

Table 4. Fractional coordinates, thermal parameters ( $\text{\AA}^2$ ) and their e.s.d.'s in the three different space groups (red InCl)

	<i>Cmcm</i>	<i>C2cm</i>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>
In <i>x</i>	0.0	0.0	0.0
<i>y</i>	0.38811(8)	0.38815 (8)	0.38806 (8)
<i>z</i>	0.25	0.25	0.25
Cl <i>x</i>	0.0	0.001 (4)	0.0
<i>y</i>	0.15475 (31)	0.1549 (4)	0.1551 (3)
<i>z</i>	0.25	0.25	0.234 (9)
In $U_{11}$	0.0813 (9)	0.0820 (9)	0.0810 (9)
$U_{22}$	0.0625 (7)	0.0630 (7)	0.0624 (7)
$U_{33}$	0.0708 (8)	0.0707 (7)	0.0711 (8)
$2U_{12}$	0.0	-0.0154 (45)	0.0
$2U_{23}$	0.0	0.0	0.009 (6)
$2U_{31}$	0.0	0.0	0.0
Cl $U_{11}$	0.066 (2)	0.068 (2)	0.066 (2)
$U_{22}$	0.063 (2)	0.065 (2)	0.063 (2)
$U_{33}$	0.093 (2)	0.093 (2)	0.086 (7)
$2U_{12}$	0.0	-0.045 (13)	0.0
$2U_{23}$	0.0	0.0	-0.007 (16)
$2U_{31}$	0.0	0.0	0.0
<i>R</i> (%)	4.31	4.25	4.27
<i>R<sub>w</sub></i> (%)	5.19	5.07	5.11
Number of parameters	10	13	13

Table 5. Distances in red InCl ( $\text{\AA}$ )

In-Cl	$0, y, \frac{1}{4}$	$2.875 (5) \times 1$
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$	$3.205 (2) \times 4$
Cl-Cl	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}$	$3.910 (4) \times 2$
	$0, y, \frac{3}{4}$	$4.242 (2) \times 2$
In-In	$1, y, \frac{1}{4}$	$4.689 (4) \times 2$
	$0, y, \frac{3}{4}$	$4.476 (7) \times 2$
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$	$3.937 (5) \times 4$
	$0, y, \frac{1}{4}$	$4.242 (2) \times 2$
	$1, y, \frac{1}{4}$	$4.689 (4) \times 2$
	$0, 1 - y, \frac{3}{4}$	$3.619 (3) \times 2$
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$	$4.645 (3) \times 4$

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3335-3337

## Structure du Dichromate d'Argent: $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

PAR A. DURIF ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 28 mars 1978, accepté le 5 juillet 1978)

**Abstract.**  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.968 (5)$ ,  $b = 7.148 (5)$ ,  $c = 6.544 (5)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 110.82 (3)$ ,  $\beta = 96.11 (3)$ ,  $\gamma = 91.05 (3)^\circ$ ,  $Z = 2$ . The crystal structure has been determined from 2920 independent reflexions. The final *R* value is 0.037. Distorted  $\text{AgO}_6$  octahedra link  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  groups in a three-dimensional way.

The distances between In and Cl atoms are given in Table 5.

**Discussion.** Our investigations have confirmed that yellow InCl has indeed the deformed rock-salt structure as was determined by van den Berg (1964, 1966). This is a unique structure, which will be the subject of further investigation. We have also shown that red InCl has the so-called  $\beta$ -TII structure (*B33*). This structure is also found in TII (Helmholz, 1936), InI (Jones & Templeton, 1955), InBr (Stephenson & Mellor, 1950) and in thin films of TIBr and TlCl (Ungelenk, 1963). The *B33* structure can hypothetically be derived from the rock-salt structure (*B1*) by shearing double-layers of anions and cations perpendicular to a fourfold axis (van Arkel, 1961; Ungelenk, 1963). Since yellow InCl has a deformed *B1* structure and red InCl has the *B33* structure this shearing of double layers is a possible mechanism of the phase transition between yellow and red InCl. A further investigation of both yellow and red InCl and of related structures is already in progress.

### References

- ARKEI, A. E. VAN (1961). *Moleculen en Kristallen*. Den Haag: Van Stockum.
- BERG, J. M. VAN DEN (1964). Thesis, Univ. of Leiden.
- BERG, J. M. VAN DEN (1966). *Acta Cryst.* **20**, 905-910.
- CLARK, R. J., GRISWOLD, E. & KLEINBERG, J. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4764-4767.
- HELMHOLZ, L. (1936). *Z. Kristallogr.* **95A**, 129-131.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JONES, R. E. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 847-850.
- STEPHENSON, N. C. & MELLOR, D. P. (1950). *Aust. J. Sci. Res. Ser. A*, **3**, 581-585.
- UNGELENK, J. (1963). *Phys. Kondens. Mater.* **1**, 152-175.
- ZACHARIASEN, W. H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 102-105.

**Introduction.** Les cristaux de  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , qui se présentent sous la forme de polyèdres quelconques rouge brique à éclat métallique, sont préparés de la façon suivante: on verse lentement dans une solution diluée de tripolychromate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}]$  une solution diluée de nitrate d'argent jusqu'à persistance

Tableau 1. Dépouillement d'un diagramme de poudre du dichromate d'argent

<i>hkl</i>	<i>d<sub>c</sub></i>	<i>d<sub>o</sub></i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d<sub>c</sub></i>	<i>d<sub>o</sub></i>	<i>I</i>
0 0 1	6,04	6,04	7	2 1 0	2,987	2,985	97
0 1 1̄	5,59	5,60	25	1 2 0	2,925	2,922	
1 1 0	4,93	4,94	13	2 1 1̄	2,850	2,848	97
1 1 0	4,65	4,65	9	2 0 1	2,843		
1 1 1̄	4,49	4,48	6	1 1 2	2,810	2,810	48
1 0 1	4,28	4,29	2	0 2 2̄	2,795	2,792	
0 1 1	3,83	3,84	12	1 0 2	2,647	2,644	4
1 1 1	3,52	3,52	6	0 2 1	2,546	2,551	
0 2 1̄	3,49	3,49	16	1 2 1	2,468	2,469	33
2 0 0	3,44	3,44	28	2 2 1̄	2,466		
0 2 0	3,32	3,32	5	2 2 0	2,464	2,429	6
2 0 1̄	3,17	3,16	156	2 1 1	2,428		
1 2 1	3,10	3,10	173	2 0 2̄	2,427	2,391	10
0 0 2	3,02	3,02	1000	1 1 2	2,391		
2 1 1̄	3,02			2 2 0	2,323	2,318	10
				1 2 1	2,316		

d'un louche blanc. La liqueur obtenue est filtrée puis abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques heures apparaissent les cristaux du dichromate d'argent.

Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé effectué à vitesse lente [ $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ )  $\text{min}^{-1}$ ] à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco utilisant la longueur d'onde du cuivre  $K\alpha_1, \alpha_2$ .

La maille obtenue après affinement par moindres carrés de ces données [ $a = 6,946$  (2),  $b = 7,127$  (2),  $c = 6,523$  (2) Å,  $\alpha = 111,03$  (5),  $\beta = 96,41$  (5),  $\gamma = 90,83$  (5)°,  $D_x = 4,74$  g  $\text{cm}^{-3}$ ] diffère légèrement de celle obtenue au diffractomètre automatique (voir *Abstract*).

Le cristal utilisé était un polyèdre à faces multiples dont le diamètre moyen était de l'ordre de  $\frac{1}{100}$  mm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 entre 3 et 30° ( $\theta$ ) à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Chaque réflexion était explorée en balayage  $\omega$  dans un domaine de 1,40°, le fond continu étant mesuré durant 5 s à chaque extrémité de celui-ci. La vitesse de balayage était de 0,02°  $\text{s}^{-1}$ . Les deux réflexions de référence choisies (600 et 060) n'ont pas varié durant les mesures. 2920 réflexions indépendantes ont été obtenues dans ces conditions. Compte tenu de la taille du cristal utilisé et de la longueur d'onde, aucune correction d'absorption n'a été effectuée car  $\mu_e = 50,2$   $\text{cm}^{-1}$  ce qui correspond pour le cristal utilisé à une valeur  $\mu_r$  moyenne de 0,275.

Les atomes d'argent et de chrome ont été localisés par étude de la fonction de Patterson. Un affinement de ces positions suivi de l'exécution d'une synthèse de Fourier différence révèle alors la totalité de l'arrangement atomique. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) conduisent alors rapidement aux valeurs suivantes du résidu cristallographique: 0,054 pour l'ensemble des réflexions; 0,037 pour 2790 réflexions

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ )

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>eq.</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
Ag (1)	1544,4 (3)	1851,5 (3)	7539,4 (4)	1,76
Ag (2)	6357,0 (3)	4534,0 (3)	7345,6 (4)	1,88
Cr (1)	3374,8 (5)	172,9 (6)	2398,8 (6)	1,04
Cr (2)	8454,2 (6)	3109,3 (6)	2019,3 (7)	1,14
O (L)	7464 (3)	602 (3)	467 (3)	1,50
O (E11)	4322 (3)	2465 (3)	3297 (4)	1,74
O (E12)	4961 (3)	8581 (3)	2655 (4)	1,90
O (E13)	1520 (3)	-5 (4)	3649 (4)	1,92
O (E21)	7003 (3)	4747 (3)	1529 (4)	2,00
O (E22)	541 (3)	3343 (3)	1170 (4)	1,90
O (E23)	8680 (4)	3311 (3)	4565 (4)	2,00

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Les distances soulignées sont les distances Cr—O.

Cr (1)	O (E11)	O (E12)	O (E13)	O (L)
O (E11)	<u>1,631 (2)</u>	2,709 (3)	2,691 (3)	2,798 (2)
O (E12)	<u>111,9 (1)</u>	<u>1,639 (2)</u>	2,673 (3)	2,742 (3)
O (E13)	111,4 (1)	<u>109,8 (1)</u>	<u>1,628 (2)</u>	2,746 (3)
O (L)	110,0 (1)	106,4 (1)	<u>107,1 (1)</u>	<u>1,784 (2)</u>
Cr (2)	O (E21)	O (E22)	O (E23)	O (L)
O (E21)	<u>1,654 (2)</u>	2,681 (3)	2,734 (4)	2,826 (3)
O (E22)	109,1 (1)	<u>1,637 (2)</u>	2,695 (4)	2,764 (3)
O (E23)	112,5 (1)	<u>112,2 (1)</u>	<u>1,610 (2)</u>	2,725 (2)
O (L)	109,8 (1)	107,1 (1)	<u>106,0 (1)</u>	<u>1,798 (2)</u>
Ag (1)—O (E12)	2,471 (2)	Ag (2)—O (E11)	2,374 (2)	
Ag (1)—O (E13)	2,415 (2)	Ag (2)—O (E12)	2,393 (2)	
Ag (1)—O (E13)	2,392 (2)	Ag (2)—O (E21)	2,676 (3)	
Ag (1)—O (E21)	2,456 (2)	Ag (2)—O (E21)	2,535 (2)	
Ag (1)—O (E22)	2,419 (2)	Ag (2)—O (E22)	2,511 (2)	
Ag (1)—O (L)	2,595 (2)	Ag (2)—O (E23)	2,499 (2)	

telles que  $(F_o - F_c)/\sigma < 3$ ; 0,031 pour 2551 réflexions telles que  $(F_o - F_c)/\sigma < 2$ . Bien que nettement observés au niveau des réflexions les plus fortes les effets d'extinction n'ont pas été corrigés.

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques ( $B_{eq.}$ ) correspondant au jeu des 2790 réflexions cité plus haut.\* Le Tableau 3 donne

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33751: 19 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.

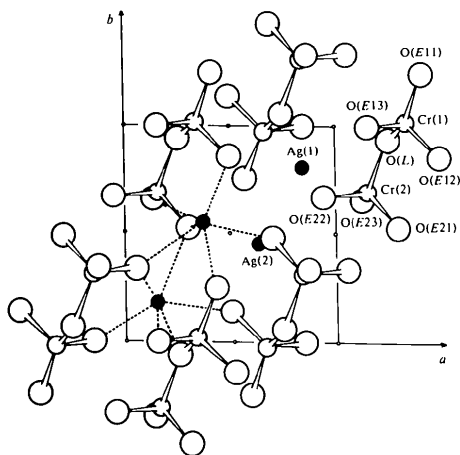


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sur le plan  $ab$ .

les principales distances interatomiques et angles de liaison dans cet arrangement.

**Discussion.** Les Figs. 1 et 2 fournissent deux projections de cet arrangement atomique essentiellement formé d'un enchaînement tridimensionnel d'anions  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  et d'octaèdres  $\text{AgO}_6$  assez déformés. L'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  est caractérisé par un angle  $\text{Cr}(1)\text{—O}(L)\text{—Cr}(2)$  de  $121,6^\circ$  inférieur à la moyenne des angles de ce type observés dans les groupements  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $130,3^\circ$ ) (Löfgren, 1974). Par contre les moyennes des distances  $\text{Cr—O}$  observées dans les deux tétraèdres de l'anion [ $1,670 \text{ \AA}$  pour le tétraèdre  $\text{Cr}(1)\text{O}_4$  et  $1,675 \text{ \AA}$  pour

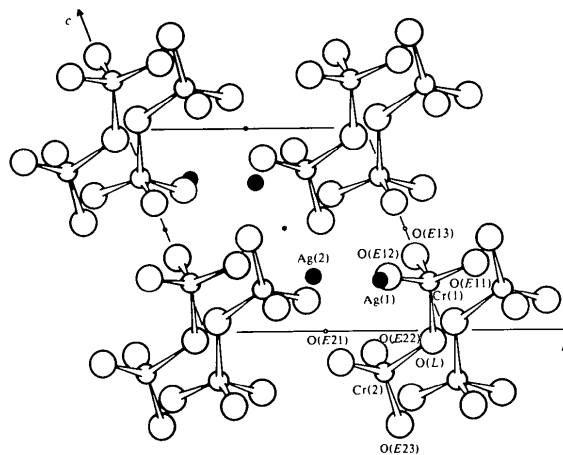


Fig. 2. Projection de l'arrangement atomique de  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sur le plan  $bc$ .

$\text{Cr}(2)\text{O}_4$ ] sont nettement plus élevées que la moyenne des distances  $\text{Cr—O}$  ( $1,652 \text{ \AA}$ ) observée dans les anions de ce type (Löfgren, 1974). Ce fait peut probablement s'expliquer en remarquant que la moitié des atomes d'oxygène des tétraèdres  $\text{CrO}_4$  est reliée par des liaisons de longueurs normales à deux atomes d'argent.

#### Références

- LÖFGREN, P. (1974). *Chem. Commun. Univ. Stockholm*. No. 5.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Une modification de *ORFLS*: Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 3337–3339

## Caesium Pentafluoromanganate(III) Monohydrate

BY VENČESLAV KAUČIČ AND PETER BUKOVEC

*Department of Chemistry, University of Ljubljana, Murnikova 6, 61000 Ljubljana, Yugoslavia*

(Received 24 May 1978; accepted 12 July 1978)

**Abstract.**  $\text{Cs}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , orthorhombic,  $Cmmm$ ,  $a = 9.727(8)$ ,  $b = 8.686(11)$ ,  $c = 4.254(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 4.005 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $V = 359.415 \text{ \AA}^3$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 120.8 \text{ cm}^{-1}$ . The structure consists of tetragonally elongated  $\text{MnF}_6$  octahedra linked through *trans*-bridging F atoms to give infinite chains of composition  $(\text{MnF}_5)_n^{2n-}$  parallel to the  $c$  axis, Cs atoms and water molecules. The water molecule appears to be disordered over positions in the vicinity of  $(\frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{4})$ ; the occupancy

of the site is only one half with respect to space group  $Cmmm$ .

**Introduction.** There are two hydrated caesium fluoromanganates(III), which can be prepared from aqueous solutions of the corresponding fluorides. The crystal structure of  $\text{Cs}[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  has recently been solved (Bukovec & Kaučič, 1977). The compound comprises  $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  octahedra interlinked by hydrogen