

(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.

polyhedra form chains along the $\mathbf{a} + \mathbf{c}$ direction. These chains are cross-linked by Li polyhedra so as to build a three-dimensional framework.

Introduction. La détermination structurale de $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$, qui fait l'objet du présent article, complète l'étude des polyphosphates mixtes plomb-cation monovalent. Quatre types de structures cristallines ont déjà été définis dans ce domaine. Il s'agit des polyphosphates isotopes de formule $\text{Pb}M^I(\text{PO}_3)_3$ avec $M^I = \text{Rb}$ et Tl (Prisset, Averbuch-Pouchot & Durif, 1986), des polyphosphates $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$ (Guitel & Brunel-Laügt, 1977), $\text{PbK}_2(\text{PO}_3)_4$ (Brunel-Laügt & Guitel, 1977) et $\text{PbCs}_2(\text{PO}_3)_4$ (Averbuch-Pouchot, 1986). Parmi les polyphosphates mixtes cation bivalent-cation monovalent, $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$ est le seul composé dont la formule soit du type $M_2^I M^I(\text{PO}_3)_5$.

Partie expérimentale. Les monocristaux ont été préparés selon le procédé décrit par Grenier & Mahama (1972). D_m non mesurée. Prismes à section oblique. Chambre de Weissenberg et chambre de précession: condition d'existence des réflexions $h0l$, $h+l=2n$, groupe d'espace Pn ou $P2/n$.

Dimensions du cristal $0,19 \times 0,12 \times 0,10$ mm. Diffractomètre Philips PW 1100. Paramètres de maille affinés à l'aide de 18 réflexions ($12^\circ < \theta < 14^\circ$). 2069 réflexions mesurées ($3^\circ < \theta < 25^\circ$), $h_{\max} = 18$, $k_{\max} = 14$, $l_{\max} = 8$, $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,754 \text{ \AA}^{-1}$. Mode de balayage Ω , domaine de balayage $1,2^\circ$ (θ), vitesse de balayage $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$; temps de mesure du fond continu 20 s. Variation d'intensité des réflexions de référence 080 et $0\bar{8}0$ inférieure à 3,4%. Correction de Lorentz-polarisation sur les 1894 réflexions indépendantes. Correction d'absorption sphérique avec $\mu R = 0,85$. 1679 réflexions telles que $I > 5\sigma(I)$ utilisées pour une première approche structurale. L'étude de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de plomb selon un modèle centrosymétrique. Des synthèses de Fourier 'différence' alternées avec des affinements isotropes (moindres carrés, matrice complète, basés sur F) ont fait apparaître les atomes de phosphore et d'oxygène. Une série d'affinements anisotropes conduit à $R = 0,040$. Une Fourier 'différence' faite avec 1569 réflexions retenues après élimination de raies fortes et de raies mal mesurées ($|F_o - F_c| > 90$ dans une échelle de 0 à 2892), a fourni un pic résiduel proche du centre de symétrie.

A la suite de ces résultats, deux séries d'affinement ont été réalisées avec 1318 réflexions obtenues en éliminant les raies telles que $|F_o - F_c| > 90$ et celles telles que $I < 10\sigma(I)$: l'une avec l'atome de lithium placé sur le centre de symétrie en position 2(a), l'autre avec l'atome de lithium placé en position générale 4(g) affectée d'un taux d'occupation 0,5. Les résidus obtenus à la fin des deux essais sont égaux à 0,029. Les positions et les facteurs thermiques anisotropes des

Tableau 1. Coordonnées atomiques et B_{eq}

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Pb	0,40772 (3)	0,68596 (4)	0,40676 (6)	1,118 (4)
P(1)	0,0815 (2)	0,1914 (3)	0,4208 (4)	1,01 (3)
P(2)	0,1505 (2)	0,4587 (3)	0,6078 (4)	0,92 (3)
P(3)	$\frac{1}{4}$	0,0019 (4)	$\frac{1}{4}$	1,38 (6)
O(L12)	0,1267 (6)	0,3461 (7)	0,405 (1)	1,3 (1)
O(L22)	$\frac{1}{4}$	0,388 (1)	$\frac{3}{4}$	1,8 (2)
O(L31)	0,3081 (6)	0,1046 (8)	0,067 (1)	1,7 (1)
O(E11)	0,0264 (6)	0,1717 (8)	0,657 (1)	1,9 (1)
O(E12)	0,0208 (6)	0,1656 (8)	0,191 (1)	1,8 (1)
O(E21)	0,1858 (6)	0,5889 (8)	0,488 (1)	1,5 (1)
O(E22)	0,0584 (6)	0,4700 (8)	0,778 (1)	1,8 (1)
O(E31)	0,1678 (7)	-0,0735 (9)	0,099 (2)	2,9 (2)
Li	0,025 (6)	0,015 (7)	0,94 (1)	5 (1)*

* B isotrope.

atomes autres que le lithium restent inchangés selon le modèle choisi, compte tenu des écarts-type relatifs à ces paramètres. Par contre, le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium diffère sensiblement d'un cas à l'autre: $14,6 \pm 4,1 \text{ \AA}^2$ pour Li sur le site 2(a) et $4,5 \pm 1,3 \text{ \AA}^2$ pour Li sur le site 4(g). Un essai d'affinement de la structure dans la description non centrosymétrique Pn n'ayant abouti à aucun résultat satisfaisant (ellipsoïdes de vibration thermique non définis pour certains atomes de phosphore et d'oxygène), l'affinement final de la structure a été effectué avec le groupe d'espace centrosymétrique $P2/n$ et Li en position générale 4(g). $R_{\text{final}} = 0,029$, $w = 1$, $wR = 0,034$, $S = 3,128$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00$, $R = 0,040$ avec la totalité des réflexions indépendantes (1894 hkl). $\Delta\rho < 1,50 \text{ e \AA}^{-3}$ près du site du plomb. Facteurs de diffusion des atomes neutres et f' , f'' relevés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1979) appliqués pour tous les calculs.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope (B_{eq}) sont rassemblés dans le Tableau 1.*

L'anion polyphosphate

La maille élémentaire est traversée par deux chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ centrosymétriques qui se développent parallèlement à la plus petite dimension c (Fig. 1). Chaque chaîne possède une période de cinq tétraèdres, dont trois sont indépendants et deux axes 2 situés en $x = \frac{1}{2}$, $z = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{1}{4}$, $z = \frac{3}{4}$. L'atome de phosphore P(3) et l'atome d'oxygène O(L22) occupent respectivement les positions spéciales 2(e) et 2(f) sur ces deux axes (Fig. 1). Jusqu'à présent, seule une pseudo-période de cinq tétraèdres indépendants était rencontrée dans les

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42789: 16 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.

chaînes de période dix (Martin, Tordjman & Durif, 1975; Guitel & Tordjman, 1976). Ce type de chaîne est donc tout à fait nouveau dans le domaine des polyphosphates.

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaisons dans ces chaînes sont données dans le Tableau 2. Elles sont en accord avec celles déjà observées dans les chaînes infinies de polyphosphate: $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$ (Guitel & Brunel-Laügt, 1977), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Bagieu-Beucher, 1983) et $\text{ZnAg}(\text{PO}_3)_3$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1983).

Environnement du plomb

Le plomb est entouré de sept atomes d'oxygène tous extérieurs aux chaînes à des distances comprises entre 2,45 et 2,93 Å (Tableau 2). Le même type d'environnement du plomb se retrouve dans d'autres phosphates, en particulier dans le polyphosphate mixte de plomb et de potassium $\text{PbK}_2(\text{PO}_3)_4$ (Brunel-Laügt & Guitel, 1977). Les polyèdres de plomb PbO_7 s'enchaînent parallèlement à la diagonale ($\mathbf{a} + \mathbf{c}$) en mettant en commun une arête (Fig. 2). La plus petite distance Pb—Pb est de 4,218 Å.

Environnement du lithium

Etant donné sa position décalée par rapport au centre de symétrie le lithium ne possède que cinq voisins oxygène au lieu de six. Le polyèdre LiO_5 est une pyramide à base pseudo-quadriculaire $\text{O}(E12) - \text{O}(E31) - \text{O}(E12'') - \text{O}(E31'')$ (Fig. 3). L'atome de lithium est à 0,46 Å du plan de base. Les distances Li—O s'étalent de 1,973 à 2,439 Å (Tableau 2). Une telle coordination du lithium est présente dans la structure de l'hexamétaphosphate mixte $\text{Cu}_2\text{Li}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Laügt & Durif, 1974).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$ et dans les environnements cationiques

Anion polyphosphate				
P(1)	O(E11)	O(L12)	O(L31)	O(E12)
O(E11)	1,491 (4)	109,3 (2)	107,2 (3)	119,8 (3)
O(L12)	2,524 (6)	1,602 (4)	101,5 (2)	106,3 (3)
O(L31)	2,486 (6)	2,477 (6)	1,597 (4)	111,2 (3)
O(E12)	2,571 (6)	2,468 (6)	2,539 (6)	1,480 (4)
P(2)	O(E21)	O(L12)	O(L22)	O(E22)
O(E21)	1,492 (4)	108,6 (2)	110,7 (3)	116,7 (3)
O(L12)	2,502 (6)	1,588 (4)	100,5 (3)	111,3 (3)
O(L22)	2,542 (6)	2,448 (4)	1,596 (3)	107,9 (2)
O(E22)	2,535 (6)	2,539 (6)	2,493 (5)	1,487 (4)
P(3)	O(E31)	O(L31)	O(L31')	O(E31')
O(E31)	1,489 (5)	105,0 (3)	110,7 (3)	121,2 (5)
O(L31)	2,447 (6)	1,594 (4)	102,8 (4)	110,7 (3)
O(L31')	2,536 (7)	2,492 (9)	1,594 (4)	105,0 (3)
O(E31')	2,594 (13)	2,536 (7)	2,447 (6)	1,489 (5)
P(1)—P(2)	2,910 (2)	P(1)—O(L12)—P(2)	131,6 (3)	
P(2)—P(2')	2,884 (3)	P(2)—O(L22)—P(2')	129,2 (4)	
P(1)—P(3)	2,936 (2)	P(1)—O(L31)—P(3)	133,8 (3)	
Environnement du lithium				
Li	O(E12)	O(E31)	O(E11)	O(E31'')
O(E12)	2,01 (4)	92 (2)	90 (2)	82 (1)
O(E31)	2,987 (7)	2,13 (4)	124 (2)	157 (2)
O(E11)	2,955 (6)	3,806 (9)	2,18 (4)	78 (1)
O(E31'')	2,936 (7)	4,482 (12)	2,921 (6)	2,44 (4)
O(E12'')	3,872 (8)	2,936 (7)	3,426 (7)	2,987 (7)
Li—P(1)	3,22 (4)	Li—P(3'')	3,52 (4)	
Li—P(1'')	3,10 (4)	Li—Pb	3,24 (4)	
Li—P(3)	3,23 (4)	Li—Pb''	3,40 (4)	
Environnement du plomb				
Pb—O(E11)	2,451 (4)	Pb—O(E22)	2,503 (4)	
Pb—O(E12)	2,529 (4)	Pb—O(E22'')	2,750 (4)	
Pb—O(E21)	2,927 (4)	Pb—O(E31)	2,509 (5)	
Pb—O(E21')	2,621 (4)			
Pb—P(1)	3,657 (1)	Pb—Pb'	4,218 (0)	
Pb—P(2)	3,655 (1)	Pb—Pb''	4,371 (0)	
Pb—P(3)	3,718 (2)			

(') Position équivalente par l'axe 2; (') position équivalente par le centre de symétrie.

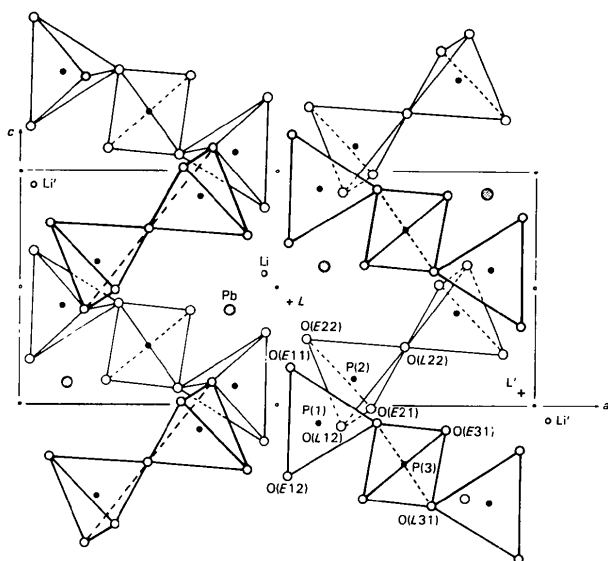


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ac . Mise en évidence des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$.

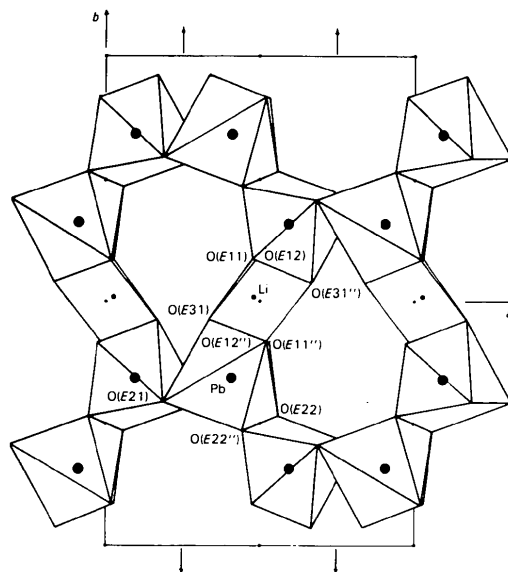


Fig. 2. Projection sur le plan ab de l'enchaînement des polyèdres cationiques de coordination du plomb PbO_7 , et du lithium LiO_5 .

Les pyramides LiO_3 sont isolées les unes des autres ($Li-Li = 5,523 \text{ \AA}$) par les chaînes de tétraèdres PO_4 et par les chaînes de polyèdres PbO_7 , reliées entre elles par la centrosymétrie. La liaison avec ces dernières chaînes est assurée selon **b** par une face et une arête communes (Fig. 3).

Il est à noter que, dans ce site, le cation peut avoir deux façons de se comporter:

— soit il se distribue statistiquement, avec un taux d'occupation égal à 0,5 entre les deux positions centrosymétriques de 4(*g*), distantes de 0,96 \AA ;

— soit il se déplace très rapidement entre ces deux positions de part et d'autre du plan central de la bipyramide.

La diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer ces deux types de désordre, l'un statique, l'autre dynamique.

Mesures de conductivité

Les valeurs anormalement élevées des facteurs d'agitation thermique de Li et de O(*E*31) ainsi que l'occupation partielle du site de lithium pourraient être également les signes d'une conduction ionique par le lithium dans la structure de $Pb_2Li(PO_3)_5$.

Dans le but de vérifier cette autre hypothèse, des mesures de conductivité ont été effectuées par la méthode des impédances complexes. Les résultats obtenus ont montré que $Pb_2Li(PO_3)_5$ est en fait un mauvais conducteur à température ambiante. Seulement une faible conductivité ionique a été décelée à plus haute température: $\sigma = 3,94 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $T = 678 \text{ K}$ et $\sigma = 1,01 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $T = 707 \text{ K}$. (Des détails sur ces mesures de conductivité seront publiés ultérieurement.)

Etant donné le type de structure, il est fort probable que le transport d'ions soit assuré en grande partie par le cation Li^+ . Un examen plus approfondi de l'arrangement structural fait apparaître un canal de direction moyenne (**a**—**c**) qui pourrait éventuellement permettre le passage de l'ion Li^+ .

Le chemin $Li'-Li-L-L'-Li' \dots$ qui serait alors suivi par le cation est mis en évidence sur la Fig. 1. Une densité relativement faible des ions Li^+ le long de ce trajet est favorable à leur déplacement ($Li^+ \dots Li^+ = 5,93 \text{ \AA}$). Cependant, un goulot d'étranglement assez étroit se présente au niveau des atomes O(*E*11)—O(*E*31). Son diamètre de 3,8 \AA est inférieur à deux fois la somme des rayons de l'ion Li^+ et de l'oxygène, soit 4,2 \AA . Ce rétrécissement peut expliquer la mauvaise conductivité du composé à température ambiante. Lorsque la température croît, le diamètre du canal et les vibrations thermiques des atomes augmentent, en particulier celles de O(*E*11) et O(*E*31) dont les plus importantes sont justement parallèles au diamètre O(*E*11)—O(*E*31). Il devient alors possible à l'ion Li^+ de se déplacer à l'intérieur d'un tel canal.

Les faibles valeurs de la conductivité de $Pb_2Li(PO_3)_5$, pourraient aussi provenir du type de chemin suivi par l'ion Li^+ . En effet, ce chemin étant pratiquement unidimensionnel, le déplacement de l'ion Li^+ et par suite les propriétés de conduction du composé seraient plus affectés par la présence d'imperfections ou d'impuretés dans les cristaux que dans le cas d'une migration bi- ou tridimensionnelle (Aubert, 1978).

En conclusion de cette étude de $Pb_2Li(PO_3)_5$ effectuée avec les rayons X, il apparaît peu probable que le cation Li occupe un site octaédrique au centre de symétrie où il se trouve soumis alors à une forte agitation thermique. La diffraction des neutrons pourrait confirmer la position du lithium écartée du centre de symétrie, mais elle ne serait pas suffisante pour définir le type de désordre.

Nous remercions M. A. Hammou, Maître de Conférences à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour l'aide apportée lors de l'étude de la conductivité de $Pb_2Li(PO_3)_5$. Ces mesures ont été effectuées dans le Laboratoire d'Energétique Electrochimique, Institut National Polytechnique de Grenoble.

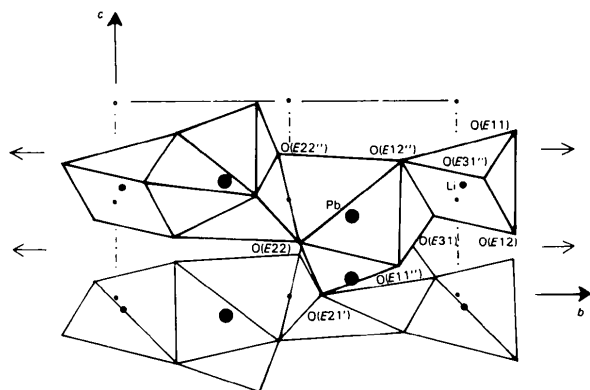


Fig. 3. Projection partielle sur le plan *bc* de l'enchaînement des polyèdres de coordination PbO_7 et LiO_3 .

Références

- AUBERT, J. J. (1978). Thèse d'Ingénieur-Docteur, Grenoble.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1986). *Acta Cryst.* A paraître.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1983). *J. Solid State Chem.* **49**, 341–352.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & BAGIEU-BEUCHER, M. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 25–26.
 BRUNEL-LAÜGT, M. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 937–939.
 Enraf-Nonius (1979). *SDP. Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
 GRENIER, J. C. & MAHAMA, I. (1972). *CR Acad. Sci. Sér. C*, **274**, 1063–1065.
 GUITEL, J. C. & BRUNEL-LAÜGT, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2713–2716.
 GUITEL, J. C. & TORDJMAN, I. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2960–2966.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 LAÜGT, M. & DURIF, A. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2118–2121.

MARTIN, C., TORDJMAN, I. & DURIF, A. (1975). *Z. Kristallogr.* 141, 403–411.
 PRISSET, J. L., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1986). *Z. Kristallogr. A* paraître.

Acta Cryst. (1986). C42, 651–653

Structure of Strontium Iodide Dihydrate

BY W. BUCHMEIER AND H. D. LUTZ

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität-GH-Siegen, D-5900 Siegen, Federal Republic of Germany

(Received 22 April 1985; accepted 3 January 1986)

Abstract. $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 377.5$, orthorhombic, *Pcmm*, $a = 15.5805$ (8), $b = 4.3403$ (3), $c = 9.8814$ (7) Å, $V = 668.22$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.75$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 16.87$ mm⁻¹, $F(000) = 656$, $T = 293$ K, $R = 0.024$ for 1121 reflections. $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in a hitherto unknown structure type. The structure consists of distorted face-shared $\text{SrI}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ tricapped trigonal prisms forming columns and channels along [010]. The Sr–I distances range from 3.372 (1) to 3.842 (1) Å; the Sr–O distances are 2.682 (2) and 2.731 (2) Å. From the infrared spectra of isotopically dilute samples it is shown that the H_2O molecules, which form weak hydrogen bonds to I^- ions, are distorted, *i.e.* there are two different H positions for each H_2O molecule.

Introduction. As part of spectroscopic and structural studies on alkaline-earth halide hydrates (Lutz & Christian, 1982, and references therein; Buchmeier, 1984; Engelen, Freiburg & Lutz, 1983), the crystal structure of $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined by single-crystal X-ray methods. Strontium iodide dihydrate first described by Hüttig & Slonim (1929) was recently confirmed by thermoanalytical studies (Buzágh-Gere, Sztatisz & Gál, 1979). $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is very sensitive to light and moisture.

Experimental. Single crystals of $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were prepared by heating an aqueous suspension of $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a glass tube at 383 K (oil bath) under a nitrogen stream for removing water vapour. The dry residue was placed in an argon glove box and mixed with paraffin oil to separate the crystals from powdery material. Polycrystalline samples were obtained by rehydration of anhydrous SrI_2 with stoichiometric amounts of H_2O (Lutz, Becker, Mertins & Engelen, 1979). A needle-like crystal (0.1 × 0.1 × 0.6 mm) was mounted in a sealed glass capillary on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. Graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation was used. The intensities of 1891 unique reflections

Table 1. Fractional coordinates and equivalent isotropic temperature factors with *e.s.d.*'s in parentheses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ² × 8π ²)
Sr	0.38154 (5)	0.75	0.16797 (7)	2.30 (1)
I(1)	0.59933 (3)	0.75	0.09152 (4)	1.828 (6)
I(2)	0.34260 (3)	0.75	0.50591 (5)	2.596 (8)
O(1)	0.4599 (3)	0.25	0.2813 (5)	2.6 (1)
O(2)	0.2842 (3)	0.25	0.2114 (5)	2.6 (1)

[$2\theta \leq 80^\circ$, ω – 2θ scan, $(\sin\theta)/\lambda < 0.905$ Å⁻¹, range of hkl $0 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 17$] were corrected for Lorentz and polarization effects (Enraf–Nonius, 1982). 770 reflections with $I \leq 2\sigma_I$ (σ_I from counting statistics) were considered unobserved. An empirical correction for absorption (North, Phillips & Mathews, 1968) was made by ψ scans (range of transmission from 1.0 to 0.75) and for intensity decrease by measuring three standard reflections ($7\bar{2}4$, 206, $\bar{1}1\bar{6}$; 100% $\geq I \geq 88.5\%$). The Sr and I positions were determined from a Patterson synthesis, the O positions from a subsequent electron density summation using scattering factors for Sr^0 , I^0 , and O^0 (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Full-matrix least-squares refinement of positional and anisotropic thermal parameters, extinction coefficient, and scale factor ($N_p = 32$) based on the F magnitudes of 1121 reflections with $I \geq 2\sigma_I$ gave a final $R = 0.024$, $wR = 0.026$ ($w = 1/\sigma_I$), $S = 1.563$, and an extinction coefficient of $6.33(4) \times 10^{-7}$. The ratio of maximum least-squares shift to *e.s.d.* in the final cycle was 0.002 and the maximum height in the final difference Fourier synthesis 2.5 e \AA^{-3} . The final atomic coordinates and thermal parameters are given in Table 1.* Cell

* Lists of structure factors and anisotropic temperature factors have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 42753 (22 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.