

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors. *Acta Cryst.* (1978). **A34**, 143–157.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 911–913

Etude par Diffraction de Neutrons selon la Méthode du Temps de Vol de  $\text{LiSiON}\alpha$ 

PAR YVES LAURENT ET JEAN GUYADER

Laboratoire de Chimie Minérale C, LA 254, UER 'SPM', Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

ET GEORGES ROULT

Département de Recherche Fondamentale, Laboratoire de Diffraction Neutronique, Centre d'Etudes Nucléaires, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 13 mars 1980, accepté le 30 septembre 1980)

**Abstract.**  $\alpha$ - $\text{LiSiON}$ , orthorhombic,  $Pca2_1$ ,  $a = 5.1991$  (7),  $b = 6.3889$  (9),  $c = 4.7390$  (6) Å,  $V = 157.4$  Å<sup>3</sup> at 293 K,  $Z = 4$ ,  $D_m = 2.72$  (3),  $D_c = 2.743$  Mg m<sup>-3</sup>;  $R = 0.046$ . The structure was refined by profile analysis of time-of-flight neutron diffraction. It is shown that the arrangement of the N and O atoms is ordered. This compound presents a new wurtzite-type superstructure.

**Introduction.** La structure de  $\text{LiSiON}\alpha$  a été décrite par Laurent, Grekov, David & Guyader (1980). Ce composé possède une structure tétraédrique normale présentant un nouvel arrangement atomique. La détermination structurale avait été effectuée à partir des données obtenues par diffraction X de poudre. S'il avait été possible de déterminer sans ambiguïté l'ordre cationique, les positions respectives de l'azote et de l'oxygène n'avaient pu être attribuées qu'après l'examen des différentes distances interatomiques. De plus, la faible contribution du lithium rendait sa position imprécise.

On a entrepris l'étude de ce composé par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol (Roult & Buevoz, 1977) afin de vérifier l'ordre anionique et de préciser les coordonnées relatives du lithium. De plus, un programme d'affinement basé sur l'analyse de profil de raies a permis d'utiliser un grand nombre de données expérimentales et donc de définir la structure avec plus de certitude.

$\text{LiSiON}\alpha$  a été préparé par chauffage de mélanges pastillés de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en tubes scellés de nickel à 1423 K. La réaction est terminée par un chauffage sous courant d'ammoniac à 1323 K. Le lithium entrant dans la composition du produit est l'isotope 7.

L'affinement a été mené avec les valeurs mesurées dans l'intervalle de distances comprises entre 3,07 et 0,76 Å. La distance en Å est reliée au numéro de canal  $N$  par la relation  $d = |(N - 0,5)\Delta t + t_R|/C$ , où  $\Delta t$  est la largeur des canaux consécutifs d'un analyseur multi-canal,  $t_R$  et  $C$  des constantes déterminées par étalonnage (Roult & Buevoz, 1977) ( $\Delta t = 5$ ,  $t_R = 168,813$  et  $C = 1263,148$ ).

Le programme d'affinement permet de tenir compte d'impuretés présentes dans la poudre, que leur structure soit ou non connue. Dans le premier cas, on introduit comme données les coordonnées structurales atomiques des différents atomes, dans le second, le diagramme enregistré de l'impureté. Dans cette étude, on a introduit comme impuretés  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$  et la variété de haute température  $\text{LiSiON}\beta$ . Parmi celles-ci la seule phase détectable est  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ , non visible par analyse aux rayons X. Dans la zone de distances étudiées, l'affinement a été mené en utilisant 210 réflexions de  $\text{LiSiON}\alpha$  et 90 réflexions de  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ .

On a utilisé comme coordonnées de départ celles qui ont été déterminées par l'étude aux rayons X dans le groupe spatial  $Pca2_1$ . Les paramètres affinés sont les suivants: les quatre paramètres de bruit de fond, les trois paramètres de maille de  $\text{LiSiON}\alpha$ , les deux paramètres de maille et le facteur de contribution de  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ , les coordonnées de position et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes et le facteur d'échelle.

On obtient la valeur minimum du facteur  $R$ , calculée sur le profil des raies, égale à 0,046 pour les valeurs des coordonnées atomiques rassemblées dans le Tableau 1 [le facteur 'R profil' n'est pas exactement équivalent au facteur  $R$  conventionnel (Worlton, Jorgensen, Beyerlein & Decker, 1976)].

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température ( $\text{\AA}^2$ )

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B
Li	0,5989 (39)	0,3797 (27)	0,0019 (31)	0,66 (27)
Si	0,0817 (19)	0,1167 (13)	0	0,52 (13)
O	0,5403 (11)	0,3460 (10)	0,5727 (12)	0,93 (11)
N	0,1080 (7)	0,0844 (5)	0,6278 (11)	0,84 (5)

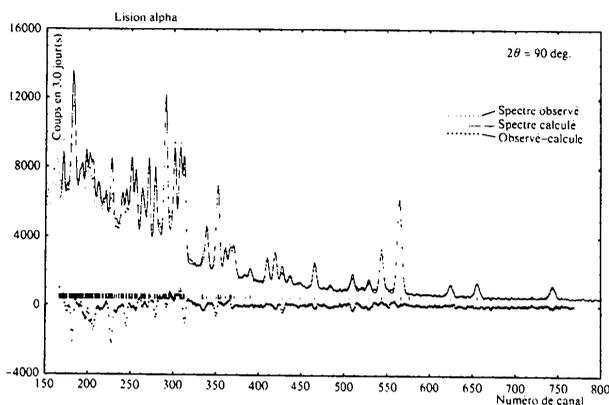


Fig. 1. Intensités observées (points) et calculées (courbe) du diagramme de diffraction neutronique selon la méthode du temps de vol. Les repères et la courbe placés au dessous du profil indiquent la position des différents plans réticulaires et le profil-différence respectivement.

Le facteur de contribution de  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$  est 0,012 (1). Les valeurs des paramètres de maille obtenues dans cette étude ( $T = 293 \text{ K}$ ) sont en bon accord avec celles qui avaient été déterminées au moyen des rayons X:  $a = 5,1991 (7)$ ,  $b = 6,3889 (9)$ ,  $c = 4,7390 (6) \text{ \AA}$ .

La Fig. 1 représente les intensités observées et calculées du diagramme de diffraction neutronique.

**Discussion.** La structure de  $\text{LiSiON}\alpha$  dérive de celle de la wurtzite. Les anions forment un empilement légèrement déformé de type hexagonal compact dans lequel les cations occupent la moitié des sites tétraédriques (Fig. 2). Cette étude par diffraction de neutrons confirme l'hypothèse émise lors de la détermination structurale au moyen des rayons X (Laurent *et al.*, 1980). Il en résulte que l'environnement tétraédrique de tous les atomes est le suivant: le lithium est environné par trois oxygène et un azote, le silicium par un oxygène et trois azote, l'oxygène par trois lithium et un silicium, l'azote par un lithium et trois silicium.

Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

On remarque que les distances N-N ou O-N du tétraèdre  $\text{SiN}_3\text{O}$  sont homogènes et comprises entre 2,78 et 2,84  $\text{\AA}$ . Par contre, le silicium n'occupe pas le

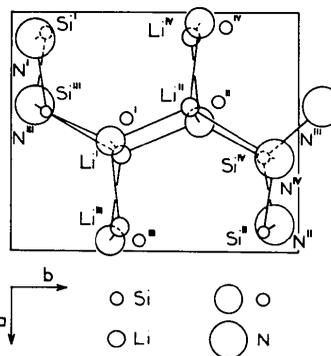


Fig. 2. Projection de la structure selon l'axe c.

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ )

Code de symétrie: (i)  $x, y, -1 + z$ ; (ii)  $-x, -y, \frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} + x, -y, z$ .

Tétraèdre  $\text{SiN}_3\text{O}$ 

Si-O <sup>III</sup>	1,633 (10)	O <sup>III</sup> -N <sup>I</sup>	2,799 (7)
Si-N <sup>I</sup>	1,781 (5)	O <sup>III</sup> -N <sup>II</sup>	2,784 (7)
Si-N <sup>III</sup>	1,736 (10)	O <sup>III</sup> -N <sup>III</sup>	2,813 (6)
Si-N <sup>II</sup>	1,729 (9)	N <sup>I</sup> -N <sup>II</sup>	2,835 (6)
		N <sup>I</sup> -N <sup>III</sup>	2,792 (6)
		N <sup>II</sup> -N <sup>III</sup>	2,814 (5)
O <sup>III</sup> -Si-N <sup>I</sup>	110,0 (5)	$\langle \text{O}^{\text{III}}-\text{Si}-\text{N} \rangle$	111,7
O <sup>III</sup> -Si-N <sup>II</sup>	111,8 (4)	$\langle \text{N}^{\text{I}}-\text{Si}-\text{N} \rangle$	107,6
O <sup>III</sup> -Si-N <sup>III</sup>	113,2 (2)	$\langle \text{N}^{\text{II}}-\text{Si}-\text{N} \rangle$	109,4
N <sup>I</sup> -Si-N <sup>II</sup>	107,7 (3)	$\langle \text{N}^{\text{III}}-\text{Si}-\text{N} \rangle$	108,9
N <sup>I</sup> -Si-N <sup>III</sup>	105,1 (4)		
N <sup>II</sup> -Si-N <sup>III</sup>	108,6 (4)		
Si <sup>I</sup> -Si <sup>II</sup>	2,926 (7)	Si <sup>I</sup> -N-Si <sup>II</sup>	112,9 (3)
Si <sup>I</sup> -Si <sup>III</sup>	2,946 (8)	Si <sup>I</sup> -N-Si <sup>III</sup>	113,8 (3)
Si <sup>I</sup> -Si <sup>IV</sup>	2,997 (13)	Si <sup>II</sup> -N-Si <sup>III</sup>	119,8 (3)
$\langle \text{Si}-\text{Si} \rangle$	2,956	$\langle \text{Si}-\text{N}-\text{Si} \rangle$	115,5

Tétraèdre  $\text{LiO}_3\text{N}$ 

Li-O <sup>I</sup>	2,068 (15)	O <sup>I</sup> -Li-O <sup>II</sup>	102,2 (8)
Li-O <sup>II</sup>	1,925 (18)	O <sup>I</sup> -Li-O <sup>III</sup>	107,7 (5)
Li-O <sup>III</sup>	1,918 (20)	O <sup>I</sup> -Li-N <sup>III</sup>	95,9 (7)
Li-N <sup>III</sup>	2,252 (12)	O <sup>II</sup> -Li-O <sup>III</sup>	116,1 (10)
		O <sup>II</sup> -Li-N <sup>III</sup>	122,5 (9)
		O <sup>III</sup> -Li-N <sup>III</sup>	109,1 (9)

centre du tétraèdre: alors que deux distances Si-N sont égales (1,73  $\text{\AA}$ ), la troisième distance Si-N a pour valeur 1,78  $\text{\AA}$  et la distance Si-O est 1,63  $\text{\AA}$ . La nature du tétraèdre (trois azote et un oxygène) exclut la symétrie  $T_d$  et les distances interatomiques montrent que la symétrie  $C_{3v}$  n'est pas conservée. Ce phénomène se rencontre dans de nombreux cas, même lorsque l'atome central est environné par quatre atomes identiques. Par exemple, l'étude structurale de  $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$  (Grün, 1979) révèle que le silicium a pour voisins deux azote à la distance de 1,730  $\text{\AA}$ , un autre, plus éloigné, à 1,767  $\text{\AA}$ , et le dernier à la distance significativement plus courte de 1,704  $\text{\AA}$ .

On a calculé les angles moyens  $\langle \text{O}_i-\text{Si}-\text{N}_j \rangle$  et  $\langle \text{N}_i-\text{Si}-\text{N}_j \rangle$ . L'angle moyen est défini comme la moyenne entre trois angles formés par un atome  $i$

donné avec les trois atomes  $j$  formant les autres sommets du tétraèdre (Tableau 2). En accord avec Louisnathan & Gibbs (1972), qui ont calculé les conditions pour que l'énergie totale de Hückel soit minimum, on constate que la liaison la plus courte nécessite le plus grand espace angulaire:  $\text{Si}^{\text{i}}-\text{O}^{\text{iii}} = 1,63$ ,  $\text{Si}^{\text{i}}-\text{N}^{\text{i}} = 1,78$  Å,  $\langle \text{O}^{\text{iii}}-\text{Si}^{\text{i}}-\text{N}^{\text{i}} \rangle = 111,7$ ,  $\langle \text{N}^{\text{i}}-\text{Si}^{\text{i}}-\text{N}^{\text{i}} \rangle = 107,6^\circ$ .

L'angle moyen pour l'ensemble du tétraèdre est égal à  $109,4^\circ$ .

Le tétraèdre de coordination du lithium est très déformé. En effet, les distances O—O ou O—N sont comprises entre 3,11 et 3,67 Å. L'atome de lithium est lui-même très excentré dans ce tétraèdre puisqu'il est lié à deux oxygènes à la distance de 1,92 Å alors que la

troisième distance Li—O est beaucoup plus grand: 2,07 Å et que la longueur Li—N est égale à 2,25 Å. On observe enfin une dispersion importante ( $96-123^\circ$ ) de la valeur des angles O—Li—O et O—Li—N.

#### Références

- GRÜN, R. (1979). *Acta Cryst.* B35, 800–804.  
 LAURENT, Y., GREKOV, F. F., DAVID, J. & GUYADER, J. (1980). *Ann. Chim. (Paris)*, 5, 647–655.  
 LOUISNATHAN, J. J. & GIBBS, G. V. (1972). *Mater. Res. Bull.* 7, 1281–1292.  
 ROULT, G. & BUEVOZ, J. L. (1977). *Rev. Phys. Appl.* 12, 581–590.  
 WORLTON, T. G., JORGENSEN, J. D., BEYERLEIN, R. A. & DECKER, D. L. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, 137, 331–337.

*Acta Cryst.* (1981). B37, 913–915

## The Structure of Potassium Chlorate at 77 and 298 K

BY JACOB DANIELSEN, ALAN HAZELL AND FINN KREBS LARSEN

*Department of Inorganic Chemistry, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark*

(Received 8 September 1980; accepted 1 October 1980)

**Abstract.**  $\text{KClO}_3$ , monoclinic,  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . 77 K:  $a = 4.630$  (2),  $b = 5.568$  (3),  $c = 7.047$  (3) Å,  $\beta = 110.21$  (3) $^\circ$ ; 298 K:  $a = 4.6569$ ,  $b = 5.59089$ ,  $c = 7.0991$  Å,  $\beta = 109.648^\circ$  [Ievin's & Ozol (1953). *Structure Reports*, Vol. 17, p. 526. Utrecht: Oosthoek]. Full-matrix least-squares refinement of 29 parameters gave  $R = 0.033$  for 517 reflexions [ $I > 3\sigma(I)$ ] at 77 K and  $R = 0.023$  for 491 reflexions [ $I > 3\sigma(I)$ ] at 298 K. The structure at 77 K is similar to that at 298 K which is consistent with that reported earlier. The results are compared with the results of ESR measurements on crystals which had been irradiated with X-rays. A mechanism is suggested for the monoclinic–orthorhombic phase transition at 523 K.

**Introduction.** The structure of  $\text{KClO}_3$  has been determined at room temperature by Zachariasen (1929), Aravindakshan (1958) and Bats (1978). ESR spectra of  $\text{KClO}_3$  crystals that have been exposed to X-rays at temperatures below 77 K show that  $\text{O}^-$  ions formed during irradiation become trapped between pairs of  $\text{ClO}_3^-$  ions. The trigonal axis of one member of each pair has the same orientation as found in the X-ray structure determinations whereas that of the other is apparently rotated through  $99^\circ$  around  $b$  (Byberg, 1981).

$\text{KClO}_3$  undergoes a phase transition from monoclinic to orthorhombic when heated above 523 K and

forms synthetic twins during the subsequent cooling to room temperature (Ramachandran & Lonappan, 1957). The phase transition involves drastic changes in the orientation of the  $\text{ClO}_3^-$  ions similar to those observed in the ESR experiments.

Hence, the ESR results might in fact indicate the presence of a disorder in the orientation of  $\text{ClO}_3^-$  prior to the X-irradiation in macroscopically untwinned crystals at low temperatures. To test this possibility we have determined the structure at 77 K and have also redetermined the structure at 298 K of the same crystal.

Crystals were obtained by slow evaporation of a saturated aqueous solution of  $\text{KClO}_3$  (Merck, p.a.).

A crystal,  $0.27 \times 0.22 \times 0.07$  mm, was mounted on a Picker FACS-1 diffractometer. Cell dimensions at 77 K were determined from observed setting angles: three independent sets of measurements were made with 12, 12, and 17 reflexions. For the room-temperature measurements the cell dimensions used were those of Ievin's & Ozol (1953). Intensities were measured out to  $2\theta = 45^\circ$  with Mo  $K\alpha$  radiation (graphite monochromator at 298 K, Zr filter at 77 K). The step-scanning technique was used in the  $\omega-2\theta$  mode; the step length was  $0.04^\circ$  and the scan width  $(3.0 + 0.692 \tan \theta)^\circ$ . The counting time per step was 2 s at 77 K and 1 s at 298 K. The crystal was cooled by liquid  $\text{N}_2$  with a local modification of the cryostat described by Coppens *et al.* (1974).