

La Structure Cristalline de NaMnCrF₆

PAR G. COURBION, C. JACOBONI ET R. DE PAPE

Laboratoire des fluorures et oxy-fluorures ioniques, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 609,
Faculté des Sciences, 72017 Le Mans Cédex, France

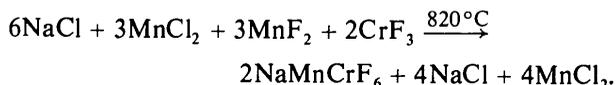
(Reçu le 9 juillet 1976, accepté le 15 octobre 1976)

The crystal structure of NaMnCrF₆ has been determined from single-crystal X-ray data; the final *R* value is 0.026. In this compound, closely related to the Na₂SiF₆ type, the symmetry is trigonal (space group *P*321). The absolute configuration has been found and shows (Cr₂Mn₃F₁₈⁶⁻) layers linked together by Cr and Na octahedra which form Na₃Cr groups. [Unit-cell data *a* = 8.993 (1), *c* = 5.003 (1) Å.]

Les composés fluorés du type $AM^{II}M^{III}F_6$, où *A* est un alcalin et M^{II} , M^{III} des cations d'éléments de transition, ont fait l'objet de nombreuses études; suivant la taille du cation alcalin on peut observer différents types structuraux. Ainsi pour les gros ions alcalins $A^+ = Cs^+$, Rb^+ , on observe des composés du type pyrochlore $RbNiCrF_6$ (Babel, Pausewang & Viebahn, 1967; Babel, 1972; Jacoboni, 1970, 1975). Lorsque l'ion alcalin est le potassium, la structure observée est soit de type pyrochlore soit de type bronze quadratique (Hardy, Hardy & Férey, 1973) exception faite de KCr_2F_6 de type $BaTa_2O_6$ (Dumora, 1971). Avec le lithium, deux types structuraux ont aussi été observés: type trirutile quadratique pour $LiMgCrF_6$ et d'autres composés isotopes (Viebahn, Rüdorff & Kornelson, 1967; Portier, Menil & Hagenmuller, 1970), type $(Na_2)(SiF_6)$ trigonal pour $(LiMn)(GaF_6)$ (Viebahn, 1975). Par contre, avec le sodium, aucun composé du type $NaM^{II}M^{III}F_6$ ne semble avoir été préparé.

Préparation et enregistrement

La synthèse de monocristaux de NaMnCrF₆ a été réalisée par la méthode des bains de chlorures très largement utilisée au laboratoire pour la préparation d'espèces fluorées à l'état monocristallin (Jacoboni, 1970, 1975; Nouet, Jacoboni, Férey, Gerard & de Pape, 1971; Miranday, Férey, Jacoboni, Dance, Tressaud & de Pape, 1975; Courbion, Jacoboni & de Pape, 1976). La manipulation conduisant au meilleur rendement en cristaux de la phase NaMnCrF₆ a été conduite en utilisant un bain de chlorures de composition voisine d'un eutectique fondant vers 420 °C. La réaction utilisée pour la synthèse est la suivante:



Par refroidissement lent à 5 °C h⁻¹, nous isolons du bain des cristaux verts dont la forme cristalline est le prisme trigonal ou hexagonal. La stoechiométrie des cristaux obtenus étant déterminée par analyse chimique, nous avons synthétisé par union directe à 700 °C des fluorures élémentaires le composé NaMnCrF₆ dont l'analyse thermique différentielle montre qu'il se décompose dans l'état solide à 720 °C.

L'étude goniométrique et les clichés de Laue caractérisent la symétrie $\bar{3}m$. L'étude radiocristallographique par les méthodes de Weissenberg et de Buerger permet de constater l'absence de conditions d'existence pour les taches observées. Les paramètres de la maille trigonale à trois motifs NaMnCrF₆ ($\rho_{calc} = 3,48$, $\rho_{exp} = 3,52$ g cm⁻³), affinés à partir du diffractogramme de poudre sont *a* = 8,993 (1), *c* = 5,003 (1) Å. La présence d'un axe 2 suivant *a* et l'absence de conditions d'existence conduisent aux groupes spatiaux $P\bar{3}m1$ $P3m1$ ou *P*321.

Un cristal taillé, assimilable à une sphère de rayon moyen 0,217 mm, a été enregistré sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.* Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur à lame de graphite; $\lambda(Mo K\alpha) = 0,711$ Å; $1^\circ < \theta < 40^\circ$; $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 12$, $-9 \leq l \leq 9$; balayage ω ; angle de balayage $S = 53 + 57 \text{ tg } 2\theta$ en centièmes de degrés; ouverture du compteur à scintillations *D* = 3 mm; vitesse de balayage $v = 20,1166/NV^\circ \text{ min}^{-1}$ avec *NV* entier, enregistrement sans conditions particulières.

Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé par Le Marouille (1972). Les plans conservés satisfont au critère $\sigma(I)/I < 2$ avec $\sigma(I)/I = \{[I_M + 4(F_1 + F_2)]/NV\}^{1/2}$ où *F*₁ et *F*₂ représentent le fond continu avant et arrière et *I*_{*M*} l'intensité de la réflexion. Après moyenne des intensités des réflexions équivalentes satisfaisant au groupe de Laue $\bar{3}m$, il reste 815 réflexions indépendantes. Les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées ($\mu R = 1,06$).

* Enregistrement effectué dans le Laboratoire du Professeur A. Hardy, Université de Poitiers.

Détermination et affinement de la structure

Les tests d'optique non linéaire (réalisés au CNET de Lannion) ont montré que NaMnCrF₆ possédait un niveau de doublage de fréquence triple de celui du quartz; dans ces conditions le groupe spatial $P\bar{3}m1$, centrosymétrique, a été abandonné d'entrée. Bien que le composé étudié ne contienne pas d'atomes métalliques très lourds une fonction tridimensionnelle de Patterson a été calculée sur $\frac{1}{2}$ maille dans le groupe de Laue $\bar{3}m$. L'analogie relevée entre NaMnCrF₆ et Na₂SiF₆ (Zalkin, Forrester & Templeton, 1964), tant au niveau des paramètres cristallins qu'au niveau de la symétrie de Laue, nous a conduits à tester le groupe spatial $P321$ et à utiliser au départ les mêmes positions cationiques; celles-ci permettaient d'interpréter convenablement la fonction de Patterson.

L'affinement par moindres carrés à matrice complète a été réalisé à l'aide d'un programme *SFLS-5* modifié (Prewitt, 1966); la fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_k la constante d'échelle définie par $Z_k = \sum |F_o| / \sum |F_c|$ et w la pondération. Le schéma de pondération dit de Ibers décrit par Stout & Jensen (1968) puis par Grant, Killean & Lawrence (1969) a été utilisé avec $p = 0,05$ pour $1/w = \sigma^2(F_o) = K\sigma(I)^2/4LpI + p^2I$. Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959): $f_i = A_i \exp\{-a_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + B_i \exp\{-b_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + C_i$, dont les constantes A , a , B , b , C ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraites de *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Une première tentative d'affinement avec la répartition cationique suivante [Na en 3(*f*), $x \simeq 0,33$; Cr en 1(*a*) et 2(*d*), $z \simeq 0,5$; Mn en 3(*e*), $x \simeq 0,63$] correspondant à une stricte isotypie avec LiMnGaF₆, suggère, au vu des facteurs B isotropes obtenus, la nécessité de permuer Na et Mn dans leurs sites. Un examen attentif des pics de Patterson nous a alors permis de localiser les fluors à une rotation de $\pi/3$ près. Dans ces conditions, par l'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope nous obtenons pour l'une des deux hypothèses retenues la valeur $R =$

$[\sum (|F_o| - Z_k|F_c|)] / \sum |F_o| = 0,055$. En conservant le même schéma de pondération et en affinant les facteurs d'agitation thermique anisotrope, nous obtenons un facteur $R = 0,039$.

A ce stade, il nous a semblé nécessaire de rechercher la structure absolue du cristal étudié, le groupe $P321$ permettant l'existence de deux structures énantiomères. En tenant compte des valeurs non négligeables de la dispersion anormale des ions Cr³⁺ et Mn²⁺ qui peut conduire à un certain écart à la loi de Friedel, les intensités enregistrées ont été moyennées dans le sous-groupe de Laue 321. Sur la base des 1299 réflexions indépendantes, répondant toujours au critère $\sigma(I)/I < 2$, un nouvel affinement avec une seuil de rejet $|F_o - F_c|/\sigma < 10$ (11 rejets) nous conduit aux valeurs suivantes: $R_1 = 0,026$; $R_{H_1} = 0,045$ avec $R_H = [\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$.* Dans les mêmes conditions, l'énantiomère inverse donne $R_2 = 0,034$ et $R_{H_2} = 0,059$. Le test de Hamilton appliqué aux R_H montre que la première proposition correspond au cristal énantiomère étudié avec 99,5% de probabilité ($\mathcal{P}_{44:1240:0.05} = 1,02$; $R_{H_1}/R_{H_2} = 1,31$). Le Tableau 1 re-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32254: 9 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.

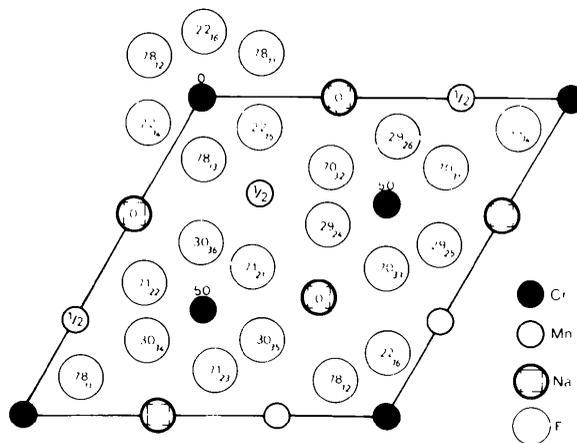


Fig. 1. Structure de l'énantiomère étudié projetée sur le plan (001).

Tableau 1. Coordonnées réduites, facteur d'agitation thermique équivalent (B_{eq}) et facteurs d'agitation thermique anisotrope β_{ij} ($\times 10^5$) avec leurs écarts-type

Site	x	y	z	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na(1) 3(<i>e</i>)	0,3722 (2)	0	0	1,10	454 (12)	451 (16)	1075 (34)	225 (12)	4 (8)	8 (8)
Mn(1) 3(<i>f</i>)	0,70258 (4)	0	$\frac{1}{2}$	0,77	308 (4)	294 (5)	844 (10)	147 (5)	-28 (2)	-56 (2)
Cr(1) 1(<i>a</i>)	0	0	0	0,65	274 (5)	274 (5)	622 (15)	137 (5)	0	0
Cr(2) 2(<i>d</i>)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,49708 (8)	0,66	269 (4)	269 (4)	818 (13)	134 (4)	0	0
F(1) 6(<i>g</i>)	0,9031 (2)	0,1033 (2)	0,7798 (2)	1,28	591 (17)	539 (17)	1264 (31)	335 (14)	-331 (20)	-91 (22)
F(2) 6(<i>g</i>)	0,5390 (2)	0,4073 (2)	0,7131 (2)	1,27	433 (16)	693 (20)	1237 (30)	329 (16)	-105 (17)	-252 (19)
F(3) 6(<i>g</i>)	0,2347 (2)	0,7744 (2)	0,7039 (2)	1,30	513 (17)	594 (18)	1391 (31)	327 (14)	-155 (20)	-334 (21)

groupe les coordonnées, le coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent (B_{eq}) et les coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} de chaque position indépendante définis par: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de l'énantiomère étudié sur le plan (001). La structure

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques avec leurs écarts-type

Pour des raisons de commodité, chaque atome est représenté par un double indice: $X(nm)$, où n représente le numéro de la position indépendante, et m représente le numéro de la position équivalente dans l'ordre de *International Tables*.

L'octaèdre de chrome (1) (32)

Cr(11)—F(1)	1,909 (1)	F(11)—Cr(11)—F(12)	90,03 (7)
		F(11)—Cr(11)—F(15)	88,76 (7)
F(12)—F(13)	2,700 (2)	F(11)—Cr(11)—F(16)	91,20 (7)
F(11)—F(15)	2,670 (1)	F(11)—Cr(11)—F(14)	178,28 (7)
F(11)—F(16)	2,728 (1)		

L'octaèdre de chrome (2) (3)

Cr(22)—F(2)	1,905 (1)	F(21)—Cr(22)—F(22)	92,48 (7)
Cr(22)—F(3)	1,912 (1)	F(21)—Cr(22)—F(34)	173,87 (7)
		F(21)—Cr(22)—F(35)	91,57 (7)
F(21)—F(22)	2,752 (2)	F(21)—Cr(22)—F(36)	82,75 (7)
F(21)—F(36)	2,523 (1)	F(34)—Cr(22)—F(35)	93,50 (7)
F(21)—F(35)	2,736 (1)		
F(34)—F(36)	2,786 (2)		

L'octaèdre de sodium (2)

Na(11)—F(1)	2,391 (2)	F(13)—Na(11)—F(22)	94,30 (5)
Na(11)—F(2)	2,246 (1)	F(13)—Na(11)—F(25)	162,18 (5)
Na(11)—F(3)	2,309 (1)	F(13)—Na(11)—F(31)	82,21 (5)
		F(13)—Na(11)—F(36)	88,60 (5)
F(13)—F(14)	2,670 (1)	F(22)—Na(11)—F(25)	103,51 (6)
F(13)—F(22)	3,401 (2)	F(22)—Na(11)—F(31)	89,82 (6)
F(13)—F(31)	3,090 (2)	F(25)—Na(11)—F(31)	97,03 (6)
F(13)—F(36)	3,283 (2)	F(31)—Na(11)—F(36)	168,93 (6)
F(22)—F(25)	3,528 (2)		
F(22)—F(31)	3,216 (2)		
F(22)—F(36)	3,413 (2)		

L'octaèdre de manganèse (2)

Mn(13)—F(1)	2,098 (1)	F(15)—Mn(13)—F(13)	100,66 (6)
Mn(13)—F(2)	2,165 (1)	F(15)—Mn(13)—F(24)	87,47 (6)
Mn(13)—F(3)	2,133 (1)	F(15)—Mn(13)—F(21)	167,52 (6)
		F(15)—Mn(13)—F(36)	97,57 (6)
F(15)—F(24)	2,947 (2)	F(15)—Mn(13)—F(32)	96,49 (6)
F(15)—F(32)	3,156 (1)	F(21)—Mn(13)—F(32)	91,75 (6)
F(15)—F(13)	3,229 (1)	F(21)—Mn(13)—F(36)	71,91 (6)
F(15)—F(36)	3,182 (2)	F(32)—Mn(13)—F(36)	157,89 (6)
F(21)—F(24)	2,958 (2)		
F(21)—F(36)	2,523 (1)		
F(21)—F(32)	3,085 (2)		

Distances intercationiques

Cr(11)—Na(11)	3,347 (0)	Cr(22)—Na(11)	3,794 (0)
Cr(11)—Mn(13)	3,662 (0)	Na(11)—Mn(13)	3,958 (0)
Cr(22)—Mn(13)	3,172 (0)	Cr(11)—Cr(22)	5,770 (1)

NaMnCrF₆ est constituée d'octaèdres CrF₆³⁻ presque réguliers, le manganèse et le sodium ayant un entourage octaédrique très distordu. A la côte $z = \frac{1}{2}$ chaque octaèdre de chrome met en commun trois de ses arêtes avec les octaèdres MnF₆⁴⁻ voisins. Les couches infinies ainsi formées sont réunies entre elles par les octaèdres de chrome [1(a)] lesquels partagent aussi trois de leurs arêtes avec les octaèdres de sodium pour former des groupements Na₃Cr. La Fig. 2 représente un enchaînement de quatre octaèdres voisins avec les ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes. Les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans le Tableau 2.

Comme l'indique le Tableau 3, cette structure dérive de la structure Na₂SiF₆ par la double substitution cationique: Na⁺ ≡ Mn²⁺ en 3(f) et Si⁴⁺ ≡ Cr³⁺ en 1(a) et 2(d); le réseau anionique — proche de celui de l'empilement hexagonal compact — étant sensiblement le même.

Une filiation analogue conduit au composé LiMnGaF₆, mais ici ce sont les sodiums 3(e) qui sont

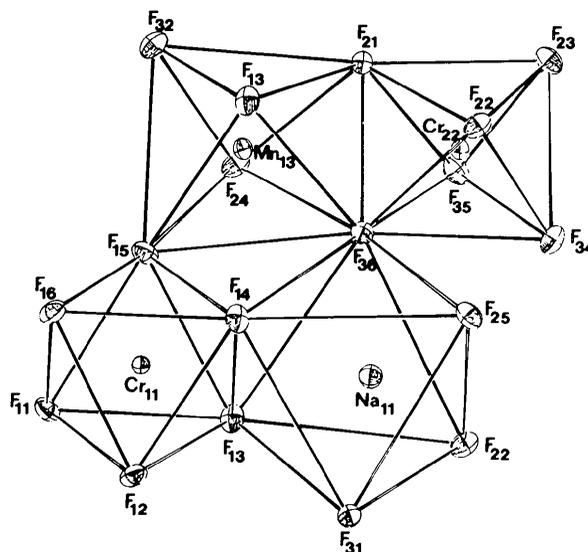


Fig. 2. Assemblages des quatre types d'octaèdres voisins.

Tableau 3. Filiation des structures isotopes de Na₂SiF₆

	Na ₂ SiF ₆ ^(a)	Tl ₂ TeO ₆ ^(b)	LiMnGaF ₆ ^(c) (LiMnCrF ₆)	NaMnCrF ₆ ^(d)
a (Å)	8,859	9,070	8,638	8,993
c (Å)	5,038	4,984	4,737	5,003
$z = 0$ 1(a)	Si	Te	Ga(Cr)	Cr
3(e)	3 Na	3 Tl	3 Mn (3 Mn)	3 Na
$z = \frac{1}{2}$ 2(d)	2 Si	2 Te	2 Ga (2 Cr)	2 Cr
3(f)	3 Na	3 Tl	3 Li (3 Li)	3 Mn

(a) Zalkin *et al.*, 1964. (b) Frit, Pressigout & Mercurio, 1975.

(c) Viebahn, 1975. (d) Ce travail.

concernés: Na⁺ ≡ Mn²⁺ en 3(e) et Si⁴⁺ ≡ Ga³⁺ en 1(a) et 2(d).

L'originalité de cette structure est liée à la présence, à la côte $z = \frac{1}{2}$, d'une couche (Cr₂Mn₃F₁₈⁶⁻)_∞ susceptible de conduire à un comportement magnétique intéressant. Une première étude magnétique réalisée sur un magnétomètre FONER semble indiquer que NaMnCrF₆ est ferrimagnétique avec une température d'ordre de 22 K. Dans cet esprit, la structure magnétique par diffraction de neutrons et l'étude des substitutions possibles dans le réseau métallique sont en cours.

Références

- BABEL, D. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **387**, 161–178.
- BABEL, D., PAUSEWANG, G. & VIEBAHN, W. (1967). *Z. Naturforsch.* **22b**, 1219–1220.
- COURBION, G., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3190–3193.
- DUMORA, D. (1971). Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
- FRIT, B., PRESSIGOUT, R. & MERCURIO, D. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 1305–1312.
- GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 374–376.
- HARDY, A. M., HARDY, A. & FÉREY, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1654–1658.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JACOBONI, C. (1970). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Caen.
- JACOBONI, C. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Rennes.
- MIRANDAY, J. P., FÉREY, G., JACOBONI, C., DANCE, J. M., TRESSAUD, A. & DE PAPE, R. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 187–192.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- NOUET, J., JACOBONI, C., FÉREY, G., GERARD, J. Y. & DE PAPE, R. (1971). *J. Cryst. Growth*, **8**, 94–98.
- PORTIER, J., MENIL, F. & HAGENMULLER, P. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3485–3487.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination.* New York: Macmillan.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
- VIEBAHN, W. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* **413**, 77–84.
- VIEBAHN, W., RÜDORFF, W. & KORNELSON, H. (1967). *Z. Naturforsch.* **22b**, 1218–1222.
- ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1408–1412.