

Mn2—F1	2.294 (2)	Na3—O6 ^v	2.525 (4)
Na1—F1 ^{viii}	2.262 (3)	Na4—O5 ^{xi}	2.343 (3)
Na1—O4	2.383 (3)	Na4—F1 ^{vii}	2.346 (3)
Na1—O8 ^{viii}	2.407 (3)	Na4—O1	2.360 (3)
Na1—O5 ^v	2.412 (3)	Na4—O7 ^x	2.400 (3)
Na1—O1 ^{vi}	2.420 (3)	Na4—F1 ^x	2.407 (3)
Na1—F1 ^{ix}	2.457 (3)	Na4—O8	2.500 (4)

Symmetry codes: (i) $-x, -y, 1 - z$; (ii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (v) $x, y - 1, z$; (vi) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (viii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ix) $1 - x, -y, 1 - z$; (x) $x, 1 + y, z$; (xi) $x - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

The formula of the new compound was established by the structural investigation. The absence of OH groups was confirmed by IR spectral analysis. The minimum residual electron density peak of $-1.102 e \text{ \AA}^{-3}$ is located 0.79 \AA from P1.

Data collection: Syntex P1 software. Cell refinement: Syntex P1 software. Data reduction: Syntex P1 software. Program(s) used to solve structure: *DIRDIF* (Beurskens *et al.*, 1994). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *STRUPLO84* (Fischer, 1985), *TROMPLEU* (Le Lirzin, Gravereau & Larroche, 1991). Software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

We would like to acknowledge the financial support of the Russian Committee of High Education (grant 221). We thank Dr A. Yacenko from the Chemistry Department of Moscow State University for assisting with some calculations and the preparation of the manuscript for publication.

Lists of atomic coordinates, displacement parameters, structure factors and complete geometry, and a displacement ellipsoid drawing plotted at the 60% probability level have been deposited with the IUCr (Reference: AB1400). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Beurskens, P. T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W. P., de Gelder, R., Israël, R. & Smits, J. M. M. (1994). *The DIRDIF94 Program System*. University of Nijmegen, The Netherlands.
- Fischer, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.
- Lahti, S. J. & Pajunen, A. (1985). *Am. Mineral.* **70**, 849–855.
- Le Lirzin, A., Gravereau, R. & Larroche, A. (1991). *TROMPLEU. Program for Generating Polyhedral Drawings of Crystal Structures*. University of Bordeaux, France.
- Nocirev, N. A., Treushnikov, E. N., Iluhin, V. V. & Belov, N. V. (1974). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **216**, 82–85.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sandomirskij, P. A. & Belov, N. V. (1984). In *Crystal Chemistry of Mixed Anionic Radicals*. Moscow: Nauka.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Tordjman, J., Masse, R. & Guitel, J. G. (1974). *Z. Kristallogr.* **139**, 103–115.
- Treushnikov, E. N., Iluhin, V. V. & Belov, N. V. (1970). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **190**, 334–337.
- Yakubovich, O. V., Mel'nikov, O. K. & Urusov, V. S. (1995). *Dokl. Akad. Nauk Russ.* **342**, 615–620.
- Yakubovich, O. V. & Urusov, V. S. (1996). *Vestnik MGU Ser. 4*, **2**, 28–54.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 397–399

Na₄Ce(As₂O₇)₂

WAHID BELAM, HABIB BOUGHZALA ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisia

(Reçu le 16 avril 1996, accepté le 2 décembre 1996)

Abstract

Tetrasodium cerium(IV) bis[diarsenate(4–)] is built from CeO₈ antiprisms and As₂O₇ diarsenate groups connected by Ce—O—As mixed bridges to form a three-dimensional framework. The As₂O₇ diarsenate groups have a nearly eclipsed conformation. The framework delimits interconnecting tunnels running along the [001] and [110] directions where the Na⁺ cations are located.

Commentaire

Les composés de formulation $A^I M^{IV} X_2 O_7$ ($X = \text{As}, \text{P}$) (Boughzala, Driss & Jouini, 1993), ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de leurs propriétés potentielles (conduction ionique ou protonique, échange d'ions, catalytique). En revanche nous n'avons relevé dans la bibliographie aucun composé faisant intervenir le degré d'oxydation IV, qui aurait pour formulation $A^I M^V (X_2 O_7)_2$. C'est pour cette raison que nous avons entrepris l'investigation du système $\text{Na}_2 \text{O} - \text{CeO}_2 - \text{X}_2 \text{O}_5$, ($X = \text{As}, \text{P}$) dans lequel nous venons de mettre en évidence le composé $\text{Na}_4 \text{Ce}(\text{As}_2 \text{O}_7)_2$.

Les ellipsoïdes d'agitation thermique et la désignation des atomes sont représentées à la Fig. 1.

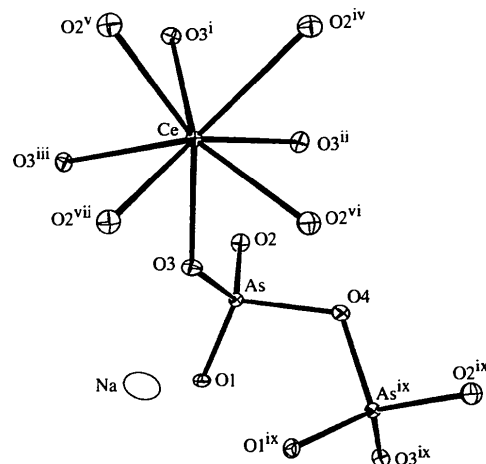


Fig. 1. Représentation ORTEP (Johnson, 1976) de la connexion d'un antiprisme CeO₈ et d'un groupement diarsénate. Les ellipsoïdes d'agitation thermique correspondent à 50% de probabilité, les codes de symétrie sont définis au Tableau 2.

Cette structure (Fig. 2), renferme des antiprismes CeO₈, partageant leurs huit sommets oxygène avec huit groupements diarséniate As₂O₇. Ces derniers sont connectés chacun à quatre antiprismes CeO₈ par la mise en commun de quatre sommets oxygène. Il en résulte une charpente tridimensionnelle délimitant des canaux parallèles aux directions [001], [110] et son équivalente [110], où logent les cations Na⁺. Les deux atomes d'oxygène libres de chaque groupement diarséniate pointent vers l'intérieur de ces canaux, établissant ainsi des liaisons avec les cations Na⁺. Ces derniers adoptent un environnement octaédrique légèrement déformé.

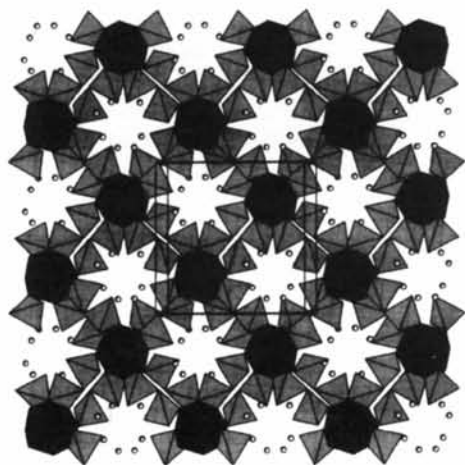


Fig. 2. Vue perspective de la structure de Na₄Ce(As₂O₇)₂ selon [001].

La conformation des groupements diarséniate, est quasi-éclipsée, en effet la valeur de l'angle de torsion O1^x—As—As^x—O3 [code de symétrie: (x) $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$] est de 20,6 (3)°, elle est supérieure à celles (13,5 et 10,7°) trouvées dans une étude effectuée récemment sur le composé Na_{3,12}Fe_{2,44}(P₂O₇)₂ (Angenault, Couturier & Quarton, 1995).

La coordination antiprismatique du cérium(IV) dans cette structure rappelle, par exemple, celle adoptée par les éléments de terre rare dans les structures des composés de formulation Ln₆F₃₆ ou Ln₆F₃₇ (Ln = terre rare) (Le Fur & Aleonard, 1991).

Partie expérimentale

Ce composé a été obtenu sous forme de monocristaux à partir des réactifs NaOH, CeO₂ et H₃AsO₄ pris dans les rapports molaires (Na:Ce:As = 1:0,1:1). Le mélange obtenu est chauffé pendant trois heures à 1123 K puis refroidi lentement (60 K h⁻¹) jusqu'à 958 K. Une trempe à la température ambiante suivie de lavages successifs à l'eau bouillante libère des cristaux.

Données cristallines

Na₄Ce(As₂O₇)₂
M_r = 755,76

Mo K α radiation
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Tétragone

P4/ncc

a = 10,825 (3) Å

c = 10,184 (6) Å

V = 1193,4 (8) Å³

Z = 4

D_x = 4,206 Mg m⁻³

Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage ω

Correction d'absorption:

empirique par ψ scans

(North, Phillips &

Mathews, 1968)

T_{min} = 0,46, T_{max} = 0,47

729 réflexions mesurées

510 réflexions indépendantes

413 réflexions avec

I > 2 σ (I)

Affinement

Affinement à partir des F²

R[F² > 2 σ (F²)] = 0,026

wR(F²) = 0,058

S = 1,277

510 réflexions

55 paramètres

w = 1/[\sigma²(F_o²) + (0,0111P)²

+ 6,5710P]

où P = (F_o² + 2F_c²)/3

(Δ/σ)_{max} = -0,056

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 3-22^\circ$

$\mu = 15,087 \text{ mm}^{-1}$

T = 293 (2) K

Parallélepipedique

0,10 × 0,05 × 0,05 mm

Incolore

R_{int} = 0,0213

$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$

h = 0 → 12

k = -12 → 0

l = -12 → 0

2 réflexions de référence

toutes les 400

réflexions

fréquence: 120 min

variation d'intensité:

0,85%

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,688 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,897 \text{ e \AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

SHELXL93 (Sheldrick,

1993)

Coefficient d'extinction:

0,0009 (2)

Facteurs de diffusion des

International Tables for

Crystallography (Vol. C)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U _{eq}
As	0,02354 (6)	0,35080 (6)	0,32231 (7)	0,0058 (2)
Ce	1/4	1/4	0,06918 (8)	0,0054 (3)
Na	-0,1016 (3)	0,1746 (3)	0,1050 (3)	0,0232 (8)
O1	-0,1105 (4)	0,3026 (4)	0,3799 (5)	0,0109 (11)
O2	0,1241 (4)	0,3825 (4)	0,4424 (4)	0,0103 (10)
O3	0,0721 (4)	0,2624 (4)	0,1983 (4)	0,0081 (10)
O4	-0,0010 (5)	1/2 + x	1/4	0,0096 (13)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

As—O1	1,650 (5)	Ce—O2 ^v	2,362 (4)
As—O3	1,670 (4)	Ce—O2 ^{vi}	2,362 (4)
As—O2	1,673 (5)	Ce—O2 ^{vii}	2,362 (4)
As—O4	1,785 (4)	Na—O1 ^{viii}	2,289 (6)
Ce—O3 ⁱ	2,336 (4)	Na—O1 ^{viii}	2,308 (5)
Ce—O3 ⁱⁱ	2,336 (4)	Na—O3	2,311 (5)
Ce—O3	2,336 (4)	Na—O1 ^{ix}	2,551 (6)
Ce—O3 ⁱⁱⁱ	2,336 (4)	Na—O4 ^x	2,651 (7)
Ce—O2 ^{iv}	2,362 (4)	Na—O2 ^x	3,015 (6)
O1—As—O3	111,4 (2)	O3—As—O4	104,5 (2)
O1—As—O2	112,2 (3)	O2—As—O4	102,4 (2)
O3—As—O2	117,8 (2)	As—O4—As ^{ix}	116,0 (4)
O1—As—O4	107,4 (2)		

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

Collection des données: *CAD-4-Express* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992). Affinement des paramètres de la maille: *CAD-4-Express*. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL93*.

Les listes des facteurs d'agitation thermique et des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1161). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Angenault, J., Couturier, J.-C. & Quarton, M. (1995). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 335–343.
- Boughzala, H., Driss, A. & Jouini, T. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 425–427.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Le Fur, Y. & Aleonard, S. (1991). *J. Solid State Chem.* **95**, 403–411.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 399–401

Strontium Metagermanate, SrGeO₃

FUMITO NISHI

Saitama Institute of Technology, Fusaiji 1690, Okabe, Ohsato-gun, Saitama, 369-02, Japan. E-mail: nishi@sit.ac.jp

(Received 16 July 1996; accepted 8 November 1996)

Abstract

This form of strontium germanium trioxide has the same structure as that reported by Hilmer [*Sov. Phys. Crystallogr.* (1963), **7**(5), 573–576] except that it has monoclinic rather than hexagonal symmetry. Two forms of SrGeO₃ are known at present: this monoclinic form and a triclinic form reported by Nadezhina, Pobedinskaya, Ilyukhin & Belov [*Sov. Phys. Crystallogr.* (1981), **26**(1), 27–32; **26**(3), 268–271]. The present structure has alternate stacking of ternary rings of GeO₄ groups and

close-packed Sr atoms along [001], and is a six-layer polytype.

Comment

SrGeO₃ has been studied previously by one person and one group. Hilmer (1963) studied the crystal structure of SrGeO₃ using a Weissenberg camera. He obtained hexagonal lattice parameters ($a = 7.29$, $c = 31.64$ Å) and showed that the structure contained ternary rings of GeO₄ groups. In addition, he concluded that the structure was composed of alternating layers of [Ge₃O₉]⁶⁻ rings and layers of Sr atoms. Nadezhina, Pobedinskaya, Ilyukhin & Belov (1981*a,b*) also studied SrGeO₃ but obtained triclinic lattice parameters ($a = 8.699$, $b = 9.935$, $c = 11.148$ Å, $\alpha = 106.04$, $\beta = 89.97$, $\gamma = 102.11^\circ$). This structure also contained rings of GeO₄ groups, but the configurations of the rings were quite different from those in the structure described by Hilmer (1963). Nadezhina *et al.* (1981*a,b*) stated that the different types of ternary rings in the two modifications of strontium metagermanate were undoubtedly the result of a difference in the structures of the cation layers. In addition, they called the form they had studied the low-temperature form (α' -SrGeO₃) and the form Hilmer had studied the high-temperature form (α -SrGeO₃). Yamanaka & Mori (1981) solved the structure of α -CaSiO₃ (pseudowollastonite) and found the structure to be characterized by four layers, each of which was composed of ternary rings of SiO₄ groups and a Ca polyhedron layer. They compared the structure of α -CaSiO₃ with the structure of SrGeO₃ determined by Hilmer and predicted that the latter contained six layers.

The symmetry and the lattice parameters of SrGeO₃ found in the present work are different not only from those given by Hilmer (1963) but also from those given by Nadezhina *et al.* (1981*a,b*). However, this structure is the same that described by Hilmer for two reasons. Firstly, the crystal studied here has a pseudo-hexagonal cell which corresponds to the cell given by Hilmer. Secondly, all of the reflections observed by Hilmer can be indexed on the basis of the present monoclinic cell and their intensities are very similar. The structure described by Nadezhina *et al.* is different, so two forms of SrGeO₃ exist.

Fig. 1 shows the arrangement of the ternary rings and the Sr atoms in the present structure. It is notable that the Sr atoms form a close-packed layer. Fig. 2 shows the layers of ternary rings of GeO₄ groups and the layers of Sr atoms stacked alternately along [001]. The unique edges of the GeO₄ tetrahedra are almost parallel to the stacking direction. Yamanaka & Mori (1981) defined a layer as one layer of the ternary rings plus one layer of Sr atoms. In the present structure the seventh layer is located just above the first layer along the stacking direction, suggesting that this is a six-layer structure. The mean values of the Sr(1)—O and