

slight dislocation of the H atom towards an only apparently symmetric hydrogen bond cannot be excluded with certainty. The O(7)···H···O(7) bond is simultaneously a common O—O edge between two K(1)O₁₀ coordination polyhedra with K—O bonds of 2.999 and 3.142 Å. Comparable connections of two alkaline-earth polyhedra where the O—O edge represents a very short hydrogen bond were described, for example, in Na₅Cu₃(PO₄)₂[(PO₄)H(PO₄)] and in Na₅-Cu₃(AsO₄)₂[(AsO₄)H(AsO₄)] (Effenberger, 1985, 1987b).

As can be seen from Fig. 1, the pyrophosphate groups and the CuO₄ squares share common O-atom corners forming formal chains running parallel to [100]. Each pair of these chains is connected by the hydrogen bond. A three-dimensional network is built up by the fifth Cu—O bond and the K atoms.

The author thanks Professor Dr J. Zemmann for many discussions. The syntheses were supported by the Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien.

References

- BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1456–1465.
 BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 24–31.
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2754–2756.
 COCCO, G., FANFANI, L. & ZANAZZI, P. F. (1972). *Handbook of Geochemistry*. II-2. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
 DUMAS, Y. & LAPASSET, J. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1977–1982.
 EFFENBERGER, H. (1984). *Z. Kristallogr.* 168, 113–119.
 EFFENBERGER, H. (1985). *Z. Kristallogr.* 172, 97–104.
 EFFENBERGER, H. (1987a). *Z. Kristallogr.* In the press.
 EFFENBERGER, H. (1987b). *Acta Cryst.* C43, 399–402.
 EFFENBERGER, H. & PERTLIK, F. (1986). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 35, 157–166.
 FERRARIS, G. & IVALDI, G. (1984). *Acta Cryst.* B40, 1–6.
 HATHAWAY, B. J. (1984). *Struct. Bonding (Berlin)*, 57, 55–118.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 WELLS, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.
 ZEMANN, J. (1961). *Fortschr. Mineral.* 39, 59–68.
 ZEMANN, J. (1972). *Handbook of Geochemistry*. II-3. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

Acta Cryst. (1987). C43, 1239–1241

Structure du Nitrate de Thorium(IV) Tétrahydraté

PAR P. CHARPIN, G. CHEVRIER, M. LANCE, M. NIERLICH ET D. VIGNER

CEA-CEN/Saclay – IRDI/DESICP/DPC/SCM, 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France

ET J. LIVET ET C. MUSIKAS

DGR, SEP, CEN Fontenay-aux-Roses, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

(Reçu le 9 octobre 1986, accepté le 11 février 1987)

Abstract. Th(NO₃)₄.4H₂O, $M_r = 552.12$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.438$ (1), $b = 17.530$ (8), $c = 9.183$ (1) Å, $\beta = 99.72$ (1)°, $V = 1180$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.107$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 13.18$ mm⁻¹, $F(000) = 1016$, $T = 295$ K, $R = 0.037$ for 1214 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The Th atom is twelve-coordinated by O atoms, eight being from four bidentate nitrate groups. The four water molecules belong to the environment of the metal. Hydrogen bonds are either strong intramolecular water–water [2.72 (2) Å] or weak intermolecular water–nitrate O [2.92 (2) Å].

Introduction. De nombreux hydrates de nitrate de thorium(IV) ont été signalés dans la littérature, mais l'accord ne semble fait ni sur leur nombre ni sur leur composition exacte. Cependant Ferraro, Katzin & Gibson (1954), en étudiant à 298 K le système nitrate de thorium–eau–acide nitrique ont bien caractérisé les

hydrates à cinq et quatre molécules d'eau. Seule la structure du pentahydrate a été obtenue, simultanément par diffraction des rayons X (Ueki, Zalkin & Templeton, 1966) et des neutrons (Taylor, Mueller & Hitterman, 1966): le thorium est entouré par onze oxygènes dont huit proviennent de quatre nitrates bidentés et trois de molécules d'eau, les deux molécules d'eau restantes assurant la cohésion de la structure par des liaisons hydrogène. Nous avons entrepris l'étude de la structure du tétrahydrate afin d'établir la coordination de l'atome de thorium et la comparer à celle observée dans le pentahydrate.

Partie expérimentale. Cristaux obtenus par évaporation à température ambiante d'une solution aqueuse de Th(NO₃)₄.5H₂O (2 mol l⁻¹), HNO₃ (1 mol l⁻¹) et hexanoïque (1%); cristal incolore de dimensions 250 × 200 × 200 µm; diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur de graphite; paramètres

cristallins affinés par moindres carrés sur 25 réflexions avec $16 < 2\theta < 24^\circ$; réflexions de contrôle des intensités (143, 080 et 261) mesurées toutes les heures avec une perte de 33% en 26 h, correction linéaire de décroissance; 2327 réflexions mesurées dont 1214 indépendantes avec $I > 3\sigma(I)$; $4 < 2\theta < 50^\circ$; $-8 < h < 8$, $0 < k < 20$, $0 < l < 10$; correction de Lorentz-polarisation; correction d'absorption empirique à partir de mesures azimuthales (North, Phillips & Mathews, 1968) (correction maximale 0,999, minimale 0,718) suivie d'une seconde correction empirique utilisant le programme *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983) (correction maximale 1,344 et minimale 0,895); position de l'atome de thorium déterminée par la fonction de Patterson, celles des autres atomes par synthèses de Fourier-différence successives; facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés des f' et f'' , respectivement - 8,127 et 8,870 pour l'atome de thorium; facteurs de température des seuls atomes d'azote anisotropes; affinements basés sur F en utilisant une matrice totale; $R = 0,037$, $wR = 0,043$ avec $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$, $S = 5,1$; fluctuation de la densité électronique $< 1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, excepté un pic de $1,3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ proche de l'atome de thorium; programmes *SDP* (Frenz, 1983), ordinateur PDP 11/23 Plus.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1,* les distances et angles caractéristiques dans le Tableau 2.

L'atome de thorium est entouré par douze atomes d'oxygène dont huit proviennent des quatre nitrates bidentés et quatre des molécules d'eau (Fig. 1). La distance Th—O(nitrate) de valeur moyenne 2,59 (3) Å est inférieure à la distance Th—O(eau) de valeur moyenne 2,52 (1) Å. Ces distances Th—O sont comparables à celles trouvées pour le nitrate de thorium pentahydraté: Th—O(nitrate) 2,57 (3) Å, Th—O(eau) 2,46 (4) Å (Taylor *et al.*, 1966; Ueki *et al.*, 1966).

Les atomes d'oxygène O(11), O(21), O(31), O(41) et O(1) sont coplanaires (plan 1) ainsi que les atomes O(12), O(22), O(32), O(42) et O(3) (plan 2): ils forment deux pentagones presque parallèles (angle dièdre de 8°). L'atome de thorium, situé entre les plans 1 et 2, est à 1,14 Å de chacun d'eux; les deux molécules d'eau O(2) et O(4) se trouvent de part et d'autre de ces deux plans à 1,42 Å. Les quatre nitrates bidentés sont en pont entre ces deux pentagones. Le polyèdre de

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents*

	x	y	z	B(Å ²)
Th	0,2514 (1)	0,12759 (4)	0,24107 (6)	0,658 (7)
O(1)	0,586 (2)	0,1220 (9)	0,379 (1)	2,0 (2)
O(2)	0,141 (2)	0,1181 (9)	-0,028 (1)	2,0 (2)
O(3)	0,493 (2)	0,1500 (8)	0,081 (1)	1,9 (2)
O(4)	0,294 (2)	0,1408 (8)	0,514 (1)	2,1 (2)
O(11)	0,063 (2)	0,2261 (8)	0,351 (1)	1,8 (2)
O(12)	-0,085 (2)	0,1762 (8)	0,160 (1)	1,8 (2)
O(13)	-0,212 (2)	0,2639 (9)	0,270 (2)	2,9 (3)
O(21)	0,006 (2)	0,0699 (7)	0,381 (1)	1,4 (2)
O(22)	0,009 (2)	0,0192 (8)	0,171 (1)	1,8 (2)
O(23)	-0,201 (2)	-0,0132 (9)	0,298 (2)	2,7 (3)
O(31)	0,357 (2)	-0,0027 (8)	0,353 (1)	1,9 (2)
O(32)	0,366 (2)	0,0068 (8)	0,124 (2)	2,2 (3)
O(33)	0,440 (2)	-0,0989 (9)	0,235 (2)	2,6 (3)
O(41)	0,414 (2)	0,2554 (8)	0,304 (1)	1,6 (2)
O(42)	0,222 (2)	0,2591 (8)	0,102 (1)	1,8 (2)
O(43)	0,411 (2)	0,3506 (8)	0,160 (2)	2,3 (3)
N(1)	-0,084 (2)	0,223 (1)	0,261 (2)	1,8 (3)*
N(2)	-0,066 (2)	0,0222 (9)	0,286 (2)	1,5 (3)*
N(3)	0,387 (2)	-0,0357 (9)	0,237 (2)	1,9 (3)*
N(4)	0,352 (2)	0,2919 (8)	0,190 (2)	1,0 (3)*

$$* B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j \beta_{ij}$$

Tableau 2. *Distances (Å) et angles (°) caractéristiques*

Th—O(nitrate)			
Th—O(11)	2,54 (1)	Th—O(12)	2,63 (1)
Th—O(21)	2,61 (1)	Th—O(22)	2,62 (1)
Th—O(31)	2,57 (1)	Th—O(32)	2,59 (1)
Th—O(41)	2,56 (1)	Th—O(42)	2,63 (1)
Th—O(H ₂ O)			
Th—O(1)	2,59 (1)	Th—O(3)	2,53 (1)
Th—O(2)	2,47 (1)	Th—O(4)	2,48 (1)
O(2)—Th—O(4)	168,0 (4)		
Groupes nitrate			
N(1)—O(11)	1,26 (2)	O(11)—N(1)—O(12)	114 (2)
N(1)—O(12)	1,24 (2)	O(11)—N(1)—O(13)	123 (2)
N(1)—O(13)	1,20 (2)	O(12)—N(1)—O(13)	123 (2)
N(2)—O(21)	1,26 (2)	O(21)—N(2)—O(22)	114 (2)
N(2)—O(22)	1,28 (2)	O(21)—N(2)—O(23)	123 (2)
N(2)—O(23)	1,20 (2)	O(22)—N(2)—O(23)	123 (2)
N(3)—O(31)	1,27 (2)	O(31)—N(3)—O(32)	114 (2)
N(3)—O(32)	1,27 (2)	O(31)—N(3)—O(33)	123 (2)
N(3)—O(33)	1,17 (2)	O(32)—N(3)—O(33)	122 (2)
N(4)—O(41)	1,25 (2)	O(41)—N(4)—O(42)	116 (1)
N(4)—O(42)	1,29 (2)	O(41)—N(4)—O(43)	123 (1)
N(4)—O(43)	1,17 (2)	O(42)—N(4)—O(43)	121 (1)

coordination de l'atome de thorium peut ainsi être décrit comme un antiprisme pentagonal bicappé.

La géométrie des ions nitrate est semblable à celle trouvée dans le nitrate de thorium pentahydraté (Taylor *et al.*, 1966), la distance N—O(terminal) étant inférieure aux distances N—O(liés), l'angle O(lié)—N—O(lié) significativement plus faible que les deux autres angles, O(terminal)—N—O(lié).

Dans le nitrate de thorium pentahydraté, trois molécules d'eau sont dans l'environnement de l'atome de thorium, les deux autres reliant entre elles les molécules $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ par des liaisons hydro-

* La valeur des liaisons et angles entre atomes, les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43787: 16 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.

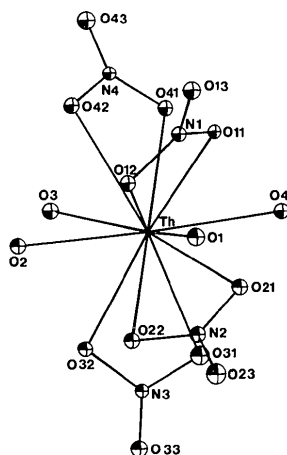


Fig. 1. Représentation ORTEP (Johnson, 1976) de l'unité moléculaire.

gène. L'étude par diffraction de neutrons (Taylor *et al.*, 1966) a mis en évidence deux types de liaison hydrogène intermoléculaire: des liaisons fortes avec des distances O(eau libre)—O(eau liée au thorium) de l'ordre de 2,70 Å et des liaisons plus faibles, O(eau libre)—O(nitrate) de 2,90 Å. Une recherche de telles liaisons intra et intermoléculaires effectuée sur le

tétrahydrate à partir des distances oxygène—oxygène a montré l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires fortes entre les molécules d'eau liées à l'atome de thorium [O(1)—O(3) 2,75 (2) Å, O(1)—O(4) 2,70 (2) Å] et de liaisons hydrogène intermoléculaires faibles possibles entre les molécules d'eau et les oxygènes des nitrates [O(1)—O(42) 2,98 (2) Å, O(2)—O(22) 2,87 (2) Å].

Références

- FERRARO, J. R., KATZIN, L. I. & GIBSON, G. (1954). *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 909–911.
 FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius Structure Determination Package; SDP Users Guide*, version du 6 janvier 1983. Enraf-Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B et 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*II. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 TAYLOR, J. C., MUELLER, M. H. & HITTERMAN, R. L. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 842–851.
 UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836–841.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1241–1243

Structure of a New Mini-Laser Material, $\text{K}_3\text{NdSi}_2\text{O}_7$ *

BY M. S. HWANG AND H. Y.-P. HONG

Department of Chemical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan

AND M. C. CHENG AND Y. WANG†

Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

(Received 16 December 1986; accepted 23 February 1987)

Abstract. $M_r = 2574$, hexagonal, $P6_3/mcm$, $a = 10.025$ (1), $c = 14.526$ (1) Å, $V = 1264.1$ (3) Å³, $Z = 6$, $D_x = 3.387$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7093$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7.945$ mm⁻¹, $F(000) = 1206$, $T = 298$ K, final $R = 0.0308$ for 1417 observed reflections. The crystal structure consists of columns of discrete Si_2O_7 units formed by two SiO_4 tetrahedra sharing one corner. There are two types of NdO_6 polyhedra: an octahedron and a trigonal prism. The SiO_4 and NdO_6 polyhedra are linked to form a rigid three-dimensional

network in which K^+ ions are situated in the interstitial positions. The shortest Nd—Nd distance is 5.7878 (6) Å and no bridging O atom is found between any two Nd atoms. Therefore, this material appears to be a promising candidate for an efficient mini-laser crystal.

Introduction. Initially, laser action involving Nd^{3+} fluorescence was observed only in host materials exhibiting severe concentration quenching, *i.e.* high amounts of Nd^{3+} in the host silicate crystal. However, Danielmeyer & Weber (1972) found that concentration quenching is greatly reduced in neodymium pentaphosphate, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$. Laser action has also been obtained in several compounds with reduced con-

* This work was sponsored by the Chung Shan Institute of Science and Technology, contract No. 114.

† To whom all correspondence should be addressed.