**

Nous avons préparé un mélange de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O et MgCO<sub>3</sub> avec un rapport en moles de 1:1:4. Environ 100 mg de ce mélange et 300 μl d'eau pure ont été introduits dans un tube

d'argent ayant un diamètre de 3 mm. Après mises en place de ces produits, le tube est fermé et soudé pour réaliser l'étanchéité à hautes pressions. Le tube est placé dans un autoclave de type Tuttle et chauffé à 673 K avec une pression intérieure de 100 MPa. Après ce traitement thermique, l'autoclave a été refroidi avec une vitesse de 1 K par 20 min. Le produit cristallin a été examiné avec une microsonde électronique Jeol JXA, qui a montré qu'il s'agit d'un composé ayant une composition Mg<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> qui diffère de résultat des auteurs précédents.

*Données cristallines*

Mg<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>  
 M<sub>r</sub> = 547,39  
 Triclinique  
 P $\bar{1}$   
 a = 7,923 (2) Å  
 b = 8,124 (2) Å  
 c = 5,160 (1) Å  
 α = 90,41 (2)°  
 β = 101,92 (1)°  
 γ = 110,71 (1)°  
 V = 302,8 (1) Å<sup>3</sup>  
 Z = 1  
 D<sub>x</sub> = 3,00 Mg m<sup>-3</sup>

Mo Kα radiation  
 λ = 0,71069 Å  
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions  
 θ = 13,5–27,5°  
 μ = 1,075 mm<sup>-1</sup>  
 T = 297 K  
 Prismatique  
 0,17 × 0,12 × 0,12 mm  
 Incolore

*Collection des données*

Diffractomètre Rigaku  
 AFC-5R  
 Balayage ω  
 1495 réflexions mesurées  
 1495 réflexions indépendantes  
 1233 réflexions observées  
 [F > 3σ(F)]

θ<sub>max</sub> = 27,5°  
 h = 0 → 10  
 k = -11 → 11  
 l = -7 → 7  
 3 réflexions de référence  
 fréquence: 150 min  
 variation d'intensité: 0,49%

*Affinement*

Affinement basé sur les F  
 R = 0,036  
 wR = 0,040  
 S = 1,19  
 1233 réflexions  
 124 paramètres  
 w = 1

(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,18  
 Δρ<sub>max</sub> = 0,62 e Å<sup>-3</sup>  
 Δρ<sub>min</sub> = -0,51 e Å<sup>-3</sup>  
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)

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

	x	y	z	B <sub>eq</sub>
P(1)	0,6977 (1)	0,9730 (1)	0,3801 (2)	0,39 (2)
P(2)	0,2125 (1)	0,4299 (1)	0,1305 (2)	0,44 (2)
Mg(1)	0,2553 (2)	0,7812 (2)	0,0937 (2)	0,55 (3)
Mg(2)	0,5908 (2)	0,3287 (2)	0,3639 (3)	0,62 (3)
Mg(3)	0	0	0	0,66 (5)
Na(1)	0,9624 (3)	0,7051 (2)	0,4379 (3)	1,40 (5)
O(1)	0,1859 (4)	0,5623 (3)	0,3250 (5)	0,71 (7)
O(2)	0,9702 (4)	0,7333 (3)	0,9332 (5)	0,61 (7)
O(3)	0,6729 (4)	0,1354 (3)	0,2430 (5)	0,67 (7)
O(4)	0,7831 (4)	0,0331 (4)	0,6795 (5)	0,69 (7)
O(5)	0,6310 (4)	0,6236 (4)	0,7326 (6)	1,33 (8)
O(6)	0,4924 (4)	0,1739 (3)	0,6580 (5)	0,61 (7)
O(7)	0,1703 (4)	0,0817 (4)	0,7439 (5)	0,89 (7)
O(8)	0,2477 (4)	0,5298 (4)	0,8851 (5)	0,92 (7)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Mg(1)—O(1)	2,121 (3)	Mg(3)—O(7 <sup>iv</sup> )	2,031 (3)
Mg(1)—O(2 <sup>v</sup> )	2,131 (3)	Mg(3)—O(7 <sup>vii</sup> )	2,031 (3)
Mg(1)—O(3 <sup>iii</sup> )	1,988 (3)	Na(1)—O(1 <sup>viii</sup> )	2,587 (4)
Mg(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	2,046 (4)	Na(1)—O(1 <sup>iii</sup> )	2,534 (3)
Mg(1)—O(6 <sup>iii</sup> )	2,047 (3)	Na(1)—O(2 <sup>v</sup> )	2,627 (3)
Mg(1)—O(8 <sup>iv</sup> )	2,278 (4)	Na(1)—O(2)	2,551 (3)
Mg(2)—O(1 <sup>iii</sup> )	2,047 (3)	Na(1)—O(3 <sup>ix</sup> )	2,845 (3)
Mg(2)—O(3)	2,038 (4)	Na(1)—O(4 <sup>ix</sup> )	2,539 (4)
Mg(2)—O(5 <sup>iii</sup> )	1,900 (4)	Na(1)—O(7 <sup>iii</sup> )	2,427 (4)
Mg(2)—O(6)	2,078 (3)	Na(1)—O(8 <sup>iii</sup> )	2,398 (3)
Mg(2)—O(8 <sup>iii</sup> )	2,066 (3)	P(1)—O(3 <sup>x</sup> )	1,555 (3)
Mg(3)—O(2 <sup>iii</sup> )	2,112 (3)	P(1)—O(4 <sup>x</sup> )	1,551 (3)
Mg(3)—O(2 <sup>v</sup> )	2,112 (3)	P(1)—O(6 <sup>iii</sup> )	1,528 (2)
Mg(3)—O(4 <sup>i</sup> )	2,218 (3)	P(1)—O(7 <sup>iii</sup> )	1,517 (4)
Mg(3)—O(4 <sup>vi</sup> )	2,218 (3)		
O(3 <sup>x</sup> )—P(1)—O(4 <sup>x</sup> )	107,1 (2)	O(2 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(5 <sup>iii</sup> )	109,9 (2)
O(3 <sup>x</sup> )—P(1)—O(6 <sup>iii</sup> )	108,5 (2)	O(2 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	112,0 (1)
O(3 <sup>x</sup> )—P(1)—O(7 <sup>iii</sup> )	107,9 (2)	O(5 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	114,2 (2)
O(4 <sup>x</sup> )—P(1)—O(6 <sup>iii</sup> )	110,7 (2)	O(1)—P(2)—O(2 <sup>iii</sup> )	106,9 (2)
O(4 <sup>x</sup> )—P(1)—O(7 <sup>iii</sup> )	110,2 (2)	O(1)—P(2)—O(5 <sup>iii</sup> )	108,8 (2)
O(6 <sup>iii</sup> )—P(1)—O(7 <sup>iii</sup> )	112,3 (2)	O(1)—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	104,8 (2)
O(1)—P(2)—O(2 <sup>iii</sup> )	106,9 (2)	O(2 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(5 <sup>iii</sup> )	109,9 (2)
O(1)—P(2)—O(5 <sup>iii</sup> )	108,8 (2)	O(2 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	112,0 (1)
O(1)—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	104,8 (2)	O(5 <sup>iii</sup> )—P(2)—O(8 <sup>iv</sup> )	114,2 (2)

Codes de symétrie: (i)  $x - 1, y, z - 1$ ; (ii)  $1 - x, 1 - y, -z$ ; (iii)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (iv)  $x, y, z - 1$ ; (v)  $x - 1, y - 1, z - 1$ ; (vi)  $1 - x, -y, 1 - z$ ; (vii)  $-x, -y, 1 - z$ ; (viii)  $1 + x, y, z$ ; (ix)  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (x)  $x, 1 + y, z$ .

La collecte des données, l'affinement de constantes de la maille et la réduction des données: *Rigaku AFC/MSD Diffractometer Control Program* (Rigaku Corporation, 1991). La synthèse de Patterson et de Fourier: *RSSF-5, UNICS* (Sakurai, 1971). L'affinement par moindres carrés à matrice complètes: *RSFSL-4, UNICS*. Les distances interatomiques et les angles: *CCPC* (Kawamura & Kawahara, 1980). Le graphique: *ORTEP* (Johnson, 1971); *ATOMS* (Dowty, 1992). L'impression des tableaux de  $F_o$  et de  $\sigma F_o$ : *LISTHKL* (Yamakawa & Kawahara, 1992).

Les auteurs remercient Monsieur J. T. Iiyama, Professeur honoraire à l'Université de Tokio, Japon, pour les conseils qu'il nous a donnés à ce travail. Les intensités de la diffraction ont été mesurées au Laboratoire des rayons X à l'Université d'Okayama, Japon.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées aux dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71797: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU1066]

## Références

- Ben Amara, M., Vlasse, M., Olazcuaga, R., Le Flem, G. & Hagenmuller, P. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 936–939.  
 Corbridge, D. E. C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 271–299.  
 Dowty, E. (1992). *ATOMS. A Computer Program for Displaying Atomic Structures*. 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, EU.  
 Ghorbel, A., d'Yvoire, F. & Dorémieux-Morin, C. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1239–1242.  
 Johnson, C. K. (1971). *ORTEP*. Report ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Kawamura, K. & Kawahara, A. (1980). *CCPC. Calculation of Coordination Polyhedra*. Communication privée.

Rigaku Corporation (1991). *AFC/MSD Diffractometer Control System*. Rigaku Corporation, Tokio, Japon.

Sakurai, T. (1971). Editeur. *Universal Crystallographic System*. Société Cristallographique de Japon, Tokio, Japon.

Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1992). *LISTHKL. Program for  $F_o$  and  $\sigma F_o$  Tables*. Communication privée.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 988–991

## SrZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

M. E. HUNTELAAR, E. H. P. CORDFUNKE

AND P. VAN VLAANDEREN

*Netherlands Energy Research Foundation ECN, PO Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands*

D. J. W. IJDO

*Gorlaeus Laboratories, Leiden University, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands*

(Received 25 January 1993; accepted 5 August 1993)

## Abstract

Rietveld refinement of strontium zirconium disilicate, SrZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, using neutron powder diffraction data [ $\lambda = 2.57167$  (3) Å,  $F(000) = 252.45$ ,  $\mu R = 0.11$ , 295 contributing reflections] resulted in  $R_{wp} = 2.72\%$ . The structure can be described as alternate layers, containing the ZrO<sub>6</sub> octahedra and formed by the Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups, stacked parallel to [001]. Elongated cages are formed for Sr, which coordinates to give distorted SrO<sub>8</sub> dodecahedra. The Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups are in a nearly eclipsed conformation. The title compound is isostructural with the high-temperature form of NaFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

## Comment

The silicates of strontium are of little or no geo-thermal interest and, therefore, have not been studied very carefully. Knowledge of strontium silicates, however, has become increasingly important as they may play a role in nuclear-safety studies. When, during very severe nuclear accidents, the reactor core has melted through the reactor vessel, the formation of strontium silicates may occur. The abundant presence of zirconium from the fuel cladding and silica in the concrete may lead to the formation of SrZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

SrZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is found in the pseudo-binary section SrSiO<sub>3</sub>–ZrSiO<sub>4</sub>. The existence of SrZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was first reported by Ghanbari-Ahari & Brett (1988), who