

atoms, 6 Pd atoms and 2 Pu atoms in the set 3(b). Interatomic distances in Pu_3Pd_4 are given in Table 4.

Table 4. *Interatomic distances in Pu_3Pd_4*

Standard deviations are all approximately 0.001 Å.

Pu—Pd(1)	2.913 Å	2[Pd(2)—Pd(1)]	2.872 Å
Pu—Pd(2)	2.986	6[Pd(2)—Pu]	2.986
Pu—Pd(3)	2.888	6[Pd(3)—Pd(3)]	3.568
Pu—Pd(3)	2.893		
Pu—Pd(3)	3.011	Pd(3)—Pd(1)	3.693
Pu—Pd(3)	3.052	Pd(3)—Pd(2)	3.568
Pu—Pd(3)	3.190	Pd(3)—Pd(3)	2.883
Pu—Pd(3)	3.302	2[Pd(3)—Pd(3)]	3.006
Pu—Pu	3.441	Pd(3)—Pu	2.888
2(Pu—Pu)	3.748	Pd(3)—Pu	2.893
2(Pu—Pu)	3.946	Pd(3)—Pu	3.011
2(Pu—Pu)	3.970	Pd(3)—Pu	3.052
Pd(1)—2Pd(2)	2.872	Pd(3)—Pu	3.056
6[Pd(1)—Pu]	2.913	Pd(3)—Pu	3.190
6[Pd(1)—Pd(3)]	3.693	Pd(3)—Pu	3.302

We are indebted to V. O. Struebing for the preparation of the alloy specimens.

References

- BURNHAM, C. W. (1962). In *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Program 338.
- BUSING, W. R., ELLINSON, R. D., LEVY, H. A., KING, S. P. & ROSEBERRY, R. T. (1968). Report ORNL-4143. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1968). Unpublished work.
- HAMILTON, W. H. (1964). *Statistics in Physical Science*, p. 158. New York: Roland Press.
- KUTAITSEV, V. I., CHEBOTAREV, N. I., LEBEDEV, I. G., ANDRIANOV, M. A., KONEV, U. N. & MENSHIKOVA, T. S. (1967). *Phase Diagrams of Plutonium with Metals of Group IIA, IVA, VIIIA, and IB*, in *Plutonium 1965*. Edited by A. E. KAY and M. B. WALDRON, pp. 420–449. London: Chapman and Hall.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determinations, A Practical Guide*, p. 457. New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 567

Structure Cristalline de $\alpha\text{-Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$

PAR M. QUARTON ET J. ANGENAULT

Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Paris VI, France

ET A. RIMSKY

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris VI,
4 Place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France*

(Reçu le 19 juillet 1972, accepté le 10 novembre 1972)

The lattice parameters of the low-temperature phase $\alpha\text{-Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ are $a=7.16_5$, $b=3.63_8$, $c=21.5_2$ Å; $Z=4$ and the space group is $Pnma$. The structure contains $[\text{VO}_3]_\infty$ chains parallel to \mathbf{b} . The mercury atoms link two such chains by essentially ionic bonds, forming $[\text{Hg}(\text{VO}_3)_2]_\infty$ units between which neutral $[\text{HgO}]_\infty$ chains are inserted.

Préparation-description

Par réaction dans l'état solide entre les oxydes V_2O_5 et HgO quatre phases ont été mises en évidence (Angenault, 1969). Il s'agit des composés HgV_2O_6 , $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Hg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ et $\text{Hg}_6\text{V}_2\text{O}_{11}$, tous dimorphes. La structure de $\text{HgV}_2\text{O}_6\beta$ a été déterminée précédemment (Angenault & Rimsky, 1968 *a, b*). Le présent travail concerne l'étude structurale de $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Des monocristaux ont pu être obtenus à partir d'un mélange 2 $\text{HgO}/\text{V}_2\text{O}_5$ dans les conditions suivantes:

le mélange est porté à 450°C, 12 h, puis amené à fusion vers 520°C. On refroidit à raison de 1°C h⁻¹ jusqu'à 380°C. Le produit est maintenu 15 jours à cette température.

Les monocristaux se présentent sous la forme d'ai-

guilles très fines, allongées suivant l'axe b , de couleur jaune-citron. Leur longueur peut atteindre 80 μ .

Une étude du faciès, effectuée au microscope et au goniomètre 'NEDINSCO' ne permet pas de préciser le système cristallin. En effet, les cristaux obtenus, toujours très petits, ont des faces mal formées, de forme arrondie.

Etude expérimentale

1. Paramètres de la maille

La radiation $K\alpha$ du cuivre est utilisée pour l'obtention des clichés de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession; ces derniers permettent de déterminer le système cristallin, orthorhombique. Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire sont précisées grâce à un diagramme de poudre effectué sur un dif-

fractomètre Philips à enregistrement graphique (radiation Cu K α).

L'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,165 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 3,636 \pm 0,001 \\ c &= 21,52 \pm 0,04 \quad V = 560,6 \pm 1,5 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

La densité pycnométrique, mesurée à 24°C dans le xylène, est de $7,15 \pm 0,05$. Elle conduit à placer 4 groupements formulaires par maille élémentaire et est en bon accord avec la densité théorique: 7,29.

2. Groupe spatial

Les diagrammes de Weissenberg et de précession conduisent aux groupes spatiaux $Pnma$ et $Pn2_1a$, de classe mmm ou $m2m$.

Le test de piézoélectricité n'a pas pu être effectué en raison des dimensions trop petites du cristal. Cependant le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) conclut très nettement à la présence d'un centre de symétrie (voir Fig. 1).

Toutefois ce résultat ne saurait à lui seul être probant du fait de la présence d'un atome très lourd. En effet, dans cette phase, la contribution électronique du mercure est d'environ 60%.

Les 642 réflexions indépendantes, sur l'ensemble des strates $h0l$, $h1l$, $h2l$ et $h3l$, sont enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg pourvue d'un dispositif d'intégration. Leurs intensités sont enregistrées sur un microphotomètre. Les valeurs ainsi obtenues ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation.

Malgré un coefficient d'absorption linéaire assez élevé ($\mu = 880 \text{ cm}^{-1}$ pour la radiation K α du cuivre) aucune correction n'a été faite à ce stade par suite des très petites dimensions du cristal étudié.

Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue pour toutes les strates et du coefficient d'agitation thermique a été effectuée par la méthode de Wilson.

Etude structurale

1. Détermination de la structure

Une projection de la fonction de Patterson parallèle à l'axe cristallographique [010] a été réalisée au photosommateur de Von Eller. Celle-ci a permis de déterminer approximativement les coordonnées x et z des atomes de mercure.

Afin de préciser leur coordonnée y , des projections généralisées $P_k(u, w)$, correspondant à la k ème strate, ont été effectuées puisqu'elles ne nécessitent aucune hypothèse sur la phase des facteurs de structure. Les projections $P_0(u, w)$ et $P_2(u, w)$ sont rigoureusement semblables. Ceci implique que tous les atomes sont placés en cote $y=0$ ou $y=\frac{1}{2}$ les uns par rapport aux autres. Ce résultat conduit à retenir le groupe $Pnma$ et à placer les atomes en position spéciale $4c$ dans le miroir m . De plus, la comparaison du sens des pics de

Patterson correspondants sur les projections $P_0(u, w)$ et $P_1(u, w)$ a permis de fixer la coordonnée y de chaque atome de mercure. L'ensemble des résultats ainsi obtenus est réuni dans le Tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées des atomes de mercure

	x	y	z
Hg(1)	0,27	0,25	0,25
Hg(2)	0,46	0,25	0,87

Ces coordonnées ont été affinées au moyen du programme *Essai et Contrôle* (Borène, 1967) qui a l'avantage de pouvoir imposer un mouvement important aux atomes. Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans ce programme ont été pris dans les tables de Cromer & Mann (1968). Ce calcul conduit à une valeur résiduelle $R=0,25$.

A ce stade, conformément à la méthode de l'atome lourd, les facteurs de structure observés ont été affectés du signe des facteurs de structure calculés.

Ceci nous a permis de placer, grâce à des sections de densité électronique, les cations vanadium (Tableau 2).

Tableau 2. Coordonnées des atomes de vanadium

	x	y	z
V(1)	0,03	0,75	0,12
V(2)	0,20	0,25	0,02

Il a été ensuite calculé des sections-différences de densité électronique, normales à la direction 0 y , espacées de 0,2 Å, les contributions de tous les cations ayant été soustraites. Ces sections-différences ont permis de préciser la valeur du facteur d'échelle absolue et d'améliorer à nouveau les positions des atomes de mercure et de vanadium grâce à un affinement préalable.

Ces calculs ont été effectués à l'aide du programme *Topaze* (Laruelle travaux non publiés) à l'intérieur du volume de la maille fixé par les limites :

$$0 \leq x \leq \frac{1}{2} \quad \frac{1}{4} \leq y \leq \frac{3}{4} \quad 0 \leq z \leq \frac{1}{2}.$$

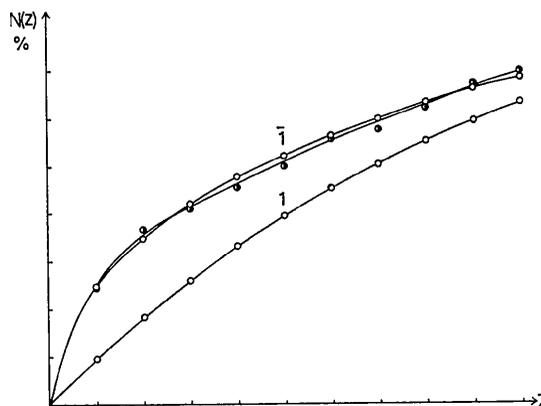


Fig. 1. Test de centrosymétrie.

L'étude des résidus de densité électronique a permis alors de placer les atomes d'oxygène.

Il est bon de préciser qu'un travail mené parallèlement dans le groupe non centré $Pn2_1a$ ne donne aucun résultat satisfaisant. En effet les positions atomiques obtenues admettent rigoureusement un centre de symétrie, tous les atomes ayant leur coordonnée y égale à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$. De plus, au cours de l'affinement dans ce groupe, les écarts des coordonnées y à ces valeurs s'accompagnent toujours d'une divergence de la valeur de R . Ceci revient donc à travailler dans la classe holoèdre et le groupe de recouvrement $Pnma$ a été définitivement retenu.

L'affinement a été réalisé au moyen du programme de moindres carrés de Busing, Martin & Lévy (1962) avec introduction des termes imaginaires des facteurs

de diffusion pour tous les cations et de l'agitation thermique isotrope pour tous les atomes. L'indice de reliabilité des cristallographes atteint alors la valeur $R=0,12$.

Il est à remarquer que les facteurs d'agitation thermique, en particulier ceux des oxygènes, ont des valeurs légèrement négatives, avec des écarts-types correspondants du même ordre de grandeur. Il est possible que les atomes d'oxygène étant légers, ces valeurs traduisent et réfléchissent toutes les erreurs faites au cours des mesures en particulier par exemple, l'absorption par le cristal du rayonnement X.

Afin de minimiser ces erreurs expérimentales, une correction d'erreurs systématiques a été entreprise (Rimsky, 1958). Le principe de cette correction est basé sur la conservation du pouvoir réflecteur théorique

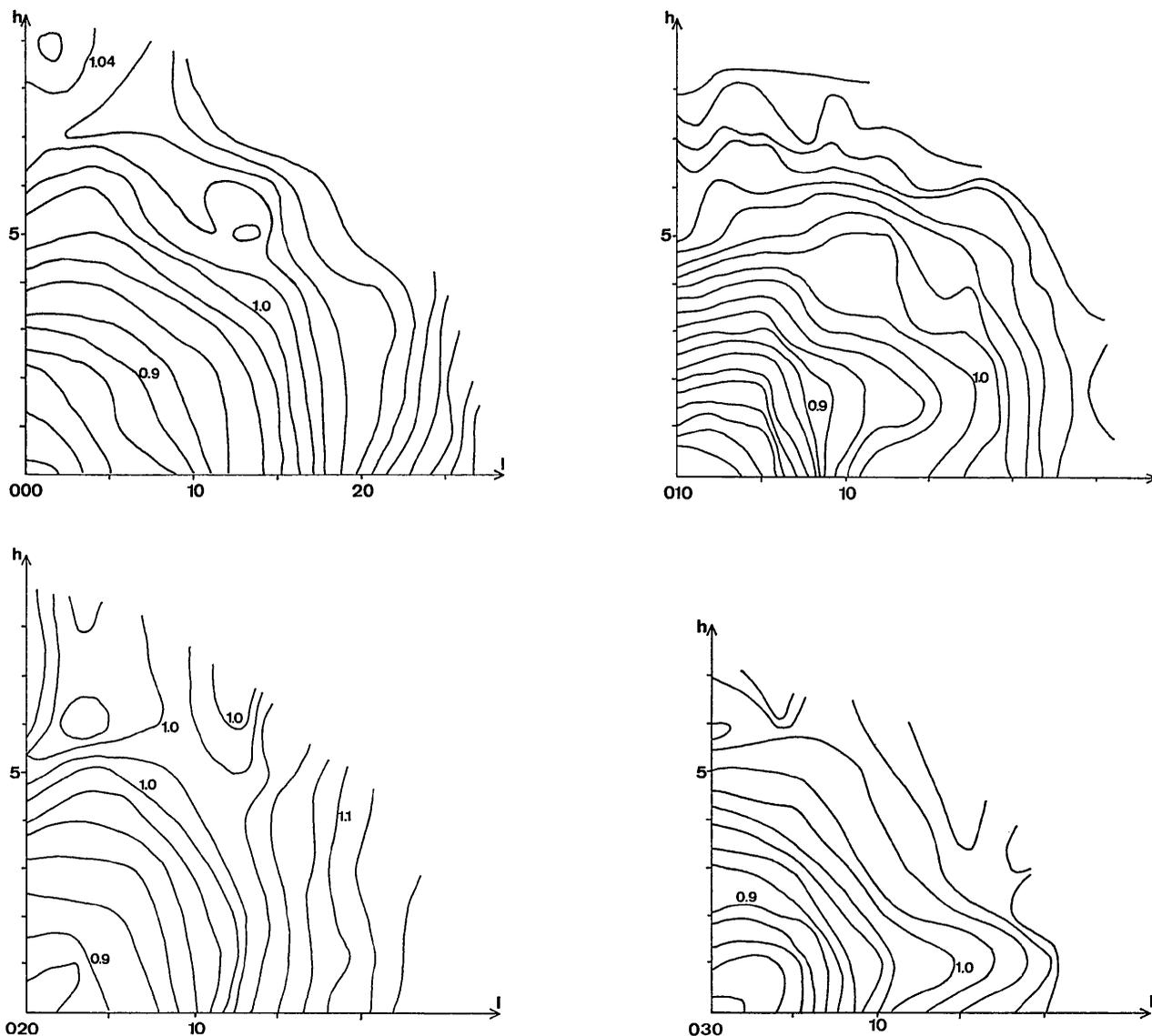


Fig. 2. Cartes de fluctuation du coefficient K_N .

que du cristal dans une zone de l'espace réciproque suffisamment grande. A chaque noeud N de l'espace réciproque on peut associer un coefficient K_N égal au rapport de la somme des facteurs de structure calculés à celle des facteurs de structure observés; ces sommes sont effectuées à l'intérieur du parallélépipède fixé par les limites:

$$h-2 \leq h' \leq h+2, k-1 \leq k' \leq k+1, l-6 \leq l' \leq l+6,$$

et admettant le noeud N comme centre géométrique. Une extrapolation est nécessaire pour les noeuds situés au bord de la sphère d'Ewald. Ces calculs ont été effectués à l'aide d'un programme mis au point durant ce travail (Quarton, Thèse CNRS, à paraître), et qui est dérivé de *Essai et Contrôle*. La correction consiste alors à multiplier le facteur de structure observé associé au noeud N par le coefficient K_N obtenu. Il a été ainsi dressé les cartes de fluctuation de ce coefficient pour chaque point des plans $0k0$ de l'espace réciproque (Fig. 2).

L'affinement final des positions atomiques (Tableau 3), les cations étant cette fois agités de façon anisotrope, a donné un indice $R=0,088$.

Tableau 3. Coordonnées atomiques fractionnaires et écarts-types

	x	y	z
Hg(1)	0,2724 (2)	0,25	0,2460 (1)
Hg(2)	0,4630 (2)	0,25	0,8710 (1)
V(1)	0,0267 (13)	0,75	0,1178 (4)
V(2)	0,1931 (13)	0,25	0,0195 (4)
O(1)	0,5284 (51)	0,25	0,1990 (16)
O(2)	0,8570 (55)	0,75	0,1773 (18)
O(3)	0,2318 (58)	0,75	0,1604 (19)
O(4)	0,1215 (51)	0,75	0,0305 (16)
O(5)	0,0300 (55)	0,25	0,0952 (18)
O(6)	0,3958 (52)	0,25	0,0535 (17)
O(7)	0,2412 (52)	0,25	0,9387 (17)

On peut remarquer que les erreurs expérimentales se trouvent minimisées et que l'accord entre l'observation et le calcul est devenu très satisfaisant.

Les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope sont celles introduites dans l'expression:

$$\exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Les valeurs nulles de certaines d'entre elles sont imposées par les positions particulières des atomes (Peterse & Palm, 1966; Levy, 1956). Les valeurs des

paramètres thermiques sont données dans les Tableaux 4 et 5.*

Tableau 4. Facteurs de température anisotrope ($\times 10^4$) des cations

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Hg(1)	22	232	3	0	1	0
Hg(2)	19	240	3	0	1	0
V(1)	43	385	5	0	2	0
V(2)	40	352	4	0	2	0

2. Discussion de la structure

Environnement du vanadium

On retrouve ici la configuration de la bipyramide trigonale observée dans V₂O₅ (Bachmann, Ahmed & Barnes, 1961) et dans ZnV₂O₆ (Angenault & Rimsky,

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30036). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

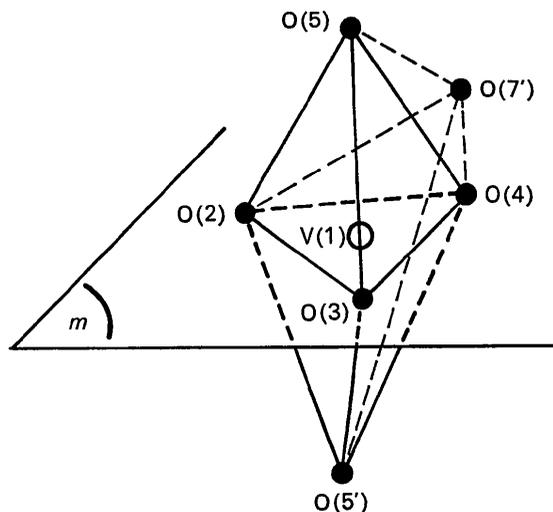


Fig. 3. Bipyramide VO₅.

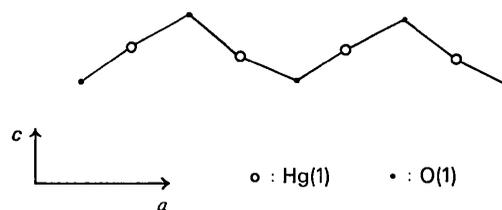


Fig. 4. Chaîne Hg(1)-O(1).

Tableau 5. Facteurs de température isotrope des oxygènes et écarts-types

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
$B (\text{Å}^2)$	0,97	1,37	1,60	0,93	1,29	1,10	1,06
$\sigma B (\text{Å}^2) \times 10^2$	61	80	112	58	79	84	71

1968 *a, b*), chacune d'elles admettant dans notre cas un plan de symétrie confondu avec son plan basal. Les valeurs des distances vanadium-oxygène (Tableau 6) sont comprises entre 1,62 et 2,01 Å.

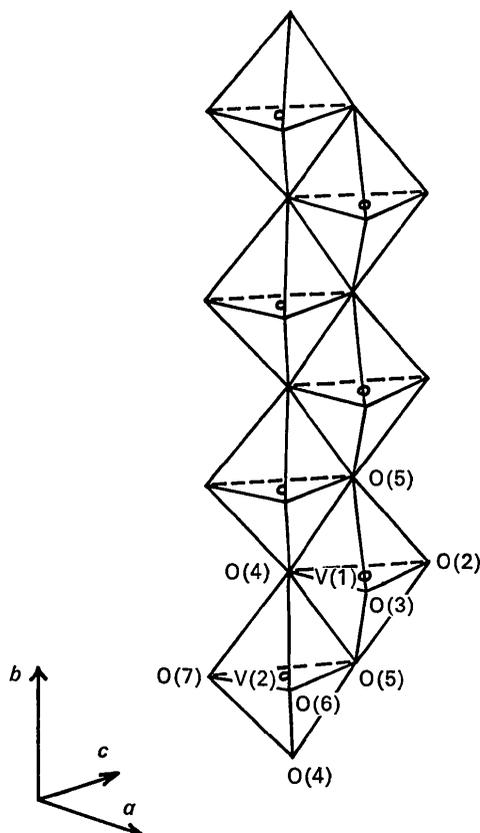


Fig. 5. Enchaînement $(VO_3)_\infty$ de bipyramides VO_5 selon *b*.

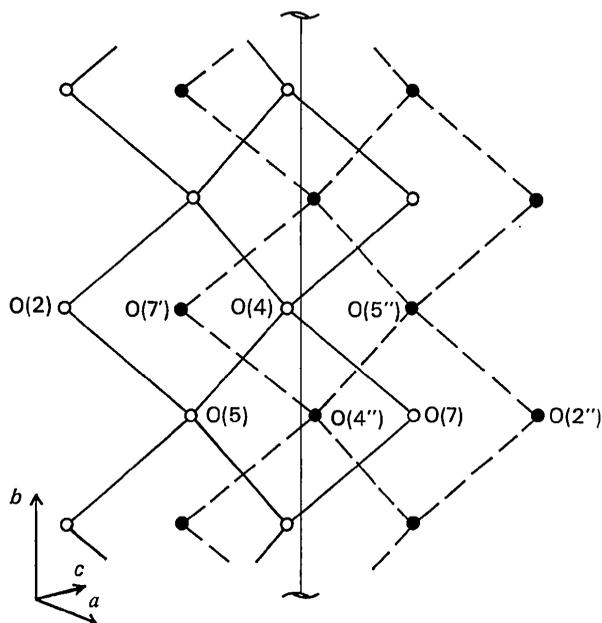


Fig. 6. Projection des atomes d'oxygène sur le plan π .

Tableau 6. Valeurs des distances interatomiques et des angles à l'intérieur des bipyramides VO_5

V(1)-O(5) [-O(5'')]	1,88 (4) Å	V(2)-O(4) [-O(4'')]	1,90 (4) Å
V(1)-O(2)	1,77 (4)	V(2)-O(5)	2,01 (4)
V(1)-O(3)	1,73 (4)	V(2)-O(6)	1,62 (4)
V(1)-O(4)	2,00 (4)	V(2)-O(7)	1,77 (4)
V(1)-O(7')	2,27 (4)	V(2)-O(4'')	2,50 (4)
O(5)-O(2)	2,82 (6)	O(4)-O(6)	2,72 (6)
O(5)-O(3)	2,71 (6)	O(4)-O(7)	2,82 (6)
O(5)-O(4)	2,38 (6)	O(4')-O(5')	2,38 (6)
O(2)-O(3)	2,71 (6)	O(5)-O(6)	2,77 (6)
O(3)-O(4)	2,91 (6)	O(6)-O(7)	2,71 (6)
O(2)-O(4)	3,69 (6)	O(5)-O(7)	3,69 (6)
O(5)-V(1)-O(2)	101°	O(4)-V(2)-O(5)	75°
O(5)-V(1)-O(3)	97	O(4)-V(2)-O(6)	100,5
O(5)-V(1)-O(4)	76,5	O(4)-V(2)-O(7)	100
O(5)-V(1)-O(7')	83	O(4)-V(2)-O(4'')	79
O(2)-V(1)-O(3)	101,5	O(5)-V(2)-O(6)	99
O(3)-V(1)-O(4)	102	O(6)-V(2)-O(7)	106,5
O(4)-V(1)-O(7')	78,5	O(7)-V(2)-O(4'')	76
O(7')-V(1)-O(2)	80,5	O(4'')-V(2)-O(5)	80
O(4)-V(1)-O(2)	156,5	O(7)-V(2)-O(5)	155,5

A côté de chaque bipyramide ' VO_5 ', on trouve dans le miroir passant par sa base un sixième atome d'oxygène nettement plus éloigné du vanadium central et appartenant au sommet libre d'une bipyramide d'un groupement voisin (Fig. 3).

Tout comme pour HgV_2O_6 et ZnV_2O_6 , selon Bachmann & Barnes (1961) on ne peut considérer les liaisons V(1)-O(7') et V(2)-O(4''), de 2,27 et 2,50 Å respectivement, comme correspondant à des liaisons effectives. (Fig. 7). Cette constatation confirme bien l'individualité de la bipyramide à base triangulaire ' VO_5 '.

Environnement du mercure

Parallèlement à la direction *a* du cristal, on met en évidence une chaîne infinie ' $Hg(1)-O(1)$ ' identique à celle que nous trouvons dans la structure de HgO (Aurivillius, 1956). Les valeurs des distances interatomiques et des angles (Tableau 7), voisines de celles obtenues pour HgO , militent en faveur d'une chaîne neutre [$Hg(1)-O(1)$] représentée sur la Fig. 4.

Tableau 7. Distances interatomiques et angles dans la chaîne [$Hg(1)-O(1)$]

Hg(1)-O(1)	2,09 (3) Å
Hg(1)-O(1')	2,11 (3)
O(1)-Hg(1)-O(1')	174,5°
Hg(1)-O(1)-Hg(1')	115,5

L'autre atome de mercure est lié directement à 2 bipyramides VO_5 décrites précédemment et appartenant à des groupements différents (Fig. 7). Les liaisons ainsi établies: $Hg(2)-O(7')=2,16$ Å et $Hg(2)-O(3)=2,29$ Å forment entre elles un angle de 152°.

3. Description de la structure

Nous observons l'existence de chaînes de bipyramides triangulaires VO_5 parallèles à l'axe *b* et ayant deux

arêtes communes, tout comme dans ZnV_2O_6 (Figs. 7 et 8). Cependant, si nous considérons le plan contenant les atomes de vanadium, les sommets libres des bipyramides sont situés du même côté tandis que pour ZnV_2O_6 ces sommets sont alternativement de part et d'autre de ce plan. L'ensemble ainsi obtenu a pour formule globale $(\text{VO}_3)_\infty$ (Fig. 5).

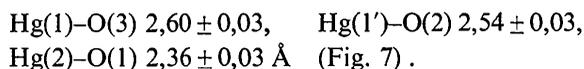
A l'opposé des sommets libres de ces bipyramides nous trouvons un ensemble d'atomes d'oxygène pratiquement contenus dans un même plan. L'axe binaire hélicoïdal parallèle à la direction b fait se correspondre 2 chaînes $(\text{VO}_3)_\infty$ qui mettent ainsi face à face leur plan d'atomes d'oxygène (Fig. 7). On obtient donc un assemblage compact d'oxygènes représenté dans Fig. 6 et dont les distances entre atomes de plans différents sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8. Distances entre atomes de plans différents

O(5)–O(7')	2,76 (6) Å
O(2)–O(7')	2,60 (6)
O(4)–O(7')	2,68 (6)
O(4)–O(4'')	2,84 (6)
O(5)–O(4'')	2,91 (6)
O(7)–O(4'')	2,68 (6)

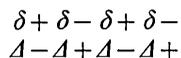
L'atome de mercure Hg(2) assure donc la cohésion entre deux ensembles (VO_3) voisins, ce qui constitue une zone plane, neutre, parallèle au plan (a, c) de la maille, et dont la formule globale peut s'écrire: $\text{Hg}(\text{VO}_3)_2$.

Les deux ensembles, $\text{Hg}(\text{VO}_3)_2$ et HgO , décrits précédemment sont solidaires l'un de l'autre par les liaisons:



Ces valeurs impliquent qu'il s'agit là de liaisons électrostatiques. Par contre les liaisons mercure–oxygène à l'intérieur de la chaîne $[\text{Hg}(1)\text{--O}(1)]$ sont plus longues que dans la structure de HgO (2,03 Å). Cette constatation conduit à attribuer à ces liaisons covalentes un caractère partiellement électrostatique, tout comme aux liaisons $[\text{Hg}(2)\text{--O}(3)]$ et $[\text{Hg}(2)\text{--O}(7')]$ (Aurivillius, 1956).

Par conséquent il semble bien qu'il apparaisse sur les faces du groupement $\text{Hg}(\text{VO}_3)_2$ des charges électrostatiques sur les atomes Hg(2), O(3) et O(2), compensées par des charges équivalentes dans la chaîne $[\text{Hg}(1)\text{--O}(1)]$, qui s'opposent et s'annulent, suivant le schéma:



Les chaînes $(\text{VO}_3)_\infty$ expliquent l'allongement des cristaux le long de l'axe b . Par ailleurs les chaînes $[\text{Hg}(1)\text{--O}(1)]$ parallèles à la direction a entraînent l'aplatissement des cristaux perpendiculairement à c .

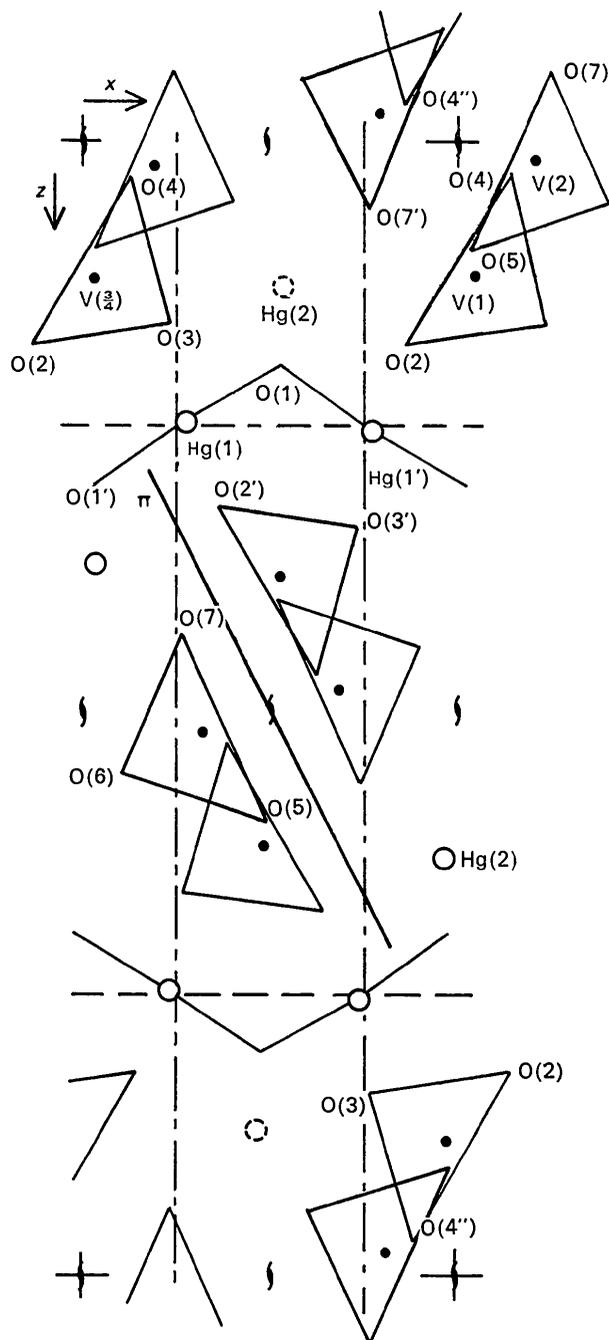


Fig. 7. Projection de la structure sur le plan xOz .

Enfin, l'insertion des chaînes entre les zones planes $\text{Hg}(\text{VO}_3)_2$ justifie la grande valeur du paramètre c .

Références

- ANGENAULT, J. (1969). Thèse Paris. CNRS: AO 3591.
 ANGENAULT, J. & RIMSKY, A. (1968a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 978–980.
 ANGENAULT, J. & RIMSKY, A. (1968b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 227–230.
 AURIVILLIUS, K. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 852–866.

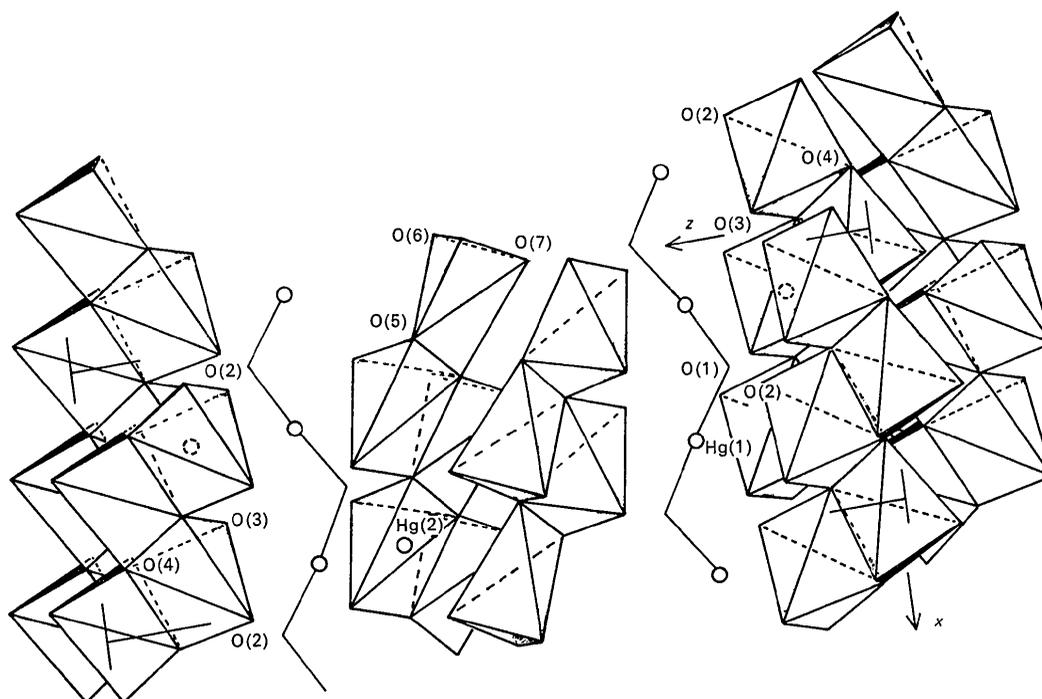


Fig. 8. Vue perspective de la structure suivant y.

BACHMANN, H. G., AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 110–131.

BACHMANN, H. G. & BARNES, W. H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 215–230.

BORÈNE, J. (1967). Thèse Paris. CNRS: AO 1121.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.

HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.

LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.

PETERSE, W. J. A. M. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* (1966). **20**, 147–150.

RIMSKY, A. (1958). Thèse Paris No. 809.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 573

Crystal Structure of a $2M_2$ Lepidolite

BY FRANCO SARTORI, MARCO FRANZINI AND STEFANO MERLINO

Institute of Mineralogy, University of Pisa, Italy

(Received 24 October 1972; accepted 4 December 1972)

The crystal structure of a natural sample of a $2M_2$ lepidolite from the Island of Elba, Tuscany (Italy), has been determined and refined by least-squares methods using three-dimensional data collected by the Weissenberg method with Cu $K\alpha$ radiation. This specimen has a composition close to $Pl_{50}Tl_{50}$ (where Pl = polyolithionite, Tl = trilithionite) and cell dimensions: $a = 9.04 \pm 0.02$, $b = 5.22 \pm 0.02$, $c = 20.210 \pm 0.001$ Å, $\beta = 99^\circ 35' \pm 20'$. The main features of the structure are (a) a remarkable octahedral ordering, with one of the octahedral sites filled almost exclusively by Li atoms; (b) the tetrahedral sheets, made up by tetrahedra distorted into a form near to an elongated trigonal pyramid, deviate little from hexagonality ($\alpha = 6^\circ 27'$).

Introduction

The polymorphism of micas has long been, and still is, as subject of great interest to mineralogists ever since

Hendricks & Jefferson (1939) showed that these minerals crystallize with one of several layered structures, all of which are based on the same substructure. Many studies have been devoted to the problem of enumerat-