

son voisin le plus proche (Ba–Ba 4,39 Å) dans la direction de la rangée $[\bar{1}01]$, comme le montrent les Figs. 1 et 2. Les deux dodécaèdres liés par cette arête appartiennent à deux enchaînements voisins dont les axes sont distants de 6,37₆ Å. Ces deux enchaînements sont 'en zigzag' et se rapprochent l'un de l'autre au niveau de chaque arête O(E21)–O(E21) commune (voir Fig. 2).

Pour récapituler, les dodécaèdres BaO_8 sont liés entre eux dans deux directions: celle de la rangée $[010]$ et celle de $[\bar{1}01]$, donc dans un plan (101). Ils n'ont pas de liaison entre eux dans la direction de la rangée $[\bar{1}01]$; dans cette direction, ce sont les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ qui relient les enchaînements de dodécaèdres.

(4) Un atome de baryum est relié par ses huit oxygène à huit tétraèdres PO_4 qui appartiennent aux quatre chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ les plus proches (voir Fig. 1).

(5) Pour conclure, dans la structure de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\gamma$, alternent, lorsque l'on suit la rangée $[\bar{1}01]$, des

'couches' de cations Ba^{2+} et des 'couches' de chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, toutes deux parallèles au plan réticulaire (101) qui doit donc être un plan de clivage facile.

Dans leur couche, les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ sont indépendantes les unes des autres, à la différence des enchaînements de dodécaèdres BaO_8 dans la leur, reliés par leurs arêtes O(E21)–O(E21) comme le montre la Fig. 2.

Références

- DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
 GRENIER, J. C. & MARTIN, C. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **98**, 107–110.
 GRENIER, J. C., MARTIN, C., DURIF, A., TRANQUI, D. & GUITEL, J. C. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 24–31.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2692–2695

Structure Cristalline de l'Orthophosphate Monoacide de Strontium: $\text{SrHPO}_4\alpha$: Forme Triclinique

PAR A. BOUDJADA, R. MASSE ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 23 mars 1978, accepté le 2 mai 1978)

Monoacidic strontium hydrogen monophosphate, αSrHPO_4 , is triclinic with $a = 7.184$ (1), $b = 6.790$ (1), $c = 7.256$ (1) Å, $\alpha = 94.68$ (1), $\beta = 104.97$ (1), and $\gamma = 88.77$ (1)°. The space group is $P\bar{1}$ with $Z = 4$. The crystal structure has been determined from 1854 independent reflexions to a final R value of 0.036. The crystals are built up of SrO_8 square antiprisms and PO_4 tetrahedra which are linked to form a three-dimensional network. A discussion of this structure is given in the text.

Introduction

Lehr, Brown, Frazier, Smith & Tasher (1967) ont décrit deux variétés d'orthophosphate monoacide de strontium: la forme β orthorhombique et la forme α triclinique. Nous nous sommes attachés à l'étude cristallographique de la dernière variété.

On l'obtient facilement en dissolvant 2,1 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et 1,4 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans 200 cm³ d'eau. Au bout de trois jours, après évaporation à la température ambiante, on voit apparaître des cristaux de $\text{SrHPO}_4\alpha$ de forme polyédrique et incolores. Stables à la température ambiante, ils sont très solubles dans l'eau.

Caractéristiques cristallines

Ce composé cristallise dans le système triclinique centrosymétrique: groupe d'espace $P\bar{1}$. Le Tableau 1

donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé effectué sur Philips Norelco à la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ du cuivre à vitesse lente: $\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Les paramètres de la maille affinés par la méthode des moindres carrés sont: $a = 7,184$ (1), $b = 6,790$ (1), $c = 7,256$ (1) Å, $V = 340,8$ (1) Å³, $\alpha = 94,68$ (1), $\beta = 104,97$ (1), $\gamma = 88,77$ (1)°, $d_x = 3,58$ (1) g cm⁻³.

Les valeurs sont légèrement différentes de celles obtenues par le diffractomètre automatique. La maille renferme quatre unités formulaires.

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme et mesurait 0,09 mm dans ses trois directions. Les intensités de

1854 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_{1,2}$ de l'argent (0,5608 Å). Le domaine angulaire des mesures était compris entre 3° et 25° θ . Chaque réflexion a été balayée à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ dans un domaine de $1,2^\circ$. Le fond continue a été mesuré durant 5s à chaque extrémité du domaine d'intégration que nous avons exploré en balayage θ - ω couplés.

Les raies de référence 603 et 603 n'ont subi aucune variation significative susceptible d'apporter des correc-

tions d'absorption. Ceci est dû à la taille du cristal et à la longueur d'onde utilisée.

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les cations Sr et P. Par la suite, des synthèses de Fourier successives, effectuées dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, ont révélé les positions des atomes d'oxygène. Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température ont été calculés à la suite d'une série d'affinements réalisés au moyen du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Après avoir écarté 238 raies faibles ($F_o < 10$), le facteur R s'abaisse de 4,3 à 3,6%. Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques ainsi que les B_{eq} .*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33561: 19 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.

Tableau 1. *Diffractogramme de poudre de SrHPO₄α: forme triclinique, effectué en utilisant la longueur d'onde Kα_{1,2} du cuivre*

<i>hkl</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	<i>I/I₀</i>
001	6,98	6,96	12,7
101	5,71	5,70	1,6
011	5,06	5,06	2,6
110	4,84	4,84	1,3
011	4,68	4,67	1,9
111	4,51	4,50	2,1
101	4,39	4,37	2,8
111	4,23	4,22	1,2
111	3,76	3,76	2,1
102	3,50)		
002	3,49)	3,49	67,6
200	3,47	3,46	100,0
020	3,38	3,37	1,4
112	3,21	3,21	1,3
021	3,14	3,14	1,3
210	3,08)	3,08	1,3
210	3,08)		
120	3,04)	3,03	11,0
120	3,04)		
112	3,01)		
012	3,00)	3,01	3,7
121	2,99	2,99	5,4
202	2,85	2,85	43,4
102	2,84	2,83	13,8
121	2,83)		
201	2,83)	2,83	17,2
121	2,618	2,618	3,2
022	2,532	2,529	10,9
103	2,402	2,401	1,4
122	2,343)	2,342	3,2
022	2,340)		
113	2,324	2,321	8,2
013	2,258)		
222	2,256)	2,257	3,2
030	2,255)		
031	2,197)		
202	2,195)	2,196	2,9
310	2,188	2,185	5,8
212	2,059	2,057	4,8
301	2,044	2,044	2,3
321	1,976	1,974	3,0
320	1,909	1,907	3,9
222	1,884	1,882	2,3
322	1,808)		
104	1,808)	1,807	11,0
223	1,793)		
231	1,792)	1,793	3,4

Tableau 2. *Paramètres atomiques ($\times 10^4$) avec déviations standard entre parenthèses et coefficient de température isotrope B_{eq} (Å²) pour SrHPO₄α*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Sr(1)	2889 (1)	4476 (1)	2519 (1)	0,92
Sr(2)	1803 (1)	8432 (1)	6836 (1)	0,78
P(1)	7915 (2)	6266 (2)	2890 (2)	0,83
P(2)	2987 (2)	9498 (2)	2129 (2)	0,94
O(11)	8647 (6)	8093 (6)	4170 (6)	1,41
O(12)	6532 (6)	5086 (6)	3675 (6)	1,22
O(13)	6747 (7)	6928 (7)	842 (6)	1,65
O(14)	9487 (6)	4913 (6)	2461 (6)	1,47
O(21)	1037 (6)	646 (6)	1570 (6)	1,28
O(22)	3252 (7)	8164 (7)	444 (6)	1,95
O(23)	4554 (7)	1058 (7)	2812 (8)	2,14
O(24)	2967 (8)	8170 (7)	3744 (7)	2,01

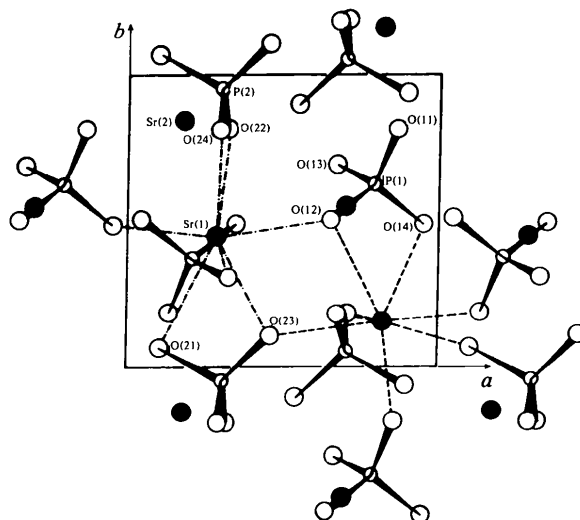


Fig. 1. Projection de la structure de SrHPO₄α selon [001].

Dans le Tableau 3 sont rassemblées les longueurs et orientations des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique.

Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les projections de l'arrangement atomique sur les plans ab et ac . Le Tableau 4 donne les principales distances interatomiques et angles de liaison dans cet arrangement. Les moyennes des distances P—O dans les deux sites tétraédriques PO_4 sont assez voisines: 1,539 Å pour le deuxième et 1,545 Å pour le premier avec une distance P(1)—O(13) prédominante de 1,606 Å. Nous pensons que cet oxygène est lié à un proton. Le second oxygène donneur serait probablement O(21) vu la distance P(2)—O(21) de 1,568 Å.

Tableau 3. *Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique* [U^2 : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å^2) le long des axes principaux des ellipsoïdes; $\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles de ces axes avec les axes cristallographiques a, b et c]

	U (Å)	θ_a (°)	θ_b (°)	θ_c (°)
Sr(1)	0,136	96,6	140,0	42,8
	0,094	52,6	60,1	65,7
	0,086	141,8	62,2	57,3
Sr(2)	0,124	136,9	72,1	41,8
	0,093	51,5	46,2	80,5
	0,073	73,5	130,9	49,8
P(1)	0,107	17,4	85,2	122,2
	0,105	92,2	6,0	88,9
	0,094	72,8	93,7	32,1
	P(2)	0,125	131,3	126,7
0,104		133,1	44,5	86,1
0,095		71,8	68,5	42,3
O(11)	0,156	27,7	88,1	132,6
	0,130	63,3	105,2	43,7
	0,108	83,5	15,3	82,1
	O(12)	0,133	99,5	46,9
0,129		15,3	90,9	89,8
0,110		101,8	136,9	42,3
O(13)		0,179	66,4	27,9
	0,142	23,7	111,9	106,7
	0,100	91,9	106,4	17,5
O(14)	0,169	89,1	109,3	21,7
	0,131	49,8	42,5	89,2
	0,098	40,2	126,1	111,7
	O(21)	0,167	55,5	35,5
0,113		99,5	70,7	24,3
0,086		36,2	118,5	82,0
O(22)		0,222	59,1	31,8
	0,124	31,0	118,1	91,7
	0,096	92,7	76,3	21,8
	O(23)	0,227	109,9	87,5
0,124		40,3	123,5	81,8
0,119		56,6	33,6	93,1
O(24)		0,214	38,4	67,0
	0,138	123,8	40,2	68,2
	0,105	105,9	120,9	26,5

Les atomes de strontium ont une coordination 8: ce sont des antiprismes carrés assez réguliers. Tous les atomes d'oxygène participent au voisinage de ces cations. Le polyèdre Sr(2) est très régulier: distance moyenne Sr—O 2,605 Å, contrairement à Sr(1) déformé par O(21) et O(22). Les autres distances Sr(1)—O sont en moyenne de 2,590 Å.

Parallèlement à l'axe a , les polyèdres Sr(1)—Se(2) s'enchaînent par des arêtes communes O(12)—O(23) et O(14)—O(21). Dans la direction $b + c$, Sr(1)—Sr(2) sont liés par une arête commune O(12)—O(24) et Sr(2)—Sr(2) par O(11)—O(11). Dans la direction $b - c$,

Tableau 4. *Distances interatomiques et angles dans les tétraèdres PO_4*

Les distances P_iO_{ij} sont soulignées en Å. Les angles $O_{ij}P_iO_{ik}$ sont au-dessus de la diagonale en deg et $1/100^\circ$. En dessous de la diagonale sont données les distances O—O en Å.

P(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)
O(11)	<u>1,511 (4)</u>	111,8 (2)	108,5 (2)	114,4 (2)
O(12)	2,525 (6)	<u>1,538 (5)</u>	107,6 (2)	109,8 (2)
O(13)	2,531 (6)	2,539 (7)	<u>1,606 (4)</u>	104,3 (2)
O(14)	2,551 (6)	2,505 (7)	2,472 (6)	<u>1,523 (5)</u>
P(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)
O(21)	<u>1,568 (4)</u>	110,3 (3)	106,2 (3)	109,7 (3)
O(22)	2,532 (7)	<u>1,518 (5)</u>	113,0 (3)	107,2 (3)
O(23)	2,474 (6)	2,538 (6)	<u>1,526 (5)</u>	110,4 (3)
O(24)	2,545 (6)	2,466 (7)	2,520 (7)	<u>1,544 (5)</u>
Sr(1)—O(12)	2,573 (4)	Sr(2)—O(11)	2,582 (4)	
Sr(1)—O(12)	2,689 (4)	Sr(2)—O(11)	2,524 (4)	
Sr(1)—O(13)	2,632 (5)	Sr(2)—O(12)	2,699 (4)	
Sr(1)—O(14)	2,451 (4)	Sr(2)—O(14)	2,616 (5)	
Sr(1)—O(21)	2,906 (4)	Sr(2)—O(21)	2,643 (5)	
Sr(1)—O(22)	3,084 (5)	Sr(2)—O(22)	2,585 (4)	
Sr(1)—O(23)	2,595 (5)	Sr(2)—O(23)	2,598 (5)	
Sr(1)—O(24)	2,598 (5)	Sr(2)—O(24)	2,591 (5)	

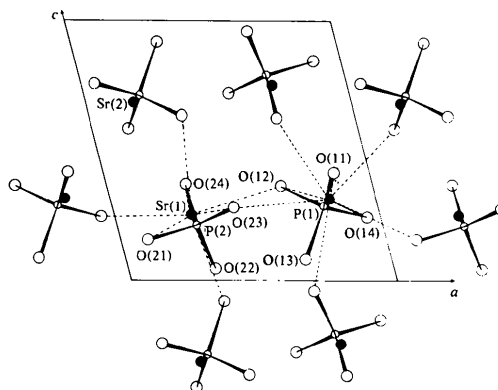


Fig. 2. Projection de la structure de $SrHPO_4\alpha$ selon $[010]$.

l'enchaînement de Sr(1)—Sr(1) se fait grâce à O(12)—O(12). Dans la direction *c*, Sr(2)—Sr(1) mettent en commun un sommet O(22). L'enchaînement est donc tridimensionnel.

Nous avons d'autre part essayé, mais sans résultat, de localiser les protons. A ce niveau, les synthèses de Fourier se sont révélées infructueuses.

Acta Cryst. (1978), B34, 2695–2698

The Crystal Structure of the Ferroelastic/Ferroelectric 2MA Polytype of Antimony(III) Oxide Iodide, Sb₅O₇I

BY VOLKER KRÄMER

Kristallographisches Institut der Universität, Hebelstrasse 25, D-7800 Freiburg, Federal Republic of Germany

(Received 5 September 1977; accepted 5 April 1978)

The combined ferroelastic/ferroelectric polytype 2MA Sb₅O₇I is monoclinic, space group *Pc*, with $a = 6.759$ (3), $b = 12.718$ (6), $c = 13.405$ (6) Å, $\beta = 120.1$ (1)°, $Z = 4$. The structure was solved from 1704 reflections which were collected on a four-circle diffractometer. Atomic parameters were refined to a final $R = 0.032$. The structure consists of enantiomorphic Sb₂[Sb₃O₇]_∞⁺ layers alternately stacked in the *b* direction. Layers are connected by intermediate iodine; the latter is surrounded by twelve Sb atoms forming a slightly distorted hexagonal 'anti'-cuboctahedron. The occurrence of the h.c.p. coordination polyhedron is the essential difference between 2MA Sb₅O₇I and 2MC Sb₅O₇I (where a cuboctahedron has been found).

Introduction

Recently we reported the crystal growth and properties of the ferroelastic antimony(III) oxide iodide α -Sb₅O₇I (Krämer, Nitsche & Schuhmacher, 1974) as well as the determination of its crystal structure (Krämer, 1975). In the meantime, detailed optical and X-ray investigations of a great number of grown crystals have revealed that there exist at least nine polytypic modifications of Sb₅O₇I. Centrosymmetric polytypes show pure ferroelastic behaviour, while noncentrosymmetric polytypes show combined ferroelastic and ferroelectric behaviour. In order to discriminate between the various polytypes before accurate structural knowledge is gained we proposed a modified Ramsdell notation (Ramsdell, 1947) which contains additional information on whether the structure is centrosymmetric (*C*) or noncentrosymmetric (*A*) (Nitsche, Krämer, Schuhmacher & Bussmann, 1977). Accordingly, the former α -Sb₅O₇I becomes 2MC Sb₅O₇I.

This paper presents the results of the crystal structure analysis of 2MA Sb₅O₇I, which was performed to establish the main differences between the 2MA and 2MC polytypes as well as to discover the building principles of all Sb₅O₇I polytypes.

Références

- LEHR, J. R., BROWN, E. H., FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & TASHER, R. D. (1967). *Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds*. Tennessee Valley Authority, Tech. Eng. Bull. No. 6.
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Experimental

The lattice parameters of 2MA Sb₅O₇I were refined by a least-squares procedure from X-ray powder data obtained with a Guinier–de Wolff camera (Cu *K* α radiation, $\lambda = 1.5418$ Å) with As₂O₃ (cubic, $a = 11.0180$ Å) as an internal standard.

Table 1. *Crystal data*

Formula	2MA Sb ₅ O ₇ I
Formula weight	847.65
Habit	Flat pseudo-hexagonal prism
Colour	Transparent, colourless
Lattice parameters	$a = 6.759$ (3) Å $b = 12.718$ (6) $c = 13.405$ (6) $\beta = 120.1$ (1)° $V = 998.0$ Å ³ $Z = 4$
Density	$D_{\text{pycn}} = 5.55$ g cm ⁻³ $D_{\text{calc}} = 5.64$
Reflection condition	$h0l: l = 2n$
Space group	<i>Pc</i>
Radiation	Mo <i>K</i> α , $\lambda = 0.71069$ Å
Linear absorption coefficient	$\mu_{\text{Mo}} = 162.2$ cm ⁻¹
Crystal size	460 × 100 × 430 μ m