

Refinement

Refinement on F^2	$\Delta\rho_{\max} = 4.14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$	$\Delta\rho_{\min} = -3.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.095$	Extinction correction:
$S = 0.989$	<i>SHELXL93</i> (Sheldrick, 1993)
2840 reflections	Extinction coefficient:
130 parameters	0.00055 (8)
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0640P)^2]$	Scattering factors from
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	<i>International Tables for Crystallography</i> (Vol. C)
$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.009$	

All data were processed and corrected for absorption (*EMPIR*; Stoe & Cie, 1988) on an IBM RS/6000 series computer. Electronic density residuals of $3\text{--}4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in the case of $\text{CdSm}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ and $\text{CdEu}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ are within a distance of 1 \AA from the heavy-atom peaks and are due to the irregular crystal shape and the absorption correction method.

For all compounds, data collection: *STADIA* (Stoe & Cie, 1992); cell refinement: *STADIA*; data reduction: *STADIA*; program(s) used to solve structures: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structures: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993); molecular graphics: *ORTEP* (Johnson, 1965); software used to prepare material for publication: *SHELXL93*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: JZ1197). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Abdullaev, G. K. (1976). *Zh. Strukt. Khim.* **17**, 1128–1131.
- Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S., Amirasanov, I. R., Dzhafarov, G. G., Aliev, O. A. & Usubaliyev, B. T. (1978). *Zh. Neorg. Khim.* **23**, 2332–2335.
- Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S. & Dzhafarov, G. G. (1974). *Kristallografiya*, **19**, 737–740.
- Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S. & Dzhafarov, G. G. (1975). *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 71–76.
- Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S., Dzhafarov, G. G. & Aliev, O. A. (1980). *Zh. Neorg. Khim.* **25**, 364–367.
- Bluhm, K. & Wiesch, A. (1996). *Z. Naturforsch. Teil B*, **51**, 677–680.
- Busche, S. & Bluhm, K. (1996). *Z. Naturforsch. Teil B*, **51**, 671–676.
- Campa, J. A., Cascales, C., Gutierrez Puebla, E., Mira, J., Monge, M. A., Rasines, I., Ruvas, J. & Ruiz Valero, C. (1995). *J. Alloy. Compd.* **225**, 225–229.
- Dzhafarov, G. G., Abdullaev, G. K. & Mamedov, K. S. (1985). *Azerb. Khim. Zh.* **1**, 110–114.
- Ihara, M. & Krogh-Moe, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 132–134.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Saubat, B., Vlasse, M. & Fouassier, C. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 271–277.
- Schaefer, J. & Bluhm, K. (1995a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 567–570.
- Schaefer, J. & Bluhm, K. (1995b). *Z. Naturforsch. Teil B*, **50**, 630–634.
- Schaefer, J. & Bluhm, K. (1995c). *Z. Naturforsch. Teil B*, **50**, 757–761.
- Schaefer, J. & Bluhm, K. (1995d). *Z. Naturforsch. Teil B*, **50**, 762–766.
- Schaefer, J. & Bluhm, K. (1995e). *Z. Naturforsch. Teil B*, **50**, 1141–1145.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (1988). *EMPIR. Empirical Absorption Correction Program*. Version 1.2. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1992). *STADIA. Data Collection Program*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 1733–1735

Structure d'un Monophosphate Synthétique de Magnésium et de Sodium: $\text{Mg}_3\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3$

HIROSHI IMURA ET AKIRA KAWAHARA

Laboratoire de Minéralogie, Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, Université d'Okayama, Tsushima-Naka 3-1-1 Okayama 700, Japon. E-mail: ofez1011@cc.okayama-u.ac.jp

(Reçu le 2 octobre 1996, accepté le 24 février 1997)

Abstract

The title compound, a new magnesium sodium phosphate, was prepared by hydrothermal methods. The structure is a monophosphate and contains three kinds of Mg–O polyhedra which form two types of infinite chains parallel to the [001] direction. These chains are connected with PO_4 tetrahedra by corner-sharing to form a framework. Na atoms occupy the interstices of the framework. The $1/3$ substructure appears along the [010] direction.

Commentaire

Cette étude a été réalisée dans le cadre de l'étude systématique des structures des monophosphates. Ghorbel, d'Yvoire & Dorémieux-Morin (1974) ont fait la synthèse de trois composés: $\text{MgNa}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNa}_4(\text{PO}_4)_2 - \alpha$ et $-\gamma$. Les relations structurales entre eux ont été étudiées par ces auteurs à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre à haute températures. Ben Amara, Vlasse, Olazcuaga, Le Flem & Hagemmüller (1983) ont déterminé la structure de $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$; Yamakawa, Yamada & Kawahara (1994) ont fait la détermination de la structure de $\text{Mg}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$. Nous donnons dans cet article la structure d'une nouvelle phase obtenue par synthèse hydrothermale.

La structure appartient au groupe des monophosphates. Il existe trois sortes de Mg: Mg1 et Mg2 sont liés les uns après autre pour former les chaînes de la direction [001], et les polyèdres Mg3 forment aussi les chaînes. Les deux sortes de chaînes sont liées aux tétraèdres PO_4 en mettant en commun leurs sommets. Les polyèdres de Na se trouvent dans les interstices des polyèdres de Mg et P. La structure a un sous-réseau suivant [010], trois fois plus court que le réseau original. Le résultat de la détermination de la structure de notre composé est illustré par Fig. 1.

Les distances Mg–O moyennes correspondant aux trois sortes de polyèdres Mg sont 2,063, 2,153 et 2,052 Å, compatible aux résultats antérieurs [2,023, 2,076 et 2,080 Å (Ben Amara *et al.*, 1983); 2,102,

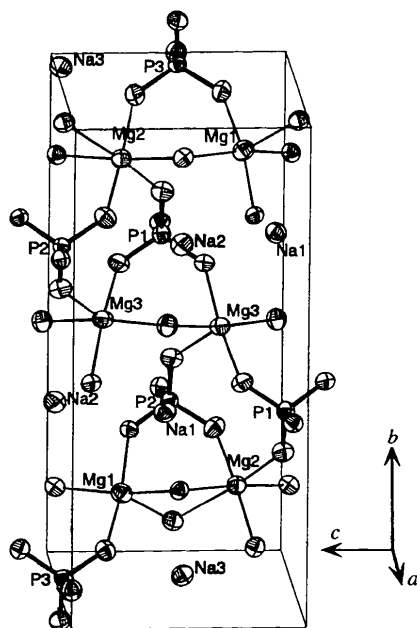


Fig. 1. Image de la structure du Mg₃Na₃(PO₄)₃. L'image de la sous-structure suivant [010] est nettement montrée. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité.

2,026 et 2,120 Å (Yamakawa *et al.*, 1994)]. Les valeurs moyennes des distances P—O sont 1,537, 1,536 et 1,543 Å, compatibles aux résultats antérieurs [1,526, 1,538 et 1,538 Å (Ben Amara *et al.*, 1983); 1,538 et 1,535 Å (Yamakawa *et al.*, 1994)].

Les indices de distortion [$d(M—O)_{\max} - d(M—O)_{\min}$]/ $\langle d(M—O) \rangle$ pour les trois sortes de polyèdres de Mg sont 0,090, 0,215 et 0,107 et pour tétraèdre de PO₄ sont 0,020, 0,014 et 0,028 [les résultats antérieurs sont: 0,015, 0,043 et 0,043 (Ben Amara *et al.*, 1983); 0,025 et 0,040 (Yamakawa *et al.*, 1994)].

La densité de ce produit est 3,09 Mg m⁻³, presque égale à Mg₅Na₂(PO₄)₄: 3,00 Mg m⁻³ (Yamakawa *et al.*, 1994), nettement supérieure à 2,55–2,56 Mg m⁻³ de MgNa₄(PO₄)₄ -α et -γ (Ghorbel *et al.*, 1974) et de 2,82 Mg m⁻³ pour Mg₄Na(PO₄)₃ (Ben Amara *et al.*, 1983). La densité élevée de notre composé s'est consacrée à la synthèse hydrothermale à haute pression.

Les sommes des charges électriques calculées en utilisant les paramètres de Brown & Wu (1976) sont satisfaisantes, allant de 1,96 à 2,11 pour O, de 1,82 à 1,87 pour Mg et de 1,24 à 1,27 pour Na, et de 4,96 à 5,06 unités de valence pour les atomes P.

Partie expérimentale

Nous avons préparé un mélange de Na₂HPO₄ et MgSO₄·7H₂O avec un rapport en moles de 2:1. Environ 100 mg de ce mélange et 0,3 ml d'eau pure ont été introduits dans un tube d'argent ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 5 cm.

Après mise en place de ces produits, le tube a été fermé et soudé. Le tube a été placé dans un autoclave de type Tuttle et chauffé à 873 K avec une pression intérieure de 100 MPa environ. 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 et la composition MgNaPO₄ a été trouvée.

Données cristallines

Mg₃Na₃(PO₄)₃
M_r = 426,8
 Orthorhombique
*P*2₁2₁2₁
a = 8,819 (1) Å
b = 15,244 (2) Å
c = 6,828 (2) Å
V = 917,9 (3) Å³
Z = 4
D_x = 3,09 Mg m⁻³
D_m non mesuré

Mo Kα radiation
 λ = 0,7107 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 23,5–27,4°
 μ = 1,073 mm⁻¹
T = 293 K
 Prismatique
 0,10 × 0,09 × 0,08 mm
 Incolore

Collection des données

Diffractomètre Rigaku
 AFC-5R
 Balayage θ/2θ
 Correction d'absorption:
 empirique par balayage
 ψ (ABSC: Takano, Tanaka & Kusunoki, 1973)
T_{min} = 0,871, *T_{max}* = 0,918
 1991 réflexions mesurées
 1991 réflexions indépendantes

1392 réflexions avec
I > 3σ(*I*)
 θ_{max} = 32,5°
h = 0 → 13
k = 0 → 23
l = 0 → 10
 3 réflexions de référence
 fréquence: 210 min
 variation d'intensité: 0,1%

Affinement

Affinement à partir des *F*
R = 0,055
wR = 0,046
S = 1,26
 1392 réflexions
 190 paramètres
w = 1/[σ²(*F*) + 0,0001*F*²]
 (Δ/σ)_{max} = 0,097

Δρ_{max} = 0,62 e Å⁻³
 Δρ_{min} = -0,74 e Å⁻³
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

P1—O4	1,533 (7)	Mg3—O9'	2,105 (8)
P1—O5'	1,524 (7)	Mg3—O12 ^v	2,026 (8)
P1—O8	1,554 (7)	Na1—O2	2,714 (8)
P1—O10	1,535 (9)	Na1—O3 ^h	2,644 (8)
P2—O2	1,528 (7)	Na1—O4	2,408 (7)
P2—O3	1,528 (6)	Na1—O5 ⁱⁱⁱ	2,288 (7)
P2—O7	1,549 (8)	Na1—O7	2,474 (9)
P2—O12	1,539 (8)	Na1—O9	2,635 (10)
P3—O1	1,535 (7)	Na1—O11	2,426 (9)
P3—O6	1,524 (7)	Na1—O12 ^g	2,576 (9)
P3—O9	1,567 (9)	Na2—O1 ^{iv}	2,755 (9)
P3—O11	1,547 (8)	Na2—O2 ^{viii}	2,366 (7)
Mg1—O3	1,966 (7)	Na2—O3	2,293 (7)
Mg1—O6 ⁱⁱ	1,961 (7)	Na2—O5 ^v	2,737 (9)
Mg1—O7 ⁱⁱⁱ	2,146 (7)	Na2—O8	2,639 (9)
Mg1—O8	2,139 (6)	Na2—O9 ^v	2,523 (10)
Mg1—O11	2,101 (8)	Na2—O10	2,369 (9)
Mg2—O1 ^{iv}	2,025 (8)	Na2—O10 ^{ix}	2,582 (9)

Mg2—O2 ^v	2,034 (8)	Na3—O1 ^x	2,287 (7)
Mg2—O7	2,148 (7)	Na3—O4 ^x	2,854 (8)
Mg2—O8 ^{vi}	2,167 (7)	Na3—O6	2,852 (9)
Mg2—O10	2,056 (8)	Na3—O6 ⁱⁱ	2,327 (7)
Mg2—O11 ^v	2,488 (8)	Na3—O7 ⁱⁱⁱ	2,606 (9)
Mg3—O4	1,970 (7)	Na3—O8 ^x	2,444 (9)
Mg3—O5	1,971 (8)	Na3—O11	2,600 (10)
Mg3—O9	2,189 (8)	Na3—O12 ⁱⁱⁱ	2,324 (9)
O4—P1—O5 ⁱ	108,1 (4)	O8—Mg1—O11	113,8 (3)
O4—P1—O8	106,4 (4)	O1 ^{iv} —Mg2—O2 ^v	172,3 (3)
O4—P1—O10	111,2 (4)	O1 ^{iv} —Mg2—O7	86,5 (3)
O5 ⁱ —P1—O8	108,7 (4)	O1 ^{iv} —Mg2—O8 ^{vi}	91,6 (3)
O5 ⁱ —P1—O10	109,9 (4)	O1 ^{iv} —Mg2—O10	94,7 (3)
O8—P1—O10	112,4 (5)	O1 ^{iv} —Mg2—O11 ^v	87,7 (3)
O2—P2—O3	102,4 (4)	O2 ^v —Mg2—O7	94,7 (3)
O2—P2—O7	108,0 (4)	O2 ^v —Mg2—O8 ^{vi}	86,4 (3)
O2—P2—O12	112,1 (4)	O2 ^v —Mg2—O10	92,5 (3)
O3—P2—O7	109,2 (4)	O2 ^v —Mg2—O11 ^v	85,3 (3)
O3—P2—O12	107,9 (4)	O7—Mg2—O8 ^{vi}	173,5 (3)
O7—P2—O12	110,1 (4)	O7—Mg2—O10	101,0 (3)
O1—P3—O6	110,1 (4)	O7—Mg2—O11 ^v	73,1 (3)
O1—P3—O9	108,1 (4)	O8 ^{vi} —Mg2—O10	85,3 (3)
O1—P3—O11	111,1 (4)	O8 ^{vi} —Mg2—O11 ^v	100,6 (3)
O6—P3—O9	108,4 (4)	O10—Mg2—O11 ^v	173,5 (3)
O6—P3—O11	108,2 (4)	O4—Mg3—O5	163,7 (4)
O9—P3—O11	111,0 (5)	O4—Mg3—O9	85,2 (3)
O3—Mg1—O6 ⁱⁱ	163,8 (3)	O4—Mg3—O9 ⁱ	96,0 (3)
O3—Mg1—O7 ⁱⁱⁱ	89,4 (3)	O4—Mg3—O12 ^v	95,1 (3)
O3—Mg1—O8	86,8 (3)	O5—Mg3—O9	88,5 (3)
O3—Mg1—O11	101,2 (3)	O5—Mg3—O9 ⁱ	87,5 (3)
O6 ⁱⁱ —Mg1—O7 ⁱⁱⁱ	87,4 (3)	O5—Mg3—O12 ^v	99,4 (3)
O6 ⁱⁱ —Mg1—O8	92,2 (3)	O9—Mg3—O9 ⁱ	169,3 (4)
O6 ⁱⁱ —Mg1—O11	94,0 (3)	O9—Mg3—O12 ^v	85,5 (3)
O7 ⁱⁱⁱ —Mg1—O8	164,7 (3)	O9 ⁱ —Mg3—O12 ^v	104,9 (3)
O7 ⁱⁱⁱ —Mg1—O11	81,5 (3)		

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

La collecte et la réduction des données: *AFC/MSD Diffractometer Control Program* (Rigaku Corporation, 1991). La solution de la structure: *TEXSAN* (Molecular Structure Corporation, 1985). L'affinement de la structure: *RSFSL-4* dans *UNICS* (Sakurai, 1971). Les distances interatomiques et les angles: *CCPC* (Kawamura & Kawahara, 1980). La synthèse de Fourier: *RSSF-5* dans *UNICS* (Sakurai, 1971). Le graphique: *ORTEPII* (Johnson, 1971). L'impression des tableaux de F_o et de σF_o : *LISTHKL* (Yamakawa & Kawahara, 1994).

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

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: DU1170). Les processus d'accès à ces archives est donné au dos de la couverture.

Références

- Ben Amara, M., Vlasse, M., Olazcuaga, R., Le Flem, G. & Hagemann, P. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 936–939.
 Brown, I. D. & Wu, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 Ghorbel, A., d'Yvoire, F. & Dorémieux-Morin, C. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1239–1242.
 Johnson, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

- Kawamura, K. & Kawahara, A. (1980). *CCPC. Calculation of Coordination Polyhedra*. Communication Privée.
 Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, EU.
 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.
 Takano, T., Tanaka, N. & Kusunoki, M. (1973). *ABSC. Absorption Correction*. Publication of the Institute for Protein Research, Osaka Université, Japon.
 Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1994). *LISTHKL. Program for F_o and F_c Tables*. Earth Science Report, Vol. 1. Université Okayama, Japon.
 Yamakawa, J., Yamada, T. & Kawahara, A. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 986–988.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 1735–1738

Mixed Ba_{5.24}Sr_{0.76}Mg₇F₂₆

FRANK KUBEL, HANS HAGEMANN AND HANS BILL

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 30, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland. E-mail: frank.kubel@chiam.unige.ch

(Received 25 November 1996; accepted 7 July 1997)

Abstract

In orthorhombic Ba₆Mg₇F₂₆, the Ba²⁺ ion can be partially replaced by Sr²⁺ to form a mixed, disordered barium strontium magnesium fluoride. This new compound has a refined composition of Ba_{5.24(4)}Sr_{0.76(4)}Mg₇F₂₆. The volume decreases after the partial substitution from 1074.64 (10) to 1064.31 (11) Å³. The structure has two barium sites, Ba1 on Wyckoff site 8l with C_s symmetry and a coordination number of 12+1, and Ba2 on site 4j with C_{2v} symmetry and a coordination number of 12; only the Ba²⁺ on site 4j is partially replaced by Sr²⁺. The distorted octahedral fluoride environment around magnesium shows a tendency to become more irregular in the strontium-substituted compound.

Comment

During our study of rare-earth doped barium halide-containing materials (Kubel, Hagemann & Bill, 1996a,b), we became particularly interested in a low-symmetry barium environment and the possibilities for substitution of this element for use in optical applications. The *f-f* transitions of rare earth ions introduced into inorganic host materials are very sensitive to modifications in the local environment. Modifications can be brought about either by application of external pressure, which allows this type of compound to be used as a