

C(3)*R* and C(4)*S* respectively. They are opposite to the previously reported configurations C(3)*S* and C(4)*R*, which were assigned on the basis of the benzoate rule (Gurevich *et al.*, 1968). The contradiction may be due to the limitation of the benzoate rule or to the inversion of the hydroxy group of latumcidin during reduction.

Table 6. Intermolecular contacts less than 3.50 Å

i	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$-z$
ii	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} + y$	$z$
iii	$\frac{1}{2} + x$	$-\frac{1}{2} + y$	$z$
iv	$x$	$1 + y$	$z$
v	$\frac{1}{2} - x$	$-\frac{1}{2} + y$	$-z$

O(2)–N(1 <sup>i</sup> )	2.790 Å	O(3)–C(7 <sup>i</sup> )	3.309 Å
C(7)–O(3 <sup>i</sup> )	3.473	C(2)–O(4 <sup>ii</sup> )	3.257
C(1)–O(4 <sup>iii</sup> )	3.104	C(1)–O(2 <sup>iii</sup> )	3.410
O(5)–O(4 <sup>iv</sup> )	2.459	O(2)–O(4 <sup>iv</sup> )	3.329
O(1)–C(2 <sup>iv</sup> )	3.295	O(1)–C(7 <sup>iv</sup> )	3.428
O(1)–C(8 <sup>iv</sup> )	3.087	O(1)–N(1 <sup>iv</sup> )	2.912
O(3)–C(7 <sup>v</sup> )	3.473	C(7)–O(3 <sup>v</sup> )	3.309
N(1)–O(2 <sup>v</sup> )	2.790		

A projection of the crystal structure viewed along the *b* axis, with designations of short intermolecular atomic distances, is shown in Fig. 4. Also, molecular contacts less than 3.50 Å are given in Table 6. Strong hydrogen bonds (2.46 Å) are observed between atoms O(5) and O(4'); chains of selenic acid molecules are formed parallel to the *b* axis. Here, the prime means that the atom belongs to the adjacent molecule displaced by a unit translation along the *b* axis. Hydrogen bonds are also observed between O(2) and N(1) atoms (2.79 Å). Distances O(1)···N(1') (2.91 Å) and O(1)···C(8') (3.09 Å) are fairly short. These distances may indicate some

interaction between O(1) and N(1'), and/or between O(1) and C(8'). The former interaction may be due to charge-transfer from O(1) to N(1'). Thus, the structure is made up of chains of selenic acid and columns of latumcidin molecules parallel to the *b* axis. Each chain of selenic acid is connected to a column of latumcidin with the hydrogen bonds. These structural units are laterally combined by the van der Waals force. Thus, the needle-like form of the crystal is well explained by the existence of the rather strong intermolecular forces along the *b* axis.

Calculations were carried out on the HITAC 5020E computer at the computer centre of this university. The authors acknowledge Dr Yasuaki Ogawa for his kind collaboration on this work.

#### References

- ASHIDA, T. (1967). *HBL5 IV, The Universal Crystallographic Computing System* (I), p. 65. Japanese Crystallographic Association.
- ERLANDSSON, G. (1955). *Arkiv Fysik*, **9**, 341.
- GUREVICH, A. I., KOLOSOV, M. N., KOROBKO, V. G. & ONOPRIENKO, V. V. (1968). *Tetrahedron Letters*, **18**, 2209.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KÁLMÁN, A., STEPHENS, J. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1451.
- MIJLHOFF, F. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 795.
- SAKAGAMI, Y., YAMAGUCHI, I., YONEHARA, H., OKIMOTO, Y., YAMANOUCHI, S., TAKIGUCHI, K. & SAKAI, H. (1958). *J. Antibiotics*, Ser. A, **11**, 6.
- UMEZAWA, H., TAZAKI, T. & FUKUYAMA, S. (1951). *Japan Med. J.* **4**, 331.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 2345

## Sur Quelques Fluométallates Alcalino-Terreux. I. Structure Cristalline de BaFeF<sub>5</sub> et SrAlF<sub>5</sub>

PAR RÉGNAULT VON DER MÜHLL, STEN ANDERSSON\* ET JEAN GALY

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.*, 351, cours de la Libération, 33-Talence, France

(Reçu le 11 décembre 1970, revu le 12 mars 1971)

The crystal structure of the tetragonal A<sup>II</sup>B<sup>III</sup>F<sub>5</sub> phases has been determined by single-crystal analysis of BaFeF<sub>5</sub> and SrAlF<sub>5</sub>. In the BaFeF<sub>5</sub> lattice iron and fluorine atoms are grouped in two different kinds of chains, both having the formula (FeF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>n-</sup>: the first is linear, the second ramified. To a first approximation the space group is *I4*, but a small distortion along the *c* axis in fact doubles the *c* parameter, the space group becoming *P4*.

Lors de l'étude des systèmes AF<sub>2</sub>–FeF<sub>2</sub>–FeF<sub>3</sub> dans lesquels A était un élément alcalino-terreux, Ravez, Viollet, de Pape & Hagenmuller (1967) ont mis en évidence

un grand nombre de composés inédits parmi lesquels la phase quadratique BaFeF<sub>5</sub> semblait jouer le rôle de pivot (Ravez & Hagenmuller, 1967; Ravez *et al.*, 1967; Ravez, 1968). D'après ces auteurs cette phase donne des solutions solides avec un autre fluoferrite Sr<sub>3</sub>(FeF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> et avec une phase Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>9</sub> dans laquelle le fer se trouve simultanément aux degrés d'oxydation

\* Adresse actuelle: Institute of Technology, Chemical Centre Department of Inorganic Chemistry, Box 740, S-22007 Lund 7, Suède.

+II et +III (Ravez, de Pape & Hagenmuller, 1967). Le passage de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  à  $\text{BaFeF}_5$  est caractérisé par une insertion de fluor qui coïncide avec le remplacement du strontium par le baryum et l'oxydation du fer divalent en fer trivalent la solution solide se formulant :  $\text{Ba}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_{(1+x)}\text{F}_{9+x}$  (Dumora & Ravez, 1969; Grannec & Ravez, 1970; Ravez *et al.*, 1967, 1968; Ravez, 1969; Ravez & Dumora, 1969; Ravez, Grannec, Portier & Hagenmuller, 1970; Ravez, Vassiliadis & Hagenmuller, 1969). Un large domaine d'existence a également été mis en évidence avec  $\text{SrFeF}_5$  de symétrie monoclinique. L'étude des fluoaluminates alcalinoterreux a également permis de mettre en évidence une phase  $\text{SrAlF}_5$  isotype  $\text{BaFeF}_5$ . Il en est de même pour  $\text{PbAlF}_5$ ,  $\text{SrGaF}_5$ ,  $\text{PbGaF}_5$ ,  $\text{BaTiF}_5$ ,  $\text{BaVF}_5$  et  $\text{SrCrF}_5$  (Ravez *et al.*, 1967, 1969, 1970; Cretenet, 1969).

C'est dire l'intérêt que revêt la détermination de ces structures. Nous nous sommes limités dans un premier temps à l'étude de la structure de type  $\text{ABF}_5$  pour les composés  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{SrAlF}_5$ .

### Etude radiocristallographique

Des monocristaux de  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{SrAlF}_5$  ont été obtenus par refroidissement lent après fusion. Les dimensions des monocristaux utilisés sont les suivantes :  $0,04 \times 0,04 \times 0,15$  mm pour  $\text{BaFeF}_5$  et  $0,16 \times 0,16 \times 0,97$  mm pour  $\text{SrAlF}_5$ .

Les paramètres de la maille cristalline déterminés à partir des diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont été affinés d'après les données des diffractogrammes de poudre en utilisant la méthode des moindres carrés. Les résultats sont rapportés au Tableau 1.

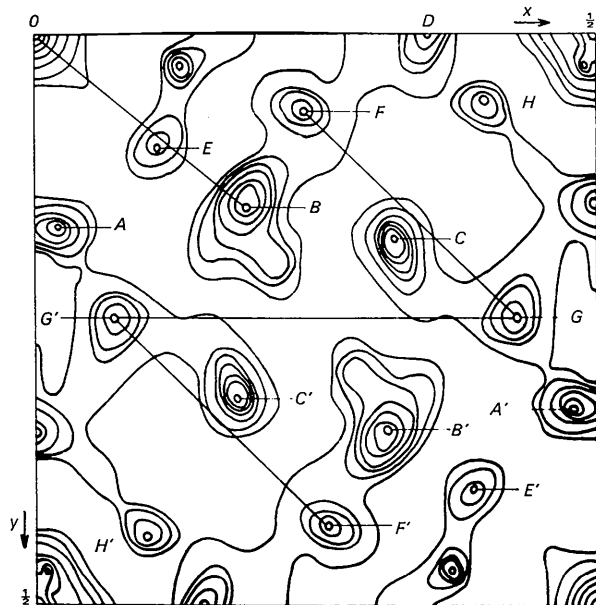


Fig.1 Projection de la fonction de Patterson sur le plan  $xOy$  pour la phase  $\text{BaFeF}_5$ .

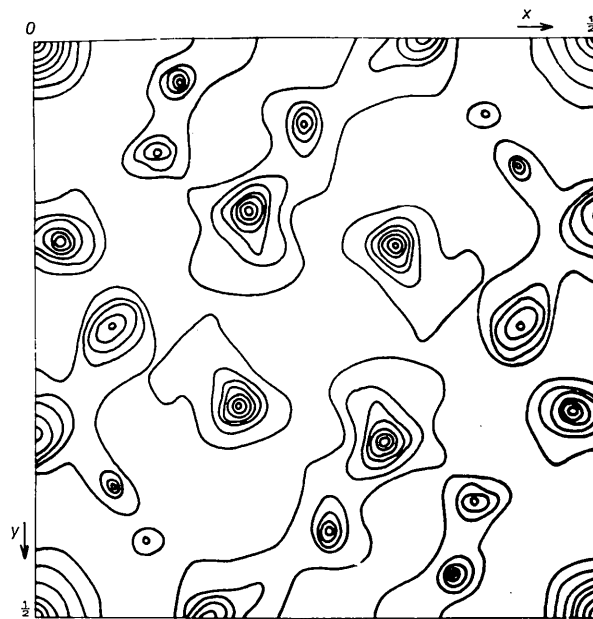


Fig.2. Projection de la fonction de Patterson sur le plan  $xOy$  pour la phase  $\text{SrAlF}_5$ .

Tableau 1. Données cristallographiques des phases  $\text{SrAlF}_5$  et  $\text{BaFeF}_5$

Paramètres	$\text{SrAlF}_5$	$\text{BaFeF}_5$
	$a = 14,08_9 \pm 0,02$	$a = 14,91_9 \pm 0,02$
	$c = 14,33_4 \pm 0,02$	$c = 15,21_8 \pm 0,02$
$d_{\text{obs.}}$	$3,86 \pm 0,04$	$4,49 \pm 0,05$
$d_x$	3,92	4,52
Z	32	32

$\text{SrAlF}_5$  et  $\text{BaFeF}_5$  cristallisent dans le système quadratique. Les densités mesurées sont en bon accord avec les densités calculées pour  $z = 32$  motifs par maille.

La détermination du paramètre  $c$  a été effectuée sur un diagramme de Bragg réalisé suivant l'axe  $Oz$  avec un temps de pose très important. Les strates telles que  $l = 2n + 1$  ont en effet une intensité très faible. Ce phénomène se retrouve également dans le cas des phases  $\text{A}_3^{\text{II}}(\text{FeF}_6)_2$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Nous verrons dans la suite de cet article que ces strates résultent de légères distorsions affectant le réseau suivant l'axe  $Oz$ . Dans une première approche nous avons étudié le sous-réseau tel que  $c_a = c/2$ .

### Détermination de la structure du sous-réseau ( $c_a = c/2$ )

Les déterminations des structures cristallines de  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{SrAlF}_5$  ont été menées simultanément. Dans le cas des strates principales la règle d'existence des taches de diffraction est  $h + k + \frac{1}{2}l = 2n$ . Cette règle implique une maille de mode centré, dont la symétrie peut être donnée par huit groupes spatiaux :  $I4$ ,  $I\bar{4}$ ,  $I4/m$ ,  $I422$ ,  $I4mm$ ,  $I\bar{4}2/m$ ,  $I\bar{4}m2$ ,  $I4/mmm$ . Les réflexions des plans  $hk0$ ,  $hk2$ ,  $hk4$ ,  $hk6$  et  $hk8$  ont été recueillies à l'aide

d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (radiation Cu  $K\alpha$ ). La technique des films multiples a été utilisée et l'intensité des taches mesurées par microdensitométrie. Les facteurs de diffusion atomique du  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $F^-$ , corrigés de la dispersion anormale, étaient ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les calculs ont été effectués sur IBM 1130.

La mesure des intensités diffractées montre que les facteurs de structure.  $F_{(hkl)}$  et  $F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$  sont différents en valeur absolue. Ce résultat nous limite aux groupes spatiaux  $I4$ ,  $I\bar{4}$ , et  $I4/m$ .

Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) a montré que  $BaFeF_5$  et  $SrAlF_5$  possédaient une structure non centrosymétrique.

Il reste donc deux groupes d'espace possibles:  $I4$  et  $I\bar{4}$ . En projection sur le plan  $xOy$  ces deux groupes spatiaux possèdent la même symétrie (groupe de symétrie plan  $P4$ ). Cette projection est centrosymétrique, nous nous servons largement des propriétés de celle-ci pour l'étude des structures de  $BaFeF_5$  et  $SrAlF_5$ .

La comparaison des paramètres de mailles des composés alcalins (à cation  $A^I$ ) et alcalino-terreux (à cation  $A^{II}$ ) nous a conduit à rapprocher les phases de type  $A_2^{II}BF_5$  (Portier, Tressaud, de Pape & Hagenmuller, 1968), et  $A^{II}BF_5$ . Dans tous les cas l'un des paramètres comporte en effet une valeur comprise entre 7 et 8 Å (Tableau 2). Cette valeur correspond sensiblement en fait au double de la hauteur d'un octaèdre  $BF_6$ : les structures de toutes les phases  $A_2^{II}BF_5$  comportent des chaînes d'octaèdres de formule  $(BF_6)_n^{2n-}$  qui se développent suivant une direction cristallographique principale. Il paraît donc raisonnable de prévoir dans le

réseau des phases  $A^{II}BF_5$  la présence de telles chaînes parallèles à l'axe  $c$  et entourées par les cations  $A^{2+}$ .

Tableau 2. Comparaison des paramètres  $c$  des mailles quadratiques des phases  $A_2^{II}BF_5$  et  $A^{II}BF_5$

Phases	$c$ (Å)
$K_2AlF_5$	7,10
$K_2FeF_5$	7,35
$Rb_2FeF_5$	7,35
$Tl_2AlF_5$	7,46
$SrAlF_5$	$7,17 \times 2$
$BaFeF_5$	$7,62 \times 2$

La détermination de la position des atomes alcalino-terreux, 'atomes lourds' de la structure, a été effectuée à partir de la projection orthogonale de la fonction de Patterson sur le plan  $xOy$ .

Les Figs. 1 et 2 reproduisent la projection de la fonction de Patterson pour un quart de maille projeté sur  $xOy$  pour  $BaFeF_5$  et  $SrAlF_5$  respectivement. La similitude des deux projections montre bien que les deux phases sont isostructurales.

Sur la Fig. 1 relative à  $BaFeF_5$  il n'est possible d'identifier que les pics correspondant aux vecteurs Ba-Ba et Ba-Fe.  $O$  est le pic origine.

-  $A, B, C, D, A', B', C', D'$  correspondent à des vecteurs Ba-Ba;

-  $E, F, G, E', F', G'$ , correspondent à des vecteurs Ba-Fe.

-  $H$ , situé en  $x = \frac{1}{2}, y = 0$  est un massif important pouvant correspondre soit à un vecteur Ba-Ba soit à la superposition de plusieurs vecteurs Ba-Fe ou Fe-Fe.

L'existence de vecteurs équipollents tels que:

$\vec{OB}$  (Ba-Ba) et  $\vec{FG}$  (Ba-Fe, Ba-Fe) ou

$\vec{OD}$  (Ba-Ba) et  $\vec{G'G}$  (Ba-Fe, Ba-Fe) est possible grâce à la présence d'atomes de fer sur l'axe  $Oz$ . Mais s'il en est ainsi c'est que la projection de Patterson doit

comporter des vecteurs  $\vec{FG}$  (Ba-Fe) et  $\vec{G'G}$  (Ba-Fe) tels que leur origine et leur extrémité coïncident avec la présence d'atomes de baryum dans la maille. Cette remarque a été décisive pour la détermination de la structure. Un essai effectué en plaçant le baryum dans les positions des pics  $F$  et  $G'$  donne un facteur de reliabilité  $R = 0,30$  pour les 50 réflexions de la strate  $hk0$  de  $BaFeF_5$ .

Une projection de la densité électronique de la maille calculée avec les facteurs expérimentaux  $F_o$  affectés du signe des facteurs  $F_c$  calculés est représentée à la Fig. 3.

La présence du baryum dans les deux sites proposés est aussi confirmée. De plus, d'importants massifs de densité électronique se manifestent en  $x = 0, y = 0$  et en  $x = 0, y = \frac{1}{2}$ . Les positions déterminées pour les atomes alcalino-terreux:

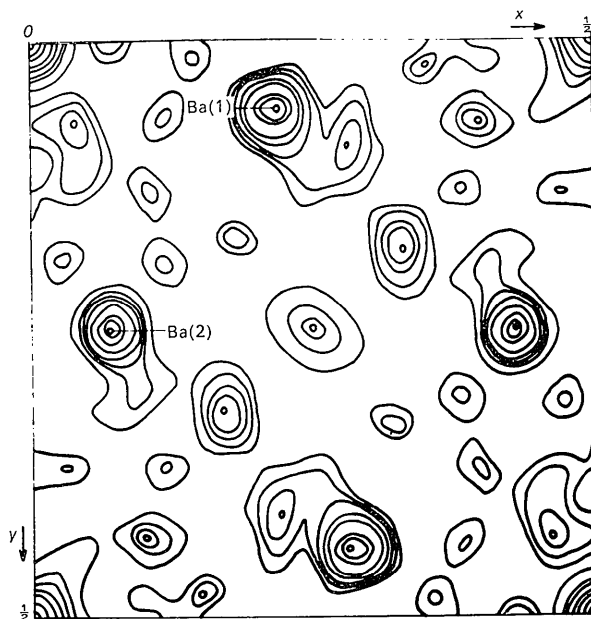


Fig. 3. Projection de la synthèse de Fourier sur le plan  $xOy$  pour la phase  $BaFeF_5$  [signes calculés en plaçant Ba(1) et Ba(2)].

Ba(1):  $x = 0,21, y = 0,06$ .

Ba(2):  $x = 0,07, y = 0,25$

correspondent dans la maille à des sites à 8 équivalents pour les deux groupes spatiaux possibles  $I4$  et  $I\bar{4}$ : il résulte 16 atomes de Type  $A^{II}$  par maille, conformément aux données chimiques.

Les pics de densité électronique situés en  $x=0, y=0$  et en  $x=0, y=\frac{1}{2}$  (Fig. 3) impliquent la présence de chaînes d'octaédres parallèles à l'axe  $Oz$ , comme la valeur du paramètre  $c$  le laissait d'ailleurs supposer.

A ce stade, nous avons poursuivi nos recherches avec les données relatives à  $SrAlF_5$  (Sr et Al ayant des numéros atomiques moins élevés que Ba et Fe, les cartes de densité électronique sont plus précises).

Une partie des atomes d'aluminium est placée à la verticale de l'origine (4 équivalents) et à verticale du point  $x=0, y=\frac{1}{2}$  (4 équivalents). Les 8 atomes d'aluminium restants sont placés dans la position générale à 8 équivalents ( $x=0,18, y=0,32, z$ ), pour laquelle un important massif de densité électronique se manifeste sur la Fig. 3. L'aluminium et le strontium étant ainsi placés, un essai effectué à partir des 74 réflexions  $hk0$  de  $SrAlF_5$  donne un facteur de fiabilité  $R=0,25$ . Dès lors, les atomes de fluor deviennent nettement visibles sur la projection de la densité électronique, (Fig. 4).

Une première ébauche de la structure peut alors être proposée, la maille comportant:

- une chaîne simple d'octaédres ( $AlF_6$ ) liés par leurs sommets le long de l'axe  $Oz$  (Fig. 5).
- une chaîne d'octaédres analogue, mais dans laquelle la moitié des sommets libres disponibles est liée à des octaédres 'satellites'; chacun de ceux-ci comporte ainsi cinq sommets isolés (Fig. 5).
- des atomes alcalino-terreux insérés entre ces deux types de chaînes.

La symétrie résultante est celle du groupe  $I4$ .

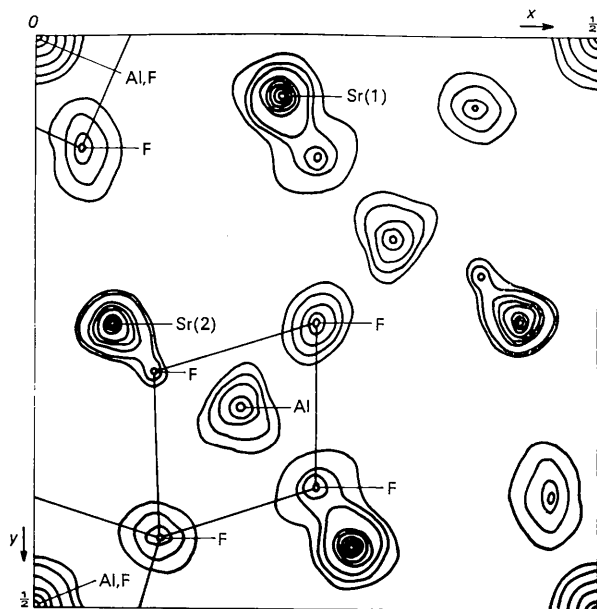


Fig. 4. Projection de la densité électronique sur le plan  $xOy$  pour la phase  $SrAlF_5$ .

Pour déterminer les cotes  $z$  des atomes de strontium et des atomes d'aluminium et de fluor qui constituent les deux chaînes, une projection de la fonction de Patterson sur le plan  $xOz$  a été effectuée au moyen de réflexions d'indice  $h0l$ .

La Fig. 6 montre que les atomes alcalino-terreux sont situés perpendiculairement à l'axe  $Oz$  dans des plans distants d'une demi-période. L'origine sur cet axe a été fixée arbitrairement en donnant la cote  $z=0$  à l'atome de strontium  $Sr(1)$  situé en ( $x=0,21; y=0,06$ ).  $Sr(2)$  était alors placé en  $z=\frac{1}{2}$ .

La seule possibilité de situer les atomes de strontium et les octaédres 'satellites' de la chaîne ramifiée à une distance raisonnable consiste à placer l'atome central Al ( $0,18; 0,33; z$ ) de cet octaèdre à une demi-période suivant  $Oz$  de l'atome de strontium  $Sr(2)$ . Nous pouvons donc prévoir pour cet atome central une cote  $z$  très voisine de celle de l'atome central de l'octaèdre 'satellite' soit  $z \approx 0$ . Les atomes d'aluminium de la chaîne ramifiée comporteront ainsi les coordonnées:

$$\begin{aligned} Al(2) \quad x=0 \quad ; \quad y=\frac{1}{2} \quad ; \quad z \approx 0 \\ Al(4) \quad x=0,18 \quad ; \quad y=0,33 \quad ; \quad z \approx 0. \end{aligned}$$

Les pics observés sur la Fig. 6 au voisinage de  $x=0, y=0, z=\frac{1}{4}$  permettent de proposer les cotes suivantes pour les atomes d'aluminium de la chaîne simple:

$$\begin{aligned} Al(1) \quad (x=0, y=0) : z \approx \frac{1}{4} \\ Al(2) \quad (x=0, y=0) : z \approx \frac{3}{4}. \end{aligned}$$

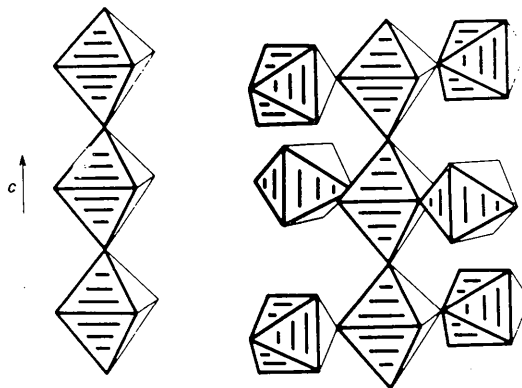


Fig. 5. Les deux types de chaînes de formule  $(BF_5)_{2n}^{2-}$ .

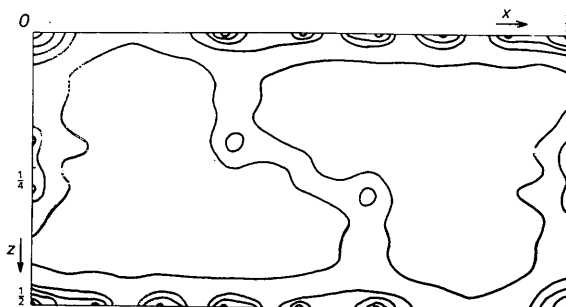


Fig. 6. Projection de la fonction de Patterson sur le plan  $xOy$ .

Tableau 3. *Coordonnées réduites ( $\times 10^4$ ) pour SrAlF<sub>5</sub> (maille en c/2)*

Positions	x	y	z	B(Å) <sup>2</sup>	
Sr(1)	8(c)	2168	545	0	0,69
Sr(2)	8(c)	692	2515	4973	0,86
Al(1)	2(a)	0	0	2670	1,28
Al(2)	2(a)	0	0	7200	0,68
Al(3)	4(b)	0	$\frac{1}{2}$ *	-35	0,50
Al(4)	8(c)	1809	3329	-90	0,59
F(1)	2(a)	0	0	360	2,30
F(2)	2(a)	0	0	4980	2,35
F(3)	8(c)	458	1125	2710	2,50
F(4)	8(c)	409	1120	7730	2,60
F(5)	4(b)	0	$\frac{1}{2}$ *	2650	1,33
F(6)	8(c)	1086	4444	-45	0,72
F(7)	8(c)	1086	4340	5182	0,40
F(8)	8(c)	2528	3874	1770	0,76
F(9)	8(c)	2517	4022	-1716	1,70
F(10)	8(c)	1046	2868	1632	0,42
F(11)	8(c)	0998	2790	-1749	1,51
F(12)	8(c)	2564	2307	164	0,58

\* Les coordonnées fractionnaires ne sont pas multipliées par 10<sup>4</sup>.

Tableau 4. *Coordonnées réduites ( $\times 10^4$ ) pour BaFeF<sub>5</sub> (maille en c/2)*

Positions	x	y	z	B(Å) <sup>2</sup>	
Ba(1)	8(c)	2166	555	0	1,29
Ba(2)	8(c)	685	2494	p,5056	1,28
Fe(1)	2(a)	0	0	0,2730	1,00
Fe(2)	2(a)	0	0	0,7297	1,30
Fe(3)	4(b)	0	$\frac{1}{2}$ *	0,0163	0,63
Fe(4)	8(c)	1828	3333	-0,0150	1,34
F(1)	2(a)	0	0	-0,0150	3,00
F(2)	2(a)	0	0	0,5005	3,00
F(3)	8(c)	514	1192	0,2685	0,33
F(4)	8(c)	500	965	0,7800	0,60
F(5)	4(b)	0	$\frac{1}{2}$ *	0,2490	2,50
F(6)	8(c)	1159	4373	0,0236	1,75
F(7)	8(c)	1091	4313	0,5230	1,42
F(8)	8(c)	2644	3797	0,1704	0,50
F(9)	8(c)	2485	4058	0,1830	1,26
F(10)	8(c)	1054	2968	0,1604	1,09
F(11)	8(c)	1003	2696	-0,1385	2,20
F(12)	8(c)	2480	2298	0,0280	0,90

\* Les coordonnées fractionnaires ne sont pas multipliées par 10<sup>4</sup>.

Tableau 5. *Distances interatomiques dans SrAlF<sub>5</sub> en Å (incertitude maximale  $\pm 0,05$  Å)*

	$d_{\text{moy.}}$		$d_{\text{moy.}}$
Al(1)-F(1)	1,66	Sr(1)-F(1)	3,16
Al(1)-F(2)	1,66	Sr(1)-F(3)	3,20
Al(1)-F(3)	1,71	Sr(1)-F(3)	2,44
Al(2)-F(2)	1,60	Sr(1)-F(4)	3,07
Al(2)-F(1)	2,26	Sr(1)-F(4)	2,21
Al(2)-F(4)	1,72	Sr(1)-F(6)	2,46
Al(3)-F(5)	1,92	Sr(1)-F(8)	2,49
Al(3)-F(5)	1,66	Sr(1)-F(9)	2,47
Al(3)-F(6)	1,72	Sr(1)-F(10)	2,66
Al(3)-F(5)	1,66	Sr(1)-F(11)	2,66
Al(3)-F(5)	1,92	Sr(1)-F(11)	3,78
Al(3)-F(7)	1,80	Sr(1)-F(12)	2,54
Al(4)-F(6)	1,87		( $d_{\text{Sr-F}} = 2,51$ Å dans SrF <sub>2</sub> )
Al(4)-F(8)	1,84		
Al(4)-F(9)	1,82		
Al(4)-F(10)	1,76	Sr(1)-Sr(2)	4,07
Al(4)-F(11)	1,81		( $d_{\text{Sr-Sr}} = 4,07$ dans SrF <sub>2</sub> )
Al(4)-F(12)	1,79		
	( $d_{\text{Al-F}} = 1,75$ Å dans AlF <sub>3</sub> )		

Tableau 6. *Distances interatomiques dans BaFeF<sub>5</sub>, en Å (incertitude maxima  $\pm 0,05$  Å)*

	$d_{\text{moy.}}$		$d_{\text{moy.}}$
Fe(1)-F(1)	2,19	Ba(1)-F(1)	3,33
Fe(1)-F(2)	1,73	Ba(1)-F(3)	3,34
Fe(1)-F(3)	1,93	Ba(1)-F(3)	2,97
Fe(2)-F(2)	1,74	Ba(1)-F(4)	3,06
Fe(2)-F(1)	1,94	Ba(1)-F(4)	2,90
Fe(2)-F(4)	1,72	Ba(1)-F(6)	2,54
Fe(3)-F(5)	1,77	Ba(1)-F(8)	2,78
Fe(3)-F(5)	2,03	Ba(1)-F(9)	2,55
Fe(3)-F(6)	1,97	Ba(1)-F(10)	2,74
Fe(3)-F(5)	2,03	Ba(1)-F(11)	2,74
Fe(3)-F(5)	1,77	Ba(1)-F(11)	3,78
Fe(3)-F(7)	1,92	Ba(1)-F(12)	2,65
Fe(4)-F(6)	1,86		( $d_{\text{Ba-F}} = 2,68$ Å dans BaF <sub>2</sub> )
Fe(4)-F(8)	1,98		
Fe(4)-F(9)	1,93		
Fe(4)-F(10)	1,85	Ba(1)-Ba(2)	4,33
Fe(4)-F(11)	1,94		( $d_{\text{Ba-Ba}} = 4,33$ Å dans BaF <sub>2</sub> )
Fe(4)-F(12)	1,85		
	( $d_{\text{Fe-F}} = 1,92$ Å dans FeF <sub>3</sub> )		

Les cotes  $z$  des atomes de fluor ont été déterminées géométriquement en supposant au départ les octaèdres  $\text{AlF}_6$  réguliers.

Plusieurs cycles d'affinement nous ont alors conduit aux résultats suivants :

- $\text{SrAlF}_5$ :  $R=0,139$  pour les 395 réflexions indépendantes observées ;
- $\text{BaFeF}_5$ :  $R=0,102$  pour 290 réflexions indépendantes.

Nous donnons les coordonnées normalisées des atomes aux Tableaux 3 et 4 et les distances interatomiques aux Tableaux 5 et 6 pour  $\text{SrAlF}_5$  et  $\text{BaFeF}_5$ . Les facteurs de structures observés et calculés pour  $\text{BaFeF}_5$  figurent au Tableau 7.

Discussion

Le réseau de la phase  $\text{A}^{\text{II}}\text{BF}_5$  ( $\text{A}^{\text{II}}=\text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{B}=\text{Al}, \text{Fe}$ ) comporte deux types de chaînes différents. L'une et l'autre sont formées d'octaèdres associés par leur sommet, elles sont parallèles à l'axe  $Oz$ , elles correspondent toutes deux à la formulation  $(\text{BF}_3)_{2n}^{2-}$ . La première est formée d'une file simple d'octaèdres ; la seconde est ramifiée et se développe suivant l'axe  $Oz$  avec un mouvement hélicoïdal, chaque déplacement d'une demi-période s'accompagnant d'une rotation des octaèdres sa-

tellites de  $90^\circ$  (axe  $4_2$ ) (Fig. 5). La Fig. 7 représente la projection de la structure sur le plan  $xOy$ . Les atomes de type B occupent les positions  $(0; 0; \sim \frac{1}{4})$  et  $(0; 0; \sim \frac{3}{4})$  dans la chaîne simple,  $(0; \frac{1}{2}; 0)$  et  $(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$  dans la chaîne ramifiée. Les atomes alcalino-terreux entourent la chaîne simple, l'ensemble ainsi formé s'insérant lui-même dans la cavité formée par les chaînes ramifiées.

La Fig. 8 représente la projection du quart de la maille de  $\text{SrAlF}_5$  sur le plan  $xOy$ ; les cotes  $z$  sont données en fractions de maille.

Détermination structurale de la super-maille dans les phases  $\text{A}^{\text{II}}\text{BF}_5$

Le groupe de symétrie correspondant à la maille complète est le groupe  $P4$ . Le nombre d'atomes en position indépendante est multiplié par 4, les positions données pour le sous-réseau (groupe  $I4$ ) subissent une transfor-

Tableau 7.  $\text{BaFeF}_5$ , facteurs de structure observés et calculés ( $L=\frac{1}{2}l$ )

h	k	l	fo	fo	h	k	l	fo	fo	h	k	l	fo	fo
1	0	0	22,5	22,5	1	0	0	22,5	22,5	1	0	0	22,5	22,5
2	0	0	20,5	20,5	2	0	0	20,5	20,5	2	0	0	20,5	20,5
3	0	0	19,5	19,5	3	0	0	19,5	19,5	3	0	0	19,5	19,5
4	0	0	17,5	17,5	4	0	0	17,5	17,5	4	0	0	17,5	17,5
5	0	0	16,5	16,5	5	0	0	16,5	16,5	5	0	0	16,5	16,5
6	0	0	15,5	15,5	6	0	0	15,5	15,5	6	0	0	15,5	15,5
7	0	0	14,5	14,5	7	0	0	14,5	14,5	7	0	0	14,5	14,5
8	0	0	13,5	13,5	8	0	0	13,5	13,5	8	0	0	13,5	13,5
9	0	0	12,5	12,5	9	0	0	12,5	12,5	9	0	0	12,5	12,5
10	0	0	11,5	11,5	10	0	0	11,5	11,5	10	0	0	11,5	11,5
11	0	0	10,5	10,5	11	0	0	10,5	10,5	11	0	0	10,5	10,5
12	0	0	9,5	9,5	12	0	0	9,5	9,5	12	0	0	9,5	9,5
13	0	0	8,5	8,5	13	0	0	8,5	8,5	13	0	0	8,5	8,5
14	0	0	7,5	7,5	14	0	0	7,5	7,5	14	0	0	7,5	7,5
15	0	0	6,5	6,5	15	0	0	6,5	6,5	15	0	0	6,5	6,5
16	0	0	5,5	5,5	16	0	0	5,5	5,5	16	0	0	5,5	5,5
17	0	0	4,5	4,5	17	0	0	4,5	4,5	17	0	0	4,5	4,5
18	0	0	3,5	3,5	18	0	0	3,5	3,5	18	0	0	3,5	3,5
19	0	0	2,5	2,5	19	0	0	2,5	2,5	19	0	0	2,5	2,5
20	0	0	1,5	1,5	20	0	0	1,5	1,5	20	0	0	1,5	1,5
21	0	0	0,5	0,5	21	0	0	0,5	0,5	21	0	0	0,5	0,5
22	1	0	22,5	22,5	22	1	0	22,5	22,5	22	1	0	22,5	22,5
23	1	0	20,5	20,5	23	1	0	20,5	20,5	23	1	0	20,5	20,5
24	1	0	19,5	19,5	24	1	0	19,5	19,5	24	1	0	19,5	19,5
25	1	0	17,5	17,5	25	1	0	17,5	17,5	25	1	0	17,5	17,5
26	1	0	16,5	16,5	26	1	0	16,5	16,5	26	1	0	16,5	16,5
27	1	0	15,5	15,5	27	1	0	15,5	15,5	27	1	0	15,5	15,5
28	1	0	14,5	14,5	28	1	0	14,5	14,5	28	1	0	14,5	14,5
29	1	0	13,5	13,5	29	1	0	13,5	13,5	29	1	0	13,5	13,5
30	1	0	12,5	12,5	30	1	0	12,5	12,5	30	1	0	12,5	12,5
31	1	0	11,5	11,5	31	1	0	11,5	11,5	31	1	0	11,5	11,5
32	1	0	10,5	10,5	32	1	0	10,5	10,5	32	1	0	10,5	10,5
33	1	0	9,5	9,5	33	1	0	9,5	9,5	33	1	0	9,5	9,5
34	1	0	8,5	8,5	34	1	0	8,5	8,5	34	1	0	8,5	8,5
35	1	0	7,5	7,5	35	1	0	7,5	7,5	35	1	0	7,5	7,5
36	1	0	6,5	6,5	36	1	0	6,5	6,5	36	1	0	6,5	6,5
37	1	0	5,5	5,5	37	1	0	5,5	5,5	37	1	0	5,5	5,5
38	1	0	4,5	4,5	38	1	0	4,5	4,5	38	1	0	4,5	4,5
39	1	0	3,5	3,5	39	1	0	3,5	3,5	39	1	0	3,5	3,5
40	1	0	2,5	2,5	40	1	0	2,5	2,5	40	1	0	2,5	2,5
41	1	0	1,5	1,5	41	1	0	1,5	1,5	41	1	0	1,5	1,5
42	1	0	0,5	0,5	42	1	0	0,5	0,5	42	1	0	0,5	0,5
43	1	1	22,5	22,5	43	1	1	22,5	22,5	43	1	1	22,5	22,5
44	1	1	20,5	20,5	44	1	1	20,5	20,5	44	1	1	20,5	20,5
45	1	1	19,5	19,5	45	1	1	19,5	19,5	45	1	1	19,5	19,5
46	1	1	17,5	17,5	46	1	1	17,5	17,5	46	1	1	17,5	17,5
47	1	1	16,5	16,5	47	1	1	16,5	16,5	47	1	1	16,5	16,5
48	1	1	15,5	15,5	48	1	1	15,5	15,5	48	1	1	15,5	15,5
49	1	1	14,5	14,5	49	1	1	14,5	14,5	49	1	1	14,5	14,5
50	1	1	13,5	13,5	50	1	1	13,5	13,5	50	1	1	13,5	13,5
51	1	1	12,5	12,5	51	1	1	12,5	12,5	51	1	1	12,5	12,5
52	1	1	11,5	11,5	52	1	1	11,5	11,5	52	1	1	11,5	11,5
53	1	1	10,5	10,5	53	1	1	10,5	10,5	53	1	1	10,5	10,5
54	1	1	9,5	9,5	54	1	1	9,5	9,5	54	1	1	9,5	9,5
55	1	1	8,5	8,5	55	1	1	8,5	8,5	55	1	1	8,5	8,5
56	1	1	7,5	7,5	56	1	1	7,5	7,5	56	1	1	7,5	7,5
57	1	1	6,5	6,5	57	1	1	6,5	6,5	57	1	1	6,5	6,5
58	1	1	5,5	5,5	58	1	1	5,5	5,5	58	1	1	5,5	5,5
59	1	1	4,5	4,5	59	1	1	4,5	4,5	59	1	1	4,5	4,5
60	1	1	3,5	3,5	60	1	1	3,5	3,5	60	1	1	3,5	3,5
61	1	1	2,5	2,5	61	1	1	2,5	2,5	61	1	1	2,5	2,5
62	1	1	1,5	1,5	62	1	1	1,5	1,5	62	1	1	1,5	1,5
63	1	1	0,5	0,5	63	1	1	0,5	0,5	63	1	1	0,5	0,5
64	1	2	22,5	22,5	64	1	2	22,5	22,5	64	1	2	22,5	22,5
65	1	2	20,5	20,5	65	1	2	20,5	20,5	65	1	2	20,5	20,5
66	1	2	19,5	19,5	66	1	2	19,5	19,5	66	1	2	19,5	19,5
67	1	2	17,5	17,5	67	1	2	17,5	17,5	67	1	2	17,5	17,5
68	1	2	16,5	16,5	68	1	2	16,5	16,5	68	1	2	16,5	16,5
69	1	2	15,5	15,5	69	1	2	15,5	15,5	69	1	2	15,5	15,5
70	1	2	14,5	14,5	70	1	2	14,5	14,5	70	1	2	14,5	14,5
71	1	2	13,5	13,5	71	1	2	13,5	13,5	71	1	2	13,5	13,5
72	1	2	12,5	12,5	72	1	2	12,5	12,5	72	1	2	12,5	12,5
73	1	2	11,5	11,5	73	1	2	11,5	11,5	73	1	2	11,5	11,5
74	1	2	10,5	10,5	74	1	2	10,5	10,5	74	1	2	10,5	10,5
75	1	2	9,5	9,5	75	1	2	9,5	9,5	75	1	2	9,5	9,5
76	1	2	8,5	8,5	76	1	2	8,5	8,5	76	1	2	8,5	8,5
77	1	2	7,5	7,5	77	1	2	7,5	7,5	77	1	2	7,5	7,5
78	1	2	6,5	6,5	78	1	2	6,5	6,5	78	1	2	6,5	6,5
79	1	2	5,5	5,5	79	1	2	5,5	5,5	79	1	2	5,5	5,5
80	1	2	4,5	4,5	80	1	2	4,5	4,5	80	1	2	4,5	4,5
81	1	2	3,5	3,5	81	1	2	3,5	3,5	81	1	2	3,5	3,5
82	1	2	2,5	2,5	82	1	2	2,5	2,5	82	1	2	2,5	2,5
83	1	2	1,5	1,5	83	1	2	1,5	1,5	83	1	2	1,5	1,5
84	1	2	0,5	0,5	84	1	2	0,5	0,5	84	1	2	0,5	0,5
85	1	3	22,5	22,5	85	1	3	22,5	22,5	85	1	3	22,5	22,5
86	1	3	20,5	20,5	86	1	3	20,5	20,5	86	1	3	20,5	20,5
87	1	3	19,5	19,5	87	1	3	19,5	19,5	87	1	3	19,5	19,5
88	1	3	17,5	17,5	88	1	3	17,5	17,5	88	1	3	17,5	17,5
89	1	3	16,5	16,5	89	1	3	16,5	16,5	89	1	3	16,5	16,5
90	1	3	15,5	15,5	90	1	3	15,5	15,5	90	1	3	15,5	15,5
91	1	3	14,5	14,5	91	1	3	14,5	14,5	91	1	3	14,5	14,5
92	1	3	13,5	13,5	92	1	3	13,5	13,5	92	1	3	13,5	13,5
93	1	3	12,5	12,5	93	1	3	12,5	12,5	93	1	3	12,5	12,5
94	1	3	11,5	11,5	94	1	3	11,5	11,5	94	1	3	11,5	11,5
95	1	3	10,5	10,5	95	1	3	10,5	10,5	95	1	3	10,5	10,5
96	1	3	9,5	9,5	96	1	3	9,5	9,5	96	1	3	9,5	9,5
97	1	3	8,5	8,5	9									

Tableau 8. Coordonnées réduites ( $\times 10^4$ ) pour  $SrAlF_5$  (maille complète)

Atomes	Cote z (maille simple I4)	cote z correspondante double P4	cote z <sub>2</sub> finale (maille double P4 après affinement)	Déplacement $\Delta = (z_2 - z_1)$
Sr(1)	0	A	0	0
		B	5000	5000
		C	2500	2560
		D	7500	7421
Sr(2)	4973	A	2486	2566
		B	7486	7420
		C	4986	4981
		D	-14	0
Al(1)	2670	A	1335	1485
		B	6335	6446
		C	3835	3971
		D	8835	8770
Al(2)	7200	A	3600	3610
		B	8600	8490
		C	6100	6083
		D	1100	1030
Al(3)	-35	A	-16	-35
		B	4984	5000
		C	2484	2380
		D	7484	7461
Al(4)	-90	A	-45	-45
		B	4955	5000
		C	2455	2528
		D	7455	7416

Tableau 9.  $SrAlF_5$ , facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	H	K	L	F0	Fc	
4	0	0	136.3	145.8	2	10	0	109.9	107.1	16	5	1	0.8	3.6	2	1	2	31.6	38.4	5	12	2	42.2	56.4	
6	0	0	194.0	190.2	4	10	0	74.1	73.0	1	6	1	2.0	1.5	4	1	2	125.2	123.2	9	12	2	31.3	44.7	
10	0	0	36.8	27.9	6	10	0	106.9	96.0	3	6	1	8.0	5.1	6	1	2	99.1	98.4	2	13	2	42.2	54.4	
12	0	0	40.9	39.2	3	11	0	110.7	104.2	5	6	1	5.0	0.8	8	1	2	67.2	57.9	8	13	2	83.4	81.8	
16	0	0	61.6	67.4	7	11	0	117.3	105.3	7	6	1	2.4	1.0	17	1	2	158.6	153.1	17	13	2	47.3	47.1	
7	1	0	37.0	11.9	9	11	0	69.6	68.8	9	6	1	2.6	1.9	16	1	2	51.4	54.2	1	14	2	91.9	95.4	
9	1	0	57.3	69.0	13	9	0	111.4	31.1	2	7	1	6.9	7.8	1	2	2	15.1	15.4	7	14	2	35.6	40.5	
11	1	0	60.0	54.3	2	12	0	47.4	41.4	6	7	1	5.0	6.7	3	2	2	27.7	27.3	9	14	2	62.6	58.2	
15	1	0	37.4	34.2	12	12	0	64.6	74.1	8	7	1	6.5	5.6	5	2	2	47.5	45.1	4	15	2	62.7	50.7	
17	1	0	45.8	53.0	5	13	0	73.8	37.4	17	7	1	6.4	8.4	7	2	2	24.7	30.0	6	15	2	60.2	60.4	
2	2	0	85.7	69.7	5	13	0	57.5	67.2	14	7	1	3.1	5.1	15	2	2	34.4	44.9	8	15	2	22.5	26.2	
4	2	0	173.3	171.4	9	13	0	44.7	45.7	1	8	1	4.2	2.3	17	2	2	26.6	31.8	1	16	2	67.3	59.7	
6	2	0	40.6	20.3	11	13	0	69.4	73.2	3	8	1	1.8	4.1	2	3	2	125.6	119.5	5	16	2	53.4	47.4	
8	2	0	165.3	175.7	4	14	0	37.1	36.9	5	8	1	2.8	2.0	4	3	2	51.2	49.4	7	16	2	19.3	20.3	
10	2	0	50.4	46.2	6	14	0	52.5	54.2	7	8	1	4.1	2.8	6	3	2	150.4	129.3	2	0	3	0	0	
13	3	0	53.0	64.0	8	14	0	42.7	39.2	13	8	1	1.1	0.8	8	3	2	39.1	41.6	4	0	3	6.9	5.0	
3	3	0	104.6	91.6	1	15	0	30.9	38.8	15	8	1	1.6	1.6	10	3	2	55.1	59.1	6	0	3	11.4	9.2	
5	3	0	50.4	67.8	5	15	0	107.1	103.3	2	9	1	3.7	2.4	12	3	2	77.0	69.3	8	0	3	7.4	5.9	
7	3	0	92.3	73.6	3	17	0	90.6	92.9	4	9	1	1.0	4.0	14	3	2	40.4	43.5	10	0	3	9.1	8.6	
11	3	0	61.0	60.0	3	0	1	1.3	1.2	8	9	1	1.0	1.3	16	3	2	37.3	30.5	12	0	3	1.3	2.1	
13	3	0	63.1	60.9	5	0	1	5.6	2.8	10	9	1	6.7	5.6	1	4	2	163.9	155.3	16	0	3	4.3	4.7	
17	3	0	86.7	70.4	7	0	1	3.4	1.6	14	9	1	1.7	1.2	3	4	2	27.3	34.3	1	1	3	3.8	3.2	
2	4	0	89.2	107.2	9	0	1	1.4	1.3	1	10	1	5.4	2.6	5	4	2	40.5	41.2	3	1	3	1.6	4.8	
4	4	0	24.7	19.1	11	0	1	3.3	1.2	3	10	1	3.3	2.9	3	4	2	22.3	25.7	3	1	3	8.1	8.9	
6	4	0	180.8	152.7	13	0	1	1.0	2.7	7	10	1	2.4	2.5	2	5	2	40.5	41.7	5	1	3	6.6	8.0	
8	4	0	39.2	59.1	9	1	1	2.0	3.9	9	10	1	1.5	2.7	4	5	2	178.0	112.7	7	1	3	4.0	0.7	
12	4	0	89.5	87.1	4	1	1	6.9	1.1	4	11	1	2.6	1.9	10	5	2	170.7	159.8	11	1	3	9.0	6.6	
14	4	0	75.3	74.2	6	1	1	5.8	3.1	6	11	1	2.6	1.9	14	5	2	31.7	36.0	15	1	3	4.3	5.5	
16	4	0	35.8	37.7	8	1	1	3.5	4.1	8	11	1	1.5	1.2	1	6	2	37.9	39.6	17	1	3	6.1	5.3	
5	5	0	28.6	20.5	12	1	1	8.2	8.5	10	11	1	1.3	4.6	3	6	2	157.5	146.9	2	2	3	7.8	10.4	
7	5	0	87.3	64.9	14	1	1	1.2	3.1	17	11	1	1.4	1.5	5	6	2	80.0	78.1	4	2	3	10.6	8.7	
9	5	0	30.6	47.9	16	1	1	3.0	2.7	3	12	1	6.4	4.8	7	6	2	35.8	43.7	8	2	3	4.0	3.7	
11	5	0	66.9	57.2	1	2	1	0.9	6.2	5	12	1	7.6	4.3	9	6	2	40.5	48.3	10	2	3	10.6	8.7	
13	5	0	67.1	50.7	3	2	1	2.9	2.9	7	12	1	0.7	1.0	2	7	2	175.9	114.0	14	2	3	5.3	5.2	
15	5	0	49.9	51.7	5	2	1	7.7	4.5	9	12	1	1.4	1.6	6	7	2	80.1	83.8	16	2	3	6.0	6.4	
17	5	0	74.9	35.4	7	2	1	1.6	2.0	2	13	1	2.5	1.7	8	7	2	116.1	108.5	1	3	3	1.7	3.5	
2	6	0	159.6	185.9	13	2	1	2.4	2.5	4	13	1	1.0	1.8	12	7	2	116.1	108.5	1	3	3	4.7	3.0	
4	6	0	115.1	127.7	17	2	1	1.5	1.0	8	13	1	4.9	4.1	14	7	2	54.3	56.1	5	3	3	6.7	11.7	
6	6	0	231.1	225.6	2	3	1	6.3	2.0	17	13	1	3.2	4.3	1	8	2	67.6	63.2	7	3	3	11.4	9.7	
10	6	0	46.6	60.5	4	3	1	3.1	7.5	1	14	1	0.9	3.3	5	8	2	47.0	40.1	10	4	3	7.4	6.0	
14	6	0	45.8	51.7	6	3	1	7.4	5.2	7	14	1	0.9	3.3	7	8	2	55.4	55.3	13	3	3	5.7	7.4	
16	6	0	41.4	47.6	8	3	1	2.4	2.2	7	14	1	2.7	2.7	15	8	2	27.5	31.1	15	3	3	5.5	4.5	
1	7	0	74.0	48.3	10	3	1	3.4	6.0	9	14	1	3.0	3.2	2	9	2	50.5	55.0	17	3	3	8.1	8.1	
3	7	0	24.6	40.1	12	3	1	3.9	5.4	7	15	1	0.9	1.0	10	9	2	113.7	104.7	2	4	3	1.4	4.2	
5	7	0	47.2	48.2	14	3	1	2.3	3.0	4	15	1	2.9	1.2	14	9	2	30.0	35.1	4	4	3	3.7	2.6	
9	7	0	51.6	52.2	16	3	1	2.0	4.1	0	15	1	2.9	2.0	1	10	2	87.8	74.8	6	4	3	14.0	11.2	
15	7	0	30.7	44.8	1	4	1	8.3	3.8	8	15	1	0.8	1.0	3	10	2	45.0	55.5	8	4	3	3.3	4.0	
2	8	0	143.1	141.7	3	4	1	1.7	2.1	5	16	1	3.9	4.2	5	10	2	34.2	36.5	12	4	3	2.7	2.7	
12	8	0	45.8	55.5	5	4	1	2.4	2.1	5	16	1	2.3	3.6	9	10	2	79.4	78.1	14	4	3	6.6	4.7	
14	8	0	63.4	75.2	13	4	1	0.7	2.4	7	16	1	0.8	2.6	4	11	2	34.5	50.2	16	4	3	1.4	1.1	
16	8	0	39.1	48.9	2	5	1	2.5	1.8	3	0	2	22.9	24.4	6	11	2	6	11	2	40.1	10	4	3	7.4
3	9	0	35.4	35.8	4	5	1	7.1	5.8	5	0	2	62.7	65.0	10	11	2	22.4	33.7	3	5	3	2.3	2.4	
5	9	0	84.0	93.5	8	5	1	1.7	3.0	7	0	2	51.0	53.9	3	12	2	18.6	36.4	5	5	3	6.5	6.0	
9	9	0	89.5	89.1	10	5	1	8.7	2.2	9	0	2	28.7	31.3	10	11	2	12.1	12.1	2	5	3	1.7	1.7	
11	9	0	80.3	89.5	14	5	1	1.3	2.5	11	0	2	56.9	55.4	3	12	2	116.7	105.2	7	5	3	4.8	1.7	

Tableau 9. (suite)

H	K	L	FO	Fc	H	K	L	FO	Fc	H	K	L	FO	Fc	H	K	L	FO	Fc	H	K	L	FO	Fc	H	K	L	FO	Fc			
2	0	4	46.3	57.4	6	8	4	58.1	47.8	9	2	5	2.7	2.5	7	12	5	3.6	5.9	14	7	6	41.5	37.9	5	3	8	79.1	77.6			
4	0	4	85.2	92.2	8	8	4	66.5	61.5	11	2	5	2.1	1.9	9	12	5	8.4	9.1	1	8	6	19.5	17.0	7	3	8	54.5	57.6			
6	0	4	114.5	122.5	12	8	4	94.8	49.6	13	2	5	6.8	5.5	11	12	5	5.2	5.0	3	8	6	47.6	50.2	9	3	8	72.8	20.6			
8	0	4	87.7	75.7	14	8	4	63.5	66.1	2	3	5	17.5	17.9	2	13	5	9.4	12.1	7	8	6	22.7	27.7	11	3	8	95.5	75.1			
10	0	4	100.6	83.9	1	9	4	47.7	38.9	4	3	5	8.8	8.2	4	13	5	6.0	5.4	13	8	6	22.2	28.4	13	3	8	53.3	58.4			
16	0	4	41.9	52.4	3	9	4	54.0	47.5	8	3	5	9.2	8.1	6	13	5	4.5	1.7	15	8	6	35.8	30.0	15	3	8	42.4	39.9			
1	1	4	51.8	67.8	5	9	4	111.2	108.3	10	3	5	11.2	7.7	8	13	5	12.8	10.5	2	9	6	75.1	75.6	2	4	8	54.8	31.7			
3	1	4	20.8	18.6	9	9	4	55.2	57.8	12	3	5	4.4	6.1	10	13	5	5.6	6.5	4	9	6	22.0	33.6	4	4	8	54.9	54.7			
5	1	4	97.7	112.5	11	9	4	65.9	72.6	14	3	5	7.0	7.1	1	14	5	13.5	11.2	6	9	6	51.1	36.7	6	4	8	119.9	112.0			
7	1	4	40.3	31.9	13	9	4	54.8	48.6	1	4	5	17.7	18.7	7	14	5	7.4	4.5	10	9	6	85.5	88.7	10	4	8	13.5	20.3			
9	1	4	74.0	83.0	2	10	4	79.8	74.9	3	4	5	13.3	12.4	9	14	5	9.4	11.1	12	9	6	25.1	28.4	12	4	8	68.2	56.7			
11	1	4	88.3	80.5	4	10	4	29.1	34.5	5	4	5	10.6	8.6	2	15	5	6.1	4.0	1	10	6	44.4	50.1	14	4	8	80.0	74.1			
15	1	4	40.4	41.8	6	10	4	113.7	98.4	7	4	5	7.4	13.0	4	15	5	5.2	5.4	3	10	6	39.1	55.4	5	5	8	53.5	46.9			
17	1	4	63.1	59.4	12	10	4	57.8	46.5	11	4	5	2.2	2.4	6	15	5	11.1	10.8	7	10	6	32.7	29.4	7	5	8	33.5	35.1			
2	2	4	93.0	97.4	14	10	4	34.4	35.7	2	5	5	13.0	9.7	1	16	5	2.7	5.7	9	10	6	22.0	27.2	9	5	8	19.0	18.0			
8	2	4	21.4	36.7	3	11	4	111.6	100.3	4	5	5	14.2	12.7	3	16	5	2.6	6.2	4	11	6	73.3	57.8	11	5	8	59.3	55.8			
8	2	4	151.4	139.0	7	11	4	65.0	74.1	6	5	5	3.0	4.4	3	17	5	7.6	3.9	6	11	6	65.0	72.8	13	5	8	77.9	77.5			
10	2	4	32.6	55.5	9	11	4	57.0	45.5	8	5	5	2.8	2.5	3	18	5	3.0	4.3	0	6	6	22.0	27.2	11	5	8	57.4	46.5			
12	2	4	17.4	7.2	13	11	4	73.5	72.7	10	5	5	13.8	13.5	5	19	5	104.9	96.7	10	11	6	19.2	23.5	2	6	8	49.0	49.3			
14	2	4	52.3	48.2	4	12	4	46.2	33.2	14	5	5	2.7	3.1	7	20	5	0	0	6	45.6	57.8	12	11	6	57.6	38.9	4	6	8	64.2	66.1
16	2	4	60.8	55.8	8	12	4	32.4	33.6	3	6	5	14.7	15.9	9	21	5	7	0	6	76.9	60.3	3	17	6	83.7	79.4	6	6	8	135.5	127.6
1	3	4	15.7	19.2	10	12	4	31.6	39.4	5	6	5	4.6	7.8	11	22	5	65.0	62.1	7	12	6	21.4	27.1	8	6	8	61.4	59.3			
3	3	4	67.6	51.1	12	12	4	40.5	55.4	7	6	5	9.8	8.6	2	23	5	107.5	119.2	9	12	6	61.3	49.7	10	6	8	73.7	79.9			
5	3	4	112.5	134.2	3	13	4	45.4	49.6	9	6	5	5.2	7.8	4	24	5	1	1	4	128.5	137.3	11	12	6	42.5	27.3	14	6	8	58.1	51.9
7	3	4	75.9	57.1	5	13	4	76.9	78.4	13	6	5	2.0	1.7	6	25	5	61.5	55.4	2	13	6	61.5	66.9	1	7	8	61.4	60.2			
11	3	4	120.5	102.3	7	13	4	15.7	21.8	2	7	5	17.0	18.0	8	26	5	1	6	60.3	67.9	6	13	6	70.5	19.6	3	7	8	26.5	26.7	
13	3	4	48.7	63.3	9	13	4	27.4	40.3	4	7	5	5.7	3.3	12	27	5	68.5	95.4	8	13	6	79.7	77.5	5	7	8	33.5	35.1			
15	3	4	57.2	51.9	11	13	4	38.3	48.9	6	7	5	7.1	6.1	16	28	5	19.1	45.6	10	13	6	45.4	41.0	7	7	8	32.7	40.6			
17	3	4	67.0	70.6	8	14	4	18.3	29.0	8	7	5	18.5	14.1	3	29	5	2	6	80.6	1	14	6	81.8	76.1	11	7	8	11.5	21.0		
2	4	4	41.7	24.5	10	14	4	16.5	72.7	12	7	5	17.3	10.7	7	30	5	2	6	52.6	59.9	9	14	6	13.5	22.7	7	8	8	117.6	107.0	
4	4	4	49.3	68.0	1	15	4	43.1	45.9	14	7	5	5.4	4.4	2	31	5	81.0	60.1	9	14	6	58.0	65.4	4	8	8	34.1	33.7			
6	4	4	162.0	153.1	5	15	4	58.1	66.0	1	8	5	3.6	3.0	13	32	5	36.9	49.2	2	15	6	26.2	27.7	6	8	8	18.9	21.9			
8	4	4	33.5	16.1	7	15	4	42.5	32.7	3	8	5	7.9	11.5	2	33	5	122.0	137.5	4	15	6	24.5	32.9	8	8	8	70.2	35.0			
10	4	4	84.0	66.6	9	15	4	50.5	34.5	5	8	5	4.4	4.9	4	34	5	67.4	61.8	6	15	6	71.6	67.7	12	8	8	59.8	58.0			
12	4	4	30.3	42.4	2	16	4	34.3	28.8	7	8	5	3.7	4.6	8	35	5	62.5	49.1	1	16	6	19.1	19.1	14	8	8	33.2	64.7			
14	4	4	71.6	69.7	6	16	4	17.3	19.5	11	8	5	3.6	4.4	10	36	5	81.4	63.3	5	16	6	46.8	44.6	1	9	8	22.4	25.7			
16	4	4	11.9	11.7	1	17	4	17.7	9.4	13	8	5	4.8	4.4	12	37	5	28.2	36.9	4	17	6	63.8	86.6	3	9	8	72.8	16.4			
3	5	4	27.5	20.0	3	17	4	98.4	103.4	15	8	5	6.1	5.3	14	38	5	46.0	54.3	6	17	6	68.1	71.4	5	9	8	100.9	84.8			
5	5	4	76.5	61.2	3	18	4	5.4	5.3	2	9	5	10.0	10.1	1	39	5	131.5	159.8	8	18	6	71.1	29.1	9	9	8	64.1	58.6			
7	5	4	48.4	35.1	5	18	4	19.4	15.9	4	9	5	2.0	3.6	3	40	5	104.9	97.4	10	18	6	50.1	49.1	11	9	8	69.1	65.1			
11	5	4	81.9	77.8	7	18	4	6.3	9.0	6	9	5	8.0	6.7	5	41	5	65.5	65.3	12	18	6	25.0	31.7	13	9	8	70.3	37.6			
15	5	4	51.3	49.9	9	18	4	9.7	9.3	10	9	5	13.9	11.0	7	42	5	45.9	30.1	14	18	6	22.7	29.8	2	10	8	98.0	85.4			
2	6	4	11.6	13.6	11	19	4	8.9	9.1	12	8	5	3.7	4.7	2	43	5	107.5	124.1	1	19	6	71.4	24.1	6	10	8	104.9	97.9			
4	6	4	25.8	38.0	2	19	4	10.9	12.1	1	10	5	7.7	9.0	4	44	5	119.6	102.4	3	19	6	24.1	18.5	3	11	8	100.7	88.5			
6	6	4	121.8	117.1	4	19	4	15.1	16.8	3	10	5	6.0	5.6	6	45	5	19.1	31.6	5	19	6	51.8	54.9	7	11	8	63.9	68.6			
8	6	4	36.0	49.2	6	19	4	8.9	8.6	5	10	5	3.7	6.2	8	46	5	15.2	15.7	7	19	6	39.5	32.3	9	11	8	44.3	46.0			
12	6	4	24.3	24.7	8	19	4	7.8	5.8	7	10	5	5.4	5.3	10	47	5	99.2	101.5	9	19	6	73.3	70.2	11	11	8	11.8	13.7			
14	6	4	74.5	76.2	1	20	4	2.0	1.4	9	10	5	4.2	3.6	14	48	5	19.2	18.2	11	19	6	71.7	63.7	4	12	6	25.7	33.0			
16	6	4	38.8	47.0	17	19	4	12.3	12.4	4	11	5	10.5	6.0	3	49	5	112.9	102.1	15	19	6	21.5	36.5	3	13	8	44.1	42.7			
1	7	4	92.8	87.3	14	19	4	2.0	1.9	6	11	5	9.3	8.8	5	50	5	23.5	34.7	2	20	6	44.4	47.3	5	13	8	58.6	63.8			
5	7	4	68.4	59.5	16	19	4	3.5	5.3	8	11	5	4.2	7.0	7	51	5	70.4	58.1	4	20	6	66.3	67.1	9	13	8	45.4	36.1			
7	7	4	35.8	46.9	1	20	4	9.9	11.7	10	11	5	3.8	2.8	9	52	5	28.0	39.3	8	20	6	135.8	134.6	4	14	8	40.7	31.8			
15	7	4	11.8	23.8	3	20	4	9.5	13.6	12	11	5	8.1	6.1	2	53	5	132.3	134.0	10	20	6	58.7	62.0	6	14	8	40.0	33.5			
2	8	4	83.8	86.7	5	20	4																									



mentaires en plaçant le strontium et l'aluminium donne  $R=0,25$ . L'introduction du fluor ne nous a pas permis d'obtenir un facteur de fiabilité inférieur à 0,20. Ceci s'explique par le fait que le nombre des paramètres à affiner est beaucoup trop élevé par rapport à celui des facteurs de structure observés. Un calcul général effectué sur l'ensemble des strates observées, y compris les strates supplémentaires, donne encore  $R=0,137$ . Les valeurs de  $F_o$  et  $F_c$  des plans supplémentaires sont donc très faibles, et affectent peu le résultat final.

Les déplacements des atomes par rapport aux positions calculées précédemment en faisant abstraction des distortions sont de l'ordre de 0,10 Å pour l'aluminium et de 0,07 Å pour le strontium (Fig. 9). Seule la cote  $z$  varie, les cotes  $x$  et  $y$  restent inchangées. Si les déplacements proposés pour les atomes de strontium peuvent être considérés comme raisonnables, d'après les résultats de l'affinement, les déplacements calculés pour l'aluminium sont donnés à titre de simple indication (Tableau 8). L'amplitude des facteurs de structure observés et calculés est donnée au Tableau 9. A la suite de ce travail nous procédons à une détermination précise des structures de  $Sr_2Fe_2F_9$  et  $Ba_3(FeF_6)_2$ , de manière à pouvoir interpréter les mécanismes de passage de ces phases à  $BaFeF_5$ .

## Références

- CRETENET, J. C. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 945.  
 DUMORA, D. & RAVEZ, J. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1246.  
 GRANNEC, J. & RAVEZ, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1753.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 PORTIER, J., TRESSAUD, A., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1968). *Mat. Res. Bull.* **3**, 433.  
 RAVEZ, J., VIOLLET, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1326.  
 RAVEZ, J. (1968). Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux.  
 RAVEZ, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 4375.  
 RAVEZ, J. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2545.  
 RAVEZ, J. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1583.  
 RAVEZ, J. & DUMORA, D. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris* **269**, 331.  
 RAVEZ, J., GRANNEC, J., PORTIER, J. & HAGENMULLER, P. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 64.  
 RAVEZ, J., VASSILIADIS, M. & HAGENMULLER, P. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1876.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 2353

## The Crystal Structure of Pentabromotoluene

BY W. R. KRIGBAUM AND GARY C. WILDMAN\*

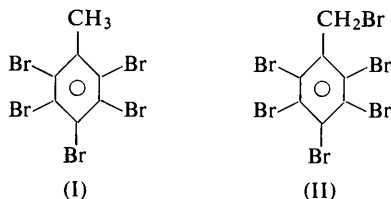
*P. M. Gross Chemical Laboratory, Duke University, Durham, North Carolina, 27706, U.S.A.*

(Received 21 September 1970)

Pentabromotoluene ( $C_6Br_5CH_3$ ) forms monoclinic crystals having the symmetry of space group  $P2_1/c$ . The reported density,  $2.97 \text{ g.cm}^{-3}$ , indicates two molecules in the unit cell with  $a=8.3798 \pm 0.0008$ ,  $b=4.0080 \pm 0.0007$ ,  $c=17.2526 \pm 0.0009 \text{ Å}$ , and  $\beta=116.84^\circ$ . The structure was determined from three-dimensional  $Cu K\alpha$  diffractometer data by Patterson, electron density, and least-squares methods, which yielded a final  $R=0.074$  for 750 reflections. Molecules are disordered in the crystal, which permits each molecule to occupy a site of  $\bar{1}$  symmetry. The indicated random nature of the disorder, with the methyl group occupying any of the six substituent positions with equal probability, is confirmed by comparing the entropy of fusion with that of pentabromobenzyl bromide, which forms an ordered crystal.

### Introduction

Our attention was directed to pentabromotoluene (I),



an intermediate in the synthesis of pentabromobenzyl bromide (II), when it was discovered that the latter would not cause termination of the very reactive styryl anion in a Szwarc polymerization of styrene. This unusual inertness of the substituted benzyl bromide suggests that it, and in all probability also its precursor (I), are sterically crowded molecules. The  $Br \cdots Br$  separation calculated for an idealized planar  $C_6Br_6$  molecule is only  $3.27 \text{ Å}$ , which is considerably shorter than twice the van der Waals radius of bromine,  $3.9 \text{ Å}$ . The extent of overcrowding might be expected to manifest itself in some measurable distortion of the planar hexagonal structure. The literature does not

\* Present address: University of Southern Mississippi, Hattiesburg, Mississippi 39401, U. S. A.