

around the  $c$  axis. Such multiple twinning of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  has been observed when crystals were cooled through the transition from the high-temperature ( $\beta$ ) phase to the  $\alpha$  phase (Frueh, 1958).

A final confirmation of  $\text{Ag}_2\text{S}$  domains in our  $\text{Ag}_3\text{IS}$  crystals could be given by a Patterson synthesis (Fig. 8). We have calculated the reflection intensities according to the multiple-twin model using the atomic positions reported by Sadanaga & Sueno (1967). With these intensities we calculated the Patterson synthesis of the subset of reflections for which we could measure intensities higher than three standard deviations. The good agreement of this synthesis with that calculated with the observed additional intensities shows that the interpretations are correct.

Two other observations can now be understood: At the phase transition from  $\beta$ - to  $\gamma$ - $\text{Ag}_3\text{IS}$  no change in the intensities of the additional reflections could be seen. It follows that the  $\text{Ag}_2\text{S}$  domains are not affected by the transition of  $\text{Ag}_3\text{IS}$ . Above about 400 K the additional reflections disappear. A transition from  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  to the cubic  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  occurs and the remaining reflections coincide with the  $\text{Ag}_3\text{IS}$  reflections due to the close agreement of the lattice constant within 0.01 Å. The disappearance of the additional reflections is accompanied by a specific-heat anomaly (Beyeler & Brüesch, 1977), indicating that the  $\text{Ag}_2\text{S}$  inclusions really undergo a phase transition and do not merely dissolve in the  $\text{Ag}_3\text{IS}$  lattice.

The structure refinement of  $\text{Ag}_3\text{IS}$  is hardly affected by those reflections of  $\text{Ag}_2\text{S}$  which coincide with  $\text{Ag}_3\text{IS}$  reflections. The intensities of the  $\text{Ag}_2\text{S}$  reflections are

about 100 times smaller than the intensities of the  $\text{Ag}_3\text{IS}$  reflections.

#### References

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 BEYELER, H. U. & BRÜESCH, P. (1977). *Bull. Am. Phys. Soc.* **22**, 369.  
 BRÜESCH, P. & BEYELER, H. U. (1978). *Helv. Phys. Acta*, **50**, 593.  
 FRUEH, A. J. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 136–144.  
 HOSHINO, S. & SAKUMA, T. (1980). *J. Phys. Soc. Jpn*, **48**(3), 1036.  
 HOSHINO, S., SAKUMA, T. & FUJII, Y. (1978). *J. Phys. Soc. Jpn*, **45**(2), 705–706.  
 HOSHINO, S., SAKUMA, T. & FUJII, Y. (1979). *J. Phys. Soc. Jpn*, **47**(4), 1252–1259.  
 MAGISTRIS, A., CHIODELLI, G. & SCHIRALDI, A. (1978). *Z. Phys. Chem.* **112**, 251–253.  
 REUTER, B. & HARDEL, K. (1961). *Naturwissenschaften*, **48**, 161.  
 REUTER, B. & HARDEL, K. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 168–180.  
 REUTER, B. & HARDEL, K. (1966). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 82–86.  
 SADANAGA, R. & SUENO, S. (1967). *Mineral. J.* **5**(2), 124–148.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.  
 ZUCKER, U. H., PERENTHALER, E., KUHS, W., BACHMANN, R. & SCHULZ, H. (1981). To be published.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1023–1027

## Structure d'un Phosphate Acide de Potassium, $\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$

PAR A. LARBOT, J. DURAND, S. VILMINOT ET A. NORBERT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée—Chimie des Matériaux (Equipe de l'ERA 314), Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 3 décembre 1979, accepté le 6 novembre 1980)

#### Abstract

$\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 31.272$  (7),  $b = 7.428$  (1),  $c = 9.253$  (1) Å,  $\beta = 99.85$  (1)°,  $V = 2117.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_m = 2.21$  (1),  $d_x = 2.211$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure was refined anisotropically to  $R = 0.075$ , using 526 independent reflexions measured on an automatic diffractometer (Cu  $K\alpha$  radiation). In  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  the mean value of P—O is 1.53 (2) Å. In  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ , the angle P—O—P is 139 (1)°; the P—O

distances of the bridge are 1.56 (3) and 1.57 (3) Å and the mean value of P—O in terminal  $\text{PO}_3$  is 1.52 (2) Å. The potassium cation  $\text{K}(3)^+$  is responsible for the ionic conductivity.

#### Introduction

La structure cristalline de  $\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$  s'inscrit dans le cadre de l'étude systématique des sels à anion

mixte  $PO_4/P_2O_7$ . Ces composés sont du type  $M_xH_{10-x}(PO_4)_2(P_2O_7)$ ,  $M = K$  avec  $x = 2, 4, 6$  ou  $8$  (Brun, 1967; Norbert, Maurin, André & Larbot, 1970) ou  $M = Na$  avec  $x = 2$  (Norbert & Joucla, 1968) et  $M_xH_{7-x}(PO_4)_2(P_2O_7)$ ,  $M = NH_4$  avec  $x = 2$  (Norbert, Larbot & Maurin, 1975a) ou  $M = K$  avec  $x = 2$  (Norbert, Larbot & Maurin, 1975b).

### Etude expérimentale

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation sous vide d'une solution aqueuse d'orthophosphate dipotassique et d'acide pyrophosphorique pris en quantités stoechiométriques.

Les paramètres cristallins, déterminés par affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés en utilisant les angles de diffraction de 20 réflexions déterminés par diffractométrie sur monocristal, sont en bon accord avec ceux donnés par Norbert *et al.* (1975b).

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un goniomètre automatique quatre cercles, avec la radiation  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les intensités de 1539 réflexions pour lesquelles  $\theta \leq 60^\circ$  ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Devant le grand nombre de réflexions d'intensité très faible ou nulle (nous n'obtenons pour ce composé que de très petits monocristaux) chacune d'entre elles a été enregistrée pendant un temps de 100 s. Dans ces conditions, seules 526 réflexions indépendantes pour lesquelles  $\sigma(I)/I \leq 0,4$  ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure dans le groupe spatial centrosymétrique  $C2/c$ , le seul à permettre l'obtention de résultats cohérents.

### Détermination de la structure

Nous avons pris les valeurs des facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de potassium, de phosphore et d'oxygène et celles de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

La structure a été déterminée par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1970). Le série de Fourier tridimensionnelle fait apparaître deux atomes de potassium, l'un dans une position générale  $8(f)$ , l'autre dans une position particulière  $4(e)$  ainsi que les trois atomes de phosphore en position générale  $8(f)$ . Après plusieurs cycles d'affinement isotrope à l'aide du programme *LINUS* de Coppens & Hamilton (1970) suivis de séries 'différences' tridimensionnelles, le dernier atome de potassium, en position particulière  $4(a)$ , et tous les atomes d'oxygène sont positionnés. L'indice résiduel est égal à 0,122.

La correction d'absorption a été effectuée à ce niveau. Elle est nécessaire car le coefficient d'absorption linéaire  $\mu(Cu K\alpha)$  est égal à  $12,6 \text{ mm}^{-1}$ . Les dimensions du cristal sont  $0,135 \times 0,101 \times 0,067 \text{ mm}$  respectivement entre les plans (001), (010) et (100).

L'indice résiduel est alors égal à 0,110. L'affinement se poursuit avec une agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. La valeur de l'indice résiduel est 0,077.

Les positions des atomes d'hydrogène ne peuvent être trouvées à partir d'une nouvelle série 'différence' tridimensionnelle; elles ont été déterminées sans ambiguïté pour quatre d'entre eux en tenant compte des distances O—O et P—O compatibles avec l'établissement de telles liaisons; il s'agit de H(41), H(51), H(101) et H(111), le cinquième hydrogène H(31) assurant la liaison entre O(3) et O(2) pouvant être lié soit à O(3) soit à O(2).

En fin d'affinement l'indice résiduel se stabilise à 0,075 avec agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène; pour ceux-ci, le facteur d'agitation thermique isotrope est maintenu à  $4 \text{ \AA}^2$  et les paramètres de position ne sont pas affinés. Il est à remarquer la valeur anormalement élevée du  $B_{iso}$  de K(3). Cette valeur s'explique par les premières mesures de conductivité effectuées par la méthode de l'impédance complexe ( $\sigma$  de l'ordre de  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ mm}^{-1}$  à

Tableau 1. Paramètres de position des atomes (valeurs  $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope

Les écarts types sont entre parenthèses.

Les atomes P(1), O(1), O(2), O(3) et O(4) définissent le groupement  $PO_4$ ; les autres atomes de phosphore et d'oxygène, le groupement  $P_2O_7$ . Les valeurs de  $B_{iso}$  sont celles déterminées lors du dernier affinement avec facteur d'agitation thermique isotrope.

	Position	x	y	z	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
K(1)	$8(f)$	6770 (2)	5328 (12)	8764 (5)	1,7 (2)
K(2)	$4(e)$	0	4981 (17)	$\frac{1}{2}$	1,9 (3)
K(3)	$4(a)$	0	0	0	9,6 (1,5)
P(1)	$8(f)$	2757 (2)	9559 (13)	2058 (7)	1,2 (2)
P(2)	$8(f)$	956 (2)	3172 (15)	568 (8)	1,1 (3)
P(3)	$8(f)$	874 (2)	7090 (15)	529 (8)	1,4 (3)
O(1)	$8(f)$	3059 (5)	8051 (33)	2100 (15)	1,2 (6)
O(2)	$8(f)$	2291 (5)	8936 (30)	1413 (17)	1,1 (6)
O(3)	$8(f)$	2239 (5)	5540 (38)	1458 (17)	1,2 (6)
O(4)	$8(f)$	2859 (5)	1123 (29)	1019 (18)	1,2 (6)
O(5)	$8(f)$	1394 (5)	2226 (29)	807 (15)	1,5 (6)
O(6)	$8(f)$	699 (5)	2921 (40)	1793 (16)	1,5 (6)
O(7)	$8(f)$	690 (5)	2742 (39)	9082 (15)	1,8 (7)
O(8)	$8(f)$	1093 (6)	5188 (39)	585 (25)	4,2 (9)
O(9)	$8(f)$	400 (5)	6811 (33)	243 (17)	2,8 (8)
O(10)	$8(f)$	1044 (5)	8195 (36)	9341 (17)	2,3 (7)
O(11)	$8(f)$	1055 (5)	8094 (39)	1965 (16)	4,1 (7)
H(31)	$8(f)$	225 (ou 228)	694 (ou 754)	144 (ou 143)	4,0
H(41)	$8(f)$	217	454	994	4,0
H(51)	$8(f)$	338	756	332	4,0
H(101)	$8(f)$	91	225	333	4,0
H(111)	$8(f)$	909	775	217	4,0

293 K et  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{mm}^{-1}$  à 368 K). Les courbes courant-tension font apparaître une conduction ionique. Le seul cation susceptible de rendre compte de ce phénomène est K(3).

Les paramètres de position et les  $B_{\text{iso}}$  sont donnés dans le Tableau 1. Les écarts types associés sont indiqués entre parenthèses (sauf pour les atomes d'hydrogène qui n'ont pas été affinés).\*

### Description de la structure

La structure cristalline est représentée en projection sur le plan  $ab$  parallèlement à l'axe  $c$  sur la Fig. 1 et sur le plan  $ac$  parallèlement à l'axe  $b$  sur la Fig. 2.

Il existe des couches alternées de  $\text{PO}_4$  et de  $\text{P}_2\text{O}_7$  parallèles au plan  $bc$ . Les liaisons hydrogène interviennent entre ces couches et à l'intérieur de celles-ci. La Fig. 2 montre la position décalée, par rapport à l'axe P(2)—P(3) des groupes terminaux  $\text{PO}_3$ , du groupement pyrophosphate.

### Groupement pyrophosphate

Les dimensions sont données dans le Tableau 2.

L'angle du pont P(2)—O(8)—P(3) est égal à  $139(1)^\circ$ . Les distances P(2)—O(8) et P(3)—O(8) sont 1,56 (3) et 1,57 (3) Å. La valeur moyenne des distances P—O dans les groupes terminaux  $\text{PO}_3$  est égale à 1,52 (2) Å. Dans le Tableau 3 nous comparons ces valeurs à celles déterminées dans des pyrophosphates ayant un angle P—O—P voisin de  $140^\circ$ . Il s'agit de  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \alpha$  (Calvo, 1967), de  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Krishnamachari & Calvo, 1972) et de  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (Bissert &

\* 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 35891: 6 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.

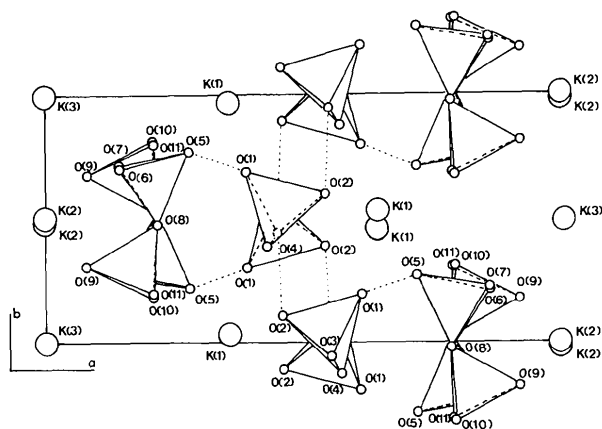


Fig. 1. Projection de la structure cristalline de  $\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$  sur le plan  $ab$  parallèlement à l'axe  $c$  (on se limite à  $a/2$ ).

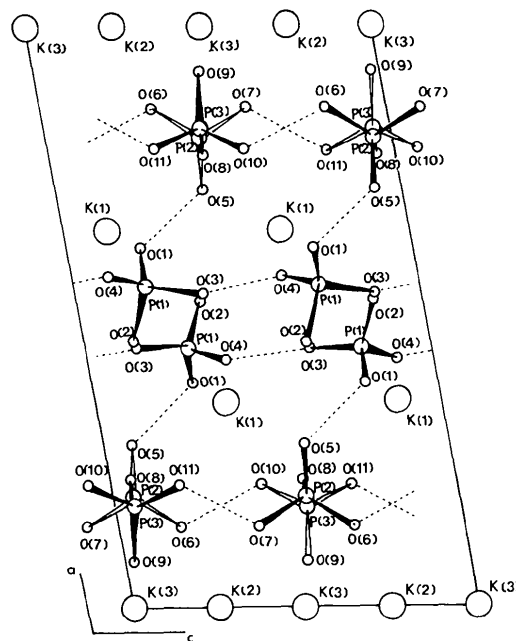


Fig. 2. Projection de la structure cristalline de  $\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$  sur le plan  $ac$  parallèlement à l'axe  $b$  (on se limite à  $a/2$ ).

Tableau 2. Dimensions du groupement pyrophosphate

Les écarts types sont entre parenthèses pour les distances; pour les angles ils sont de  $1^\circ$ .

P(2)—O(5)	1,52 (2) Å	P(3)—O(8)	1,57 (3) Å
P(2)—O(6)	1,51 (2)	P(3)—O(9)	1,48 (2)
P(2)—O(7)	1,51 (2)	P(3)—O(10)	1,54 (2)
P(2)—O(8)	1,56 (3)	P(3)—O(11)	1,54 (2)
O(5)—O(6)	2,55 (2)	O(8)—O(9)	2,45 (3)
O(5)—O(7)	2,52 (2)	O(8)—O(10)	2,51 (4)
O(5)—O(8)	2,39 (3)	O(8)—O(11)	2,52 (4)
O(6)—O(7)	2,51 (2)	O(9)—O(10)	2,53 (3)
O(6)—O(8)	2,47 (3)	O(9)—O(11)	2,55 (3)
O(7)—O(8)	2,49 (3)	O(10)—O(11)	2,42 (2)
P(2)—O(8)—P(3)	$139^\circ$	O(8)—P(3)—O(9)	$107^\circ$
O(5)—P(2)—O(6)	114	O(8)—P(3)—O(10)	108
O(5)—P(2)—O(7)	112	O(8)—P(3)—O(11)	108
O(5)—P(2)—O(8)	102	O(9)—P(3)—O(10)	114
O(6)—P(2)—O(7)	112	O(9)—P(3)—O(11)	115
O(6)—P(2)—O(8)	107	O(10)—P(3)—O(11)	104
O(7)—P(2)—O(8)	109		

Tableau 3. Dimensions du groupement  $\text{P}_2\text{O}_7$  dans différents composés

	$\text{K}_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \alpha$	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{SiP}_2\text{O}_7$
Angle P—O—P ( $^\circ$ )	139 (1)	144	143,1 (6)	139,2
P—O (pont) (Å)	1,56 (3) 1,57 (3)	1,569 1,612	1,566 (8) 1,600 (8)	1,581 1,596
P—O ( $-\text{PO}_3$ ) (Å)	1,52 (2)	1,516	1,517 (7)	1,505

Liebau, 1970). Remarquons que la distance la plus courte P(3)—O(9) correspond au seul atome d'oxygène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène.

L'atome O(8) du pont P—O—P n'est pas lié aux cations; ses facteurs d'agitation thermique anisotrope sont différents de ceux des atomes d'oxygène terminaux et montrent que la direction vibrationnelle principale est perpendiculaire au plan P(2), O(8), P(3), direction qui est sensiblement celle de l'axe *c*.

Les hydrogène acides sont portés par O(5), O(10) et O(11) distants de 1,52 (2) de P(2), de 1,54 (2) et 1,54 (2) Å de P(3).

#### Groupement orthophosphate

Dans le groupement  $PO_4$  la distance moyenne P—O est égale à 1,53 (2) Å. Les angles O—P—O varient de 103 (1) à 115 (1)° (Tableau 4). Les deux hydrogène acides ont portés par O(3) ou O(2) et O(4) distants respectivement de 1,55 (2) ou 1,54 (2) et 1,57 (2) Å de P(1).

Les valeurs des distances entre atomes intervenant dans les liaisons hydrogène sont portées dans le Tableau 5. Les atomes d'hydrogène H(31) et H(41) relient les  $PO_4$  entre eux; H(101) et H(111) lient les  $P_2O_7$ ; seul H(51) sert de jonction entre  $PO_4$  et  $P_2O_7$ . Il est à remarquer que pour cette dernière liaison O(5)—H(51)—O(1) la distance est nettement la plus courte de toutes les distances oxygène—oxygène reliés par liaison hydrogène.

#### Environnement des ions potassium

Les ions potassium n'ont pas des coordinations identiques. L'environnement de K(1) est représenté par un polyèdre irrégulier; son indice de coordination est sept avec une distance K—O moyenne de 2,85 (2) Å. Celui de K(2) est formé de huit atomes d'oxygène qui forment un dodécaèdre à faces triangulaires peu déformé [K—O moyen = 2,91 (2) Å]. K(3) est entouré de six atomes d'oxygène formant un antiprisme trigonal dans lequel K—O moyen est de 3,06 (2) Å. Cet environnement est favorable à une grande mobilité de l'ion  $K^+$ .

Tableau 4. Dimensions du groupement orthophosphate

Les écarts types sont entre parenthèses pour les distances; pour les angles ils sont de 1°.

P(1)—O(1)	1,46 (2) Å	P(1)—O(3)	1,55 (2) Å
P(1)—O(2)	1,55 (2)	P(1)—O(4)	1,57 (2)
O(1)—O(2)	2,47 (2)	O(2)—O(3)	2,54 (3)
O(1)—O(3)	2,55 (3)	O(2)—O(4)	2,48 (3)
O(1)—O(4)	2,53 (3)	O(3)—O(4)	2,44 (2)
O(1)—P(1)—O(2)	110°	O(2)—P(1)—O(3)	110°
O(1)—P(1)—O(3)	115	O(2)—P(1)—O(4)	105
O(1)—P(1)—O(4)	112	O(3)—P(1)—O(4)	102

Tableau 5. Distances (Å) décrivant les liaisons hydrogène

La précision sur les AB et BC n'est pas donnée, les positions des atomes d'hydrogène n'ayant pas été affinées.

A	B	C	AB	BC	AC
O(3)—H(31)···O(2)			1,04	1,49	2,53 (4)
O(3)···H(31)—O(2)			1,49	1,04	2,53
O(4)—H(41)···O(3)			1,01	1,57	2,58 (3)
O(5)—H(51)···O(1)			1,01	1,43	2,43 (2)
O(10)—H(101)···O(6)			1,01	1,54	2,56 (3)
O(11)—H(111)···O(7)			1,02	1,49	2,51 (2)

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination du potassium (écarts types entre parenthèses)

Les positions équivalentes à la position *x,y,z* du Tableau 1

(i)	$-x, -y, -z$	(v)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$
(ii)	$-x, y, \frac{1}{2}-z$	(vi)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
(iii)	$x, -y, \frac{1}{2}+z$	(vii)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
(iv)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$		

	K(1)	K(2)	K(3)
O(1 <sup>i</sup> )	2,72 (2)	O(6)	2,84 (2)
O(5 <sup>iv</sup> )	2,78 (2)	O(6 <sup>ii</sup> )	2,84 (2)
O(11 <sup>vii</sup> )	2,80 (2)	O(7 <sup>i</sup> )	2,93 (2)
O(4 <sup>i</sup> )	2,87 (2)	O(7 <sup>iii</sup> )	2,93 (2)
O(2 <sup>iv</sup> )	2,89 (2)	O(9)	2,94 (2)
O(10 <sup>iv</sup> )	2,89 (2)	O(9 <sup>ii</sup> )	2,94 (2)
O(2 <sup>vii</sup> )	2,98 (2)	O(9 <sup>i</sup> )	2,95 (2)
		O(9 <sup>iii</sup> )	2,95 (2)
Moyenne	2,85	2,91	3,06

Le Tableau 6 donne les valeurs de toutes ces distances.

#### Conclusion

La détermination de la structure cristalline a permis de vérifier l'existence, dans le même réseau, des groupements  $PO_4$  et  $P_2O_7$ , disposés en couches.

L'anion orthophosphate se trouve sous la forme  $H_2PO_4^-$  et l'anion pyrophosphate sous la forme  $H_3P_2O_7^-$ . Les hydrogène acides assurent le cohésion de l'édifice cristallin par l'établissement de liaison hydrogène, en particulier par la présence d'une liaison hydrogène forte reliant  $PO_4$  et  $P_2O_7$ . Une étude précise de la conductivité est actuellement en cours.

Les auteurs remercient M le Professeur L. Cot pour l'intérêt à ce travail et la discussion des résultats.

#### Références

- BISSERT, G. & LIEBAU, F. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 233–240.

- BRUN, G. (1967). *Rev. Chim. Minér.* **4**, 839–897.  
 CALVO, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 289–295.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 KRISHNAMACHARI, N. & CALVO, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2883–2885.  
 NORBERT, A. & JOUCLA, M. (1968). *C. R. Acad. Sci.* **267**, 1237–1239.  
 NORBERT, A., LARBOT, A. & MAURIN, M. (1975a). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **98**, 191–192.  
 NORBERT, A., LARBOT, A. & MAURIN, M. (1975b). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **98**, 257–258.  
 NORBERT, A., MAURIN, M., ANDRÉ, D. & LARBOT, A. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 579–580.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1027–1031

## The Jahn–Teller Effect in the Structures of Caesium Chromium(II) Trichloride and Casesium Chromium(II) Triiodide

BY W. J. CRAMA AND H. W. ZANDBERGEN

*Gorlaeus Laboratoria, PO Box 9502, Leiden, The Netherlands*

(Received 3 March 1980; accepted 19 November 1980)

### Abstract

$\alpha$ -CsCrCl<sub>3</sub> and  $\alpha$ -CsCrI<sub>3</sub> (at 295 K) are hexagonal, space group  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ), with respectively,  $a = 7.257$  (3),  $c = 6.238$  (2) Å,  $V = 284.5$  (3) Å<sup>3</sup>,  $D_c = 3.412$  (3) Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 9.49$  mm<sup>-1</sup> and  $a = 8.107$  (3),  $c = 6.917$  Å,  $V = 393.7$  (5) Å<sup>3</sup>,  $D_c = 4.788$  (4) Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 17.31$  mm<sup>-1</sup>;  $Z = 2$ . Final  $R$  values are 0.034 and 0.027 for 421 and 289 significant reflexions respectively. These high-temperature phases have a slightly distorted BaNiO<sub>3</sub> structure. This distortion is predominantly related to the local Jahn–Teller effect, which leads to elongated octahedra. The elongation can occur along one of the three principal axes of the octahedron. A new model is introduced, which takes into account the existence of octahedra with randomly distributed elongation directions.

### Introduction

Most of the  $ABX_3$  compounds ( $A = \text{Rb, Cs}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$  and  $B = 3d$  transition element) have the BaNiO<sub>3</sub> structure (without a Jahn–Teller-active  $B$  ion, e.g. CsNiCl<sub>3</sub>, Tishenko, 1955). When  $B$  is a Jahn–Teller-active ion, Cr<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup>, small but definite distortions from this type of structure at lower temperatures are known (CsCuCl<sub>3</sub>: Schlueter, Jacobson & Rundle, 1966; RbCrCl<sub>3</sub> and CsCrCl<sub>3</sub>: Crama, Maaskant & Verschoor, 1978; Crama, Bakker, Maaskant & Verschoor, 1979; and CsCrI<sub>3</sub>: Zandbergen & IJdo,

1980). The high-temperature phases ( $\alpha$  phases) of these compounds seem to possess hexagonal symmetry. In all known cases (CsCrCl<sub>3</sub>: McPherson, Kistenmacher, Folkers & Stucky, 1972; CsCrBr<sub>3</sub>: Li & Stucky, 1973; CsCrI<sub>3</sub>: Guen, Marchand, Jouini & Verbaere, 1979; and CsCuCl<sub>3</sub>: Kroese, Maaskant & Verschoor, 1974) the space group is not uniquely determined. Two possibilities have been reported:  $P6_3/mmc$ , as found for instance for the undistorted CsMgCl<sub>3</sub> (McPherson, Kistenmacher & Stucky, 1970), or  $P6_3mc$  in which Cu and Cr are irregularly surrounded by  $X$  ions and which has been reported to be the most probable arrangement. In both space groups a strongly anisotropic thermal motion of the  $X$  ions along the  $c$  axis has been found. This is not usual for  $X$  ions in the BaNiO<sub>3</sub> structure, e.g. CsMgCl<sub>3</sub> and CsNiCl<sub>3</sub>.

In connexion with the interest of our department in the cooperative Jahn–Teller effect, we redetermined the crystal structure of  $\alpha$ -CsCrCl<sub>3</sub> and isomorphous  $\alpha$ -CsCrI<sub>3</sub>, with the assumption that the  $\alpha$  phases are still Jahn–Teller distorted. Strong indications for this thesis were found in the description of the ligand-field spectra of CsCrCl<sub>3</sub> and RbCrCl<sub>3</sub> (Köhler, 1976) and other measurements of spectra (McPherson *et al.*, 1970; Alcock, Putnik & Holt, 1976).  $\gamma$ -CsCrCl<sub>3</sub>\* and  $\gamma$ -RbCrCl<sub>3</sub> contain tetragonal distorted CrCl<sub>6</sub> octahedra, which implies a more complicated ligand-field

\* Recent investigations have revealed a doubling of the  $c$  axis of CsCrCl<sub>3</sub> below its transition temperature. This phase is analogous to  $\gamma$ -RbCrCl<sub>3</sub> rather than to  $\beta$ -RbCrCl<sub>3</sub>.