

Étude par la Résonance Magnétique Nucleaire des Molécules d'Eau dans $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

PAR A. SERRA*, J. LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. P. COHEN-ADDAD ET P. DUCROS
Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Grenoble, France

(Reçu le 1 mars 1966)

The magnetic nuclear resonance of the hydrogen nucleus for various positions of the single crystal allowed us to check the orientation of the water molecules found by X-ray diffraction. The H-H distance in a water molecule has thus been measured with greater precision ($r = 1.58 \pm 0.02 \text{ \AA}$). These molecules are practically undeformed. Most of the hydrogen bonds are not rectilinear. In addition to curved bonds, there are bifurcated bonds giving a coordination 3 to the hydrogen atoms.

Introduction

La structure des nitrates doubles isotopes de formule générale $\text{T}_2\text{D}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (T étant un cation trivalent Bi ou terre rare, et D un cation divalent Mg, Zn...) a été déterminée par Zalkin, Forrester & Templeton (1963) sur le composé $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Cette publication porte un intérêt particulier aux liaisons hydrogène, et propose un ensemble de liaisons hydrogène qui relie les différentes parties de la structure.

La localisation des atomes d'hydrogène par diffraction de rayons X est nécessairement peu précise. Ainsi, avons-nous cherché à vérifier par résonance magnétique nucléaire les directions et les distances proton-proton des molécules d'eau dans cette structure.

L'eau dans les cristaux se comporte vis-à-vis de la résonance magnétique nucléaire comme un ensemble de paires de protons. Si les paires de cet ensemble sont isolées et leurs vecteurs $p-p$ fixes et parallèles, l'interaction intramoléculaire donne lieu à un doublet de résonance. Dans les cristaux réels, les raies qui composent le doublet sont élargies à cause de l'interaction dipolaire, plus faible, entre les paires ou molécules d'eau (appelée interaction intermoléculaire). Pake (1948) a montré que l'écartement des raies du doublet est fonction de la distance intramoléculaire r et de l'angle θ que fait le vecteur $p-p$ avec le champ magnétique

$$\Delta H = 3\mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

μ étant le moment magnétique du noyau.

La grande largeur des raies de RMN dans les solides rend plus difficile la résolution et l'interprétation des spectres. Dans les cristaux hydratés le nombre de doublets du spectre de RMN est égal au nombre des directions différentes des vecteurs $p-p$ des molécules d'eau. Comme Pake l'a remarqué, dans les décahydrates tels que $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, le profil de la raie de résonance de ces monocristaux présente une forte dépendance avec l'orientation du champ magnétique, mais la structure fine est très difficile à interpréter à cause du nombre trop important des directions $p-p$ différen-

tes. Le grand nombre de molécules d'eau par maille dans les nitrates doubles laisse donc prévoir des difficultés d'interprétation de la structure fine des spectres de RMN.

A notre connaissance, l'étude par RMN de l'eau d'un cristal avec 24 molécules n'a jamais été faite. Heureusement, les nitrates doubles ont un centre de symétrie, ce qui simplifie le spectre, car les directions $p-p$ de deux molécules symétriques sont équivalentes pour la RMN.

Description de la structure

D'après les données de la diffraction des rayons X (Zalkin, Forrester & Templeton, 1963) les cristaux de $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont rhomboédriques et appartiennent au groupe d'espace $R\bar{3}$. La maille élémentaire rhomboédrique contient une fois la formule chimique et a pour paramètres: $a(r) = 13,165 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $\alpha = 49,37^\circ$. La maille hexagonale correspondante d'ordre 3 a pour paramètres: $a = 11,004 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $c = 34,592 \pm 0,012 \text{ \AA}$. La structure est formée d'atomes de Ce entourés de six groupes NO_3 , d'atomes de Mg entourés de six molécules d'eau, et d'un groupe de molécules d'eau interstitielles. Les voisins les plus proches des atomes de Ce sont les oxygènes des ions NO_3 arrangés aux sommets d'un icosaèdre irrégulier. Il y a deux sites d'atomes Mg différents dans la maille. La Fig. 1 représente, d'après Zalkin, Forrester & Templeton, la structure du cristal où l'on distingue quatre groupes différents de molécules d'eau avec leurs liaisons hydrogène.

Techniques expérimentales

Cette étude a été faite sur un monocristal de nitrate double lanthane-magnésium $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ que nous avons obtenu par évaporation de la solution aqueuse. La solution de ce nitrate double est très hygroscopique, et il faut une atmosphère très sèche pour son évaporation. Nous avons opéré dans une étuve à 28° . On constate que la solution peut atteindre un haut degré de sursaturation, et qu'il faut agiter pour empêcher la précipitation rapide de la solution.

Nous avons utilisé un spectromètre de RMN Varian DP-60 équipé d'une tête de Bloch normale, dont le

* Instituto Venezolano de Investigaciones científicas.

porte-échantillon a été modifié. La bobine réceptrice était fixée à l'aide d'une bague de Teflon. Ceci nous a permis de constater que la contribution de la colle de fixation de la bobine au signal protonique parasite était négligeable et que ce signal était produit par le vernis émail isolant du fil de l'écran électrostatique placé entre les bobines d'émission et de réception. Ce signal provenant de protons placés en dehors de la bobine est en opposition de phase par rapport au signal produit par l'échantillon. Il en résulte qu'il est possible d'annuler par opposition ou compensation ce signal parasite en introduisant dans la bobine une petite quantité de vernis émail sec ou de matière plastique de même largeur de raie du proton. On peut penser que le vernis émail de la réceptrice, à cause de sa grande proximité, apporte la plus grande contribution au sig-

nal parasite. Cependant, du fait de la répartition symétrique du vernis autour de la bobine, sa contribution au signal parasite est négligeable. Nous avons pu pratiquement éliminer le signal parasite de la tête par compensation.

La Fig.2 montre le signal parasite enregistré dans les mêmes conditions que les échantillons, avant et après compensation. Les signaux enregistrés sont proportionnels à la dérivée de la courbe d'absorption de RMN.

Goniomètre

Le goniomètre que nous avons construit pour tourner les cristaux autour de deux axes perpendiculaires dans la bobine réceptrice diminue la place disponible et oblige à utiliser des cristaux plus petits, ce qui entraîne une diminution du rapport signal sur bruit. Le monocristal est fixé entre deux disques de verre qui sont fixés par une bague de Teflon (Fig.3). Sur cette bague de Teflon existe une gorge dans laquelle passe un fil de Nylon très fin. Cet ensemble se comporte comme une poulie qui est suspendue par le fil. Une deuxième poulie de même diamètre, fixée à un rapporteur, permet de faire tourner la première autour d'un axe horizontal. L'ensemble peut tourner autour d'un axe vertical dont la rotation est mesurée à l'aide

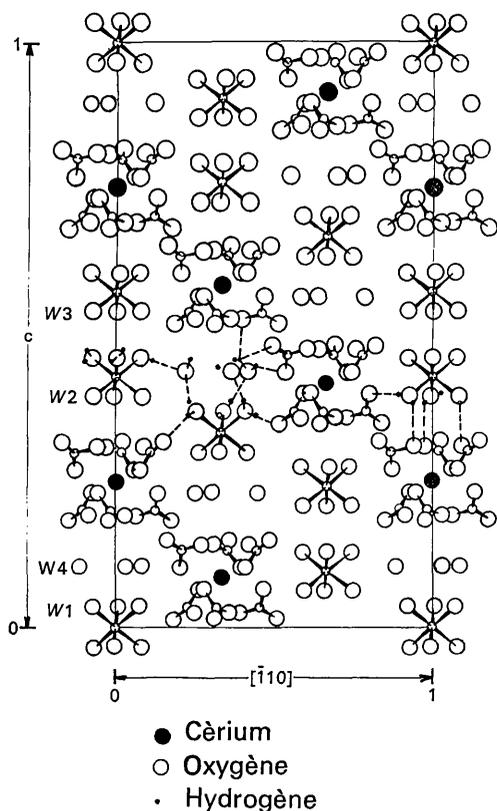


Fig.1. Structure du cristal $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ d'après Zalkin, Forrester & Templeton.

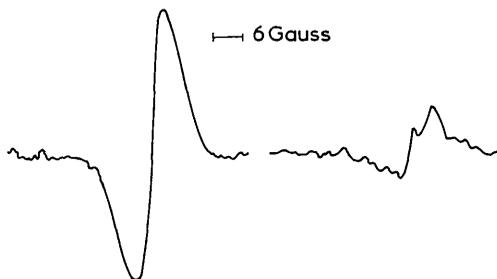


Fig.2. Signal protonique parasite, avant et après compensation.

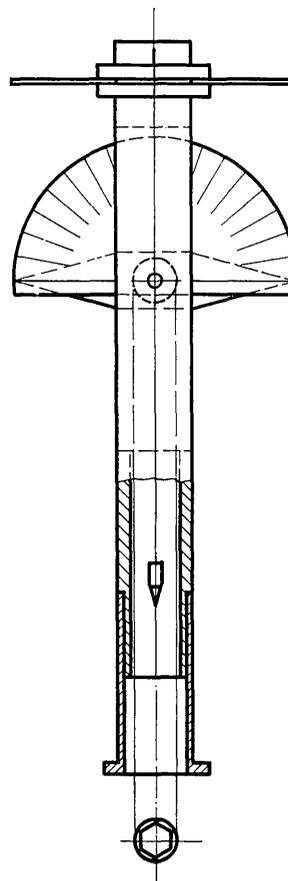


Fig.3. Goniomètre.

d'un deuxième rapporteur fixé à cet axe. Grâce à ce montage, on peut donc tourner le cristal autour de deux axes perpendiculaires dans la bobine réceptrice.

Résultats expérimentaux

Rotation autour de l'axe ternaire

En tournant le cristal autour de son axe ternaire normal au champ magnétique, le spectre de résonance semble être constitué par deux doublets; pourtant l'écartement de ces deux doublets avec l'angle ne suit pas la loi

$$\Delta H = \alpha (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Par contre, le spectre se répète exactement tous les 60° (Fig. 4) suivant la symétrie ternaire, ce qui montre que la répétition par symétrie des molécules d'eau respecte bien les opérations du groupe $R\bar{3}$. Le nombre de doublets de résonance est donc multiple de 3.

Rotation autour d'un axe normal à l'axe ternaire

En tournant le cristal autour d'un axe perpendiculaire à l'axe ternaire et au champ magnétique, le spectre devient une raie unique lorsque l'axe ternaire et le champ magnétique sont parallèles (Fig. 5). La variation du spectre n'est pas symétrique autour de cette position, pour un axe de rotation quelconque normal à l'axe ternaire. Puisqu'on obtient une raie unique quand l'axe ternaire est parallèle au champ magnétique, on déduit de la relation de Pake $\Delta H = 3\mu r^{-3}(3 \cos^2 \theta - 1)$ que les vecteurs $p-p$ des quatre groupes font avec l'axe ternaire des angles proches de 54° .

En admettant que tous les vecteurs font un angle de 54° avec l'axe ternaire, on a essayé de déterminer les angles qu'ils font avec les autres axes du cristal. La rotation du cristal autour de son axe ternaire normal au champ magnétique H_0 montre la répétition du spectre tous les 60° , ainsi qu'une forte anisotropie. Ceci permet de penser que les vecteurs $p-p$ des quatre groupes de molécules d'eau se regroupent au moins approximativement en un nombre limité de directions. Trois distributions possibles des vecteurs $p-p$ sont compatibles avec la symétrie ternaire du réseau. Ces trois distributions, qu'on désignera par les lettres (a), (b), (c), sont représentées en projection stéréographique sur la Fig. 6.

Rotation autour de l'axe ternaire faisant un angle constant de 54° avec le champ magnétique

Si tous les vecteurs $p-p$ font approximativement le même angle de 54° avec l'axe ternaire, en tournant le cristal dans le champ magnétique de façon que son axe ternaire fasse avec le champ un angle constant de 54° on doit faire coïncider successivement tous les vecteurs avec H_0 . Chaque fois qu'un ou plusieurs vecteurs $p-p$ coïncidera avec H_0 on obtiendra un doublet écarté à la valeur maximum de 2α . La répétition du spectre par rotation du cristal autour de son axe ternaire faisant un angle de 54° avec H_0 va nous permettre de discer-

ner, parmi les trois distributions possibles de la Fig. 6, quelle est la distribution réelle des directions $p-p$ du cristal.

Nous avons fait tourner le cristal de 180° et enregistré des spectres tous les deux degrés. L'origine des angles de rotation a été définie par rapport à la morphologie: le zéro correspond à une position du cristal telle que la projection de H_0 sur la base hexagonale du prisme droit soit parallèle à un côté de l'hexagone. On a trouvé la répétition du spectre tous les 120° (Fig. 7) pour n'importe quelle position initiale, et une seule répétition à 60° (Fig. 8), ce qui permet d'exclure les modèles de distribution (a) et (c). La Fig. 9 montre deux



Fig. 4. Rotation du cristal autour de l'axe ternaire perpendiculaire au champ magnétique. Répétition du spectre tous les 60° pour n'importe quelle position initiale du cristal.

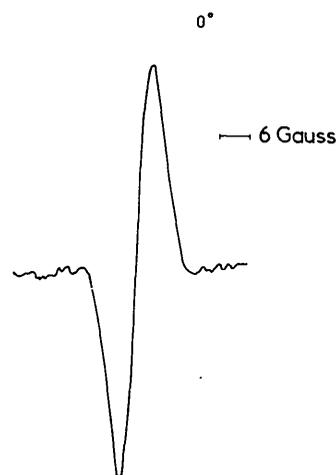


Fig. 5. Raie unique obtenue avec l'axe ternaire du cristal parallèle au champ magnétique.

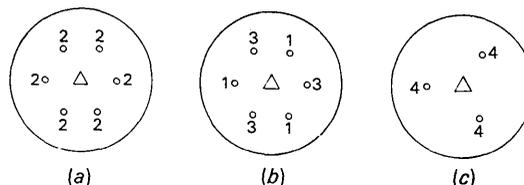


Fig. 6. Projections stéréographiques des modèles de distribution des vecteurs $p-p$.

spectres pour deux angles de rotation différant de 60° . Les deux spectres ont un doublet écarté au maximum de 2α . Les intensités de leurs raies composantes sont dans le rapport $\frac{1}{3}$, ce qui permet d'adopter le modèle (b). Cette orientation de l'axe ternaire donne l'écartement maximum des raies d'un doublet et nous a permis de résoudre le spectre en trois doublets (Fig. 10). Ceci peut être, en principe, un argument en faveur du modèle (c), mais étant donné la grande largeur des raies il n'est pas possible de résoudre les six doublets que peut produire le modèle (b) qui peut aussi se présenter sous la forme de trois doublets. Cependant, l'écartement des raies des doublets est différent dans les deux cas, ce qui nous a permis aussi de distinguer (b) de (c) et confirmer une fois de plus la validité de (b).

Repérage des vecteurs p-p

A l'aide de diagrammes de rayons X (méthode du cristal tournant) nous avons vérifié que les axes *a* et *b* du repère hexagonal sont parallèles aux faces latérales

du prisme droit à base hexagonale qui constitue la morphologie du cristal. Pour le doublet le plus écarté de la Fig. 9(b) qui correspond aux trois vecteurs quasi équivalents, on obtient son maximum d'écartement à 65° . On évalue à 4° l'erreur de la position initiale. Ceci nous permet de dire que les projections des trois vecteurs quasi équivalents sur le plan (0001) sont parallèles aux axes du cristal.

De la même façon, en ce qui concerne le doublet le plus écarté de la Fig. 9(a) correspondant au dernier groupe de molécules d'eau, on a un maximum d'écartement pour la position 10° . Donc, la projection du vecteur de ce groupe de molécules d'eau sur le plan (0001) fait un angle de $10^\circ \pm 4^\circ$ avec les axes du repère hexagonal.

L'écartement maximum du doublet correspondant à trois vecteurs est de 21,1 gauss et celui du vecteur isolé est de 21,4 gauss.

Du fait que ces écartements sont sensiblement les mêmes, on en déduit que les trois vecteurs quasi équivalents sont vraiment très proches en direction.

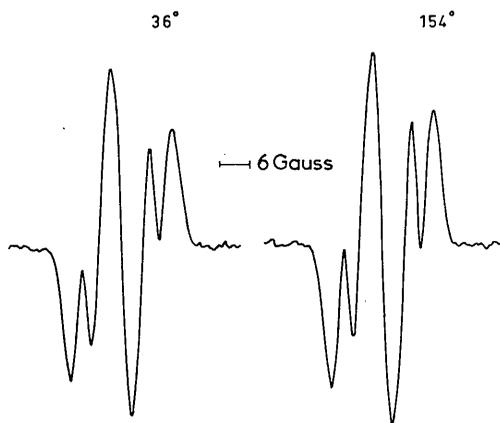


Fig. 7. Rotation du cristal autour de l'axe ternaire faisant un angle constant de 54° avec H_0 . Répétition tous les 120° pour n'importe quelle position initiale du cristal.

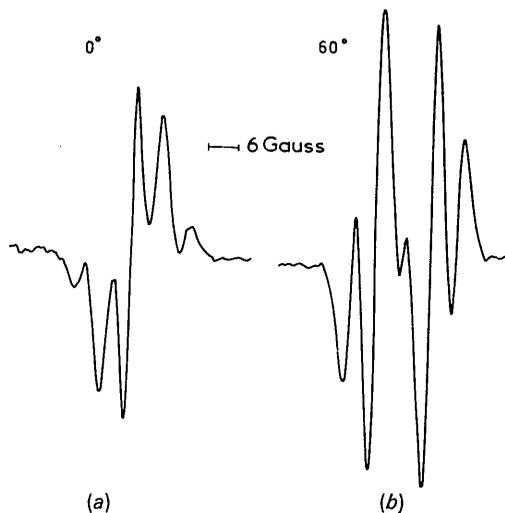


Fig. 9. Rotation du cristal autour de son axe ternaire faisant un angle constant de 54° avec le champ magnétique. Les deux spectres ont un doublet écarté au maximum de 2α . L'intensité de leurs raies est dans le rapport $\frac{1}{3}$.

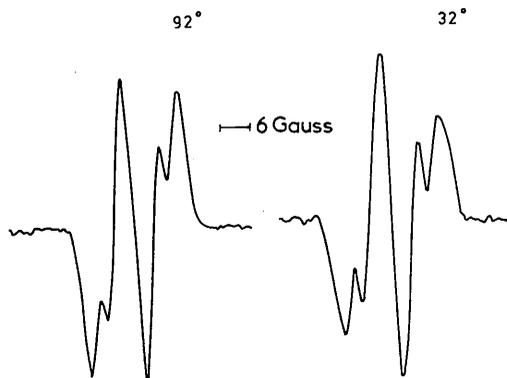


Fig. 8. Rotation du cristal autour de l'axe ternaire faisant un angle constant de 54° avec le champ magnétique. Seule répétition du spectre trouvée à 60° .

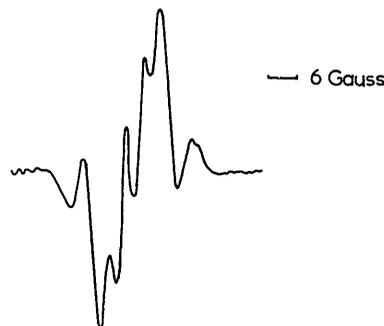


Fig. 10. Rotation du cristal autour de l'axe ternaire faisant un angle constant de 54° avec H_0 . Résolution du spectre en trois doublets.

Comparaison avec les résultats de Templeton et collaborateurs

Pour comparer nos résultats de RMN avec le système de liaisons hydrogène proposé par Zalkin, Forrester & Templeton, nous avons calculé, d'après les coordonnées qu'ils proposent, les angles que font les vecteurs $p-p$ avec l'axe ternaire et les écartements des doublets pour H_0 parallèle à l'axe ternaire. On obtient les angles et les écartements suivants:

$W(1)$	40°	8,1 gauss
$W(2)$	59°	2,1
$W(3)$	56°	0,6
$W(4)$	68°	1,7

C'est pour le groupe $W(1)$ que l'accord avec notre hypothèse de l'angle des quatre vecteurs avec l'axe ternaire voisin de 54° est le moins bon. Cependant, ceci n'est pas en contradiction avec la raie unique qu'on obtient avec l'axe ternaire parallèle au champ magnétique (Fig. 5), car étant donné la grande largeur de la raie, il se peut que le doublet de 8,1 gauss ne soit pas résolu comme le montre la Fig. 11. Sur celle-ci on a représenté les deux doublets $W(1)$ et $W(4)$ confondus et le doublet $W(3)$ par une raie unique au centre.

Nous avons trouvé par RMN trois vecteurs sensiblement parallèles dont les projections sur le plan (0001) font un angle de $65^\circ \pm 4^\circ$ avec les axes et le quatrième vecteur, distinct de ces derniers, $10^\circ \pm 4^\circ$. Pour vérifier cette distribution des directions $p-p$ du système de liaisons hydrogène proposé (par Zalkin, Forrester & Templeton), nous avons projeté les protons des molécules d'eau sur le plan (0001) (Fig. 12).

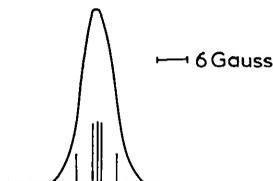


Fig. 11. Comparaison du spectre calculé et observé avec l'axe ternaire du cristal parallèle au champ magnétique. La courbe est obtenue par intégration de la raie expérimentale (Fig. 5).

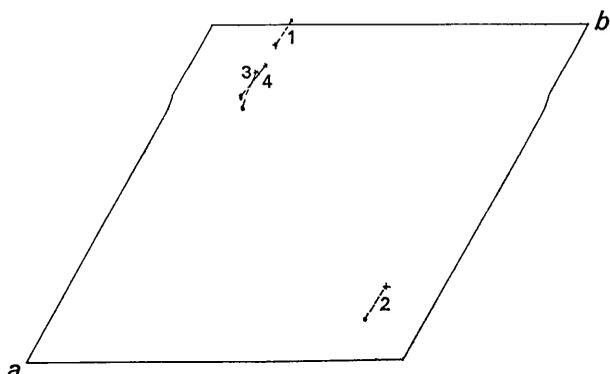


Fig. 12. Projection sur le plan (0001) des atomes hydrogène des quatre groupes de molécules d'eau.

Les projections des vecteurs $p-p$ sont parallèles aux axes à 5 ou 6 degrés près.

On peut voir comment les vecteurs $p-p$ sont groupés dans l'espace en tenant compte de la cote des atomes d'hydrogène, ce qui a été fait Fig. 12 en représentant par une croix les atomes d'hydrogène de cote supérieure pour chaque molécule d'eau. Les vecteurs $p-p$ des quatre groupes de molécules d'eau dont les projections sur le plan (0001) sont parallèles au même axe, ne sont pas équivalents dans l'espace, car en tenant compte de la cote des atomes d'hydrogène (Fig. 12), on distingue trois directions dans le même sens et l'autre en sens contraire.

En accord avec les résultats obtenus par RMN il y a trois vecteurs $p-p$ sensiblement parallèles qui ont leurs projections sur le plan (0001) parallèles aux axes a et b du repère hexagonal et un vecteur distinct de ces derniers dont la projection sur le plan (0001) fait aussi un petit angle avec les axes a et b du repère hexagonal.

Calcul de la distance $p-p$

Le vecteur qui correspond au groupe $W(1)$ dans la description de Zalkin, Forrester & Templeton est le seul qui soit suffisamment écarté des autres vecteurs pour qu'on puisse résoudre parfaitement le doublet correspondant dans le spectre. D'après la formule précédemment citée, on peut calculer pour l'écartement maximum du doublet, la distance r entre les deux protons de la molécule d'eau.

Pedersen & Holcomb (1963) ont montré à l'aide d'un calcul de perturbations, que s'il existe une forte interaction intermoléculaire les raies d'un doublet sont asymétriques, et en ce cas-là, l'interaction intramoléculaire ($p-p$) est donnée par l'écartement des centres de gravité des raies plutôt que par l'écartement de leurs maxima. Etant donné la superposition des raies de nos spectres, on ne peut pas mesurer l'écartement des centres de gravité. Seule la mesure de l'écartement de leurs maxima est possible. D'ailleurs, en tenant compte de l'asymétrie des raies, Pedersen & Holcomb trouvent 1,62 Å pour la distance intramoléculaire de l'eau dans $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, au lieu de 1,58 Å, valeur calculée par Pake à partir de l'écartement des maxima. Or, Atoji & Rundle (1958) ont retrouvé par diffraction neutronique la valeur de 1,58 Å pour la distance intramoléculaire et 2,29 pour la distance intermoléculaire.

On ne trouve pas, dans la structure du nitrate double, de molécules d'eau très voisines. On peut donc penser qu'il n'existe pas de forte interaction intermoléculaire donnant lieu à une asymétrie. Au contraire, le grand nombre de molécules d'eau contenues dans la maille et leur distribution régulière aurait tendance à rendre les raies plus symétriques. L'écartement des maxima des raies doit donc donner une bonne mesure de la distance intramoléculaire. Les distances intermoléculaire et intramoléculaire du groupe $W(1)$ seraient, d'après Templeton et ses collaborateurs, de $2,7 \pm 0,4$ Å et $1,1 \pm 0,4$ Å respectivement. Nous avons trouvé,

d'après l'écartement maximum du doublet qui correspond au groupe $W(1)$, $r=1,58 \text{ \AA}$ pour la distance intramoléculaire, soit la même valeur que dans le gypse.

$$2\alpha = 3\mu r^{-3} = 10,70 \text{ gauss} \pm 0,05,$$

$$\mu = 1,407 \cdot 10^{-23} \text{ erg} \cdot \text{gauss}^{-1},$$

$$r = 1,58 \text{ \AA} \pm 0,02.$$

Comparison avec les résultats de l'absorption infra-rouge

Nous avons étudié par absorption infra-rouge des échantillons préparés à partir de solutions saturées de $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$ (Deleplanque, Kahane & Serra, 1966). Les maxima d'absorption notés sur le spectre réalisé vers -190°C se situent entre $3,620$ et $3,220 \text{ cm}^{-1}$, et montrent que les longueurs $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ des ponts hydrogène se situent entre $2,7$ et $3,0 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec les hypothèses faites par Zalkin, Forrester & Templeton.

Conclusion

La possibilité de placer les atomes d'hydrogène dans la maille d'un cristal par la diffraction des rayons X est souvent contestée, surtout dans des structures d'une certaine complexité.

Nous avons pu utiliser la résonance magnétique nucléaire pour tester la valeur du raffinement d'une structure de nitrate double hydraté d'après Zalkin, Forrester & Templeton. La RMN ne pouvait pas, dans un cas aussi complexe, permettre la détermination directe de la position des atomes d'hydrogène. On a pu montrer qu'en symétrie triclinique le nombre maximum de sites d'atomes d'hydrogène dont on peut obtenir la position à partir des spectres de RMN est de 6 (Touillaux, 1964). Ce nombre tombe à 1 en symétrie rhomboédrique. Or, dans la structure étudiée, le nombre de sites hydrogène est de 8.

Par contre, il était possible de vérifier ou d'infirmier l'orientation des molécules d'eau proposée par Zalkin, Forrester & Templeton. Aussi bien la RMN que l'ab-

sorption infra-rouge nous ont donné des résultats en accord avec la diffraction des rayons X, compte tenu de la marge d'erreur inhérente à cette technique pour la position des atomes d'hydrogène.

Du point de vue de la théorie de la liaison hydrogène, il apparaît donc que ce cristal présente un intérêt particulier lié à l'existence de plusieurs sortes de liaisons hydrogène: liaisons rectilignes, liaisons curvilignes et liaisons bifurquées donnant aux atomes d'hydrogène une coordination 3. Au fur et à mesure que les informations expérimentales s'accroissent, il se confirme que la liaison rectiligne considérée comme normale serait plutôt l'exception que la règle (Baur, 1965).

Nous avons pu, grâce à la RMN, apporter une précision concernant la distance des atomes d'hydrogène dans une même molécule d'eau. La structure déterminée par la diffraction des rayons X donnait la valeur $F=1,1 \pm 0,4 \text{ \AA}$. Nous avons obtenu $F=1,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Ceci confirme que dans les hydrates, la molécule d'eau ne subit que de très légères déformations.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur le Professeur Soutif, Directeur du Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Grenoble, qui nous a donné les moyens de réaliser ce travail. L'un de nous (A. Serra) a obtenu un détachement temporaire pour travailler dans ce Laboratoire.

M. A. Kahane, Maître de Conférences, a pris en charge l'étude de l'absorption infra-rouge et son interprétation.

Références

- ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.
 BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909.
 DELEPLANQUE, M., KAHANE, A. & SERRA, A. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 52.
 PAKE, G. E. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 327.
 PEDERSEN, B. & HOLCOMB, D. F. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 61.
 TOUILLAUX, R. (1964). Thèse de doctorat, Univ. C. de Louvain.
 ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2881.

Acta Cryst. (1966). **21**, 681

The Crystal Structure of Strontium Permanganate Trihydrate

BY A. FERRARI, A. BRAIBANTI, G. BIGLIARDI AND A. M. MANOTTI LANFREDI
Istituto di Chimica Generale, Università di Parma, Italy

(Received 21 March 1966)

The crystals of strontium permanganate trihydrate, $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, are cubic, space group $P2_13$, with $a=9.611 \pm 0.006 \text{ \AA}$. The structure has been solved by three-dimensional methods.

The structure consists of anions, MnO_4^- , cations Sr^{2+} , and water molecules. MnO_4^- groups have nearly tetrahedral symmetry ($\text{Mn}-\text{O}$, $1.605 \pm 0.014 \text{ \AA}$). The Sr^{2+} cations are surrounded by seven oxygen atoms belonging to MnO_4^- anions and by three water molecules. ($\text{Sr}-\text{O}_{\text{av}}$, 2.68 \AA). The resulting coordination polyhedron, apart from one more atom in front of a basal face, is similar to that in $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and in $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in which ninefold coordination has been found.

Introduction

Strontium ion, Sr^{2+} , presents unusual coordination numbers. For example, in the structure of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(Wells, 1962) and of $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sedlacek & Dornberger-Schiff, 1965) the coordination number is nine. The crystal structure of strontium permanganate tri-