

## References

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- JOHANSSON, L.-G. & LINDQVIST, O. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1017–1020.
- JOHANSSON, L.-G. & LINDQVIST, O. (1979b). To be published.
- KIRKEGAARD, P., LARSSON, L. O. & NYBERG, B. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 218–224.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LINDQVIST, O. & LJUNGSTRÖM, E. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 134.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2685–2687

Structure du Dichromate de Baryum, Forme  $\alpha$ 

PAR D. BLUM, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 10 juillet 1978, accepté le 25 juillet 1979)

**Abstract.**  $\alpha$ -BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 16.31$  (2),  $b = 16.67$  (2),  $c = 9.474$  (5) Å,  $\beta = 95.53$  (5)°,  $Z = 16$ . The crystal structure of this salt has been solved using 5964 independent reflexions and Ag( $K\alpha_1\alpha_2$ ) radiation: the 2508 highest values give a final  $R$  value of 0.039. The structure can be described as a layer structure with Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> anions on the planes  $z = 0$  and  $\frac{1}{2}$  and Ba cations on the planes  $z = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ .

**Introduction.** Le dichromate de baryum cristallise sous les formes  $\alpha$  (température ambiante) et  $\beta$  (haute température).

La préparation chimique de la forme  $\alpha$  ainsi que les données cristallographiques sur les formes  $\alpha$  et  $\beta$  font l'objet d'une autre publication (Blum, 1979).

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique de dimensions  $0,16 \times 0,13 \times 0,15$  mm. 5964 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent  $K\alpha_1\alpha_2$  (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite. Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega$  dans un domaine de  $1,20^\circ$  à la vitesse de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ . Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à  $25^\circ$  ( $\theta$ ). Les deux réflexions de référence utilisées (0,10,4 et 0,10,4) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

L'analyse structurale a été effectuée selon des méthodes directes. Le programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes de baryum et de chrome. Les

pics interatomiques déduits de ces positions ont pu être vérifiés par l'examen de la fonction de Patterson. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966), alternés avec des synthèses de Fourier successives, permettent alors de préciser la totalité de l'arrangement atomique. De nouveaux cycles d'affinement, effectués, après élimination d'un très grand nombre (2456) de raies très faibles et mal mesurées ( $F_o < 10$  dans notre échelle de mesure), en utilisant des paramètres thermiques aniso-

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et  $B_{eq}$  pour BaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

	Sites	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba(1)	4(e)	0	0,45992 (3)	0,25	1,14
Ba(2)	4(e)	0	0,04261 (3)	0,25	1,49
Ba(3)	8(f)	0,20500 (2)	0,75605 (2)	0,71895 (4)	1,19
Cr(1)	8(f)	0,17106 (6)	0,42198 (5)	0,5028 (1)	1,15
Cr(2)	8(f)	0,30709 (6)	0,44080 (6)	0,0070 (1)	1,24
Cr(3)	8(f)	0,41862 (6)	0,32566 (6)	0,4593 (1)	1,26
Cr(4)	8(f)	0,43633 (5)	0,19075 (5)	0,0614 (1)	1,03
O(E11)	8(f)	0,4041 (3)	0,0208 (3)	0,4527 (6)	2,41
O(E12)	8(f)	0,1361 (3)	0,3631 (3)	0,3750 (6)	2,33
O(E13)	8(f)	0,2905 (4)	0,1265 (3)	0,3647 (6)	2,77
O(L12)	8(f)	0,2467 (3)	0,4821 (3)	0,4288 (6)	2,23
O(E21)	8(f)	0,1366 (3)	0,0991 (3)	0,1137 (6)	2,18
O(E22)	8(f)	0,2452 (3)	0,3736 (4)	0,0615 (8)	3,43
O(E23)	8(f)	0,3623 (4)	0,4775 (4)	0,1339 (7)	3,67
O(E31)	8(f)	0,0778 (3)	0,1796 (3)	0,3683 (5)	2,26
O(E32)	8(f)	0,4579 (4)	0,4114 (3)	0,4179 (7)	3,12
O(E33)	8(f)	0,3257 (3)	0,3155 (4)	0,4002 (8)	3,98
O(L34)	8(f)	0,4743 (3)	0,2458 (3)	0,3898 (6)	2,40
O(E41)	8(f)	0,3543 (3)	0,2430 (3)	0,0839 (6)	2,31
O(E42)	8(f)	0,0613 (3)	0,3286 (3)	0,1078 (5)	2,05
O(E43)	8(f)	0,4360 (3)	0,1089 (3)	0,1513 (6)	2,21

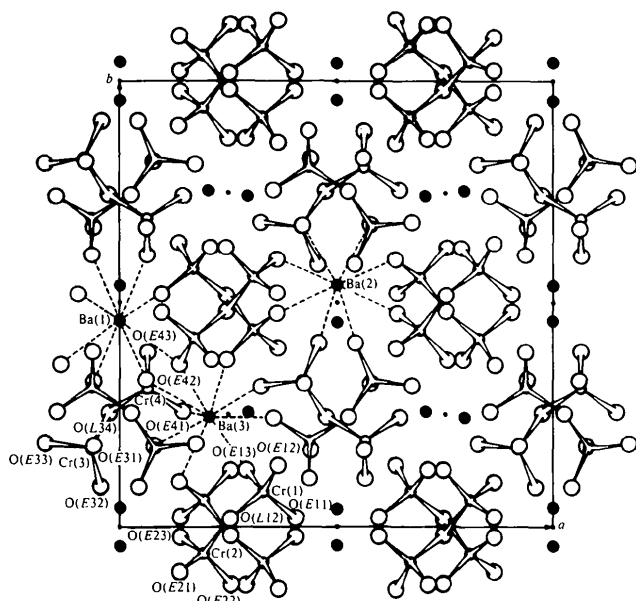


Fig. 1. Projection sur le plan  $ab$  de l'arrangement atomique de  $\text{BaCr}_2\text{O}_7, \alpha$ .

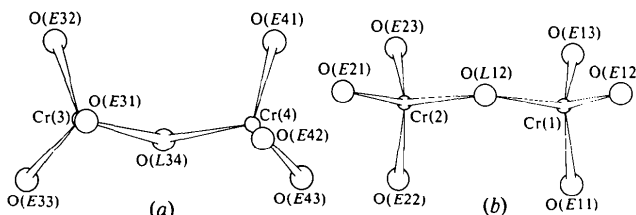


Fig. 2. Projection sur le plan  $ab$  des anions dichromates (a)  $\text{Cr}(3)\text{Cr}(4)\text{O}_7$ , et (b)  $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{O}_7$ .

tropes, conduisent finalement à un résidu cristallographique  $R$  de 0,039.\*

Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes.

**Discussion.** La Fig. 1 représente la projection sur le plan  $ab$  de l'arrangement atomique de  $\text{BaCr}_2\text{O}_7, \alpha$ . Deux configurations différentes de l'anion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  s'y trouvent,  $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{O}_7$ , et  $\text{Cr}(3)\text{Cr}(4)\text{O}_7$ , représentés sur la Fig. 2 en projection sur le plan  $ab$ .

La structure peut être décrite comme une structure en couches, les anions  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  se trouvant dans les plans  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$ , et les cations  $\text{Ba}$  dans les plans  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$ .

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34636: 39 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

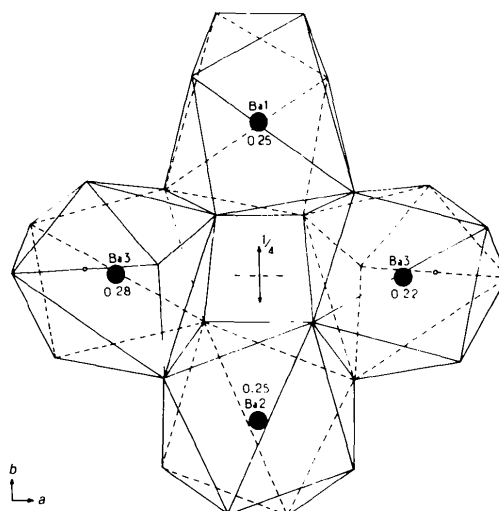


Fig. 3. Projection sur le plan  $ab$  du groupe  $\text{Ba}_4\text{O}_{26}$ .

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ( $^\circ$ ) dans les deux types d'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  et dans les polyèdres  $\text{Ba}(1)\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}(2)\text{O}_8$ , et  $\text{Ba}(3)\text{O}_9$ .

Tétraèdre $\text{Cr}(1)\text{O}_4$		Tétraèdre $\text{Cr}(2)\text{O}_4$	
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E11)$	1,641 (5)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(L12)$	1,741 (5)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E12)$	1,618 (5)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(E21)$	1,672 (6)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	1,572 (6)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	1,625 (6)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	1,785 (5)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(E23)$	1,556 (6)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E12)$	109,1 (3)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E21)$	109,2 (3)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	110,1 (3)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	107,5 (3)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	109,7 (3)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E23)$	107,5 (3)
$\text{O}(E12)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	111,7 (3)	$\text{O}(E21)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	110,0 (3)
$\text{O}(E12)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	104,7 (3)	$\text{O}(E21)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E23)$	111,7 (3)
$\text{O}(E13)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	111,4 (3)	$\text{O}(E22)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E23)$	110,9 (3)
Liaison $\text{Cr}(1)\text{O}_4-\text{Cr}(2)\text{O}_4$			
$\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)$		129,2 (3)	
Tétraèdre $\text{Cr}(3)\text{O}_4$		Tétraèdre $\text{Cr}(4)\text{O}_4$	
$\text{Cr}(3)-\text{O}(E31)$	1,631 (5)	$\text{Cr}(4)-\text{O}(L34)$	1,746 (5)
$\text{Cr}(3)-\text{O}(E32)$	1,629 (6)	$\text{Cr}(4)-\text{O}(E41)$	1,627 (5)
$\text{Cr}(3)-\text{O}(E33)$	1,573 (6)	$\text{Cr}(4)-\text{O}(E42)$	1,639 (5)
$\text{Cr}(3)-\text{O}(L34)$	1,774 (6)	$\text{Cr}(4)-\text{O}(E43)$	1,609 (5)
$\text{O}(E31)-\text{Cr}(3)-\text{O}(E32)$	108,2 (3)	$\text{O}(L34)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E41)$	111,1 (3)
$\text{O}(E31)-\text{Cr}(3)-\text{O}(E33)$	106,9 (3)	$\text{O}(L34)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E42)$	105,3 (2)
$\text{O}(E31)-\text{Cr}(3)-\text{O}(L34)$	111,2 (3)	$\text{O}(L34)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E43)$	110,5 (3)
$\text{O}(E32)-\text{Cr}(3)-\text{O}(E33)$	113,4 (3)	$\text{O}(E41)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E42)$	109,3 (3)
$\text{O}(E32)-\text{Cr}(3)-\text{O}(L34)$	109,9 (3)	$\text{O}(E41)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E43)$	109,9 (3)
$\text{O}(E33)-\text{Cr}(3)-\text{O}(L34)$	107,3 (3)	$\text{O}(E42)-\text{Cr}(4)-\text{O}(E43)$	110,6 (3)
Liaison $\text{Cr}(3)\text{O}_4-\text{Cr}(4)\text{O}_4$			
$\text{Cr}(3)-\text{O}(L34)-\text{Cr}(4)$		137,7 (3)	
Polyèdre $\text{Ba}(1)\text{O}_8$		Polyèdre $\text{Ba}(3)\text{O}_9$	
$\text{Ba}(1)-\text{O}(E11)$	2,782 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E12)$	2,777 (5)
$\text{Ba}(1)-\text{O}(E12)$	2,904 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E13)$	2,704 (6)
$\text{Ba}(1)-\text{O}(E42)$	2,804 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E21)$	2,802 (5)
$\text{Ba}(1)-\text{O}(E43)$	2,818 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E22)$	2,741 (6)
		$\text{Ba}(3)-\text{O}(E31)$	2,832 (6)
Polyèdre $\text{Ba}(2)\text{O}_8$		$\text{Ba}(3)-\text{O}(E33)$	2,757 (6)
$\text{Ba}(2)-\text{O}(E21)$	2,842 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E41)$	2,859 (5)
$\text{Ba}(2)-\text{O}(E23)$	2,638 (6) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E41)'$	2,946 (6)
$\text{Ba}(2)-\text{O}(E31)$	2,794 (5) ( $\times 2$ )	$\text{Ba}(3)-\text{O}(E42)$	2,850 (5)
$\text{Ba}(2)-\text{O}(E32)$	2,828 (6) ( $\times 2$ )		

Les cations  $\text{Ba}(1)$  et  $\text{Ba}(2)$  sont situés sur les axes 2 du groupe, parallèles à  $b$ , d'abscisses  $x = 0$  et  $\frac{1}{2}$ , de côtes  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ , et s'entourent de huit oxygènes en dodécédres irréguliers ayant donc la symétrie binaire.

Le cation Ba(3), lui, s'entoure d'un tétradécaèdre irrégulier de neuf atomes. Les polyèdres de coordination du baryum ont été définis par le fait que les écarts entre les distances Ba—O voisines ne dépassent jamais 0,15 Å.

La Fig. 3 représente, en projection sur le plan  $ab$ , les cycles approximativement horizontaux et carrés de quatre polyèdres de coordination du baryum que l'on rencontre dans la structure. Ces groupes, de formule  $Ba_4O_{26}$ , sont constitués de deux dodécaèdres  $Ba(1)O_8$  et  $Ba(2)O_8$  partageant respectivement deux arêtes  $O(E12)$ — $O(E42)$  et deux arêtes  $O(E21)$ — $O(E31)$  avec deux tétradécaèdres  $Ba(3)O_9$ . Chaque polyèdre  $Ba(3)O_9$  partage également son arête  $O(E41)$ — $O(E41)'$  avec son centrosymétrique immédiatement voisin, liant ainsi le groupe  $Ba_4O_{26}$  avec un autre groupe voisin. Chaque cycle  $Ba_4O_{26}$  peut donc être considéré comme

le maillon d'une chaîne infinie se développant dans la direction  $a - c$ .

Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans les deux types d'anion  $Cr_2O_7$ , ainsi que les distances baryum—oxygène.

#### Références

- BLUM, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**. In the press.  
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2687–2690

## Laevorotatory $Bi_{12}GeO_{20}$ : Remeasurement of the Structure

BY C. SVENSSON,\* S. C. ABRAHAMS AND J. L. BERNSTEIN

*Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974, USA*

(Received 26 January 1979; accepted 30 May 1979)

**Abstract.**  $Bi_{12}GeO_{20}$ , cubic,  $I23$ ,  $a = 10.14540(8)$  Å corrected to 298.2 K, for  $\lambda(Cu K\alpha_1) = 1.540598$  Å;  $Z = 2$ ,  $D_m = 9.232(3)$ ,  $D_x = 9.222$  Mg  $m^{-3}$ . The crystal source was a commercially grown laevorotatory boule. Least-squares refinement resulted in  $R = 0.0275$  for 1396 independent structure factors. The determination is drawn from the same normal population as that of Abrahams, Jamieson & Bernstein [*J. Chem. Phys.* (1967). **47**, 4034–4041] but is of higher precision. Interatomic Bi—O distances, based on the weighted mean atomic coordinates from both determinations, are within 0.017 Å of the earlier values. The present Ge—O distance is 1.758(5) Å, the previous value was 1.717(28) Å. The atomic arrangement is shown, from the anomalous-scattering intensity differences, to have opposite chirality to that of the crystal studied earlier.

**Introduction.** The crystal structure of  $Bi_{12}GeO_{20}$  was determined by Abrahams, Jamieson & Bernstein (1967), hereafter AJB. The sense of the piezoelectric polarization induced by applying tensile stress along a body diagonal of the body-centered cubic unit cell was shown by AJB to be such that the oxygen tetrahedron about each Ge atom on that diagonal is oriented with

the apex pointing toward the positively polarized face normal to the stress. This is the result expected on the basis of a point-charge model (Abrahams, 1972). Interest in relating the chirality of enantiomorphous crystals (*i.e.* the handedness of atomic arrangement, in the absence of dissymmetric molecules) to the sense of rotation of plane-polarized light passing through the crystal, has recently increased (Abrahams, Glass & Nassau, 1977; Abrahams, Svensson & Tanguay, 1979).  $Bi_{12}GeO_{20}$  is optically active, with a measured optical rotation that ranges from  $124^\circ$   $mm^{-1}$  at  $0.375$   $\mu m$  to  $20^\circ$   $mm^{-1}$  at  $0.64$   $\mu m$  (Hennessey & Vedam, 1975). The optical rotation sense of the AJB crystal had not been measured and hence could not be related to the absolute determination of crystal chirality. This paper reports the chirality of a laevorotatory crystal of  $Bi_{12}GeO_{20}$  and compares the structural results with those of AJB.

A sphere of  $Bi_{12}GeO_{20}$  of radius 0.1340(15) mm was ground from a crystal slice, cut and optically polished by Dr A. R. Tanguay, who determined it to be uniformly laevorotatory. The slice was taken from a boule grown at Crystal Technology, Inc. All reflections within a hemisphere of reciprocal space of radius  $(\sin \theta)/\lambda \leq 1.15$  Å $^{-1}$  and bounded by  $0 \leq h, |k|, |l| \leq 20$  were measured with an Enraf—Nonius CAD-4

\* Permanent address: Inorganic Chemistry 2, Chemical Center, University of Lund, POB 740, S-220 07 Lund 7, Sweden.