

Fig. 3. Plot of intensity vs l value for the $00l$ reciprocal-lattice vector. Superlattice peaks are observable at $4 + \delta$, $6 \pm \delta$, $8 - \delta$ and $10 + \delta$, with $\delta = 0.44$. The lower plot is based on a calculated 18-layer superlattice with K vacancies in layers 1, 6, 10 and 14 (see text) and is normalized so that the fundamental Bragg reflections are properly scaled to the observed reflections in the upper plot. The satellite reflections calculated from long-range ordering of the K⁺ ions are about 200 times less intense than the observed satellites and do not qualitatively exhibit the intensity variation around the 008 and 0,0,10 reflections.

18 or 22 layers. We calculated the scattering along the $00l$ direction with several models for the K vacancies, such as $vKKKvKKKvKKKvKKK$ (v = vacancy) for 18 layers, and with an ordered two-layer structure for the W and O atoms (Fig. 3). In all cases, the

calculated intensities of the satellite peaks were at least two orders of magnitude less than the observed peaks, indicating that the satellite peaks must contain contributions from atoms other than K. In addition, with conventional X-ray diffraction techniques the satellite peaks are nearly unobservable, which indicates that the W atoms do not contribute to their intensities. It therefore appears that the positions of the O atoms are modulated to some extent by the K vacancies. We are presently attempting to obtain a model for the O modulation which will agree with the observed satellite reflections.

We wish to thank W. G. Moulton for supplying the crystals used in this study. The work at Argonne was supported by the Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Sciences, US Department of Energy, under contract W-31-109-Eng-38.

References

- CALDWELL, L. H., MORRIS, R. C. & MOULTON, W. G. (1981). *Phys. Rev. B*, **23**, 2219–2223.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present Distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 KRAUSE, H. B., MOULTON, W. G. & MORRIS, R. C. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 11–21.
 LABBÉ, PH., GOREAUD, M., RAVEAU, B. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1433–1438.
 LABBÉ, PH., GOREAUD, M., RAVEAU, B. & MONIER, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1557–1564.
 MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315–324.
 PYE, M. F. (1978). Chemistry D. Phil. Thesis, Oxford.
 PYE, M. F. & DICKENS, P. G. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1397–1402.
 SATO, M., GRIER, B. H. & SHIRANE, G. (1982). *Phys. Rev. B*, **25**, 501–503.
 SCHULTZ, A. J., SRINIVASAN, K., TELLER, R. G., WILLIAMS, J. M. & LUKEHART, C. M. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 999–1003.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 644–647

Struktur von Natrium-pentafluoromanganat(III)

VON WERNER MASSA

Fachbereich Chemie der Universität Marburg und Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung), Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. März 1985; angenommen am 2. Januar 1986)

Abstract. Na₂MnF₅, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.719$ (1), $b = 5.236$ (1), $c = 10.862$ (2) Å, $\beta = 108.99$ (1)°, $V = 415.1$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.135$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 32.0$ cm⁻¹, $F(000) = 368$, $T = 295$ (1) K, final $R = 0.027$ for 1679 observed reflections. Crystals were grown from an aqueous hydro-

fluoric acid solution of MnF₃ and NaF. The structure shows strongly kinked chains [angle Mn–F–Mn 132.5 (1)°] of distorted MnF₆³⁻ octahedra sharing opposite vertices [mean $d(\text{Mn–F})$ axial 2.109, equatorial 1.849 Å]. The weakening of the axial bonds is half due to the structural bridging effect, half to the

Jahn–Teller effect. The Na atoms are seven-coordinated. Structural relationships of the ‘*trans*-chain compounds’ $A_2MF_5 \cdot (H_2O)$ are discussed.

Einleitung. Durch Verknüpfung über *trans*-ständige Ecken gebildete Oktaederketten $[MnF_4F_{2/2}]_{\infty}^{2-}$ sind bei Fluoromanganaten(III) besonders häufig auftretende Strukturelemente, deren Bevorzugung wohl durch die elektronische Stabilisierung des Jahn–Teller-Ions Mn^{3+} mit d^4 -‘high-spin’-Konfiguration in *trans*-Kettenstrukturen zu erklären ist (Massa, 1982).

Verbindungen mit solchen Strukturen sind einerseits interessant, da zur strukturbedingten Oktaederverzerrung (‘Brückeneffekt’) ein elektronisch bedingter Verzerrungseffekt hinzutritt (Pseudo-Jahn–Teller-Effekt), andererseits, weil solche *trans*-Ketten gute Modellsubstanzen zur Untersuchung eindimensionaler magnetischer Superaustausch-Wechselwirkungen darstellen (Emori, Inoue, Kishita & Kubo, 1969; Massa & Pebler, 1983).

Von Emori *et al.* wurde u.a. Na_2MnF_7 , das erstmals bereits von Christensen (1887) beschrieben wurde, magnetisch untersucht. Aufgrund eines orthorhombisch indizierten Röntgen-Pulverdiagramms wurde eine zu $(NH_4)_2MnF_5$ isotype Kettenstruktur angenommen. Dies schien uns wegen der üblicherweise verschiedenen Koordinationsgeometrie von Na^+ und NH_4^+ und wegen eines Molvolumens, das mehr als 11% über der Summe der Molvolumina der binären Fluoride lag,* unwahrscheinlich, so daß auch aus diesem Grund eine Einkristall-Strukturbestimmung wünschenswert war.

Experimentelles. Durch Zugabe von NaF-Lösung im Überschuß zu einer 3%igen MnF_3 -Lösung, beide in 40%iger Flußsäure, und Eindunstenlassen bei Raumtemperatur (ähnlich Christensen, 1887) bildeten sich blaßrote dichroitische Kristalle, meist in Form schrägflächig begrenzter Säulen mit sechseckigem Grundriß. Ein Kristall von ca 0,6 mm Höhe und 0,2 mm Kantenlänge wurde auf einer Weissenbergkamera (Raumgruppenbestimmung) und einem Vierkreisdiffraktometer (CAD-4, Enraf–Nonius) untersucht. Die Gitterkonstanten wurden aus 20 starken Reflexen ($\theta = 16$ bis 33°), deren Beugungswinkel aus Messungen im positiven und negativen θ -Bereich (Vierkreisdiffraktometer) gemittelt wurden, verfeinert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet (Transmissionsfaktoren zwischen ca 0,37 und 0,43). Im Bereich von $\theta = 2$ bis 36° wurden 2071 Reflexe ($h 0 \rightarrow 12$, $k 0 \rightarrow 8$, $l -17 \rightarrow 17$) vermessen. Zur Erkennung von Umweganregung (Renninger-Effekt) wurde jeder Reflex bei zwei Azimutwinkeln von 0 und 5° mit variabler Meßzeit von je max. 30 s aufgenommen. In 55 Fällen, wo signifikante Intensitätsun-

terschiede ($>3\sigma$) auftraten – davon waren 12 gravierend – wurden bei der Datenreduktion (Schmidt, Birkhahn & Massa, 1980) nur die schwächeren Werte übernommen. Alle Stufen wurden zwei Kontrollreflexe (113 und $3\bar{1}\bar{1}$) angefahren, deren Intensitäten max. um 5% variierten. Nach üblicher LP-Korrektur und Mittelung symmetrieäquivalenter ($R_{int} = 0,012$) blieben 1961 unabhängige Reflexe, von denen 1679 mit $F_o > 3\sigma$ verwandt wurden.

Die Lagen der beiden unabhängigen Mn-Atome und eines Na-Atoms wurden nach der Pattersonmethode aus einer E^*F -Fouriersynthese gewonnen, die weiteren aus anschließenden Differenzfouriersynthesen (Programm *SHELX76*, Sheldrick, 1976). Die Verfeinerung der kompletten Struktur (Minimalisierung von $\sum w\Delta F^2$) mit anisotropen Temperaturfaktoren† schloss bei $R = 0,027$ bzw. $wR = 0,024$ [Gewichte $w = 3,6/\sigma^2(F_o)$]; zur Korrektur von Sekundärextinktion [$F_c(\text{korr.}) = F_c(1 - \varepsilon F_c^2/\sin\theta)$] wurde ein empirischer Faktor $\varepsilon = 7,2 \times 10^{-6}$ verfeinert; Atomformfaktoren für Neutralatome (Cromer & Mann, 1968), anomale Dispersion berücksichtigt (Cromer & Liberman, 1970); größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus 0,005; Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese 0,81 bzw. $-0,72 e \text{ \AA}^{-3}$.

Die von Emori *et al.* (1969) vorgeschlagene Indizierung einer Pulveraufnahme von Na_2MnF_7 auf der Basis einer $(NH_4)_2MnF_5$ -analogen orthorhombischen Zelle ($a = 6,08$, $b = 7,86$, $c = 9,28 \text{ \AA}$), ist rein zufällig scheinbar gut möglich. Nur drei schwächere Reflexe eines Zählrohr-Goniometer-Diagramms unseres Präparats wurden nicht oder schlecht indiziert, obwohl diese Gitterkonstanten keinen direkten Bezug zur richtigen monoklinen Zelle haben, wie auch das um 7% zu hohe Zellvolumen zeigt. Für die Diskussion der magnetischen Eigenschaften in der erwähnten Arbeit ist dies jedoch nicht von großer Bedeutung, da zwar keine Isotypie, aber eine enge Verwandtschaft zu $(NH_4)_2MnF_5$ in Kettentyp wie in Kettenpackung besteht (s.u.).

Diskussion. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Struktur wird aufgebaut aus über *trans*-ständige Ecken miteinander verknüpften MnF_6^{3-} -Oktaedern, die in Kettenrichtung stark gestreckt sind (Fig. 1, Tabelle 2). Die Winkelung der Ketten ist mit $132,5(1)^\circ$ die mit Abstand stärkste unter den bisher bekannten ‘*trans*-Ketten’ dieses Typs. Sie ist damit zu erklären, daß hier die relativ kleinen Na-Ionen zwischen den Ketten zur Erzielung der angestrebten engen Koordinations-

† Die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren und der Strukturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42746: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* Das später mit der korrekten monoklinen Zelle ermittelte Volumen lag nur 4% darüber.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für Na_2MnF_5

$$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
Mn(1)	0	0	0	0,80 (1)
Mn(2)	$\frac{1}{2}$	0	0	0,78 (1)
Na(1)	0,1523 (1)	-0,0075 (1)	0,3656 (1)	1,81 (3)
Na(2)	0,3441 (1)	0,4441 (1)	0,1799 (1)	1,67 (3)
F(1)	0,0459 (1)	0,1523 (2)	0,1634 (1)	1,76 (4)
F(2)	-0,1082 (1)	0,2971 (2)	-0,0757 (1)	1,73 (4)
F(3)	0,2507 (1)	0,1621 (2)	0,0032 (1)	1,41 (3)
F(4)	0,6182 (1)	0,2179 (2)	0,1341 (1)	1,51 (4)
F(5)	0,4917 (1)	0,2451 (2)	-0,1243 (1)	1,63 (4)

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) in Na_2MnF_5 ['axial' = in Kettenrichtung; F(3) als Brückenligand]

Mn(1)—F(1)	2x	1,872 (1)	Na(1)—F(1)	2,242 (1)
Mn(1)—F(2)	2x	1,829 (1)	Na(1)—F(1')	2,302 (1)
Mn(1)—F(3)	2x	2,103 (1)	Na(1)—F(2')	2,549 (1)
			Na(1)—F(2'')	2,622 (1)
Mn(2)—F(3)	2x	2,114 (1)	Na(1)—F(3')	2,311 (1)
Mn(2)—F(4)	2x	1,841 (1)	Na(1)—F(4')	2,281 (1)
Mn(2)—F(5)	2x	1,849 (1)	Na(1)—F(5')	2,929 (1)
Mittelwerte:			Na(2)—F(1)	2,719 (1)
Mn—F _{axial}		2,109	Na(2)—F(2''')	2,256 (1)
Mn—F _{equatorial}		1,848	Na(2)—F(3)	2,342 (1)
Mn—F _{gesamt}		1,935	Na(2)—F(4)	2,610 (1)
			Na(2)—F(4'')	2,416 (1)
Na—F		2,438	Na(2)—F(5')	2,286 (1)
			Na(2)—F(5'')	2,262 (1)
F(1)—Mn(1)—F(2)	89,0 (<1)	F(3)—Mn(2)—F(4)	87,6 (<1)	
F(1)—Mn(1)—F(3)	85,6 (<1)	F(3)—Mn(2)—F(5)	85,3 (<1)	
F(2)—Mn(1)—F(3)	87,0 (<1)	F(4)—Mn(2)—F(5)	87,8 (<1)	

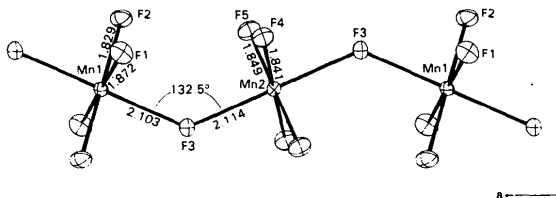
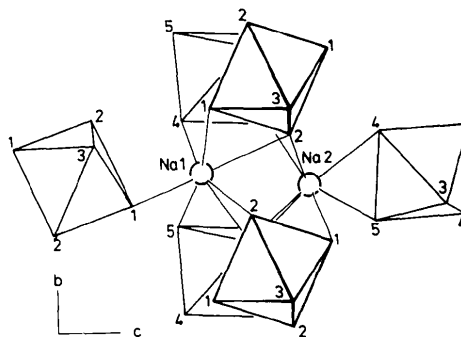
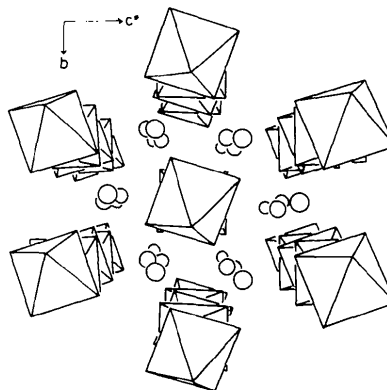
polyeder – hier der Koordinationszahl sieben (Fig. 2, Tabelle 2) mit mittlerem Na—F-Abstand von 2,438 Å – ihre Umgebung mehr verzerren als die größeren Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalitionen, insbesondere, wenn dort zusätzlich auch noch Kristallwasser eingebaut wird.

Die Frage, zu welchem Anteil gefundene Oktaederstreckung strukturbedingt ist (Brückeneffekt) und zu welchem elektronisch bedingt (Pseudo-Jahn-Teller-Effekt), konnte durch Vergleich empirisch berechneter Bindungsstärken mit Werten einer strukturverwandten Bezugsverbindung ohne Jahn-Teller-Effekt ($\text{Rb}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fourquet, Plet & De Pape, 1981) geklärt werden. Danach sind für die drastische Schwächung der Mn—F-Bindungen in Kettenrichtung auf ca 48% des Wertes für ein hypothetisches reguläres MnF_6^{3-} -Oktaeder beide Effekte je etwa zur Hälfte verantwortlich. Dies gilt mit geringer Streubreite für alle bisher bekannten Fluoromanganate(III) mit *trans*-Kettenstrukturen (Einzelheiten in Massa & Burk, 1984).

Die Packung der anionischen Ketten läßt sich von einer hexagonalen Stabpackung ableiten. In den Lücken dieser Packung, die ein Röhrensystem mit bienenwaben-ähnlichem Sechseck-Grundriß bilden,

liegen die Na-Kationen, von denen deshalb jedes an drei verschiedene Ketten gebunden ist (Fig. 2 und 3).

Strukturverwandtschaften. Die Betrachtung des Kettenpackungs-Typs läßt sich vorteilhaft zur strukturellen Klassifizierung der wasserfreien und wasserhaltigen $A_2\text{MF}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Verbindungen mit *trans*-Kettenstruktur einsetzen. Nach diesem Kriterium kann man zwei Gruppen unterscheiden, die sich von einer tetragonalen oder einer pseudohexagonalen Kettenpackung ableiten lassen.

Fig. 1. Ausschnitt aus dem $[\text{MnF}_5]^{2-}$ -Kettenanion in Na_2MnF_5 . ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Bindungslängen in Å.Fig. 2. Koordinationsverhältnisse der Na-Ionen. Blick etwa aus der Kettenrichtung $[100]$. Die Ziffern geben die Numerierung der F-Atome an (s. Fig. 1).Fig. 3. 'Pseudohexagonale Kettenpackung' in Na_2MnF_5 . Perspektive aus der $[100]$ -Richtung (zwei Elementarzellen mit Umgebung). Kreise: Na-Ionen.

(I). Tetragonale Kettenpackung. Die Alkaliionen verknüpfen zwei Ketten, mögliche Kristallwassermoleküle werden in dem durch vier Ketten gebildeten Kanal eingebaut. Der 'Aristotyp' dieser dem bisherigen Tl_2AlF_5 -Typ entsprechenden Strukturfamilie ist wohl in Rb_2MnF_5 (Günter, Matthieu & Oswald, 1978) verwirklicht. Davon leiten sich die niedriger symmetrischen hydratisierten Varianten $A_2MnF_5 \cdot H_2O$ ($A = Cs$: Kaučič & Bukovec, 1978; $A = Rb$: Bukovec & Kaučič, 1978; $A = K$: Edwards, 1971) ab.

(II). Pseudohexagonale Kettenpackung. Die Alkaliionen verknüpfen drei Ketten. Zu diesem Typ gehören $(NH_4)_2MnF_5$ (Sears & Hoard, 1969) und das hier behandelte Na_2MnF_5 . Formaler Ersatz der beiden Alkaliionen durch abwechselnd ein Erdalkaliion und Kristallwasser führt zur verwandten Struktur von $BaMnF_5 \cdot H_2O$ und $SrMnF_5 \cdot H_2O$ (Massa & Burk, 1984). Der Hauptunterschied zwischen Na_2MnF_5 und den beiden anderen Vertretern dieser Gruppe besteht darin, daß hier durch eine Scheroperation die Ketten etwas gegeneinander verschoben sind. Dies gilt auch für die von uns soeben aufgeklärte Struktur von Li_2MnF_5 (Massa & Ziegler, 1985, unveröffentlicht).

Es ist bemerkenswert, daß seit der Richtigstellung von Fourquet *et al.* (1981), wonach die Strukturbestimmung von ' Tl_2AlF_5 ' (Brosset, 1937) in Wirklichkeit am Monohydrat $Tl_2AlF_5 \cdot H_2O$ vorgenommen wurde, kein wasserfreies Dialkali-pentafluorometallat(III) mit eckenverknüpfter *trans*-Kettenstruktur mehr bekannt ist außer den Mangan(III)-Verbindungen Rb_2MnF_5 (nach Strukturvorschlag von Günter *et al.*, 1978), $(NH_4)_2MnF_5$ (Sears & Hoard, 1969), dem nun hier beschriebenen Na_2MnF_5 sowie Li_2MnF_5 . Der ' Tl_2AlF_5 '-Typ und seine Varianten scheinen also nur bei Jahn-Teller-Stabilisierung gebildet zu werden. In den Monohydraten $A_2MF_5 \cdot H_2O$ sind dagegen neben Mn^{III} -Verbindungen auch solche mit Al^{III} ($A = K, Rb, Cs$) und Fe^{III} ($A = Rb$; s. Fourquet *et al.*, 1981) bekannt, die alle

im $Rb_2MnF_5 \cdot H_2O$ -Typ kristallisieren. Hier wird offensichtlich durch die mögliche Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen der Strukturtyp zusätzlich stabilisiert. Sie dürfte auch Ursache für die gegenüber dem wasserfreien Rb_2MnF_5 eintretende Symmetrierniedrigung sein.

Herrn cand. chem. M. Ganz danke ich für seine wertvolle Mithilfe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

- BROSSET, C. (1937). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235**, 139–147.
 BUKOVEC, P. & KAUCIČ, V. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3339–3341.
 CHRISTENSEN, O. T. (1887). *J. Prakt. Chem.* **35**, 57–83; 161–181.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 EDWARDS, A. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2653–2655.
 EMORI, S., INOUE, M., KISHITA, M. & KUBO, M. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1385–1389.
 FOURQUET, J.-L., PLET, F. & DE PAPE, R. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 19–26.
 GÜNTER, J. R., MATTHIEU, J.-P. & OSWALD, H. R. (1978). *Helv. Chim. Acta*, **61**, 328–336.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KAUCIČ, V. & BUKOVEC, P. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3337–3339.
 MASSA, W. (1982). Habilitationsschrift, Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
 MASSA, W. & BURK, V. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 119–126.
 MASSA, W. & PEBLER, J. (1983). *Stud. Inorg. Chem.* **3**, 577–580.
 SCHMIDT, R. E., BIRKHAHN, M. & MASSA, W. (1980). *STRUX*. Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
 SEARS, D. R. & HOARD, J. L. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 1066–1071.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 647–651

Structure d'un Polyphosphate Mixte de Plomb et de Lithium, $Pb_2Li(PO_3)_5$

PAR N. EL-HORR* ET M. BAGIEU-BEUCHER

Laboratoire de Cristallographie du CNRS, associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 5 juillet 1985, accepté le 24 janvier 1986)

Abstract. $M_r = 816.2$, monoclinic, $P2/n$, $a = 12.289$ (10), $b = 9.689$ (8), $c = 5.523$ (5) Å, $\beta = 91.01$ (5)°, $V = 657.5$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 4.124$ g cm⁻³,

$Ag K\bar{\alpha}$, $\lambda = 0.56087$ Å, $\mu = 14.23$ mm⁻¹, $F(000) = 724$, $T = 298$ K, $R = 0.029$ for 1318 independent reflexions. The $(PO_3)_\infty$ chains run along the c direction. The chain period of five tetrahedra is the first observed among the polyphosphates. The edge-sharing PbO_7

* Présente adresse: CNRS, BP 11-8281 Beyrouth, Liban.