

- GUY, J. J. & HAMOR, T. A. (1975a). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 467–471.
- GUY, J. J. & HAMOR, T. A. (1975b). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 1074–1078.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2nd ed., pp. 201–209, 213–216. Birmingham: Kynoch Press.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York: Academic Press.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **12**, 521.
- MAUNTER, H. G., DEXTER, D. D. & LOW, B. W. (1972). *Nature New Biol.* **238**, 87–88.
- MEYERHÖFFER, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 341–351.
- MEYERHÖFFER, A. & CARLSTRÖM, D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1119–1126.
- PAULING, P. J. & PETCHER, T. J. (1969). *Chem. Commun.* pp. 1001–1002.
- PAULING, P. J. & PETCHER, T. J. (1970). *Nature, Lond.* **228**, 673–674.
- PRATESI, P. (1964). *Postepy Hig. Med. Dosw.* **18**, 969.
- PRATESI, P., VILLA, L., FERRI, V., GRANA, E. & SOSSI, A. (1969). *Farm. Pavia Ed. Sci.* **24**, 313.
- PRATESI, P., VILLA, L., GRANA, E. & LILLA, L. (1963). *Farm. Pavia Ed. Sci.* **18**, 3–19.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system—version of July 1970. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- ZANOTTI, G., DEL PRA, A., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 811.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3010–3013

Etude Cristallographique de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ à Basse Température

PAR M. NASR EDDINE

Université Libanaise, Faculté des Sciences, Hadeth, Beyrouth, Liban

E. F. BERTAUT

Laboratoire de Cristallographie, BP 166, Centre de Tri 38042, Grenoble CEDEX, France

ET M. ROUBIN ET J. PÂRIS

Faculté des Sciences de Lyon, 69100 Villeurbanne, France

(Reçu le 23 février 1977, accepté le 23 mars 1977)

The solid solutions $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$, at room temperature, have a face-centred-cubic NaCl-type structure. X-ray diffraction shows that only the compounds with $x < \frac{1}{3}$ present an orthorhombic deformation below a temperature $T_b(x)$ for part of the sample. The fraction of deformed sample, $p(x, T)$, decreases with increasing x for T constant (5K) and increases for x constant ($x < \frac{1}{3}$) with decreasing T .

I. Introduction

Les nitrures de chrome et de vanadium possèdent à la température ambiante une structure cubique à faces centrées type NaCl. Les paramètres de la maille sont: $a' = 4,1480 \pm 0,0005$ Å pour CrN, $a' = 4,1360 \pm 0,0005$ Å pour VN.

Dans une autre note (Nasr Eddine & Bertaut, 1977) nous avons étudié les solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ par diffraction de neutrons à basse température; nous avons trouvé que les composés tels que $x < \frac{5}{16}$ présentent à basse température une structure antiferromagnétique de quatrième espèce (Corliss, Elliot & Hastings, 1960) identique à celle observée dans CrN pur. Les composés tels que $x > \frac{6}{16}$ ne présentent aucun ordre magnétique à longue distance. Dans ce papier,

nous étudierons par diffraction de rayons X, à température variable, les propriétés cristallographiques de ces solutions solides.

II. Structure cristallographique à l'ambiante

L'ensemble des diagrammes de rayons X, obtenus pour différentes valeurs de la concentration en vanadium, x , présentent les mêmes ensembles de raies observées dans le cas de CrN et de VN purs; ils s'indexent tous dans une maille cubique à faces centrées type NaCl dont le paramètre a' dépend de la concentration x (Fig. 1).

D'autre part, l'absence, dans les diagrammes, de toute raie de surstructure, confirme le résultat proposé (Nasr Eddine & Bertaut, 1977), à savoir l'absence de

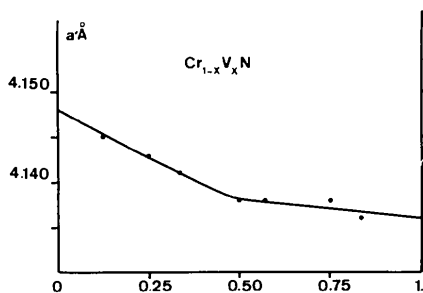


Fig. 1. Variation du paramètre a' de la maille cubique en fonction de la concentration en vanadium, x .

tout ordre à longue distance entre le chrome et le vanadium.

III. Structure cristallographique à basse température

1. Structure cristallographique de VN

Le nitrure de vanadium VN est un supraconducteur (Hardy & Hulm, 1954; Matthias, Geballe & Compton, 1963) qui ne présente, jusqu'aux très basses températures, aucun ordre magnétique (Lacour-Gayet, Ducastelle & Costa, 1973). Les diagrammes de diffraction de rayons X, à différentes températures comprises entre 5 et 300 K, restent identiques, à l'effet de dilatation près, à celui enregistré à la température ambiante: aucune raie nouvelle ni aucun élargissement des raies n'ont été observés.

La structure cristallographique de VN reste, donc, cubique à faces centrées jusqu'aux très basses températures. La Fig. 2 montre la variation du paramètre de la maille a' en fonction de la température. Les précisions de nos mesures n'ont pas permis de déceler d'anomalie du paramètre a' dans la transition métal-supraconducteur à 8,2 K.

2. Structure cristallographique de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$

Les mesures magnétiques (Lacour-Gayet *et al.*, 1973; Nasr Eddine, 1974) ont montré que l'introduction, dans CrN, d'une faible quantité de vanadium détruit le caractère brusque de la transition. Les résultats de nos études par diffraction de rayons X à température variable conduisent, entre autres, à la même conclusion; en effet, dans le cas de CrN la déformation cristallographique (cubique-orthorhombique) se fait presque brusquement ($\Delta T = 2$ deg) (Nasr Eddine, Sayetat & Bertaut, 1969; Nasr Eddine & Bertaut, 1971).* Dans le cas des solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$, la déformation, si déformation il y a, se fait progressivement au fur et à mesure que la température diminue.

* Nous rectifions deux erreurs dans ce papier, $\alpha_1 = 2,19 \times 10^{-5}$ et $\alpha_2 = 2,1 \times 10^{-5}$ (dilatation volumique). Avec une température de Debye $\theta_D = 620$ K calculée par Chaussy, Georges, Mollard & Voiron (1971) et Lacour-Gayet *et al.* (1973), nous obtenons: $dT_N/dP = 0,89 \times 10^{-9}$ deg cm² dyne⁻¹, $T_0 = 141$ K et $\eta_{3/2} = 2,94$ ce qui respecte le caractère de premier ordre de la transition ($(T_N/T_0) - \eta_{3/2} = -0,9$).

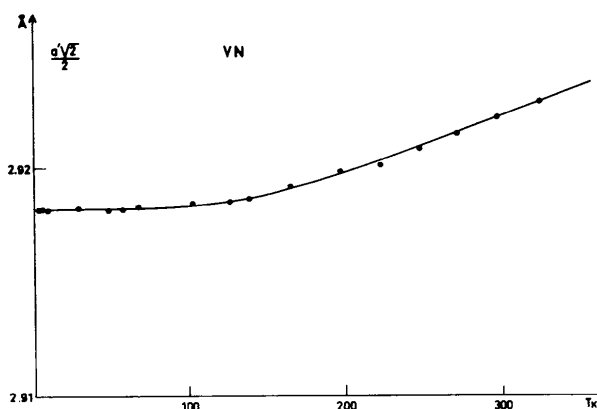


Fig. 2. Variation du paramètre a' en fonction de la température pour VN.

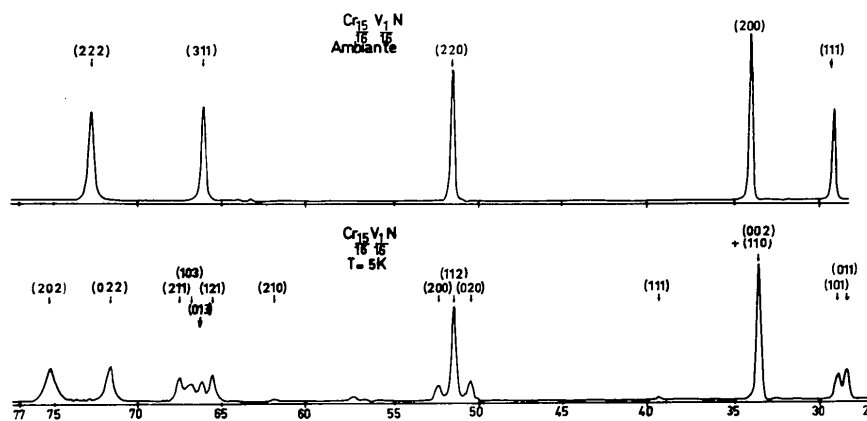


Fig. 3. Diagrammes de rayons X à l'ambiante et à 5 K pour $x = \frac{1}{16}$.

Tableau 1. *Température du début de déformation et concentration x*

x	0	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{16}$
T_D	285	272	256	240	226	212

A l'aide d'un diffractomètre de rayons X à température variable (Sayetat, 1975), nous avons entrepris l'étude des composés $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ correspondant aux valeurs de x suivantes: $\frac{1}{16}$; $\frac{1}{8}$; $\frac{3}{16}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{5}{16}$; $\frac{6}{16}$; 0,4; 0,5; 1.

Seuls les composés tels que $x < \frac{5}{16}$ présentent à basse température et au-dessous d'une certaine température $T_D(x)$ une déformation cristalline. En effet, pour de tels composés sur chacun des diagrammes enregistrés à $T < T_D$ nous avons identifié deux séries de raies: la première correspond à la partie de l'échantillon qui conserve la symétrie cubique, la deuxième à la fraction possédant une symétrie orthorhombique. L'abaissement de la température accroît la fraction orthorhombique de l'échantillon.

A titre d'exemple, la Fig. 3 montre les diagrammes de diffraction de rayons X dans le cas de $\text{Cr}_{15/16}\text{V}_{1/16}\text{N}$ enregistrés à l'ambiante et à 5 K. Sur le dernier, les raies de la maille cubique sont dédoublées et les mêmes raies nouvelles que dans CrN (Nasr Eddine *et al.*, 1969) [(111) et (201) par exemple] font leur apparition. Il s'ensuit que la structure cristallographique de la partie orthorhombique de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ pour $x < \frac{5}{16}$ et à $T < T_D$ appartient au groupe d'espace $Pnmm$: le chrome et le vanadium se trouvent en désordre sur le site 2(a); l'azote se trouve sur le site 2(b) [2(a): $\pm(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ avec $x \approx 0,24$; 2(b): $\pm(x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ avec $x \approx 0,26$].

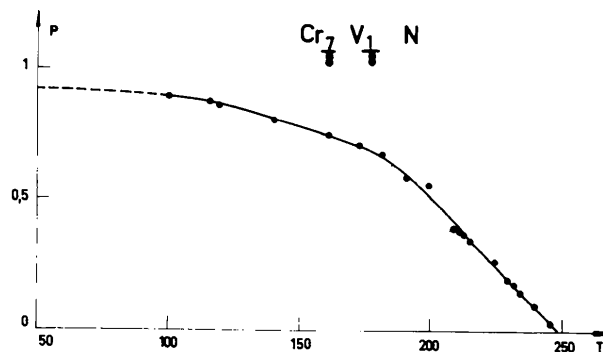
Les paramètres de la maille, calculés à 5 K, pour les solutions solides $\text{Cr}_{15/16}\text{V}_{1/16}$ et $\text{Cr}_{7/8}\text{V}_{1/8}\text{N}$, sont pour $\text{Cr}_{15/16}\text{V}_{1/16}\text{N}$: $a = 2,8831$, $b = 2,9638$, $c = 4,1342$ Å; pour $\text{Cr}_{7/8}\text{V}_{1/8}\text{N}$: $a = 2,8840$, $b = 2,9620$, $c = 4,1314$ Å.

L'ensemble des diagrammes enregistrés pour tous les composés tels que $x < \frac{5}{16}$ et à des températures comprises entre 5 et 350 K, nous ont permis de déterminer la température du début de la déformation T_D . L'erreur est de ± 5 K. Le Tableau 1 donne T_D pour les différentes concentrations en vanadium, x .

IV. Etude de la déformation à température variable

Pour suivre la déformation en fonction de la température, nous nous sommes attachés à la raie-(222)_c du système cubique qui donne naissance, lors de la déformation, à deux raies du système orthorhombique (022)_o et (202)_o et nous avons mesuré la quantité $p(x, T)$ représentative de la partie orthorhombique de l'échantillon:

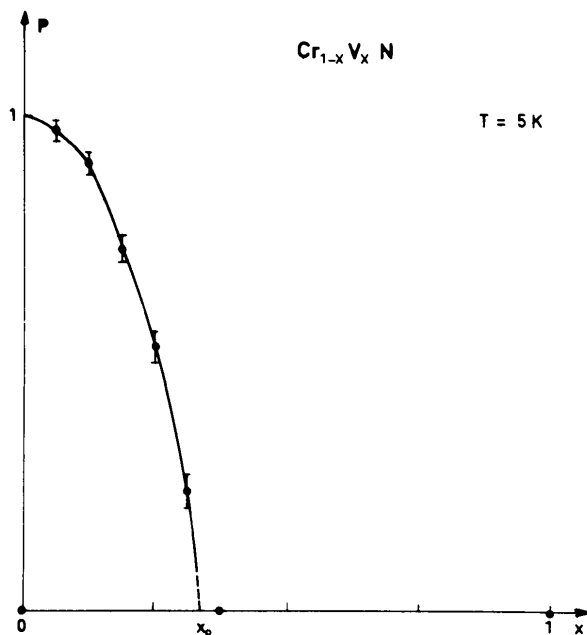
$$p(x, T) = \frac{I(022)_o + I(202)_o}{I(022)_o + I(202)_o + I(222)_c}$$

Fig. 4. Evolution thermique de $p(x, T)$ pour $x = \frac{1}{8}$.

où I = intensité de la raie, o = maille orthorhombique, c = maille cubique.

Sur la Fig. 4, nous avons porté $p(x, T)$ en fonction de la température pour $x = \frac{1}{8}$. Elle montre que, même aux températures les plus basses, $p(x, T)$ ne tend pas vers 1. Si le diagramme fait à 5 K (Fig. 3) pour le composé $\text{Cr}_{15/16}\text{V}_{1/16}\text{N}$ crée l'impression que pratiquement tout l'échantillon possède la symétrie orthorhombique, dans les diagrammes des échantillons plus riches en vanadium, la persistance d'une importante fraction cubique, même à 5 K, est réellement apparente.

La Fig. 5 montre la variation de $p(x, T)$ observée en fonction de x pour $T = 5$ K. Pour $x > x_0$ avec $x_0 \approx \frac{1}{3}$ aucune déformation n'y est décelable.

Fig. 5. Variation de $p(x, T)$ en fonction de la concentration en vanadium x pour $T = 5$ K.

V. Conclusion

Nous avons étudié par diffraction de rayons X, à température et à concentration variable, les solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$. Pour $x < \frac{1}{3}$, chacun des composés se déforme au-dessous d'une certaine température $T_D(x)$ que nous avons pu déterminer. La déformation, brutale dans CrN pur, s'étale sur plusieurs dizaines de K dans les solutions solides sans atteindre tout l'échantillon, même aux températures les plus basses. La fraction déformée de l'échantillon $p(x, T)$ appartient au groupe d'espace $Pnmm$.

Références

CHAUSSY, J., GEORGES, R., MOLLARD, P. & VOIRON, J. (1971). *J. Phys. (Paris)*, **32**, C1, 977–979.

CORLISS, L. M., ELLIOT, N. & HASTINGS, J. (1960). *Phys. Rev.* **117**, 929–935.
 HARDY, G.F. & HULM, J. K. (1954). *Phys. Rev.* **93**, 1004–1016.
 LACOUR-GAYET, P., DUCASTELLE, F. & COSTA, P. (1973). *J. Phys. (Paris)*, **34**, 1001–1010.
 MATTHIAS, B. T., GEBALLE, T. H. & COMPTON, V. B. (1963). *Rev. Mod. Phys.* **35**, 1–22.
 NASR EDDINE, M. (1974). Thèse d'Etat, Grenoble; n° d'ordre au CNRS AO 10352.
 NASR EDDINE, M. & BERTAUT, E. F. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 717–723.
 NASR EDDINE, M. & BERTAUT, E. F. (1977). A paraître.
 NASR EDDINE, M., SAYETAT, F. & BERTAUT, E. F. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **269**, 574–577.
 SAYETAT, F. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 3619–3625.

Acta Cryst. (1977). B33, 3013–3021

The Crystal Structure of the 1:2 Complex of *N*-Methyl-*N*-ethylmorpholinium and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane, MEM(TCNQ)₂, at -160°C

BY ALBERT BOSCH AND BERT VAN BODEGOM

Laboratorium voor Structuurchemie, Rijksuniversiteit Groningen, Zernikelaan, Paddepoel, Groningen, The Netherlands

(Received 14 February 1977; accepted 25 March 1977)

Crystals of MEM(TCNQ)₂ are triclinic, space group $P1$, $a = 7.824$ (5), $b = 15.426$ (16), $c = 6.896$ (5) Å, $\alpha = 113.59$ (8), $\beta = 73.27$ (7), $\gamma = 112.71$ (8)°, $Z = 1$. The intensities were collected at -160°C . Refinement decreased R to 0.075 for 4163 independent counter reflexions. The structure consists of TCNQ columns united to form sheets parallel to (010) with MEM ions placed in the holes between the sheets. Within a column interplanar spacings of 3.15 and 3.27 Å alternate, and for successive spacings the overlap between the TCNQ moieties is different, thus giving rise to dimers in the stack. The overlap within the dimer is of the ring-external bond type. The dimerization requires a reconsideration of the electronic and magnetic properties measured earlier.

Introduction

The TCNQ salts constitute a class of organic solids which are of special interest because of their pseudo one-dimensional nature, reflected in their electronic and magnetic properties, as well as in the phonon spectrum. The magnetic properties are largely determined by the intra-site electron repulsion U and the inter-site transfer integral t , the ratio $U/4t$ determining whether electron-electron repulsion is important in the model. U is mainly determined by the properties of the TCNQ ion, but t is critically dependent on the crystal packing.

The physical properties of MEM(TCNQ)₂ were explored by Kuindersma, Sawatzky, Kommandeur & Schinkel (1975) who determined and endeavoured to

explain the magnetic susceptibility of MEM(TCNQ)₂ as a function of temperature. To simplify their problem they implicitly assumed the crystal to contain regular columns of TCNQ ions. It was therefore of interest to determine the crystal structure of MEM(TCNQ)₂.

Experimental work

Violet crystals with a metallic lustre were grown from a mixture of hot solutions of TCNQ and morpholinium iodide in acetonitrile. Some were twinned by a rotation of 180° around the needle (c) axis. Table 1 shows the results of a chemical analysis of the crystals. Room-temperature cell constants were calculated by a least-