

SHORT COMMUNICATIONS

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1977). B33, 2696–2698

Structure cristallographique de $Mn_2N_{0,86}$ * Par M. NASR EDDINE, *Université Libanaise, Faculté des Sciences, Hadeth, Beyrouth, Liban*, E. F. BERTAUT, *Laboratoire de Cristallographie, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France* et M. MAUNAYE, *Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Chimie Minérale C, Rennes, France*

(Reçu le 9 février 1977, accepté le 25 février 1977)

Neutron and X-ray diffraction studies have shown that $Mn_2N_{0,86}$ has a hexagonal unit cell in space group $P6_322$. This is different from the unit cells proposed by Hägg [*Z. phys. Chem.* (1929), B4, 346–349], Mekata, Haruna & Takaki [*J. Phys. Soc. Japan* (1968), 25, 234–238] and Mekata, Yoshimura & Takaki [*J. Phys. Soc. Japan* (1972), 33, 62–69].

Introduction

Les éléments de la première série des métaux de transition se combinent avec l'azote pour former maints composés interstitiels dont les structures cristallographiques et les propriétés physiques dépendent à la fois de la nature de l'élément métallique M et de la concentration en azote. Dans les composés de type M_2N , les atomes métalliques M forment une structure hexagonale compacte. Dans la plupart des cas, l'azote occupe complètement ou partiellement une partie ou la totalité des interstices (de coordination octaédrique) dont le nombre est égal à celui des atomes métalliques. La distribution des atomes d'azote sur ces interstices détermine les différentes symétries rencontrées dans de tels composés M_2N : la symétrie L'_3 (Pearson, 1958) est obtenue quand les atomes d'azote se trouvent en désordre et par conséquent chacun des interstices se trouve à moitié plein. L'occupation exclusive de quelques interstices engendre d'autres types de symétrie (inférieures à L'_3) telles que ϵ - Fe_2N (de groupe d'espace $P312$) ou ξ - Mn_2N (de groupe d'espace $Pbcn$).

A l'aide de la diffraction de rayons X, Hägg (1929) avait déterminé la structure cristallographique de Mn_2N et proposé une maille hexagonale possédant la symétrie L'_3 contenant deux atomes de Mn et un atome de N. Par contre, Mekata, Haruna & Takaki (1968) et Mekata, Yoshimura & Takaki (1972) refutent cette structure, à moins qu'elle ne soit confirmée par diffraction de neutrons, et proposent une maille orthorhombique (Nasr Eddine & Bertaut, 1974) ayant la symétrie $Pbcn$ et contenant huit Mn et quatre N où la moitié des interstices est complètement occupée; l'autre moitié se trouve, donc, entièrement vide.

Dans ce papier nous exposerons l'étude du composé $Mn_2N_{0,86}$ par diffraction de rayons X et de neutrons dans le but de déterminer sa structure cristallographique.

Préparation

La préparation du composé $Mn_2N_{0,86}$ a été effectuée en deux stades: le métal pulvérulent est d'abord soumis à l'action de

l'ammoniac pendant 15 h à 600°C. Le nitrure obtenu s'identifie à la phase formulée Mn_6N_5 par Lihl, Ettmayer & Kutzelnigg (1962). Il est alors mélangé à la quantité nécessaire de manganèse pour atteindre le rapport atomique Mn/N = 2. Après chauffage pendant 48 h à 600°C et sous atmosphère statique d'azote, on obtient un produit homogène dont la teneur en azote est légèrement inférieure à celle calculée initialement.

Structure cristallographique

Etude par diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X à la température ambiante ont montré la présence d'impuretés de MnO et Mn_3N en faibles quantités. Parmi les raies de diffraction dues au produit $Mn_2N_{0,86}$, celles qui sont les plus intenses s'indexent facilement avec la maille proposée par Hägg car de telles raies sont dues essentiellement aux atomes de manganèse qui possède un facteur de diffusion atomique nettement supérieur à celui de l'azote. L'ensemble des raies de $Mn_2N_{0,86}$ s'indexent à l'aide d'une maille hexagonale contenant 6 Mn et $3 \times 0,86$ N et ayant les paramètres suivants: $a = 4,8916$, $c = 4,5545$ Å.

Etude par diffraction de neutrons

Dans le but de déterminer le groupe d'espace, nous avons effectué des expériences de diffraction de neutrons à la pile Siloë du Centre d'Etudes Nucléaires à Grenoble (France). Les diagrammes enregistrés à l'ambiante font apparaître des raies magnétiques puisque la température de l'établissement de l'ordre magnétique [déterminée par des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique (Nasr Eddine, résultats non publiés)] se situe vers 308 K. Afin d'éviter toute contribution magnétique, nous avons enregistré un diagramme à $T = 410$ K (Fig. 1).

Les raies observées s'indexent également dans une maille hexagonale ayant les paramètres suivants: $a = 4,8551$, $c = 4,5326$ Å.

L'ensemble des diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons montre que toutes les raies 00*l*, où $l = 2n + 1$, possèdent des intensités nulles.

* Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Diffraction Neutronique du CENG et au Laboratoire des Rayons X, CNRS, Grenoble, France.

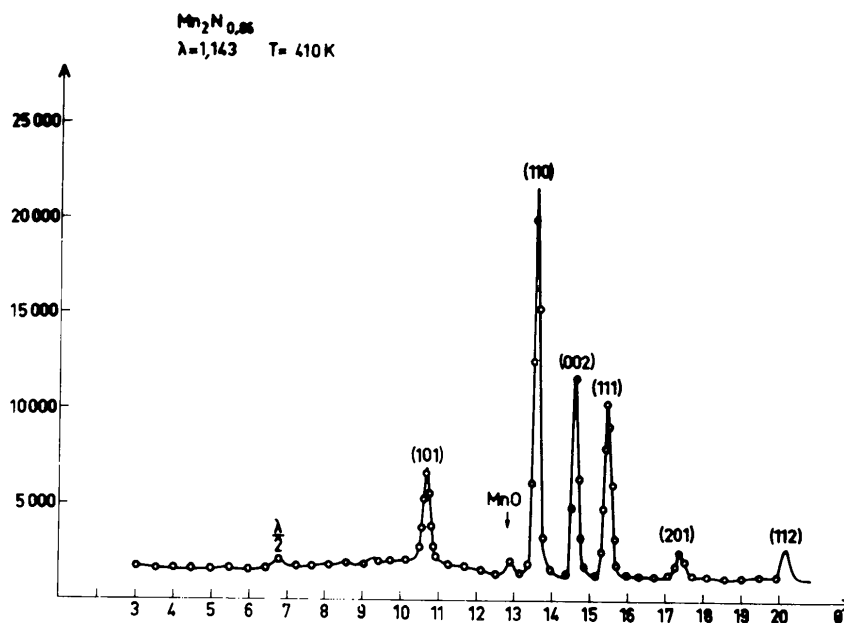


Fig. 1. Le diagramme de diffraction de neutrons à 410 K.

Tableau 1. Les intensités des raies nucléaires

<i>hkl</i>	Neutrons		Rayons	<i>hkl</i>	Neutrons		Rayons
	I_o	I_c	X		I_o	I_c	X
100	—	0	—	201	15	16	—
101	16	17	<i>f</i>	112	26,2	26,7	<i>F</i>
110	100	100	<i>m</i>	120	—	0	—
002	56,5	57	<i>F</i>	022	—	0	—
111	56	57	<i>FF</i>	121	30,6	31	—
200	—	0	—	103	16	15,5	—
102	—	0	—	300	—	0,003	<i>m</i>

Le calcul des intensités de toutes les raies nous a conduit à proposer le groupe d'espace $P6_322$ où le manganèse occupe la position 6(*g*): $x,0,0$; $0,x,0$; $\bar{x},x,0$; $\bar{x},0,\frac{1}{2}$; $0,\bar{x},\frac{1}{2}$; $x,x,\frac{1}{2}$, avec $x = \frac{1}{3}$.

Dans la maille proposée, il existe six interstices. Les $3 \times 0,86$ atomes d'azote les occupent de la manière suivante: 0,86 N ($2 \times 0,43$) est en position 2(*b*), $2 \times 0,74$ N sont en position 2(*c*) et, enfin, $2 \times 0,12$ N en position 2(*d*):

$$2(b): 0,0,\frac{1}{4}; 0,0,\frac{3}{4}$$

$$2(c): \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$$

$$2(d): \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$$

Cet arrangement des atomes d'azote rend cristallographiquement identiques les plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$, puisqu'ils contiennent chacun le même nombre d'atomes d'azote: $\frac{1}{2} \times 0,86$ N. Cette caractéristique existe aussi dans la symétrie L'_3 mais ce qui différencie la structure ici proposée de L'_3 est l'inégale répartition de l'azote entre les trois interstices à l'intérieur de chacun de deux plans. D'ailleurs les raies de surstructure, 101 par exemple, tiennent leur origine dans cette dernière caractéristique.

Le Tableau 1 donne les intensités des raies nucléaires calculées et observées par diffraction neutronique ainsi que les résultats de diffraction de rayons X effectués sur films avec un échantillon sous forme polycristalline.

Conclusion

A l'aide de la diffraction de rayons X et de neutrons nous avons étudié la structure cristallographique de $Mn_2N_{0,86}$ et proposé une maille hexagonale de groupe d'espace $P6_322$. Cette structure est différente de celle L'_3 proposée par Hägg (1929), de celle $Pbcn$ proposée par Mekata, Haruna & Takaki (1968) et Mekata, Yoshimura & Takaki (1972), ainsi que de la phase ϵ -Fe₂N de groupe d'espace $P312$ ayant une symétrie inférieure à celle que nous proposons ici.

Nous décrivons, dans une publication séparée, la structure magnétique qui d'ailleurs laisse prévoir une déformation orthorhombique à basse température.

Les auteurs tiennent à remercier M le Professeur J. Lang de l'Université de Rennes, pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

Références

- HÄGG, G. (1929). *Z. phys. Chem.* **B4**, 346–349.
 LIHL, F., ETTMAYER, P. & KUTZELNIGG, A. (1962). *Z. Metallkd.* **53**, 715–718.
 MEKATA, M., HARUNA, J. & TAKAKI, H. (1968). *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 234–238.
 MEKATA, M., YOSHIMURA, H. & TAKAKI, H. (1972). *J. Phys. Soc. Japan*, **33**, 62–69.
 NASR EDDINE, M. & BERTAUT, E. F. (1974). *J. Phys. Radium*, **35**, L57–L58.
 PEARSON, W. B. (1958). *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. New York: Pergamon Press.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2698–2699

Sodium chlorate: precise dimensions for the ClO_3^- ion. By MARY E. BURKE-LAING* and K. N. TRUEBLOOD, Department of Chemistry, University of California, Los Angeles, CA 90024, USA

(Received 10 March 1977; accepted 25 March 1977)

Least-squares refinement of the structure of NaClO_3 with an extensive set of Mo $K\alpha$ photographic intensities has yielded precise dimensions for the ClO_3^- ion and a description of its motion in this crystal. The ion librates nearly isotropically with a r.m.s. amplitude of 5° . After correction for libration, the bond length is 1.502 (3) Å and the bond angle $106.8 (2)^\circ$.

The structure of NaClO_3 ($P2_13$, $Z = 4$) was first determined by Zachariasen (1929). It was later refined two-dimensionally by Aravindakshan (1959); Zachariasen (1965) published a refinement based on a limited set of 99 reflections measured with Cu $K\alpha$ radiation, in connection with a study of extinction effects and radiation damage. The present study, completed (except for the thermal-motion analysis) before Zachariasen's (1965) publication, was undertaken to provide precise dimensions for the ClO_3^- ion.

A crystal, 0.3 mm on edge, was obtained by recrystallization of AR grade NaClO_3 from water. Non-integrated photographic intensities were collected for layers $h = 0$ to 6 by the multiple-film equi-inclination Weissenberg technique with Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å). The intensities were estimated visually and scaled internally by comparison of equivalent reflections on different layers. The differences in intensities that were observed for equivalent reflections were random and smaller than 10%, indicating that no significant crystal decomposition had occurred during the 250 h of exposure. Of 473 accessible unique

reflections, 409 had intensities above background. Because 020, 120, and 111 were badly affected by extinction, they were omitted from the refinement. No absorption corrections were made [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12.7 \text{ cm}^{-1}$]; the maximum difference in F^2 because of absorption was less than 10%.

The structure was refined anisotropically by full-matrix least squares, with Hughes's (1941) weighting scheme and $a = 6.575$ Å at 23°C (Deshpande & Mudholker, 1960). The final R was 0.045 for 406 observed reflections;† the calculated values for all 'unobserved' reflections were less than $1.5F_{\text{min}}$. Neutral-atom scattering factors were used (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962); no correction was made for anomalous dispersion. The final positional and thermal parameters are in Table 1. The thermal motion of the ClO_3^- ion was analyzed (Schomaker & Trueblood, 1968); the ion librates nearly isotropically, with r.m.s. amplitudes of 5° about the threefold axis and two axes normal to it (Table 2). Translational motion is comparatively small. An analysis of Zachariasen's (1965) data gave similar results for \mathbf{L} (although the e.s.d.'s were three times larger).

* Present address: Chemistry Department, University of Natal, Durban, South Africa.

† A list of structure factors has been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 32586 (4 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Table 1. Final atomic parameters with estimated standard deviations in parentheses

The dimensions of U^{ij} are Å ² .					
Na	x	0.0683 (7)	O	x	0.3034 (4)
	U^{11}	0.0236 (11)		y	0.5931 (4)
	U^{12}	-0.0020 (13)		z	0.5053 (4)
Cl	x	0.4182 (2)	U^{11}	0.0247 (9)	
	U^{11}	0.0146 (4)	U^{22}	0.0214 (9)	
	U^{12}	-0.0011 (4)	U^{33}	0.0317 (11)	
			U^{12}	0.0035 (8)	
			U^{13}	0.0036 (7)	
			U^{23}	-0.0055 (8)	

Table 2. Eigenvalues of \mathbf{L} , \mathbf{T} , and \mathbf{S} for the chlorate ion

\mathbf{T} is the reduced \mathbf{T} of Schomaker & Trueblood (1968) [equations (11) and (20)], and \mathbf{S} is the symmetrized \mathbf{S} [equation (12)]. For each tensor, the eigenvector of the unique eigenvalue is along $|111\rangle$ and the other two are normal to this direction

\mathbf{L}	26 (1) deg ²	\mathbf{T}	0.0157 (3) Å ²	\mathbf{S}	0.081 (17) deg Å
	25 (1)		0.0157 (3)		-0.041 (17)
	25 (1)		0.0124 (3)		-0.041 (17)