

## Structure du Disulfate Acide de Triammonium. Une Redétermination. Relations des Chaînes de Liaisons Hydrogène avec la Morphologie et la Conductivité Electrique

PAR A. LECLAIRE, M. LEDÉSERT ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique du Solide, Associé au CNRS n°251, Equipe de Cristallographie, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

ET A. DAOUÏ ET M. DAMAK

Laboratoire de Chimie du Solide, ENIS-Sfax, Tunisie

(Reçu le 9 avril 1984, accepté le 22 janvier 1985)

### Abstract

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $M_r = 247.2$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 15.4353$  (18),  $b = 5.8647$  (11),  $c = 10.1696$  (8) Å,  $\beta = 101.829$  (8)°,  $V = 901.5$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.82$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.61$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 520$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.029$  for 1266 reflections.  $\text{NH}_4^+$  tetrahedra are rather regular and linked to  $\text{SO}_4^{2-}$  ions by hydrogen bonds. Neighbouring  $\text{SO}_4^{2-}$  ions are linked by O–H...O hydrogen bonds. Periodic bond chains made up of three kinds of bonds run through the structure. The protonic conductivity is explained in the literature by chains which are like one of the kinds found here. Unfortunately they do not exist in the direction of highest conductivity. Relations between structure and morphology show that the commonly occurring forms {100}, {001}, {110}, {111}, {311}, {101} are  $F$  faces according to Hartman theory.

### 1. Introduction

L'étude des chlorures doubles hydratés effectuée depuis plusieurs années au LA 251 (AL, ML et JCM) nous a conduits à plusieurs reprises à celle de sels doubles anhydres. Dans le système  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$  le disulfate acide de triammonium,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , est intéressant car il présente de nombreuses phases dont les propriétés électriques ont des comportements variés à certaines de leurs transitions (Gesi, Ozawa, Osaka & Makita, 1980; Syamaprasad & Vallabhan, 1981). Pour commencer nous avons voulu examiner la phase de température ordinaire au point de vue structural pour deux raisons. D'une part pour réétudier aux rayons X les observations faites par Suzuki & Makita (1978) sur la géométrie des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , et sur l'asphéricité de densité électronique au voisinage de l'hydrogène acide. D'autre part pour rechercher en utilisant la systématique de la méthode des 'periodic bond chain' (p.b.c.) de Hartman (1963), les chaînes de liaisons hydrogène qui traversent le cristal, et joueraient selon Reddy, Sathyanarayan & Sastry (1982) un rôle pour

la conductivité électrique. L'exposé comporte donc deux parties, la première relative à la redétermination de la structure cristalline, et la seconde relative à l'étude des p.b.c. de la structure et aux relations entre morphologie et structure du cristal.

### 2. Redétermination de la structure

#### 2.1. Détails expérimentaux

Les études ont été effectuées dans le groupe spatial conventionnel  $C2/c$  et non  $A2/a$  utilisé par Suzuki & Makita (1978). Le spectre de diffraction des rayons X d'un cristal parallélépipédique de  $0,12 \times 0,50 \times 0,26$  mm a été enregistré jusqu'à  $\theta = 44^\circ$  sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé par un monochromateur à lame de graphite ( $\lambda = 0,71069$  Å). La stabilité de l'enregistrement ( $\Delta I/I < 0,04$ ) a été vérifiée en mesurant, toutes les 2000 s, l'intensité des taches 600, 040 et 004 choisies comme références. 1266 réflexions ( $-22 \leq h \leq 22$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 18$ ) répondant au critère  $I > 3\sigma(I)$  ont été corrigées des phénomènes de Lorentz-polarisation, puis de l'absorption ( $1,07 < A < 1,16$ ) à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965). Les paramètres de la maille ont été calculés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions ( $5^\circ < \theta < 19^\circ$ ) soigneusement déterminées sur le diffractomètre. Tous les atomes autres que ceux d'hydrogène ont été obtenus par les méthodes directes avec le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les sections de Fourier 'différence' réalisées après l'affinement des 'atomes lourds' avec paramètres thermiques anisotropes nous ont permis de localiser les atomes d'hydrogène contenus dans la maille. La répartition anisotrope de la densité électronique correspondant à l'hydrogène acide nous a amenés à supposer que les quatre atomes d'hydrogène 'acide' présents dans la maille n'étaient pas sur les sites 4(a) mais répartis sur des sites 8(f) avec un taux d'occupation de 0,5. Nous avons alors déterminé les coordonnées de ces hydrogènes 'acides' en sup-

posant que la densité électronique observée était la somme de deux profils gaussiens peu éloignés l'un de l'autre. L'affinement (basé sur  $F$ ) de toutes les coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique isotropes des hydrogènes et anisotropes pour les autres atomes avec une pondération  $w = f(\sin \theta/\lambda)$  déterminée par le programme *POND* (Leclaire, non publié) conduisit aux paramètres du Tableau 1 et aux facteurs  $R = 0,029$ ,  $wR = 0,030$  et  $S = 1,204$ .\* En fin d'affinement les rapports  $\Delta\rho/\sigma(\rho)$  étaient inférieurs à 0,04 et les synthèses de Fourier 'différence' ne présentaient que des densités électroniques inférieures à  $0,36 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion des différents atomes de la maille provenaient des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Pas de correction pour extinction secondaire.

## 2.2. Discussion

Le désordre des hydrogènes 'acides' n'est probablement pas dynamique car les deux sites reliés par un centre de symétrie sont trop éloignés l'un de l'autre pour qu'il y ait une oscillation de l'atome d'hydrogène entre eux. Il n'est pas possible de trancher entre (i) un désordre statique provenant du fait que d'une maille à une autre l'atome d'hydrogène 'acide' se met au hasard sur l'un des deux sites et (ii) une répartition ordonnée de ces hydrogènes dans une maille non centrosymétrique avec les atomes 'lourds' obéissant à une répartition centrosymétrique. En effet, l'affinement dans un groupe non centrosymétrique d'une structure centrosymétrique donne en général des résultats aberrants (Ermer & Dunitz, 1970; Schomaker & Marsh 1979).

Comme les distances et les angles interatomiques sont cohérents quand la structure est traitée dans un groupe centrosymétrique nous gardons le modèle ainsi établi (Fig. 1).

Le Tableau 2 montre que, compte tenu des écarts types, les distances et les angles obtenus dans ce travail ne sont pas significativement différents de ceux publiés par Suzuki & Makita (1978). Par contre nous avons à l'intérieur de chacun des deux  $\text{NH}_4^+$ , des écarts moins importants que ceux observés par ces auteurs et, par conséquent, des tétraèdres plus réguliers; en effet, nous obtenons des écarts maxima de 0,04 et 0,08 Å entre les liaisons N-H dans le même polyèdre et des écarts maxima de 9,8 et 16,9° entre les angles d'un même tétraèdre alors que dans le travail des auteurs cités, les écarts correspondants ont les valeurs: 0,09 et 0,13 Å; 25 et 43°.

Tableau 1. Paramètres atomiques

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
S	0,11418(2)	0,21828(6)	0,46135(3)	2,00(0,01)
N(1)	$\frac{1}{2}$	0,23039(38)	$\frac{1}{4}$	2,53(0,03)
N(2)	0,19893(10)	0,27573(27)	0,15266(13)	2,88(0,03)
O(1)	0,01415(7)	0,18463(26)	0,44256(14)	3,85(0,03)
O(2)	0,15024(8)	0,22318(31)	0,60589(10)	3,44(0,03)
O(3)	0,12909(10)	0,43451(24)	0,39838(16)	3,60(0,03)
O(4)	0,14906(9)	0,02625(25)	0,39784(17)	3,61(0,03)
H(1)	-0,001(5)	0,047(12)	0,479(7)	2,51(1,24)
H(2)	0,476(4)	0,150(11)	0,191(6)	5,15(1,10)
H(3)	0,461(6)	0,304(17)	0,276(10)	8,67(2,13)
H(4)	0,186(3)	0,284(10)	0,228(5)	4,37(0,89)
H(5)	0,193(3)	0,153(10)	0,113(5)	4,34(0,89)
H(6)	0,257(3)	0,310(10)	0,164(5)	6,23(0,89)
H(7)	0,175(3)	0,389(10)	0,112(5)	8,16(0,89)

Le tétraèdre formé par les oxygènes de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  est régulier; en effet, ses côtés ont des longueurs comprises entre 2,407 et 2,415 Å; les distances du centre de gravité du tétraèdre aux atomes d'oxygène varient de 1,474 à 1,480 Å et les angles formés par les droites reliant chacun de deux oxygènes et le centre de gravité ont des valeurs comprises entre 109,41 et 109,60°, soit très proches de celle de l'angle théorique 109,47°. Par contre, l'atome de soufre n'est pas situé sur le centre de gravité du tétraèdre mais il s'en éloigne de 0,055 Å. Les longueurs différentes des distances S-O ne proviennent donc pas d'une déformation du tétraèdre des oxygènes mais du déplacement de l'atome central.

Le modèle avec les quatre atomes d'hydrogène 'acide' répartis sur les sites 8(f) conduit, pour la liaison entre O(1) et O(1<sup>iv</sup>), à une géométrie classique, c'est-à-dire l'atome d'hydrogène proche de l'un des atomes oxygène [O(1)-H(1) = 0,94 Å] et éloigné de

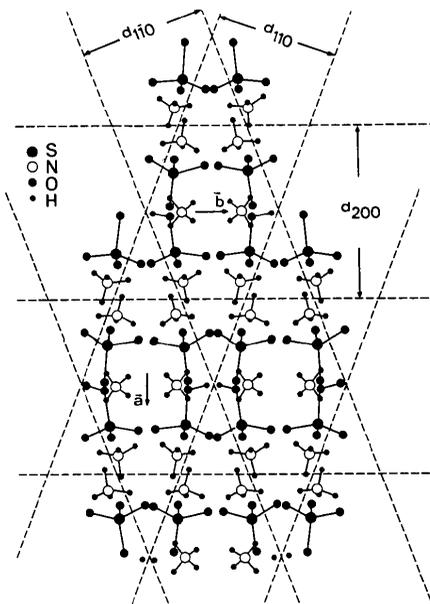


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à [001] et représentation des tranches.

\* 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 39905: 10 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.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Pour le code de notation voir Fig. 2.			
S-O(1)	1,529 (1)	H(2 <sup>v</sup> )-N(1)-H(3)	109 (8)
O(2)	1,461 (1)	H(3 <sup>v</sup> )	108 (8)
O(3)	1,460 (2)	H(3)-N(1)-H(3 <sup>v</sup> )	117 (10)
O(4)	1,456 (2)	N(2)-H(4)	0,83 (6)
O(1)-S-O(2)	107,14 (8)	H(5)	0,83 (6)
O(3)	107,65 (8)	H(6)	0,91 (5)
O(4)	107,50 (8)	H(7)	0,83 (6)
O(2)-S-O(3)	111,23 (9)	H(4)-N(2)-H(5)	119 (6)
O(4)	111,24 (9)	H(6)	107 (5)
O(3)-S-O(4)	111,83 (9)	H(7)	104 (6)
N(1)-H(2)	0,79 (6)	H(5)-N(2)-H(6)	105 (5)
N(1)-H(3)	0,83 (10)	H(7)	118 (5)
H(2)-N(1)-H(2 <sup>v</sup> )	107 (6)	H(6)-N(2)-H(7)	102 (5)
H(3)	108 (8)		
H(3 <sup>v</sup> )	109 (8)		

l'autre  $[H(1)\cdots O(1^{iu}) = 1,61 \text{ \AA}]$  alors que le modèle avec les atomes d'hydrogène 'acide' en 4(a) donne des liaisons  $O(1)\cdots H(1) = 1,28 \text{ \AA}$ .

Si nous limitons les interactions entre atomes d'hydrogène et d'oxygène à la somme des rayons de

Tableau 3. Liaisons hydrogène

Pour le code de notation voir Fig. 2.

A	H	B	A-H (Å)	H...B (Å)	A...B (Å)	A-H...B (°)
O(1)	H(1)	O(1 <sup>iu</sup> )	0,94 (8)	1,61 (8)	2,541 (2)	172 (7)
N(1)	H(2)	O(3 <sup>viih</sup> )	0,79 (6)	2,11 (6)	2,833 (2)	152 (8)
	H(3)	O(2 <sup>iii</sup> )	0,83 (10)	2,30 (10)	2,999 (1)	144 (8)
	H(4)	O(3)	0,83 (6)	2,28 (6)	3,063 (2)	158 (7)
N(2)	H(5)	O(2 <sup>ivm</sup> )	0,83 (6)	2,30 (6)	3,035 (2)	149 (5)
	H(6)	O(4 <sup>ivm</sup> )	0,91 (5)	2,39 (5)	3,103 (2)	145 (4)
	H(7)	O(4 <sup>vii</sup> )	0,91 (5)	2,11 (6)	2,903 (2)	145 (4)
		O(2 <sup>lvj</sup> )	0,83 (8)	2,30 (6)	3,047 (2)	149 (4)
		O(3 <sup>lvj</sup> )		2,38 (5)	3,098 (2)	145 (4)

van der Waals (2,40 Å), nous constatons que pour l'ion ammonium correspondant à N(1) nous n'avons que des liaisons hydrogène simples du type N-H...O alors que dans le cas de l'ion ammonium correspondant à N(2), il y a deux liaisons simples N-H...O et

deux liaisons bifurquées N-H...O (Tableau 3).

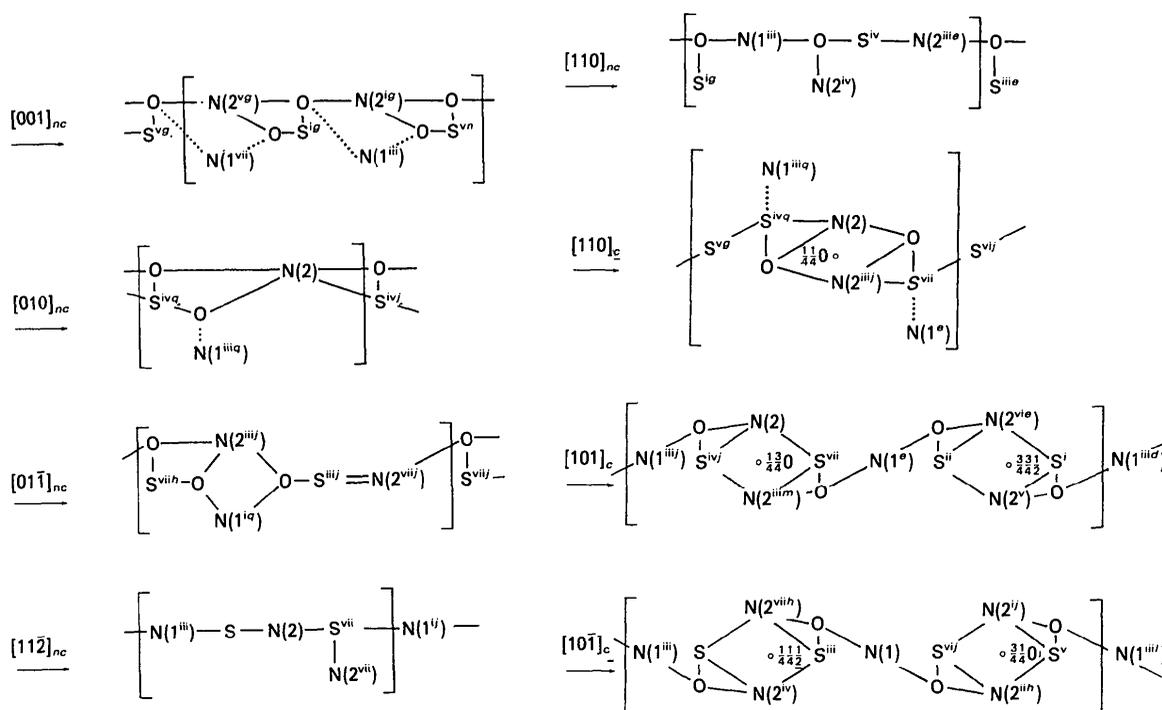


Fig. 2. Représentation schématique des p.b.c. Les groupements  $NH_4$  sont représentés par N. Les groupements  $SO_4$  sont représentés par S lorsque les liaisons hydrogène qu'ils forment dans la chaîne interviennent par des oxygènes différents. L'oxygène, représenté par O, n'est mentionné que lorsqu'il participe à plusieurs liaisons à l'intérieur de la chaîne. Les pointillés entre  $NH_4$  et  $SO_4$  indiquent des liaisons où  $NH_4$  n'intervient que pour moitié à l'intérieur de la chaîne. Le p.b.c. [010] tel qu'il est décrit dans le tableau n'est pas contenu dans  $d_{202}$ . Pour qu'il le soit, il faut remplacer N(1<sup>iiiij</sup>) par N(1<sup>vii</sup>). Deux p.b.c. [110] sont répertoriés: le p.b.c. [110]<sub>nc</sub> non centrosymétrique et le p.b.c. [110]<sub>c</sub> centrosymétrique. Ce dernier diffère des autres p.b.c. en ce que les atomes de la maille cristalline appartiennent ou bien à un p.b.c. [110]<sub>c</sub> ou bien à un p.b.c. [110]<sub>nc</sub> mais jamais aux deux à la fois. Code de notation [dérivé du symbolisme de Hartman (1963)]: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$ ; (iv)  $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ ; (v)  $1-x, y, \frac{1}{2}-z$ ; (vi)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (vii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (d) a; (e) b; (f) c; (g) -a; (h) -b; (j) -c; (k) 2b; (l) a-c; (m) b-c; (n) -a+c; (o) -b+c; (p) b+c; (q) -b-c; (r) 2b+c; (s) -a-b+c; (t) -a+b-2c; (u) -a-b.

Tableau 4. Les p.b.c. et tranches de faces *F*

Un p.b.c. et son équivalent symétrique sont indiqués lorsqu'ils interviennent dans les tranches mentionnées. Il arrive qu'un p.b.c. parallèle à une tranche ne soit pas contenu dans cette tranche. Une croix indique que le p.b.c. est contenu dans la tranche correspondante et pris en compte dans la dernière colonne du tableau. ( $\alpha$ ) Tranche centrée sur l'origine. ( $\beta$ ) Tranche dont une frontière passe par l'origine. ( $\gamma$ ) Les tranches  $d_{002}$  contiennent alternativement soit les p.b.c.  $[110]_c$ , soit les p.b.c.  $[1\bar{1}0]_c$  qui lient tous les atomes de la tranche.

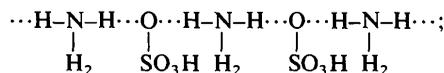
	$[001]_{nc}$	$[010]_{nc}$	$[01\bar{1}]_{nc}$	$[011]_{nc}$	$[11\bar{2}]_{nc}$	$[110]_{nc}$	$[1\bar{1}0]_{nc}$	$[1\bar{1}0]_c$	$[101]_c$	$[10\bar{1}]_c$	Nombre de p.b.c. dans la tranche
Nombre de p.b.c. par maille	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	
Tranche $d_{200}(\alpha)$	×	×	×	×							4
Tranche $d_{1\bar{1}0}(\beta)$	×				×	×					3
Tranche $d_{111}(\beta)$			×				×				2
Tranche $d_{11\bar{1}}(\alpha)$			×		×						2
Tranche $d_{1\bar{1}\bar{1}}(\beta)$			×			×					2
Tranche $d_{002}(\alpha)$		×						×(\gamma)			2
Tranche $d_{311}(\beta)$				×	×						2
Tranche $d_{202}(\beta)$		×							×		2
Tranche $d_{202}(\beta)$		×								×	2

### 3. Etude des chaînes de liaisons. Morphologie. Conductivité électrique

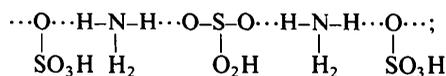
L'analyse d'une structure cristalline à l'aide de la théorie de Hartman (1963) permet d'y définir des chaînes de liaisons périodiques (p.b.c.) et de classer les faces suivant les trois types *F*, *S* et *K*. Les cristaux de  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  sont limités par des formes qui selon de nombreux auteurs sont toujours celles mentionnées par Gossner (1904). Les notations de ces formes dans la maille et la symétrie  $C2/c$  que nous employons pour décrire la structure sont  $\{100\}$  pour la plus développée,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{111\}$  pour celles de développements importants; enfin le prisme  $\{311\}$  et le pinacoïde  $\{10\bar{1}\}$  sont également présents. Les p.b.c. que nous avons dénombrés sont les suivants:  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $\langle 011 \rangle$ ,  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $\langle 11\bar{2} \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ ; leur composition est indiquée dans la Fig. 2. Parmi ceux-ci, les p.b.c. élémentaires non centrosymétriques  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $\langle 01\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2} \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  ont un moment dipolaire qui s'annule lorsque l'on groupe deux homologues par un centre de symétrie. Dans une même zone, le groupement peut varier selon les intersections de tranches des faces *F* ou au contraire être constant (Fig. 1). Au moins deux p.b.c. de directions différentes sont contenus dans les tranches d'épaisseurs  $d_{200}$ ,  $d_{002}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{11\bar{1}}$ ,  $d_{111}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{202}$ ,  $d_{202}$  (Tableau 4). A ces tranches correspondent donc des faces *F*, c'est-à-dire des faces qui croissent couche par couche. L'existence sur les cristaux de toutes les formes relatives à ces faces *F* a été signalée sauf celle de  $\{101\}$ . De plus la forme  $\{311\}$  qui ne peut être formée de faces *F* en l'absence de p.b.c.  $\langle 112 \rangle$  n'est pas observée.

Les p.b.c. décrits dans la Fig. 2 exhibent trois types d'enchaînements:

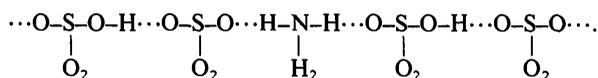
(i) une alternance régulière de groupements  $\text{NH}_4$  et  $\text{SO}_4$  continuellement liés par l'intermédiaire d'un seul oxygène de chaque  $\text{SO}_4$ :



(ii) la succession des groupements précédents avec mise en jeu de deux oxygènes pour tous les  $\text{SO}_4$  ou pour certains d'entre eux:



(iii) l'intervention parmi les liaisons indiquées de liaisons entre deux  $\text{SO}_4$ :



L'enchaînement (ii) est le plus fréquent; il se manifeste dans les p.b.c.  $\langle 011 \rangle$ ,  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $\langle 11\bar{2} \rangle$  et  $\langle 110 \rangle_{nc}$ ; on trouve celui de type (iii) dans le seul p.b.c.  $\langle 110 \rangle_c$  et celui de type (i) intervient dans les p.b.c.  $[001]$  et  $[010]$ . La conductibilité électrique mesurée dans la direction  $[100]^*$  par Syamaprasad & Vallabhan (1981) et dans les directions  $[100]^*$ ,  $[001]$  et  $[010]$  par Reddy *et al.* (1982) est interprétée par l'ensemble de ces auteurs comme due à une migration de protons. En plus, les derniers suggèrent que le transfert des protons s'effectue des ions  $\text{NH}_4^+$  aux ions  $\text{SO}_4^{2-}$  le long de chaînes de type (i) que d'autre part la conduction la plus élevée selon  $[100]^*$  pourrait résulter du champ interne dû au moment dipolaire existant presque parallèlement à cette direction. Nous remarquons que les chaînes de type (i) n'existent que selon les directions  $[001]$  et  $[010]$ , c'est-à-dire de plus petite et de moyenne conductivités qui sont perpendiculaires à celle de plus grande conductivité. Par ailleurs, le moment dipolaire qui peut émaner des ions  $\text{NH}_4^+$  correspondant à N(1) situé sur un axe binaire ne peut avoir que la direction  $[010]$ . Aussi pensons-nous que le mécanisme de conduction protonique dans  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  fait appel à des phénomènes plus complexes qu'une simple migration de protons le long de chaînes de type (i).

#### Références

COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.

- ERMER, O. & DUNITZ, J. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 163.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 GESI, K., OZAWA, K., OSAKA, T. & MAKITA, Y. (1980). *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1083–1089.  
 GOSSNER, B. (1904). *Z. Kristallogr.* **38**, 110–168.  
 HARTMAN, P. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 65–78.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 REDDY, A. D., SATHYANARAYAN, S. G. & SASTRY, G. S. (1982). *Solid State Commun.* **43**, 937–940.  
 SCHOMAKER, V. & MARSH, R. E. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1933–1934.  
 SUZUKI, S. & MAKITA, Y. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 732–735.  
 SYAMAPRASAD, U. & VALLABHAN, C. P. G. (1981). *J. Phys. C*, **14**, L571–L574.

*Acta Cryst.* (1985). **B41**, 213–219

## A Classification Scheme for Ternary Structures with Infinite Antiprism and Octahedron Columns used to Predict the Structure of $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_4$

BY B. CHABOT AND E. PARTHÉ

*Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland*

(Received 10 December 1984; accepted 1 February 1985)

### Abstract

A classification of ternary transition-metal silicides (and germanides) containing infinite parallel columns of Si(Ge)-centered square antiprisms and infinite parallel columns of transition-metal-centered octahedra is given which is based on the composition of the antiprisms and on the linkage of the octahedra. This scheme allows one to classify the following structure types:  $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$ ,  $\text{Nb}_4\text{Cr}_2\text{Si}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ ,  $\text{Hf}_2\text{Ru}_3\text{Si}_4$ , and also  $\text{ZrFeSi}_2$ ,  $\text{ZrMnSi}_2$  and  $\text{LuMnGe}_2$ . The previously reported  $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_3$  structure has structural features which could be classified in the scheme if extra Si atoms are present. It is shown that  $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_3$  is in fact in error, the true composition being  $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_4$  and its structure represents the eighth structure type of this structure family.  $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_4$ :  $M_r = 619.61$ , monoclinic,  $mC72$ ,  $C2/c$ ,  $a = 19.567$  (1),  $b = 5.3367$  (4),  $c = 13.705$  (4) Å,  $\beta = 125.768$  (7)°,  $V = 1161.197$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 7.087$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 47.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2152$ ,  $T = 293$  K,  $wR = 0.055$  for 1552 independent contributing reflections.

### Introduction

In two recent systematic studies of the structures of ternary rare-earth - transition-metal silicides and homologues (Gladyshevskii & Bodak, 1982; Parthé & Chabot, 1984) it has been possible to correlate a great number of different structure types from geometric considerations. One of the aims of such an undertaking is to understand and interpret the

sometimes complicated chemical formulas in relation to the structural features. In the case of ternary structures with centered trigonal prisms it was, for example, possible to formulate the so-called waist-contact-restriction rule. This rule permits the calculation of the correct composition for complete atom ordering at the prism centers for structures which were previously reported as partially ordered (Parthé, Chabot & Hovestreydt, 1983; Parthé & Hovestreydt, 1985).

In this paper we draw attention to particular ternary structures of general composition  $R_xT_yM_z$  where  $R$  = very late rare-earth element, Sc or a transition element of the fourth group (also sometimes Nb or Ta);  $T$  = smaller transition element of Cr, Mn, Fe or Co group (also V); and  $M$  = Si or Ge. The structures of interest here are characterized by two kinds of infinite columns, both of which are parallel to the shortest cell axis (of about 5 to 6 Å). One is formed of face-shared square antiprisms of  $R$  atoms or a mixture of  $R$  and  $T$  atoms, each antiprism being centered by an  $M$  atom. The second kind of infinite column consists of face-shared octahedra of  $M$  atoms, each octahedron being centered by a  $T$  atom. The centered antiprisms and centered octahedra may occasionally be deformed, but any distance between the central atom and an atom forming the polyhedron is always equal to or smaller than the sum of the metallic radii (Teatum, Gschneidner & Waber, 1960).

It was of interest to find a classification scheme for structures presenting these two kinds of columns in order to predict compositions of new structures with similar features.