

contracted to 5.4922 (1) and 13.1546 (4) Å and the oxygen site x parameter shifted slightly to 0.4499 (8). The site occupancy for oxygen was within the e.s.d. of the room-temperature value.

Discussion. LaCuO₃ is isomorphous with LaNiO₃ and a number of other ABO₃ materials which contain two trivalent ions with a radius ratio of about 1:2. None of the ternary oxides with two trivalent cations forms a perfect cubic perovskite structure which reflects the incompatibility of the small ionic radii of such trivalent species with the ideal perovskite structure A site. The rhombohedral distortion maintains an octahedral geometry around the copper 'B' type ion but strongly distorts the lanthanum environment forming three short, six medium and three long interactions from the perfect perovskite regular 12-fold coordination, Fig. 1. This can be rationalized in terms of bond valence calculations (Brown & Altermatt, 1985) which for the LaCuO₃ structure obtained give an oxidation state for lanthanum of 2.94 whilst a perfect perovskite structure based on a Cu—O cube of dimension 3.902 Å would give a much lower value of 2.45. The derived bond valence for copper using this method is 3.3; this rather high value may reflect the constrained

nature of this structure (Brown, 1989). However, it is worth noting that the bond valence parameters for Cu^{III} are poorly defined as a result of the scarcity of materials containing this ion. The refined oxygen site occupancy is close to 1.0, though both room-temperature and 5 K refinements yield a value close to 0.96 (2); this may indicate some loss of oxygen from the material.

We wish to thank the SERC for grants in association with this work, G. Bolton for assistance with the high-pressure synthesis and S. Hull for help with the collection of the neutron diffraction data.

References

- BROWN, I. D. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 122–130.
 BROWN, I. D. & ALTERMATT, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
 DEMAZEAU, G., PARENT, C., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 913–920.
 HULL, S. & MAYERS, J. (1989). User Guide to the POLARIS powder diffractometer at ISIS. RAL Report 89–118. Rutherford–Appleton Laboratory, Didcot, England.
 KOESTER, L. & YELON, W. B. (1982). Netherlands Energy Research Foundation, The Netherlands.
 WEBB, A. W., SKELTON, E. F., QUDRI, S. B., CARPENTER, E. R., OSOFSKY, M. S., SOULEN, R. J. & LETOVNEAU, Y. (1989). *Phys. Lett. A*, **37**(4,5), 205–206.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 698–701

Structure Cristalline de Cs₂TiO(P₂O₇)

PAR J. PROTAS, B. MENAERT, G. MARNIER ET B. BOULANGER

Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge, URA CNRS n° 809,
 Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

(Reçu le 20 septembre 1990, accepté le 15 octobre 1990)

Abstract. Dicaesium titanium diphosphate(4−) oxide, Cs₂Ti(P_{0.93}As_{0.07})₂O₈, $M_r = 503.65$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.275$ (2), $b = 9.452$ (1), $c = 13.569$ (2) Å, $V = 933.0$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 3.65$ (4), $D_x = 3.585$ g cm^{−3}, $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.56087$ Å, $\mu = 466.4$ cm^{−1}, $F(000) = 904$, $T = 293$ K, $R = 0.026$ ($wR = 0.023$) for 2324 unique reflections [$I > 3\sigma(I)$] and 121 refined parameters. The Ti atom exhibits an unusual five-coordination geometry corresponding to a square-base pyramid, with one very short apical Ti—O distance of 1.644 (4) Å. The four O atoms of the square base belong to the P₂O₇ groups. The short Ti—O distance which corresponds to the last O atom is normal to the plane of the sheets, which are held together by Cs—O bonds. The mean planes of the sheets are parallel to the crystallographic plane (100)

0108-2701/91/040698-04\$03.00

and are strongly corrugated along the b axis. The Cs atoms are located in the large channels parallel to the c axis. The crystal structure is isotypic with that of Rb₂VO(P₂O₇).

Introduction. Cette étude entre dans le cadre d'un programme de recherches consacré à l'élaboration, à la croissance et à la caractérisation de matériaux lasers passifs appartenant à la famille de KTiOPO₄, en vue de leurs applications en optique non linéaire. De nombreux travaux sont actuellement consacrés à cette famille de matériaux et un excellent article de synthèse a été publié tout récemment sur ce sujet (Stucky, Phillips & Gier, 1989). Le travail présenté ci après concerne une nouvelle phase, de formule Cs₂TiO(P₂O₇), obtenue par cristallisation de bains

© 1991 International Union of Crystallography

fondus destinés à rechercher les conditions de formation de solutions solides de formule $\text{CsTiO}(\text{P,As})\text{O}_4$, isotypes de KTiOPO_4 (Marnier, 1986, 1988; Marnier, Boulanger & Menaert, 1989).

Partie expérimentale. Cristaux obtenus par germination spontanée à partir d'un mélange initial de composition molaire $0,398\text{Cs}_2\text{O} + 0,234\text{TiO}_2 + 0,07\text{As}_2\text{O}_5 + 0,298\text{P}_2\text{O}_5$ porté rapidement à 1223 K, refroidissement jusqu'à 873 K à la vitesse de 1 K h^{-1} , coupure de l'alimentation du four et refroidissement jusqu'à la température ambiante en 24 h. Composition chimique déterminée par analyse à la microsonde électronique et conduisant à la formule chimique: $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08})_2\text{O}_8$. Cristaux transparents et incolores se présentant le plus généralement sous la forme de fines aiguilles allongées suivant [100]. Densité mesurée expérimentalement à l'aide d'une balance Berman à fil de torsion. Intensités diffractées mesurées sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, radiation $\text{Ag K}\alpha$, monochromateur en graphite, balayage $\omega-2\theta$, temps maximum de balayage: 180 s, vitesses de balayage comprises entre $0,37$ et $3,3^\circ \text{ min}^{-1}$, balayage $\omega(^{\circ})$: $0,7 + 0,45\text{tg}\theta$, ouverture du compteur (mm): $1,9 + 3,1\text{tg}\theta$. Paramètres de maille d'après les positions angulaires de 24 réflexions comprises dans le domaine $4,73 \leq \theta \leq 13,35^\circ$. Données enregistrées pour θ compris entre 2 et 30° avec $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 16$ et $0 \leq l \leq 23$ et corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation. Intensités nettes déterminées à partir des profils des réflexions par l'algorithme de Lehmann-Larsen. Corrections d'absorption effectuées par la méthode statistique de Walker & Stuart (1983) à l'issue de l'affinement avec coefficients d'agitation thermique isotrope; valeurs extrémales des coefficients de correction: 87,3 et 114,9%; réflexions de référence mesurées périodiquement toutes les heures sans mise en évidence d'un affaiblissement de leur intensité; pas de réflexions redondantes. Structure résolue par méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982), paramètres affinés par moindres carrés avec matrice complète à partir des F pour lesquels $I > 3\sigma(I)$, pondération $w = 1/\sigma^2(I)$; système de programmes Enraf-Nonius *SDP:VAX* (Frenz, 1978) installé sur VAX 750-VMS puis *PROMETHEUS* (Zucker, Perenthaler, Kuhs, Bachmann & Schultz, 1983), facteurs de diffusion atomique de Cromer & Waber (1974), facteurs de diffusion anormale de Cromer (1974), 532 réflexions non observées ou éliminées par le critère statistique. Atomes affinés avec paramètres d'agitation thermique anisotrope. R final = 0,026, wR = 0,023, S = 2,26 pour 121 variables. Variation maximale des paramètres atomiques à la fin de l'affinement: $< 10^{-2}\sigma$, coefficient d'extinction $g =$

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et paramètres thermique isotropes équivalents*

	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*(\text{\AA}^2)$
Cs(1)	0,23640 (4)	0,66159 (3)	0,59974 (2)	2,023 (4)
Cs(2)	0,73127 (6)	0,38547 (4)	0,58795 (3)	2,085 (4)
Ti	0,7527 (1)	0,25361 (6)	0,29811 (5)	1,157 (9)
P(1)	0,5714 (1)	0,00451 (9)	0,15922 (8)	1,24 (1)
P(2)	0,4752 (1)	0,4751 (1)	0,84545 (8)	1,02 (1)
O(1)	0,5326 (4)	0,3717 (3)	0,3105 (3)	2,83 (8)
O(2)	0,4839 (5)	0,5715 (5)	0,4346 (3)	3,38 (8)
O(3)	0,5785 (4)	0,1060 (3)	0,2487 (3)	2,39 (7)
O(4)	0,2802 (4)	0,5599 (3)	0,8471 (2)	1,95 (6)
O(5)	0,5400 (4)	0,4482 (4)	0,9468 (3)	2,13 (7)
O(6)	0,1976 (5)	0,6951 (3)	0,0909 (2)	2,45 (7)
O(7)	0,5977 (4)	0,5728 (3)	0,7819 (2)	1,82 (6)
O(8)	0,4396 (3)	0,3382 (3)	0,7870 (3)	1,74 (5)

* Facteurs d'agitation thermique équivalents calculés à l'aide de la relation: $\frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha)$.

$3,7(5) \times 10^{-4}$ (modèle isotrope, type 1, Lorentzien), $\Delta\rho_{\text{max}} < 2 \text{ e \AA}^{-3}$. Une faible substitution du phosphore par l'arsenic a été prise en compte dans l'affinement terminal: concentration atomique de P(1) = 0,917 (3); concentration atomique de P(2) = 0,939 (3); concentrations atomiques de As(1) et As(2) par différence à 1.

Discussion. Les coordonnées atomiques finales figurent dans le Tableau 1 et les distances interatomiques et les angles valentiels dans le Tableau 2.* La Fig. 1 est une projection de la structure le long de c.

Les anions sont composés de groupements diphosphates, P_2O_7 , les deux atomes de phosphore étant liés par l'oxygène O(4). Les distances P(1)—O(4) et P(2)—O(4) sont les plus longues (1,638 et 1,629 Å). On trouve ensuite les liaisons P(1)—O(1) (1,523 Å) et P(1)—O(3) (1,549 Å) ainsi que les liaisons P(2)—O(7) (1,546 Å) et P(2)—O(8) (1,539 Å) correspondant aux atomes d'oxygène liés au titane par des liaisons Ti—O longues voisines de 2,00 Å. Les liaisons P(1)—O(2) (1,478 Å) et P(2)—O(5) (1,475 Å) les plus courtes correspondent aux atomes d'oxygène liés aux ions césium par des liaisons longues. De simples considérations électrostatiques rendent bien compte, dans le cas de cette structure, de la répartition des distances P—O: la liaison réalisée entre l'oxygène O(4) et les deux atomes de phosphore P(2) et P(1) correspond à une géométrie dans laquelle les deux atomes de phosphore, en position éclipsée, sont sensibles aux effets de répulsion électrostatique. Cette liaison est la moins covalente. Elle correspond au plus faible nombre d'électrons de l'oxygène

* Les listes des paramètres thermiques anisotropes et des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives du British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 53653 (14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans la pyramide à base carrée TiO₅, dans les tétraèdres PO₄ du groupement P₂O₇ et dans les polyèdres Cs(1) et Cs(2)

Les écarts types figurent entre parenthèses.

Ti	O(1)	O(3)	O(6)	O(7)	O(8)
O(1)	1,959 (4)	2,668 (6)	2,903 (6)	2,768 (6)	—
O(3)	84,7 (2)	2,000 (4)	2,846 (6)	—	2,724 (5)
O(6)	107,1 (2)	102,2 (2)	1,644 (4)	2,884 (5)	2,859 (5)
O(7)	89,3 (2)	152,7 (2)	105,0 (2)	1,985 (4)	2,691 (5)
O(8)	149,2 (2)	86,2 (2)	103,6 (2)	85,5 (2)	1,981 (4)
P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	
O(1)	1,523 (4)	2,555 (7)	2,491 (6)	2,417 (5)	
O(2)	116,8 (3)	1,478 (5)	2,550 (6)	2,578 (6)	
O(3)	108,4 (3)	114,8 (3)	1,549 (4)	2,510 (6)	
O(4)	99,7 (2)	111,5 (3)	103,9 (2)	1,638 (4)	
P(2)	O(4)	O(5)	O(7)	O(8)	
O(4)	1,629 (4)	2,553 (6)	2,476 (5)	2,530 (5)	
O(5)	110,5 (2)	1,475 (4)	2,562 (6)	2,512 (6)	
O(7)	102,5 (2)	116,0 (2)	1,546 (4)	2,494 (5)	
O(8)	105,9 (2)	112,9 (2)	108,2 (2)	1,539 (4)	
P(1)—P(2)	2,943 (3)	P(1)—O(4)—P(2)	128,6 (2)		
Cs(1)—O(1)	3,479 (5)	Cs(2)—O(1)	3,552 (4)		
O(2)	2,998 (5)	O(2)	3,264 (5)		
O(2)	3,155 (5)	O(3)	3,362 (4)		
O(3)	3,762 (4)	O(4)	3,203 (3)		
O(3)	3,457 (4)	O(5)	2,985 (4)		
O(4)	3,505 (4)	O(6)	3,211 (4)		
O(5)	3,071 (4)	O(6)	3,066 (4)		
O(5)	3,222 (4)	O(7)	3,318 (4)		
O(6)	3,407 (4)	O(8)	3,464 (4)		
O(7)	3,704 (4)				
O(8)	3,271 (4)				

Les distances O—O omises correspondent à des oxygènes non proches voisins dans le polyèdre.

échangé avec le phosphore dans les deux tétraèdres. Les liaisons P(1)—O(2) et P(2)—O(5) sont par contre les plus chargées en électrons (les plus covalentes) ce qui explique leur raccourcissement.

L'atome de titane est situé dans une pyramide à base carrée formée par quatre atomes d'oxygène appartenant aux groupements P₂O₇ à des distances comprises entre 1,959 et 2,00 Å et un atome d'oxygène apical correspondant à une distance Ti—O très courte de 1,644 (4) Å. La base de la pyramide, définie par les atomes O(1), O(3), O(7) et O(8), est plane à 0,026 Å près. Par rapport à ce plan, l'atome de titane est situé à 0,497 Å et l'atome d'oxygène à 2,143 Å. Un état d'hybridation complexe supposant la participation des orbitales 3d_{x²-y²}, 4s², 4p_x, 4p_y et 4p_z (dsp³) peut être envisagé. Cette coordination apparaît relativement peu courante dans ce type de composés. Moore & Louisnathan (1969) l'ont décrite dans la fresnoite, de formule idéale Ba₂(TiO)Si₂O₇. La pyramide, à base carrée, centrée par le titane, est définie par deux types de distances: les quatre distances Ti—O longues situées dans un même plan [2,001 (21) Å] associées aux tétraèdres des groupements Si₂O₇ sont générées par les atomes d'oxygène

dans la position 4(c) du groupe P4bm. La distance Ti—O courte de 1,634 (45) Å est obtenue à l'aide d'un oxygène en position 2(a). Une telle stéréochimie a été trouvée également dans une série de porphyrines de titanyle (Lecomte, Protas & Guilard, 1975; Guilard, Latour, Lecomte, Marchon, Protas & Ripoll, 1978), où le polyèdre de coordination est constitué par les quatre atomes d'azote des noyaux pyrroliques et le sommet par un atome d'oxygène qui est supposé, sur la base de résultats de spectroscopie infrarouge, réaliser une double liaison avec l'atome de titane de longueur Ti—O = 1,613 Å, valeur tout à fait comparable à la longueur de la liaison trouvée dans Cs₂TiO(P₂O₇). La formation d'une liaison double met en cause également des orbitales de type d_{xz} ou d_{yz} pour le titane et p_y ou p_z pour l'oxygène générant la liaison de caractère π, l'orbitale p_x étant utilisée pour former la liaison σ avec le titane. Par ailleurs, dans cette porphyrine de titanyle, le déplacement du titane par rapport au plan moyen des quatre atomes d'azote est également très comparable (0,55 Å). Plus récemment, Werthmann & Hoppe (1985) ont rencontré une coordination analogue dans un titanate alcalin de formule KNaTiO₃. Dans ce composé, la pyramide tétragonale comporte deux liaisons Ti—O de 1,909 (2) Å, deux liaisons Ti—O de 2,004 (2) Å et une liaison courte Ti—O de 1,758 (4) Å, mais contrairement aux deux cas précédents, les quatre atomes d'oxygène de la base s'écartent notablement d'un plan moyen.

Deux des oxygènes de la base de la pyramide TiO₅ [O(3) et O(8)] appartiennent au même groupement P₂O₇, les deux autres [O(7) et O(4)] à deux groupements P₂O₇ différents. Les groupements P₂O₇ et les pyramides TiO forment des couches fortement plissées dont la direction moyenne est parallèle au plan cristallographique (100) et dans lesquelles les liaisons

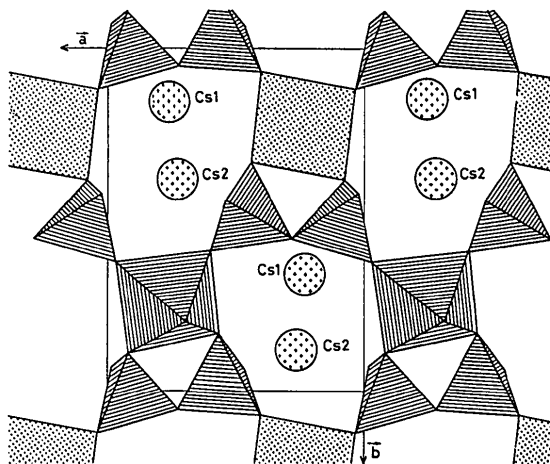


Fig. 1. Projection de la structure d'une couche le long de la direction [001].

TiO courtes pointent alternativement de part et d'autre du plan de la couche (Fig. 1). L'empilement de ces couches ménage de larges cavités dans lesquelles viennent s'insérer les ions césium.

La coordinence des atomes de césium est très déformée. Pour l'atome Cs(1), on relève onze distances Cs—O inférieures à 4 Å qui s'étagent entre 2,998 et 3,762 Å. Pour l'atome Cs(2), les neuf distances Cs—O inférieures à 4 Å se distribuent entre 2,985 et 3,552 Å. Ces distances sont toutes égales ou supérieures à la somme des rayons ioniques des ions Cs⁺ et O²⁻. Les distances qui impliquent la présence de l'oxygène apical de la pyramide TiO₅ valent notamment 3,407 Å pour Cs(1)—O(6) et 3,211 Å pour Cs(2)—O(6) et rendent de ce fait parfaitement plausible l'existence d'une liaison multiple TiO. Les distances les plus courtes entre deux ions césium Cs(1)—Cs(2) sont de 4,449 Å.

Comme dans les matériaux de structure type KTiO(PO₄), les ions alcalins, bien que les plus lourds, possèdent les facteurs d'agitation thermique les plus élevés, mais pour Cs₂TiO(P₂O₇), les valeurs des déplacements atomiques moyens le long des axes des ellipsoïdes sont assez bien groupées [0,149, 0,158 et 0,172 Å pour Cs(1); 0,138, 0,166 et 0,181 Å pour Cs(2)]. L'inspection des distances interatomiques des oxygènes des polyèdres du césium ne permet pas cependant de prévoir avec certitude l'existence possible de conductivité ionique. Ce type structural vient d'être récemment décrit par Lii & Wang (1989) qui ont résolu la structure de Rb₂VO(P₂O₇) avec laquelle le composé Cs₂TiO(P₂O₇) est isotype.

Références

- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64-71. Delft Univ. Press.
- GUILARD, R., LATOUR, J. M., LECOMTE, C., MARCHON, J. C., PROTAS, J. & RIPOLL, D. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 1228-1237.
- LECOMTE, C., PROTAS, J. & GUILARD, R. (1975). *C. R. Acad. Sci. C*, **281**, Sér. II, 921-923.
- LIU, K. H. & WANG, S. L. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 239-246.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- MARNIER, G. (1986). Brevet CNRS, France, n° 2609976, 29 Juillet 1986.
- MARNIER, G. (1988). Brevet CNRS, EU, n° 4746396, 24 Mai 1988.
- MARNIER, G., BOULANGER, B. & MENAERT, B. (1989). *J. Phys. C*, **1**, 4643-4648.
- MOORE, P. B. & LOUISNATHAN, S. J. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 438-448.
- STUCKY, G. D., PHILLIPS, M. L. F. & GIER, TH. E. (1989). *Chem. Mater.* **1**, 492-509.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158-166.
- WERTHMANN, R. & HOPPE, R. (1985). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **523**, 54-62.
- ZUCKER, U. H., PERENTHALER, E., KUHS, W. F., BACHMANN, R. & SCHULTZ, H. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 358.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 701-703

Structure of 2-Carboxypyridinium Trichloro(dimethyl sulfoxide)platinate(II)

BY ANDREA CANTONI, ANTONIO TIRIPICCHIO AND MARISA TIRIPICCHIO CAMELLINI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy

AND GIULIANO ANNIBALE

Dipartimento di Chimica, Università di Venezia, Dorsoduro 2137, I-30123 Venezia, Italy

(Received 2 April 1990; accepted 3 July 1990)

Abstract. C₆H₆NO₂⁺[PtCl₃(C₂H₆OS)]⁻, [H₂pic]-[PtCl₃(C₂H₆OS)], H₂pic = 2-carboxypyridinium, *M*, = 503.70, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 9.994 (2), *b* = 21.268 (3), *c* = 13.200 (3) Å, *V* = 2805.7 (9) Å³, *Z* = 8, *D*_x = 2.385 Mg m⁻³, $\bar{\lambda}$ (Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 10.821 mm⁻¹, room temperature, *F*(000) = 1888, *R*

= 0.031 for 1447 independent observed reflections. The structure consists of [PtCl₃(Me₂SO)]⁻ complex anions and protonated 2-carboxypyridinium cations linked through a hydrogen bond involving the protonated pyridinium N atom and a Cl atom of the platinum complex.

0108-2701/91/040701-03\$03.00

© 1991 International Union of Crystallography