

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans CoMnP

Les écarts-type sont tous compris entre 1 et 2×10^{-3} Å.

Co-P	2,211	Co-Mn (×2)	2,705
Co-P (×2)	2,235	Co-Mn (×2)	2,722
Co-P	2,268	Co-Mn	2,747
Mn-P	2,443	Co-Mn	2,777
Mn-P (×2)	2,497	Co-Co (×2)	2,587
Mn-P (×2)	2,541	Mn-Mn (×2)	2,887
P-P (×2)	3,409	Mn-Mn (×2)	3,168

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques calculées à partir des valeurs du Tableau 1. Les distances confirment et précisent les résultats obtenus sur poudre et par là même leurs rôles quant aux interactions magnétiques qu'elles sous-tendent. Ce sont en effet les distances Co-Co et Mn-Mn qui varient relativement moins que les distances mixtes Mn-Co lorsque l'on passe de Co_2P (Rudqvist, 1960) à CoMnP. La distance Co-Co ou distance entre tétraèdres est à peine supérieure au diamètre métallique, fait déjà constaté avec Co_2P , V_2P (Berger & Terenius, 1976), CoMoP (Guérin & Sergent, 1978) et CoMnSi (Niziol, Binczycka, Szytula, Todorovic, Fruchart, Sénateur & Fruchart, 1978).

Il en va de même ici avec la distance Mn-Mn ou distance entre pyramides. La nature des interactions magnétiques à caractères métallique peut expliquer le défaut de prévision de la structure magnétique dans le groupe centrosymétrique *Pnma*, par une méthode basée sur un hamiltonien de type Heisenberg.

Cette étude confirme la sélectivité des substitutions métalliques sur les deux types de sites bien différenciés par le nombre et la valeur moyenne des distances métal-phosphore (Tableau 2). Cependant comme le remarquent Berger & Terenius (1976), la taille des atomes métalliques n'est pas le facteur dominant.

Références

- BERGER, R. & TERENIUS, L. E. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **30**, 387-389.
- BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217-231.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- FRUCHART, D., MARTIN-FARRUGIA, C., ROUAULT, A. & SÉNATEUR, J. P. (1980). *Phys. Status Solidi A*, **57**, 675-682.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3312-3314.
- HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
- NIZIOL, S., BINCZYCKA, H., SZYTULA, A., TODOROVIC, J., FRUCHART, R., SÉNATEUR, J. P. & FRUCHART, D. (1978). *Phys. Status Solidi A*, **45**, 591-597.
- NYLUND, M. A., ROGER, A., SÉNATEUR, J. P. & FRUCHART, R. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 115.
- ROGER, A. (1970). Thèse d'Etat Université de Paris VI.
- RUNDQVIST, S. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1961-1979.
- SELTE, K., KJEKSHUS, A. & ANDRESEN, A. F. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3101.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2761-2763

Dihydrogéoorthophosphate de Thallium(I) et d'Ammonium $(\text{NH}_4)_{0,67}\text{Tl}_{0,33}\text{H}_2\text{PO}_4$

PAR GÉRARD PÈPE

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 4, France

ET YVES ODDON ET A. TRANQUARD

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard Lyon I,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 7 décembre 1979, accepté le 19 mai 1980)

Abstract. $(\text{NH}_4)_{0,67}\text{Tl}_{0,33}\text{H}_2\text{PO}_4$, $M_r = 177$, tetragonal, $I42d$, $a = 7.527$ (3), $c = 7.444$ (3) Å, $V = 421.7$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.81$ (5), $D_c = 2.791$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å. The compound is isostructural with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The structure was refined

by full-matrix least squares. The final R value is 0.029 for 410 independently measured reflections.

Introduction. L'étude structurale de ce composé s'inscrit dans le cadre d'une étude approfondie des sels

de thallium(I) et en particulier des orthophosphates de ce cation (Oddon, Vignalou, Tranquard & Pépe, 1978, 1979; Oddon, Tranquard & Pépe, 1979).

Ce sel mixte de thallium et d'ammonium a été mis en évidence par Rammelsberg (1882) puis il a été étudié par Matthias, Merz & Scherrer (1947) et plus récemment par Le Montagner & Le Donche (1966). Il est préparé à partir des dihydrogénéorthophosphates de thallium(I) et d'ammonium (Oddon & Tranquard, 1980).

Des aiguilles prismatiques (5 mm de long, 1 à 2 mm de côté) transparentes et incolores sont obtenues par évaporation lente à température ambiante d'une solution saturée en sel.

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (Centre de Diffraction de l'Université Claude Bernard Lyon I). Pour ce faire un cristal approximativement taillé en une sphère de 0,15 mm de diamètre a été utilisé. Les réflexions ont été mesurées en balayage $\theta-2\theta$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption (approximation sphérique $\mu R = 1,1$); 410 d'entre elles répondant au critère $I > 3\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'erreur sur la mesure due au comptage statistique] ont été retenues pour l'affinement de la structure.

L'analyse des extinctions systématiques et de la symétrie du réseau de diffraction montre que le cristal appartient au groupe d'espace $I\bar{4}2d$, c'est-à-dire qu'il est isostructural de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ou NDP (Tenzer, Frazer & Pepinsky, 1958). Cette constatation nous a permis d'introduire les différents atomes sur les positions qu'ils occupent dans NDP.

L'affinement des paramètres atomiques a été fait par moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). La quantité minimisée étant $R_w = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2$, le poids w affecté à chacune des mesures est calculé à l'aide du schéma de pondération $w = 1/[\sigma^2(I) + (kI)^2]$ avec $k = 0,02$. La

Tableau 1. *Coordonnées, paramètres atomiques et écarts types correspondants obtenus en fin d'affinement*

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N, Tl	0	0	$\frac{1}{2}$	1,38
P	0	0	0	1,40
O	0,0841 (3)	0,1468 (2)	0,1156 (5)	2,10

Tableau 2. *Paramètres cristallins de composés isostructuraux de NTIDP*

	NTIDP	NDP	KDP	RbDP
a (Å)	7,527 (3)	7,502	7,448	7,58
c (Å)	7,444 (3)	7,546	6,997	7,28

Tableau 3. *Entourage des atomes dans NTIDP et NDP (Tenzer, Frazer & Pepinsky, 1958)*

	NTIDP	NDP
Ion phosphate		
Distance P—O	1,537 (2) Å	1,53 ₆ Å
Angle O—P—O	111,9 (2)°	111,1°
Entourage du cation		
Distances M—O	2,911 (2) Å	2,91 ₅ Å
	3,131 (2)	3,17 ₀
Liaison H		
Distance O—O	2,502 (5)	2,48 ₀
Angle P—O—O	116,2 (1)°	116,6°

valeur finale de ce facteur R_w est 0,042 pour un facteur R ($\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) stabilisé à 0,029. (Les atomes ont tous été considérés en agitation thermique anisotrope.) Les paramètres ainsi obtenus sont consignés dans le Tableau 1.*

Discussion. $(\text{NH}_4)_{0,67}\text{Tl}_{0,33}\text{H}_2\text{PO}_4$ (NTIDP) est isostructural de NDP (Tenzer, Frazer & Pepinsky, 1958), KDP (Frazer & Pepinsky, 1953) et RbH_2PO_4 (Magyar, 1948). En effet tous ces composés appartiennent au groupe d'espace $I\bar{4}2d$; les paramètres cristallins qui leur correspondent sont groupés dans le Tableau 2.

L'analogie qui existe entre les structures du composé présentement étudié et de NDP est remarquable, tant en ce qui concerne les paramètres cristallins (Tableau 2) qu'en ce qui concerne l'entourage des différents atomes (Tableau 3). Alors qu'il n'existe aucune similarité entre ces structures et celle de TlH_2PO_4 (Oddon, Tranquard & Pépe, 1979). En effet ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$ avec les paramètres cristallins $a = 14,191$ (3), $b = 4,477$ (2), $c = 6,456$ (2) Å et $\beta = 91,70$ (3)°.

Le Montagner & Le Donche (1966) ont montré que l'introduction d'ions thallium dans NDP en abaisse la température du point de Curie (98 K au lieu de 149 K). Ceci signifie qu'il y a abaissement de la barrière de potentiel électrostatique qui existe entre les deux sites cristallins sur lesquels le proton est équi-partagé. Cela correspond probablement à un rapprochement de ces sites de la position symétrique située en $\frac{1}{4}$, 0,468, $\frac{1}{8}$. Cette constatation va dans le sens de ce qui a été montré dans l'étude des différents phosphates de thallium (Oddon, Vignalou, Tranquard & Pépe, 1979), c'est-à-dire que l'effet d'écran joué par le grand nombre d'électrons de l'ion Tl^+ affaiblit les liaisons cation—oxygène et la fixation des protons impliqués

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35357; 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

dans ces liaisons sur un seul site cristallin, d'où l'absence de phase ferroélectrique pour les hydrogénéorthophosphates de thallium(I).

Références

- FRAZER, B. C. & PEPINSKY, R. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 273–285.
- LE MONTAGNER, E. & LE DONCHE, L. (1966). *Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity*, Tome 1, pp. 244–249.
- MAGYAR, H. (1948). *Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **85**, 166. [*Struct. Rep.* **11**, 383–384.]
- MAITTHIAS, B., MERZ, W. & SCHERRER, P. (1947). *Helv. Phys. Acta*, **20**, 273.
- ODDON, Y. & TRANQUARD, A. (1980) *C.R. Acad. Sci. Sér. C.* **235**. Sous presse.
- ODDON, Y., TRANQUARD, A. & PÈPE, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 542–545.
- ODDON, Y., VIGNALOU, J. R., TRANQUARD, A. & PÈPE, G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3510–3514.
- ODDON, Y., VIGNALOU, J. R., TRANQUARD, A. & PÈPE, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2525–2528.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- RAMMELSBURG, C. (1882). *Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin Kl. Math. Phys. Tech.* p. 287.
- TENZER, L., FRAZER, B. C. & PEPINSKY, R. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 505–509.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2763–2765

Tin(II) Oxide: Structure Refinement and Thermal Expansion

BY J. PANNETIER

Institut Laue–Langevin, 156 X, avenue des Martyrs, 38042 Grenoble CEDEX, France

AND G. DENES

Laboratoire de Chimie Minérale D (LA N° 254), Université de Rennes, 35042 Rennes CEDEX, France

(Received 6 March 1980; accepted 1 August 1980)

Abstract. SnO, tetragonal, $P4/nmm$, $a = 3.8029(5)$, $c = 4.8382(8)$ Å (neutrons, 293 K), $Z = 2$. Profile and integrated-intensity refinements at room temperature confirm the regular square-pyramidal coordination of Sn^{II}, with Sn–O 2.224(8) Å. Final R for the integrated-intensity refinement was 4.3% for 28 measured intensities. The thermal expansion is less anisotropic than expected for a layer structure.

Introduction. Various forms of tin monoxide, SnO, have been reported (Moore & Pauling, 1941; Donaldson, Moser & Simpson, 1963; Kwestroo & Vromans, 1967). The blue-black modification of SnO is isostructural with the tetragonal form of PbO but it is the only example of a regular square-pyramidal tin(II) coordination. The present neutron study, which was undertaken to check this tin(II) configuration, confirms the previous X-ray powder structure determination (Moore & Pauling, 1941).

The sample material was powdered SnO obtained from OSI. High-temperature X-ray powder data were recorded on a CGR diffractometer with a high-temperature device (Barret, Gerard & Watelle-Marion, 1968) using pelleted samples and working under dry

nitrogen. The unit-cell parameters were obtained by least-squares refinement from 20 lines ($\text{Cu } K\alpha$; $5^\circ < \theta < 65^\circ$) and were subsequently fitted by least squares by a polynomial of the form $a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$ where a denotes the cell constant a or c in Å and T the temperature in °C. Neutron diffraction patterns at 293 K were collected on the D1B diffractometer of the Institut Laue–Langevin with $\lambda = 1.282$ Å. The sample was inserted in a 10 mm diameter vanadium tube. Data were collected in two steps ($2^\circ < 2\theta < 82^\circ$ and $65^\circ < 2\theta < 145^\circ$) of two and a half hours and reduced using conventional ILL programs (Wolfers, 1970). Integrated intensities were determined by fitting the shape of the Bragg peaks to Gaussians.

The method of profile-fitting structure refinement (Rietveld, 1969; Hewat, 1973) was applied in the space group $P4/nmm$ [tin in $2(c)$ and oxygen in $2(a)$]. The refinement included the scale factor, three half-width parameters, the zero-point correction, the lattice constants, one positional parameter, two isotropic thermal parameters, the preferred-orientation parameter and the peak-asymmetry parameter for peaks below $2\theta = 30^\circ$. The conventional integrated-intensity refinement used a local program (L'Helgoualch, Fonteneau & Pan-