

All hydrogen bonds are intermolecular (see Table 6). The hydrogen bond scheme, as far as carboxyl coupling is concerned, is shown in Fig. 2. This acid salt belongs to an *A*-type as well as to a *B*-type (Shrivastava & Speakman, 1961). When comparing corresponding antipodes it appears that apart from the hydrogen atoms and neglecting minor deviations in molecular geometry, the carboxyl group C(15)O(3)O(4) coincides with C(19)O(9)O(10) and the group C(18)O(5)O(6) with C(22)O(11)O(12) on superimposing. It is then noteworthy that the first two groups are involved in a *B*-type hydrogen bond, whereas the second two groups are involved in two *A*-type hydrogen bonds. A closer inspection of the electron density in the *A*-type hydrogen bonds revealed that the maximum in at least one of these bonds lies at a significant distance from the centre of the bond (Fig. 3). The implication of this observation is discussed in more detail elsewhere (Currie & Speakman, 1970; Kroon, Kanters & Peerdeman, 1971; Kroon, Kanters, Peerdeman & Vos, 1971). The environment of the potassium ions is given in Table 7; other intermolecular contacts are of no particular interest. The projection of the cell contents along the *b* axis can be seen in Fig. 4.

We are indebted to Dr A. Spoelder-Migchelsen and Mr F. van Bolhuis of the University of Groningen for the measurements on the automatic diffractometer and to Dr R. Olthof-Hazekamp for devising a computer program that calculates arbitrary sections in Fourier space. We wish to thank Professor A. F. Peerdeman for stimulating discussions.

References

- BOOTSMA, G. A. & SCHOONE, J. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 522.
 CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1923.
 KANTERS, J. A. & KROON, J. (1972). To be published.
 KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SCHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4027.
 KROON, J., KANTERS, J. A. & PEERDEMAN, A. F. (1971). *Nature, Lond.* **229**, 121.
 KROON, J., KANTERS, J. A., PEERDEMAN, A. F. & VOS, A. (1971). *Nature, Lond.* **232**, 107.
 KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & BIJVOET, J. M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 293.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 SHRIVASTAVA, H. N. & SPEAKMAN, J. C. (1961). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1151.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 722

Mise en Évidence d'un Nouveau Type de Surstructure NaCl; Structure des Composés TNaO₂ (T = Dy, Ho, Y, Er)

PAR M. GONDRAND, M. BRUNEL, F. DE BERGEVIN

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Cedex 166, 38 Grenoble-Gare, France

(Reçu le 18 juin 1971)

A new superstructure has been found in the compounds of NaCl-type TNaO₂ (T = Dy, Ho, Y, Er). The structure, determined by X-ray powder diffraction, is monoclinic (space group *C2/c*). The structure is intermediate between the FeLiO₂ *Q*₁ type structure and the α -NaFeO₂ type structure.

Introduction

Les composés TNaO₂, du lanthane au lutétium, ont fait l'objet de plusieurs publications. Suivant le rayon

ionique de la terre rare, quatre formes cristallines ont été observées. Les trois formes connues dérivent de la structure NaCl; références et types de structures sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Références et type de structure pour les composés TNaO₂

T	La...Gd	Tb...Ho	Y	Er	Tm...Lu
Référence	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)
Structure				(3)	(4)
type	<i>Q</i>	*	<i>R</i>	<i>C</i>	<i>R</i>

(1) Blasse (1966)
 (2) Hoppe (1965)
 (3) Hestermann & Hoppe (1968)
 (4) Murav'eva, Kovba & Spitsyn (1967)

Q: Quadratique, type FeLiO₂*Q*₁, Barblan, Branderberger & Niggli (1944)
C: Cubique, type FeLiO₂ désordonné, Posnjak & Barth (1931)
R: Rhomboédrique, type α -NaFeO₂, Goldsztaub (1935)
 *: Inconnue.

Blasse (1966) a supposé que les composés $TNaO_2$ ($T = Tb \dots Er$) étaient isomorphes de $\beta\text{-FeLiO}_2$.

Dans la structure β (ou Q_{11}) de $FeLiO_2$, Collongues (1955) a supposé que la répartition des ions Fe^{3+} et Li^+ était de type AuCu, tandis que Anderson & Schieber (1964) la supposaient désordonnée. Dans un précédent article (Brunel & Bergevin, 1968), nous avions montré que les taches de surstructure produites par un monocristal pouvaient être expliquées par deux types différents d'arrangement ordonné des cations. L'un de ceux-ci conduit à une structure de symétrie quadratique. A cause de l'existence possible de macles nous n'avons pas pu déterminer laquelle de ces deux structures apparaissait réellement. Nous allons montrer que certains composés $TNaO_2$ ($T = Tb \dots Er$) présentent l'une de ces structures et qu'il est possible de la déterminer sans ambiguïté, même par une étude sur poudre.

Partie expérimentale

Les composés $TNaO_2$ ont été préparés à partir d'un mélange de carbonate de sodium anhydre et d'oxyde de terre rare. Le mélange, comprimé en pastille, a été porté à 920° pendant 12 heures, et trempé à partir de cette température.

Les indexations des raies de diffraction ont été obtenues à partir des clichés de rayons X (λ Fe) avec une chambre à focalisation (type Guinier) et les intensités ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre CGR (λ Cu). Celui-ci est piloté par un ruban perforé qui définit les points de mesures (pas à pas). Les intensités, recueillies sur bande, sont ensuite traitées par ordinateur.

Indexation et mailles des composés $TNaO_2$

Si l'on admet l'isomorphie avec $\beta\text{-FeLiO}_2$, il y a donc deux mailles possibles: soit la quadratique, soit la monoclinique. Nous n'avons pu indexer les raies de diffraction des composés qu'en choisissant une maille monoclinique, la déformation liée à la diminution de symétrie étant suffisamment importante pour lever toute ambiguïté.* L'indexation des raies de diffraction de $ErNaO_2$ est reproduite dans le Tableau 2. Les extinctions systématiques:

$$hkl \text{ n'existant que si } h+k=2n$$

$$h0l \text{ n'existant que si } l=2n$$

sont celles du groupe $C2/c$.

* Une deuxième maille monoclinique II (a' , b' , c') possible peut être construite à partir de la maille I (a , b , c) que nous avons choisie. Elle est telle que $a' = -a$; $b' = -b$; $c' = a+c$. La matrice de transformation est donc

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

l'indice 110 dans la maille I devenant l'indice $\bar{1}11$ dans la maille II, etc... Le groupe d'espace $C/2c$ est donc conservé.

Tableau 2. $ErNaO_2$: Dépouillement de deux diagrammes de rayons X

hkl	d_{calc}	d_{obs}^*	I_{obs}^*	$pF_{obs}^2 \dagger$	pF_{calc}^2	ΣpF_{calc}^2
$\bar{1}11$	5,12	5,13	M		22,8	
110	5,03	5,05	f		4,1	
$\bar{1}31$	3,439	3,434	ff	26,2	{ 1,8 25,0 }	26,8
130	3,412	3,408	F			
$\bar{3}12$	2,913	2,951	f		3,9	
311	2,8651	2,869	m		12,7	
202	2,7795	2,770	M	102	{ 25,8 47,3 }	97
241	2,7395	2,736	F			
200	2,7238	2,723	M			
402	2,4847	2,482	F	69,1	{ 55,3 16,0 }	73,1
332	2,4679	2,471	m			
$\bar{3}31$	2,4383	2,437	ff		1,8	
$\bar{1}51$	2,3750		ff		3,2	
150	2,3661	2,36			8,2	
041	2,3289	2,330	FF	103,0	105,6	105,6
$\bar{1}12$	2,1317	2,128	f	12,5	{ 2,1 11,0 }	13,1
111	2,1125	2,110	m			
352	1,9728	1,977	ff	3,2	4,7	4,7
351	1,9576	-			3,2	
$\bar{1}32$	1,9373	1,935	F	22,3	{ 21,4 1,8 }	23,2
131	1,9229	1,923	f			
513	1,8950	1,892	m	16,0	16,3	16,3
512	1,8727	1,865	f		2,2	
313	1,8348	1,833	m	8,2	7,6	7,6
310	1,7987	1,80	f	1,2	2,1	2,1
$\bar{1}71$	1,7778			21,0	{ 23,3 0,5 }	23,8
170	1,7740	1,775	f			
533	1,7546	1,756	ff	17,2	{ 1,1 19,3 }	20,4
532	1,7368	1,735	f			
443	1,7125	1,713	F	76,4	{ 70,1 1,7 }	71,8
333	1,7064	-	-			
441	1,6862	1,685	F	97,8	{ 73,3 14,9 }	96,2
330	1,6773	1,676	f			
$\bar{1}52$	1,6685	1,667	f		8,0	
151	1,6593	-	-		3,0	
002	1,6519	1,652	m		35,5	
080	1,6418	1,641	m		33,5	
372	1,5890	-	-	19,1	{ 0,5 16,9 }	17,4
371	1,5810	1,579	f			
553	1,5475	1,555	-	4,0	{ 2,1 7,4 }	7,4
552	1,5352	1,535	f			
353	1,5131	-	-		2,8	
604	1,4950	1,499		69,2	{ 18,8 5,2 }	76,2
350	1,4950					
514	1,4813	1,477		69,2	{ 1,5 34,1 }	76,2
643	1,4779					
602	1,4679	1,460			16,6	
511	1,450	1,45			9,9	
243	1,4211	1,420			32,5	
$\bar{1}72$	1,4153			158	{ 0,2 28,1 }	150
282	1,4123					
534	1,4108				16,2	
171	1,4097	1,41		158	{ 15,0 2,1 }	150
190	1,4085					
241	1,4059				29,6	
280	1,4051				26,7	
404	1,3882				25,5	
714	1,3856	1,38		32	{ 1,9 1,0 }	28
531	1,3838					
713	1,3731			80	{ 5,8 49,4 }	81
482	1,3686	1,36				
400	1,3609				27,6	

* mesures déduites d'un film (chambre à focalisation λ Fe),

† mesures déduites d'un enregistrement (λ Cu).

Parmi les raies d'indice h pair, seules celles pour lesquelles $k = 4n$ apparaissent.

ErNaO₂, YNaO₂, HoNaO₂, DyNaO₂ sont isomorphes. Le Tableau 3 résume les paramètres des mailles qui sont, de plus, très voisins des valeurs idéales que nous avons prévues (Brunel & de Bergevin, 1968) pour cette nouvelle structure. Nous les avons rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 3. Mailles des composés obtenus groupe d'espace C2/c (8 TNaO₂ par maille)

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)
DyNaO ₂	10,03 ₅	13,24 ₇	6,07 ₂	146,83
HoNaO ₂	9,96 ₂	13,20 ₃	6,04 ₃	146,74
YNaO ₂	9,99 ₉	13,18 ₇	6,05 ₁	146,84
ErNaO ₂	9,94 ₁	13,13 ₅	6,02 ₈	146,77

Tableau 4. Structure idéale monoclinique C2/c

Maille cubique (a₁ = b₁ = c₁)

$$a = 2c_1 \quad b = 2a_1/2 \quad c = \sqrt{\frac{a_1^2}{2} + c_1^2} \quad \cos \beta = -\frac{\sqrt{2} c_1}{\sqrt{a_1^2 + 2c_1^2}}$$

8 T³⁺Na⁺O₂ par maille

4 T en 4(e) y = $\frac{1}{16}$
 4 T en 4(e) y = $\frac{2}{16}$
 4 Na en 4(e) y = $\frac{9}{16}$
 4 Na en 4(e) y = $\frac{13}{16}$
 8 O en 8(f) x = $\frac{1}{2}$, y = $\frac{1}{16}$, z = $\frac{1}{2}$
 8 O en 8(f) x = $\frac{1}{2}$, y = $\frac{2}{16}$, z = $\frac{1}{2}$.

L'écart des paramètres de mailles observés (obs) par rapport aux valeurs théoriques (th) est pour ErNaO₂ (cf. Tableau 4):

$$\frac{\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{obs}}}{\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{th}}} = 0,93 \quad \frac{c_{\text{obs}}}{c_{\text{th}}} = 1,03$$

$$\beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{th}} = 0,17^\circ.$$

La déformation prépondérante est donc celle du rapport b/a et la maille peut apparaître pseudo-quadratique car a₁ est très peu différent de b₁ et la déformation ne se fait pratiquement que suivant c₁ (c'est-à-dire la direction [001] du cube).

Structure

Rappelons brièvement quel type d'arrangement entre cations A³⁺ et B⁺ entraîne une telle maille monoclinique (Brunel & de Bergevin, 1968). Les références cristallographiques sont celles de la maille cubique de type NaCl dont nous décrivons une surstructure. L'empilement des anions reste de type cubique compact mais les ions 3⁺ et 1⁺ s'ordonnent différemment suivant les directions [110] et $\bar{1}\bar{1}0$: selon l'une des directions, l'ordre est A-A-B-B-A-A...; selon l'autre A-B-A-B... Selon [001] l'arrangement est le même que pour FeLiO₂ (Q_I), c'est-à-dire A-B-A-B... (Fig. 1). Il y a ainsi formation, par rapport à cette structure

de domaines en 'antiphases' limités par des plans, parallèles à (110), distants de a/√2 (domaines R-S, T-U... mis en évidence sur la Fig. 2).

Dans la maille monoclinique ainsi obtenue, les indices hkl des raies de structure sont tels que h = 2n,

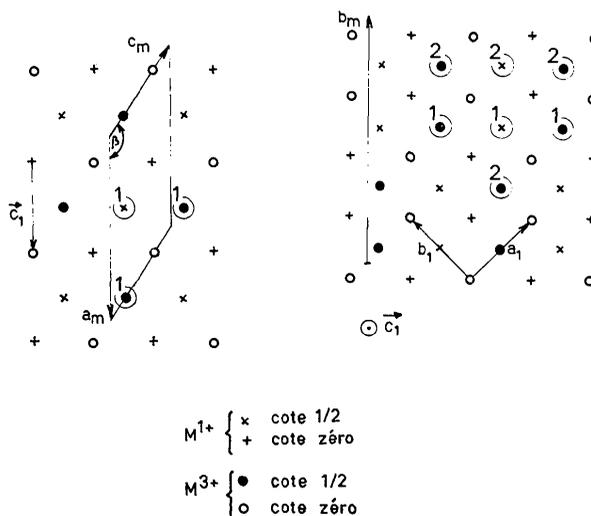


Fig. 1. Construction de la structure monoclinique, à partir de la structure cubique (a₁, b₁, c₁). à gauche: projection selon [110] cubique, à droite: projection selon [001] cubique. N.B.: seuls quelques ions oxygène du plan zéro ont été représentés.

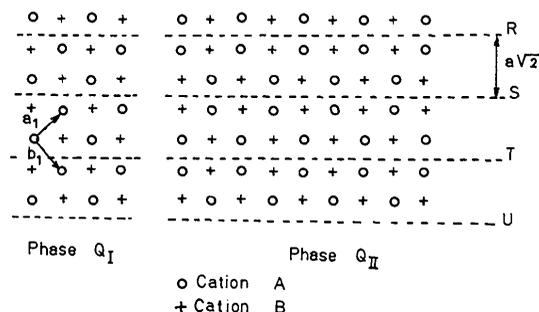


Fig. 2. Arrangement des cations dans le plan (001) cubique.

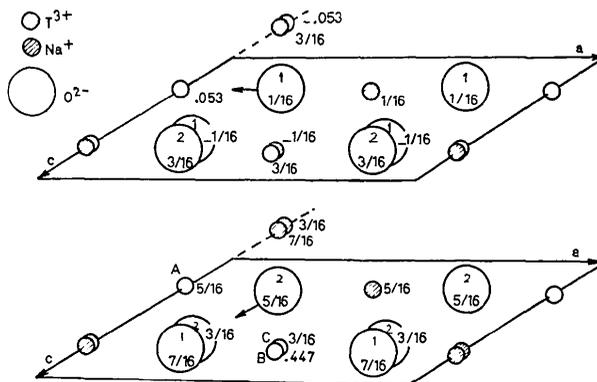


Fig. 3. Projections partielles de la structure selon b.

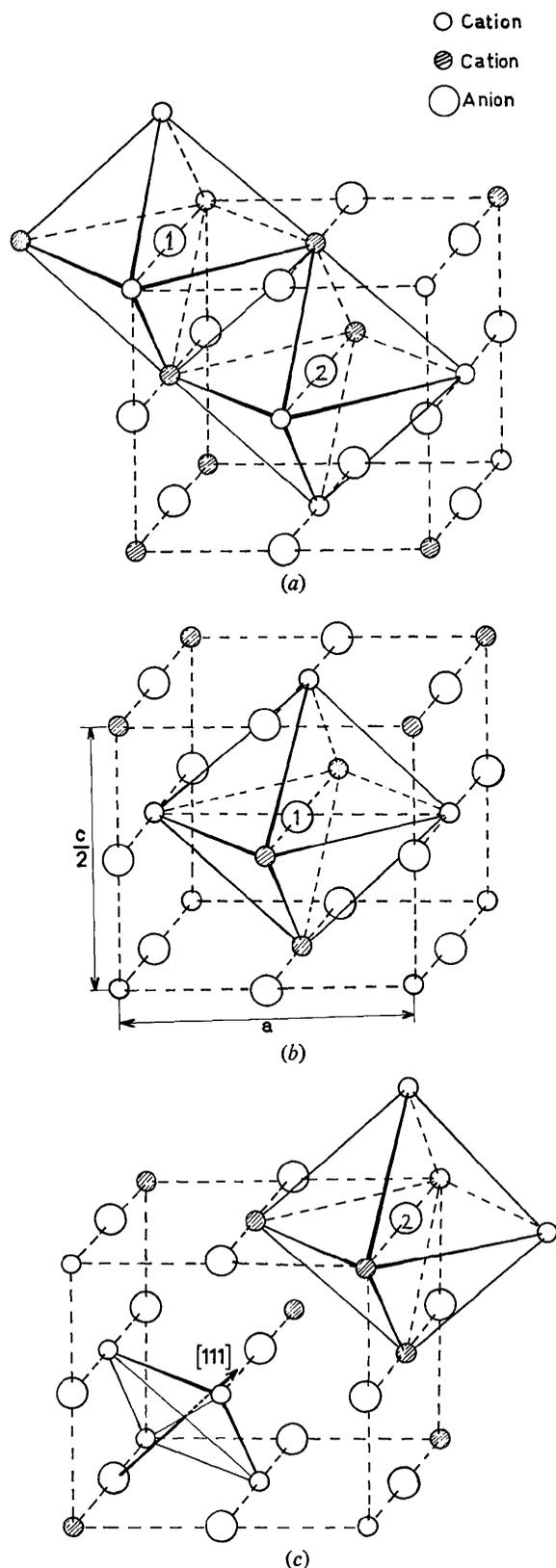


Fig. 4. (a) Structure monoclinique, (b) structure quadratique type $\text{FeLiO}_2 Q_1$, (c) structure rhomboédrique type $\alpha\text{-FeNaO}_2$.

$k=4n$, et ceux des raies de surstructure, $h=2n+1$ $k=2n+1$, ce qui conduit au groupe d'espace $C2/c$. Les réflexions de type $(h=2n, k=4n+2)$ n'existent pas si les atomes sont en position idéale. Comme nous n'avons observé aucune raie de ce type, la structure réelle s'écarte donc très peu de l'idéale, décrite dans le Tableau 4. Les relations entre intensités observées sont conformes aux prévisions.*

Affinement de la structure

Nous l'avons fait pour deux des quatre composés monocliniques préparés: d'une part pour ErNaO_2 parce que nous l'avons obtenu pur, d'autre part pour YNaO_2 , à cause du facteur de diffusion de l'yttrium, plus faible que celui des terres rares, ce qui permettait d'améliorer la précision sur les positions des ions sodium et oxygène.

Par diffractométrie, nous n'avons pu observer qu'une vingtaine de réflexions (ou groupes de réflexions) indépendantes, le pouvoir séparateur du goniomètre étant bien inférieur à celui que l'on peut avoir avec la chambre à focalisation. Nous n'avons donc libéré, lors de l'affinement, que les trois paramètres qui paraissent devoir être les plus importants: un seul paramètre pour les deux positions de l'ion T^{3+} (l'autre étant fixé pour empêcher la structure de glisser selon y), le paramètre x de O(1) et le paramètre z de O(2). En effet, les cations, premiers voisins d'un ion oxygène, forment un octaèdre; l'arrangement de ces cations n'est pas le même sur un octaèdre qui entoure O(1) que sur celui qui entoure O(2), ce qui est mis en évidence sur les Figs. 3 et 4(a). On voit que le déplacement de O(1) se fera principalement dans la direction a , celle de la liaison $\text{Na}^+ - \text{O}^{2-} - \text{T}^{3+}$, pour rapprocher O^{2-} de l'ion 3^+ puisque l'environnement est symétrique dans les deux directions perpendiculaires.

Nous avons donc libéré le paramètre x de O(1) dans l'affinement de la structure; pour O(2), le déplacement tendra à rapprocher O(2) de la face ABC (Fig. 3), donc il se fera dans la direction perpendiculaire à la face de l'octaèdre, l'angle de cette direction avec c étant faible (de l'ordre de 18°). Nous n'avons donc libéré que le paramètre z .

Le Tableau 5 indique les valeurs obtenues indépendamment pour les deux composés. Le Tableau 2 permet de comparer les intensités observées et calculées. Les distances interatomiques (cation-anion) sont résumées dans le Tableau 6; elles sont mises en évidence sur la Fig. 5. On remarque que le sens de déplacement de l'ion oxygène est correct puisque celui-ci se rapproche des ions $+3$, de charge élevée, ce qui diminue l'énergie électrostatique. Les distances (cation-

* Intensité calculée I des raies de surstructure $h=2n+1$

$$\left. \begin{array}{l} l=2n \quad k=8n \pm 1 \\ l=2n+1, \quad k=8n \pm 3 \end{array} \right\} I=K \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) (f_{\text{T}} - f_{\text{Na}})^2$$

$$\left. \begin{array}{l} l=2n \quad , \quad k=8n \pm 3 \\ l=2n+1, \quad k=8n \pm 1 \end{array} \right\} I=K \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) (f_{\text{T}} - f_{\text{Na}})^2$$

Tableau 5. Positions atomiques

ErNaO ₂					YNaO ₂				
	x	y	z	T		x	y	z	T
Er(1)	0,0	0,0540 (16)	0,25	0,4	Y(1)	0,0	0,0460 (18)	0,25	0,4
Er(2)	0,0	0,312	0,25	0,4	Y(2)	0,0	0,312	0,25	0,4
Na(1)	0,0	0,562	0,25	0,4	Na(1)	0,0	0,562	0,25	0,4
Na(2)	0,0	0,812	0,25	0,4	Na(2)	0,0	0,812	0,25	0,4
O(1)	0,240 (18)	0,0625	0,25	0,5	O(1)	0,231 (9)	0,0625	0,25	0,5
O(2)	0,25	0,312	0,300 (15)	0,5	O(2)	0,25	0,312	0,290 (14)	0,5

$$R = \frac{\sum (pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2)}{\sum pF^2}$$

R=5,0%

R=4,9%

cation) et (cation-anion) sont celles qui sont généralement admises dans les liaisons à caractère fortement ionique.

Tableau 6. Distances interatomiques exprimées en Å

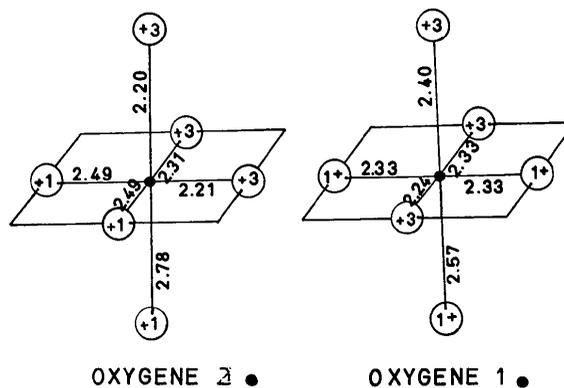
Er(1)-O	$\begin{cases} 2,40 \times 2 \\ 2,24 \times 2 \\ 2,31 \times 2 \end{cases}$	Er(2)-O	$\begin{cases} 2,33 \times 2 \\ 2,20 \times 2 \\ 2,21 \times 2 \end{cases}$
Moyenne:	2,31	Moyenne:	2,24
	Er ^{VI} -O=2,21*		
Na(1)-O	$\begin{cases} 2,57 \times 2 \\ 2,33 \times 2 \\ 2,48 \times 2 \end{cases}$	Na(2)-O	$\begin{cases} 2,49 \times 2 \\ 2,78 \times 2 \\ 2,33 \times 2 \end{cases}$
Moyenne:	2,45	Moyenne:	2,53
	Na ^{VI} -O=2,35*		

* distances minimales calculées (Shannon & Prewitt, 1969).

Comparaison des structures des composés TNaO₂

Selon le rayon de l'ion T³⁺, la structure des composés est de type rhomboédrique (FeNaO₂) ou quadratique (FeLiO₂ Q₁) ou monoclinique. Dans la structure monoclinique, nous avons mis en évidence deux types d'environnement en cations pour les ions oxygène, correspondant aux deux positions 8(f) du groupe C2/c. Dans la structure type FeLiO₂ Q₁, tous les octaèdres entourant les ions oxygène (une seule position cristallographique) sont analogues à ceux qui entourent O(1) [Fig. 4(b)], alors que, dans la structure type α-FeNaO₂, ils sont analogues à ceux qui entourent O(2) [Fig. 4(c)].

La structure monoclinique, qui contient 50% d'octaèdres I et 50% d'octaèdres II, paraît donc être une structure de transition entre celles de types FeLiO₂ Q₁ et α-FeNaO₂; elle apparaît d'ailleurs entre ces deux structures lorsque l'on fait varier, soit le rayon des ions 3⁺, ce qui a été montré expérimentalement dans cette étude, soit la température: cas des changements des phases de FeLiO₂ (de Bergevin & Brunel, 1968). Nous avons pu montrer théoriquement, par un calcul d'énergie, que la surstructure possible pour un

Fig. 5. Distances Er³⁺-O²⁻ et Na⁺-O²⁻ exprimées en Å.

composé donné TNaO₂ était liée à la taille de l'ion T³⁺ (Brunel, de Bergevin & Gondrand, 1971).

Références

- ANDERSON, J. C. & SCHIEBER, M. (1964). *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 961.
 BARBLAN, F., BRANDERBERGER, E. & NIGGLI, P. (1944). *Helv. Chem. Acta*, **27**, 88.
 BERGEVIN, F. DE & BRUNEL, M. (1968). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **91**, 621.
 BLASSE, G. (1966). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2444.
 BRUNEL, M. & BERGEVIN, F. DE (1968). *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 163.
 BRUNEL, M., BERGEVIN, F. DE & GONDRAND, M. (1971). *J. Phys. Chem. Solids*. A paraître.
 COLLONGUES, E. (1955). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **241**, 1577.
 GOLDSZTAUB, S. (1935). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **58**, 6.
 HESTERMANN, K. & HOPPE, R. (1968). *Z. anorg. allg. chem.* **361**, 121.
 HOPPE, R. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1115.
 MURAV'eva, I. A., KOVBA, L. M. & SPITSYN, I. (1967). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **172**, 1380.
 POSNJAK, E. & BARTH, T. (1931). *Phys. Rev.* **38**, 2234.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925.