

The latter method is probably the best because only the *c* axis is affected by the rotation around the twofold axis. This implies that a difference between the values obtained from the two methods (*j* and *J*) is a degree of the nonideality of the octahedra, or a measure of the relevance of the method used.

For the calculation of the tilt angles from the atomic positional parameters we have:

$$w(B)_c = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{x(O2) - x(O1)}{y(O2) - y(O1)} \cdot \frac{a}{b} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{1 - y(O1) - y(O2)}{x(O1) + x(O2)} \cdot \frac{b}{a} \right]$$

$$w(B')_c = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{x(O2) - x(O1)}{1 + y(O1) - y(O2)} \cdot \frac{a}{b} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{1 - y(O2) - y(O1)}{1 - x(O2) - x(O1)} \cdot \frac{b}{a} \right]$$

$$j(B)_c = \operatorname{arctg} [(\{| \frac{1}{2} - x(O3) | a \|^2 + \{| 1 - y(O3) | b \|^2\}^{1/2} / |z(O3)| c]$$

$$j(B')_c = \operatorname{arctg} [(\{| \frac{1}{2} - x(O3) | a \|^2 + \{| 1 - y(O3) | b \|^2\}^{1/2} / | \frac{1}{2} - z(O3) | c]$$

In Table 3 the calculated rotation angles for the MgO_6 and TiO_6 octahedra are given. These were calculated from the Shannon radii and from the mean observed radii; angles calculated from the atomic positional parameters are also included. From this table it can be seen that the rotation angles $J(B)_i$ and $j(B)_i$, calculated from the mean observed radii, are closer to the real rotation angles $j(B)_c$ than those calculated from the

Shannon radii. The same conclusion can be drawn for the rotation angles $J(B')_i$, $j(B')_i$, $w(B)_i$ and $w(B')_i$. This is in agreement with the result that the mean observed radii are about 2% smaller than the Shannon radii.

This research project was partly financed by the Commission of the European Communities. The authors are indebted to Mr J. F. Strang and Dr R. B. Helmholdt of the Energie-onderzoek Centrum Nederland, Petten, for collection of the neutron diffraction data.

References

- GERMAN, M. & KOVBA, L. M. (1983). *Zh. Neorg. Khim.* **28**, 1034–1036.
 GLAZER, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384–3392.
 KAY, H. F. & BAILEY, P. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 219–226.
 KOESTER, L., RAUCH, H., HERKENS, M. & SCHROEDER, K. (1981). Report 1755. Kernforschungsanlage Jülich.
 LELIEVELD, R. & IJDO, D. J. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2223–2226.
 MACKE, A. J. H. (1977). *Phys. Status Solidi A*, **39**, 117–123.
 MACKE, A. J. H. & BLASSE, G. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1407–1409.
 MAREZIO, M., REMEKA, J. P. & DERNIER, P. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2008–2022.
 MEGAW, H. D. (1972). *J. Phys. (Paris) Suppl.* **33**(C2), 1–5.
 O'KEEFFE, M. & HYDE, B. G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3802–3813.
 RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 WEBER, K. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 720–725.
 WHITE, T. J. & SEGALL, R. L. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 93–98.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1475–1477

Structure du Séléniate(IV) de Cérium

PAR CHRISTIANE DELAGE

Laboratoire de Chimie Physique et Minérale, Faculté de Pharmacie, Université de Limoges, 2 rue du Docteur Marcland, 87025 Limoges, France

ALAIN CARPY ET ABDESLAM H'NAÏFI

Laboratoire de Chimie Analytique, UA 605 CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France

ET MICHEL GOURSOLLE

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, Place de la Victoire, 33076 Bordeaux CEDEX, France

(Reçu le 9 mai 1986, accepté le 24 juin 1986)

Abstract. CeSe_2O_6 , $M_r = 349.03$, synthesized by solid-state reaction, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.008$ (1), $b = 10.587$ (2), $c = 7.262$ (1) Å, $\beta = 107.00$ (1)°, $V =$

515.27 (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.08$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha}) = 0.71069$ Å, $\mu = 24.1$ mm⁻¹, $F(000) = 696$, room temperature, final $R = 0.032$ for 1242 significant

reflections. The structure consists of zigzag strings of CeO_8 distorted edge-sharing Archimedean antiprisms parallel to the a axis. The Ce—O distances range from 2.250 to 2.526 Å. Infinite $(\text{CeO}_6)^{8n^-}$ strings are linked together by selenium atoms having a threefold coordination. The lone pair E occupies the apex of a SeO_3E tetrahedron.

Introduction. Ce travail s'inscrit dans le cadre général des études structurales des séléniates(IV) et diséléniates(IV). Sont étudiés les systèmes binaires: SeO_2-MO ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$) et SeO_2-MO_2 ($M = \text{La, Te, Sn, Pb}$). Plusieurs nouvelles phases ont été isolées, et les structures cristallines de deux d'entre elles ont déjà été réalisées: CaSe_2O_5 (Delage, Carpy & Goursolle, 1982a) et $\text{Te}_2\text{Se}_2\text{O}_8$ (Delage, Carpy & Goursolle, 1982b). Cet article se rapporte à l'un des systèmes binaires envisagés: $\text{SeO}_2-\text{CeO}_2$, et décrit la structure cristalline de la phase originale CeSe_2O_6 .

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Ce(1)	2602 (1)	960 (0)	141 (0)	0,4 (0)
Se(2)	2391 (1)	2836 (1)	4308 (1)	0,5 (0)
Se(3)	2786 (1)	-691 (1)	-4355 (1)	0,5 (0)
O(4)	1417 (3)	2404 (5)	2002 (8)	1,0 (2)
O(5)	4057 (7)	3995 (5)	4086 (7)	0,7 (2)
O(6)	704 (3)	3953 (5)	4564 (7)	0,7 (2)
O(7)	1861 (3)	206 (5)	-2885 (8)	0,9 (2)
O(8)	5256 (3)	-889 (5)	-3152 (8)	0,9 (2)
O(9)	1947 (9)	-2138 (6)	-3947 (8)	1,3 (2)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Code de symétrie: (i) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (iv) $1-x, -y, -z$; (v) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$.			
Se(2)—O(4)	1,677 (5)	Se(3)—O(7)	1,693 (5)
Se(2)—O(5)	1,733 (5)	Se(3)—O(8)	1,709 (5)
Se(2)—O(6)	1,720 (5)	Se(3)—O(9)	1,697 (5)
O(4)—Se(2)—O(5)	100,8 (2)	O(7)—Se(3)—O(8)	105,3 (2)
O(5)—Se(2)—O(6)	91,5 (2)	O(8)—Se(3)—O(9)	98,6 (2)
O(6)—Se(2)—O(4)	101,7 (2)	O(9)—Se(3)—O(7)	100,3 (2)
Ce(1)—O(5 ^l)	2,377 (5)	Ce(1)—O(8 ^l)	2,263 (5)
Ce(1)—O(4)	2,347 (5)	Ce(1)—O(6 ^l)	2,414 (5)
Ce(1)—O(9 ^l)	2,250 (5)	Ce(1)—O(5 ^{ll})	2,526 (5)
Ce(1)—O(6 ^{ll})	2,333 (5)	Ce(1)—O(7)	2,251 (5)
O(5 ^l)—Ce(1)—O(7)	86,3 (2)	O(9 ^l)—Ce(1)—O(5 ^l)	96,3 (2)
O(7)—Ce(1)—O(5 ^l)	76,8 (2)	O(4)—Ce(1)—O(5 ^l)	98,3 (2)
O(5 ^l)—Ce(1)—O(4)	70,1 (2)	O(8 ^l)—Ce(1)—O(9 ^l)	105,9 (2)
O(4)—Ce(1)—O(9 ^l)	75,6 (2)	O(8 ^l)—Ce(1)—O(7)	146,1 (2)
O(9 ^l)—Ce(1)—O(6 ^{ll})	69,6 (2)	O(4)—Ce(1)—O(8 ^l)	73,2 (2)
O(6 ^{ll})—Ce(1)—O(8 ^l)	77,6 (2)	O(6 ^{ll})—Ce(1)—O(6 ^{ll})	65,8 (2)
O(8 ^l)—Ce(1)—O(6 ^{ll})	73,4 (2)	O(5 ^l)—Ce(1)—O(5 ^{ll})	65,3 (2)
O(6 ^{ll})—Ce(1)—O(5 ^{ll})	60,1 (2)	O(9 ^l)—Ce(1)—O(7)	87,7 (2)
O(4)—Ce(1)—O(7)	140,7 (2)	O(4)—Ce(1)—O(6 ^{ll})	125,6 (2)
O(4)—Ce(1)—O(6 ^{ll})	140,4 (2)	O(5 ^l)—Ce(1)—O(8 ^l)	130,4 (2)
O(5 ^l)—Ce(1)—O(6 ^{ll})	151,9 (2)		
Se(2)—Se(3 ^l)	3,889 (1)	Ce(1)—Se(2)	3,658 (1)
Ce(1)—Ce(1 ^l)	3,984 (1)	Ce(1)—Se(3)	3,739 (1)

Partie expérimentale. La phase CeSe_2O_6 , de couleur orange, a été obtenue par interaction directe à 543 K, du dioxyde de sélénium SeO_2 et de l'oxyde de cérium CeO_2 , en tube scellé de silice. La réaction était totale après deux traitements thermiques de 24 h, séparés par un broyage fin. Des monocristaux de cette phase ont été obtenus par fusion dans un excès de dioxyde de sélénium suivie d'un refroidissement lent. Cristal rendu sphérique, couleur orangé, diamètre 200 µm, diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4, monochromateur graphite. Maille affinée à partir de 25 réflexions ($3,5^\circ < \theta < 15,5^\circ$).

Extinctions systématiques: $h0l$ pour $h+l$ impair, $0k0$ pour k impair; 3192 réflexions mesurées dont 2869 avec $I \geq 3\sigma(I)$, $h: -9 \text{ à } +9, k: -14 \text{ à } +14, l: 0 \text{ à } +10$; $2\theta_{\text{max}} = 44,0^\circ$, 1453 réflexions uniques, $R_{\text{int}} = 0,064$, correction Lp , absorption négligée, contrôle d'intensité toutes les 5400 s ($\bar{3}\bar{3}3, 331, 33\bar{3}$), variation $< \pm 3\sigma$. Calculs sur ordinateur CII-HB MINI 6/92. Facteurs de diffusion Cromer & Waber (1974). Diffusion anomale pour Ce et Se. Déconvolution Patterson pour Ce et Se, Fourier densité pour O. Affinement anisotrope par moindres carrés sur F des 1242 réflexions observées; $w = 1$ si $|F_o| < P$, $P = [F_o^2(\text{max.})/10]^{1/2}$, $w = (P/F_o)^2$ si $|F_o| > P$; $R = 0,032$, $wR = 0,041$, $S = 0,68$ (82 paramètres), $\Delta\rho \pm 0,5 \text{ e \AA}^{-3}$ dans la dernière Fourier-différence; $\Delta/\sigma_{\text{moy}} = 0,42$, $\Delta/\sigma_{\text{max}} = 2$ au dernier cycle. (Programmes CRISTA, CRISAF, CRISEC, UTIL, Laboratoire de Cristallographie, Univ. de Bordeaux I, Talence.)

Discussion. Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont présentés dans le Tableau 1.* Les distances et les angles interatomiques sont donnés dans le Tableau 2.

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée dans la Fig. 1. Il apparaît des ions $(\text{SeO}_3)^{2-}$ et des ions Ce^{4+} . On peut donc considérer ce composé comme un séléniate(IV) de cérium. Mais le réseau cristallin de la phase CeSe_2O_6 peut aussi se décrire comme résultant de l'assemblage de chaînes $(\text{CeO}_6)^{8n^-}$ indépendantes centrées sur les atomes de cérium; et d'ions Se^{4+} qui assurent la cohésion du réseau en reliant les chaînes entre elles.

Chaînes $(\text{CeO}_6)^{8n^-}$. Des chaînes infinies en zigzag parallèles à la direction [100] sont formées d'antiprismes CeO_8 , très déformés, construits sur deux bases carrées parallèles, ayant tourné l'une par rapport à l'autre d'un angle de 45° . Les plans de base carrées des polyèdres sont définis respectivement par $O(5^{ll})$, $O(5^l)$,

* 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 43178: 11 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.

O(7), O(6ⁱⁱ) et O(4), O(9^v), O(6ⁱⁱⁱ), O(8^{iv}). Ces antiprismes sont liés entre eux par mise en commun de deux arêtes: O(5ⁱ)—O(5ⁱⁱ) et O(6ⁱⁱ)—O(6ⁱⁱⁱ); ils se déduisent les uns des autres par un centre de symétrie. La structure de CeSe_2O_6 peut être rapprochée de celle de CaSe_2O_6 (Delage *et al.*, 1982a), dans laquelle on observe des chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n}$ formées par les polyèdres de coordination du calcium. Ceux-ci sont liés entre eux par mise en commun de deux arêtes, comme dans la structure décrite dans cet article.

Coordinence du cérium. L'atome de cérium présente la coordinence 8. Cet environnement est fréquent pour cet élément aussi bien à l'état trivalent que tétravalent (Céolin & Rodier, 1976; Lindgren, 1976; Rzaigui, Ariguib, Averbuch-Pouchot & Durif, 1983). Les distances $\text{Ce}^{IV}\text{—O}$ sont comprises entre 2,250 et

2,526 Å (longueur moyenne égale à 2,345 Å). Elles correspondent à celles calculées par Lindgren (1976) dans un oxysulfate de cérium(IV): $\text{CeOSO}_4\text{H}_2\text{O}$; dans ce composé les distances $\text{Ce}^{IV}\text{—O}$ ont des longueurs comprises entre 2,188 et 2,587 Å (longueur moyenne égale à 2,366 Å). De plus, dans cet oxysulfate de cérium(IV), les oxygènes constituant l'environnement du cérium sont également situés aux sommets d'un antiprisme archimédien.

Coordinence du sélénium. Chaque atome de sélénium Se(2) et Se(3) est lié à trois atomes d'oxygène, ces derniers appartenant aux chaînes $(\text{CeO}_6)_n^{8n}$. L'environnement du sélénium(IV) est constitué de pyramides SeO_3 . Cette coordinence du sélénium(IV) est habituelle et se rencontre dans de nombreux composés (Delage *et al.*, 1982b; Legros & Galy, 1978). Les distances et les angles à l'intérieur des groupements $(\text{SeO}_3)^{2-}$ sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans les structures ci-dessus (Tableau 2).

Par application de la théorie relative au rôle stéréochimique des paires électroniques non liées (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975), l'environnement du sélénium peut aussi être décrit par un tétraèdre quasi-régulier dont le plan de base est défini par trois oxygènes et l'apex occupé par la paire E. L'atome de sélénium est situé plus près de l'apex que des oxygènes constituant la base. La distance moyenne Se—plan de base est de 0,79 Å; on peut évaluer la distance moyenne Se—E à 1,30 Å.

Comme dans la phase CuSe_2O_5 (Meunier, Svensson & Carpy, 1976), les paires E pointent dans des directions opposées. La Fig. 2 montre les dispositions respectives de ces paires électroniques.

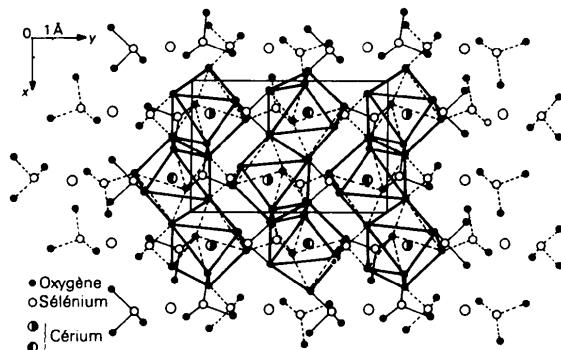


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

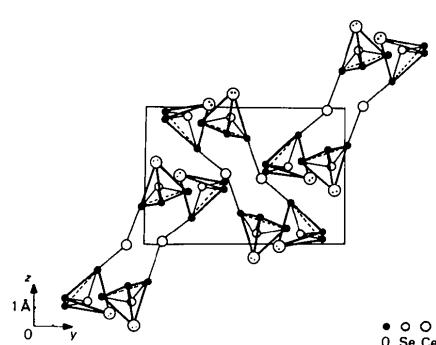


Fig. 2. Schématisation de la structure en projection sur le plan (100).

Références

- CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst. B32*, 1476–1479.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- DELAGE, C., CARPY, A. & GOURSOLLE, M. (1982a). *Acta Cryst. B38*, 1278–1280.
- DELAGE, C., CARPY, A. & GOURSOLLE, M. (1982b). *C.R. Acad. Sci. Sér II*, **295**, 981–983.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- LEGROS, J. P. & GALY, J. (1978). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 705–707.
- LINDGREN, O. (1976). *Acta Cryst. B32*, 3347–3348.
- MEUNIER, G., SVENSSON, C. & CARPY, A. (1976). *Acta Cryst. B32*, 2664–2667.
- RZAIGUI, M., ARIGUIB, N. K., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1983). *J. Solid State Chem.* **50**, 240–246.