

## Structure Cristalline de $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

PAR A. RIOU ET A. LECERF

Laboratoire de Chimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées, B.P. 14 A, 35031-Rennes Cedex, France

(Reçu le 12 février 1975, accepté le 23 avril 1975)

The crystal structure of  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  was investigated by the photographic method. The crystals are orthorhombic, space group  $Pmn2_1$ , with  $a=5.743$  (3),  $b=4.915$  (3),  $c=9.361$  (6) Å and  $Z=2$ . A special feature of this structure is the presence of  $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$  sheets connected by  $\text{Co}^{2+}$  ions. In each sheet the manganese atoms are surrounded by six oxygen atoms forming an octahedron. These octahedra have practically the same features as those observed in  $\beta\text{MnO}_2$ ; the oxidation state of manganese atoms in the sheets is then four. The cobalt ions possess two different coordination polyhedra: one is a practically regular tetrahedron, the other a distorted octahedron, which must rather be considered as a double tripod arrangement  $[\text{O}_3\text{CoO}_3]$ . This peculiarity, added to the presence of  $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$  leaves, can be regarded as the most novel feature of this structure.

### Introduction

La détermination de la structure cristalline de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  s'inscrit dans le cadre d'une étude chimique et cristallographique de nouveaux composés oxygénés du manganèse tétravalent. Au point de vue chimique, une méthode de synthèse originale a été mise au point; elle permet d'opérer à température peu élevée, elle a fait l'objet de deux publications (Lecerf, 1973, 1974) où trois nouveaux composés ont été caractérisés:  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . La préparation du monocristal, à partir duquel la structure de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  a été résolue, a été décrite dans la seconde publication.

### Partie expérimentale

Les cristaux de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  se présentent sous forme de très petites plaquettes, l'échantillon utilisé pour l'étude radiocristallographique était un éclat, ayant approximativement la forme d'un triangle équilatéral, de 0,1 mm de côté, et d'un centième de millimètre environ d'épaisseur. Les diagrammes de Laue montrent que le cristal est orthorhombique. Les groupes spatiaux possibles et les paramètres ont été déterminés à partir de clichés de Weissenberg et de Buerger. On note une extinction systématique pour les taches  $h0l$  lorsque  $l+h \neq 2n$ , ce qui est compatible avec les groupes spatiaux  $Pmnm$  centrosymétrique et  $Pmn2_1$  ou  $P2_1nm$  non centrosymétriques.

Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, ont pour valeurs:  $a=5,743$  (3),  $b=4,915$  (3),  $c=9,361$  (6) Å;  $V=264,2$  (5) Å<sup>3</sup>;  $D_m=5,13$  (2),  $D_c=5,16$  (1) g cm<sup>-3</sup>;  $Z=2$ .

Les intensités des différentes taches de diffraction ont été déterminées par voie photographique, les films ont été réalisés sur chambres de Weissenberg et de Buerger intégrantes. Le rayonnement X utilisé a été la radiation  $K\alpha$  du molybdène; celle-ci a été choisie

afin de minimiser les phénomènes d'absorption, rendus négligeables par la très petite taille du cristal utilisé; c'est pourquoi, aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les plans réciproques  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$ ,  $h4l$ ,  $h5l$  ont été enregistrés sur chambre de Weissenberg, l'enregistrement du plan  $Ok1$  sur chambre de Buerger a permis la mise à l'échelle relative de tous les plans précédents. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre, puis corrigées des seuls facteurs de Lorentz polarisation. Par cette méthode 184 taches indépendantes ont pu être mesurées sur les 358 taches possibles, les autres réflexions étant toutes très faibles ou nulles malgré des temps de pose parfois très prolongés.

Dans les calculs des facteurs de structure, les facteurs de diffusion ont été déduits de la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957).

$$f_i = A_i \exp\left(-a_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + B_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + C_i.$$

Les différents coefficients  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $a_i$ ,  $b_i$  ont été tabulés par Moore (1963). Les valeurs choisies pour  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  correspondent respectivement à  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  et  $\text{F}^-$ .

Tous les calculs nécessaires à la détermination de cette structure ont été effectués sur ordinateur CII 10070.

### Détermination de la structure

$\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est un composé riche en cations (trois Mn et deux Co pour huit oxygènes) ce qui a permis d'utiliser la méthode de détermination structurale dite des 'atomes lourds'. Les positions des atomes de cobalt et de manganèse ont été déterminées par déconvolution des projections de Patterson calculées suivant les axes  $[010]$  et  $[100]$ .

La validité des différentes hypothèses structurales, pour lesquelles  $B=1$  Å<sup>2</sup> pour tous les atomes, a été testée à l'aide du facteur  $R$  classique défini par  $R = \frac{\sum |kF_o - |F_c||}{\sum kF_o}$ .

Pour les seuls atomes de cobalt et de manganèse ce facteur est égal à 0,22, l'hypothèse correspondante est compatible avec le groupe  $Pmnm$ . Les emplacements des atomes d'oxygène ont été déterminés grâce à des séries de Fourier calculées en projection. Le facteur  $R$  calculé pour tous les atomes présents dans la structure possède une valeur satisfaisante  $R=0,14$ . Les positions des atomes d'oxygène sont incompatibles avec le groupe spatial  $Pmnm$  mais seulement avec le groupe non centrosymétrique  $Pmn2_1$ .

L'affinement de cette structure a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide programme *SFLS5* (Prewitt, 1966). Après quatre cycles d'affinement des positions atomiques, puis quatre cycles d'affinement des positions et coefficients d'agitation thermique isotrope, le coefficient  $R$  calculé pour les 184 taches indépendantes  $h0l$ ,  $h1l$ , ...,  $h5l$  se stabilise à  $R_{hkl}=0,065$ .

Le coefficient d'agitation thermique a été affiné individuellement pour les atomes de manganèse et de cobalt, mais globalement pour les atomes d'oxygène. En effet, l'affinement des coefficients d'agitation thermique individuels pour les oxygènes n'est pas significatif, puisqu'il ne se traduit par aucun abaissement sensible du facteur  $R$ .

Le calcul des facteurs de structure relatifs aux 35 taches  $0kl$  observées donne  $R_{0kl}=0,06$ . Les intensités des 174 taches prévisibles mais non observées car d'intensité trop faible ont été calculées. Parmi ces taches, dix ont des intensités légèrement supérieures à la tache d'intensité minimale dépouillée, les autres sont d'intensités inférieures, souvent très inférieures.

Dans le Tableau 1 sont groupées les valeurs des paramètres atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope ainsi que leurs écarts types à l'issue du dernier cycle d'affinement.\*

### Description de la structure

Dans le Tableau 2 sont consignées les valeurs des distances interatomiques métal-oxygène et oxygène-

oxygène ainsi que celles des angles de liaisons dans les différents polyèdres de coordination. Les Figs. 1 et 2 représentent les projections de la structure suivant les axes  $[010]$  et  $[100]$ .

Tous les atomes de manganèse occupent le centre d'octaèdres d'oxygène relativement distordus. Dans l'octaèdre Mn(1) la distance moyenne Mn(1)-O est de 1,89 Å, la dispersion angulaire autour de  $90^\circ$  sur O-Mn(1)-O va de  $79,5^\circ$  à  $99,5^\circ$ , les distances oxygène-oxygène varient beaucoup: de 2,37 à 2,89 Å. Dans l'octaèdre Mn(2) la distance moyenne Mn(2)-O est de 1,91 Å, la dispersion angulaire autour de  $90^\circ$  sur O-Mn(2)-O va de  $82,2^\circ$  à  $98,2^\circ$ , les distances oxygène-oxygène sont comprises entre 2,45 et 2,81 Å. Il est intéressant de remarquer qu'il existe des distances inter-oxygène nettement inférieures à 2,60 Å ce qui implique des liaisons notablement covalentes.

Les polyèdres de coordination du manganèse dans  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  sont très voisins du polyèdre de coordination du manganèse tétravalent dans la pyrolusite  $\beta\text{MnO}_2$ : distance moyenne Mn-O = 1,88 Å, distances O-O variant de 2,45 à 2,86 Å. Dans les deux composés, la distorsion, par rapport à l'octaèdre régulier, apparaît essentiellement sur les distances inter-oxygène.

Les deux atomes de cobalt présents dans cette structure possèdent des environnements différents. Co(1)

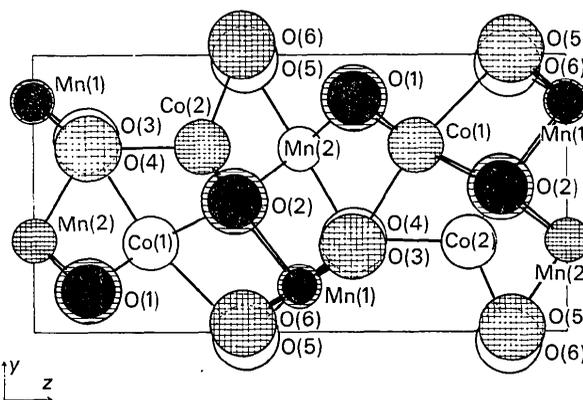


Fig. 1. Projection selon  $x$ . Cercle petit Mn, cercle moyen Co, cercle grand O. Cercle sans hachure: atome en cote approximative  $x=0$ , cercle hachures simples:  $x=\frac{1}{2}$ , cercle hachures doubles:  $x=\frac{3}{4}$ , cercle noir:  $x=1$ .

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31084: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts types

		$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Mn(1)	(4b)	0,2393 (6)	0,8342 (9)	0,0000	0,33 (7)
Mn(2)	(2a)	0,5000	0,3342 (9)	-0,0016 (8)	0,34 (10)
Co(1)	(2a)	0,0000	0,3247 (18)	0,2199 (11)	0,51 (13)
Co(2)	(2a)	0,5000	0,6728 (17)	0,3176 (7)	0,25 (13)
O(1)	(4b)	0,739 (3)	0,151 (6)	0,103 (3)	1,5 (4)
O(2)	(4b)	0,773 (3)	0,475 (7)	0,378 (2)	1,5 (4)
O(3)	(2a)	0	0,692 (9)	0,101 (3)	1,5 (4)
O(4)	(2a)	0,5	0,668 (5)	0,102 (3)	1,5 (4)
O(5)	(2a)	0	-0,018 (5)	0,398 (3)	1,5 (4)
O(6)	(2a)	0,5	0,033 (5)	0,393 (4)	1,5 (4)



Les atomes d'oxygène appartenant à un même feuillet sont approximativement situés en position d'empilement compact les uns par rapport aux autres, les deux plans d'oxygène forment en particulier des sites octaédriques, dont les trois quarts sont occupés par des atomes de manganèse, les autres sites octaédriques restent inoccupés ce qui crée un vide cationique.

Un des faits les plus remarquables dans la structure de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est l'existence de ces feuillettes octaédriques, qui constituent des entités rigides bien définies, dans lesquelles les liaisons interatomiques possèdent un caractère notablement covalent. Ces feuillettes constituent des macroanions de formule  $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$ . La neutralité électrique de l'édifice est assurée par les cations  $\text{Co}^{2+}$  situés entre les feuillettes. Il est donc logique d'appeler  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  un manganite de cobalt.

Les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont groupés par paires [un Co (1) et un Co (2)] de part et d'autre d'un feuillet, au voisinage immédiat d'un site octaédrique inoccupé. L'équilibre électrostatique impose aux ions  $\text{Co}^{2+}$  un déplacement en direction du site inoccupé, c'est la raison pour laquelle  $\text{Co}^{2+}$  est toujours situé à des distances inégales des deux feuillettes. La disposition relative des feuillettes impose des contraintes géométriques qui justifient la présence autour de l'un des ions  $\text{Co}^{2+}$ , d'un polyèdre de coordination très dissymétrique, qui constitue une autre particularité remarquable de cette structure.

La très grande analogie des diagrammes de poudre de  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  permet de considérer ces deux composés comme isotopes. Pour rendre compte des résultats de l'étude de ces composés on peut admettre une substitution partielle de  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  selon les formules:  $\text{Zn}_2^{2-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$  et  $\text{Co}_2^{2-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$  (Lecerf, 1974). Il convient toutefois de remarquer que d'un point de vue purement chimique, le couple  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  est indiscernable du couple  $2\text{Mn}^{3+}$ . La structure de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  apporte des arguments en faveur de la formulation précédente. En effet, dans  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  le cobalt et le manganèse jouent des rôles totalement différents, la substitution de l'ion divalent  $\text{Co}^{2+}$  par un autre ion divalent  $\text{Mn}^{2+}$  respecte cette différence, ce ne serait pas le cas d'une substitution indifférenciée de  $\text{Mn}^{3+}$  à  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . En particulier les polyèdres de coordination du manganèse dans les feuillettes paraissent incompatibles avec la substitution de  $\text{Mn}^{3+}$  à  $\text{Mn}^{4+}$ . Ce point de vue est confirmé par l'existence de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  dans lequel le degré d'oxydation moyen du manganèse est 3,2 et dont la structure impose la formulation  $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$  (Oswald & Wampetich, 1967). La structure de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  est différente de celle de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , mais dans les deux

structures on retrouve des ions divalents situés entre des feuillettes de formule  $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$ .

Il est intéressant de comparer la structure de  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et de  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  aux structures de quelques composés oxygénés du manganèse(IV). Il existe en effet un autre composé ternaire oxygéné du manganèse(IV) et du cobalt(II) de formule  $\text{CoMnO}_3$ , sa structure est du type ilménite (Cloud, 1958). Une autre variété allotropique de  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  a été caractérisée (Joubert & Durif, 1964), elle possède une structure spinelle lacunaire. Dans ces deux composés les atomes d'oxygène forment un empilement compact presque parfait, on est en présence de structures du type oxyde double, très différentes de la structure décrite dans la présente publication, caractérisée par la présence du macroanion  $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$ .

D'une façon plus générale les composés oxygénés du manganèse(IV) peuvent être classés en deux catégories au point de vue structural: d'une part des oxydes doubles caractérisés par un empilement pratiquement compact des oxygènes, on peut citer comme exemple,  $\text{CoMnO}_3$  et  $\text{NiMnO}_3$  (Cloud, 1958),  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  spinelle (Joubert & Durif, 1964), d'autre part des composés où le manganèse et l'oxygène forment des feuillettes par exemple la lithiophorite  $(\text{AlLi})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$  (Wadsley, 1952), la calcophanite  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Wadsley, 1955),  $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Mn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (Oswald & Wampetich, 1967) et  $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Nous nous proposons dans un premier temps d'étendre à d'autres cations cette étude des composés oxygénés du manganèse(IV). Dans une prochaine publication sera décrite la structure de  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Dans un deuxième temps une publication de synthèse tentera de présenter une vue d'ensemble sur la cristallographie de ces composés.

#### Références

- CLOUD, W. H. (1958). *Phys. Rev.* **111**, 1046-1049.  
 JOUBERT, J. C. & DURIF, A. (1964). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **87**, 517-519.  
 LECERF, A. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **277**, 969-971.  
 LECERF, A. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **279**, 879-882.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.  
 OSWALD, H. R. & WAMPETICH, M. J. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 2023-2034.  
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program SFLS5*.  
 VAND, V., EILAND, F. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.  
 WADSLEY, A. D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 676-680.  
 WADSLEY, A. D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 165-172.