

phosphates, respectively. H(1) and H(2) apparently occupy special positions, which results in symmetrical ($\bar{1}$) hydrogen bonds. Our experimental data are not sufficient to distinguish this model from an alternative one in space group $P1$ with asymmetric coordination of H(1) and H(2).

References

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 WIENCH, D. M. & JANSEN, M. (1983). *Monatsh. Chem.* **114**, 699–709.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1615–1617

Affinement de la Structure des Formes Ordonnée et Désordonnée de l'Octaoxopentaferate de Lithium, LiFe_5O_8

PAR A. TOMAS ET P. LARUELLE

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET J. L. DORMANN ET M. NOGUES

Laboratoire de Magnétisme, CNRS, 92195 Meudon CEDEX, France

(Reçu le 24 janvier 1983, accepté le 12 septembre 1983)

Abstract. $M_r = 414.17$; disordered form: $Fd\bar{3}m$, $a = 8.292(3) \text{ \AA}$, $V = 570.13 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 4.87(5)$, $D_x = 4.82 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 12.7 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 791$, 1123 K , $R = 0.028$ for 89 reflexions; ordered form: $P4_332$, $a = 8.314(3) \text{ \AA}$, $V = 574.68 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 4.85(5)$, $D_x = 4.78 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Ag } K\alpha$, $\lambda = 0.5608 \text{ \AA}$, $\mu = 6.5 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 791$, 673 K , $R = 0.033$ for 674 reflexions. The structures of ordered and disordered LiFe_5O_8 forms were refined in order to establish the cationic distribution. In the disordered form, the Li atoms are distributed in statistical disorder over the regular octahedral sites. For the ordered form, the Li atoms have a regular octahedral coordination and the Fe atoms lie at the centre of a slightly distorted octahedron. Comparison with the isomorphous compound LiAl_5O_8 is made.

Introduction. Le ferrite de lithium LiFe_5O_8 existe sous deux formes: l'une ordonnée de groupe d'espace $P4_332$ (ou $P4_332$) et l'autre désordonnée de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les données ont été établies à partir de diagrammes de poudre (Braun, 1952). La forme désordonnée a une structure spinelle inverse: les sites tétraédriques $8(a)$ sont occupés par des atomes de fer et les sites octaédriques $16(d)$, en désordre statistique, par les atomes de lithium et de fer restants. La forme

ordonnée correspond à une mise en ordre sur les sites octaédriques des atomes de lithium et de fer qui occupent alors respectivement les positions $4(b)$ et $12(d)$. Van der Biest & Thomas (1975) ont mis en évidence la présence simultanée des deux structures énantiomorphes (groupes spatiaux $P4_332$ et $P4_132$), chacune étant fragmentée en quatre domaines (Portier, 1976). Une transition de type ordre-désordre existe entre ces deux formes dans l'intervalle de température $1008 - 1028 \text{ K}$. Le passage de la forme désordonnée à la forme ordonnée se traduit sur les clichés de diffraction par la présence de réflexions supplémentaires de profil élargi (Cheary & Grimes, 1978).

Famery, Queyroux, Gilles & Herpin (1979) ont résolu, sur un monocristal, la structure de la forme ordonnée de LiAl_5O_8 et ont établi que ce composé était caractérisé par une mise en ordre imparfaite des atomes de lithium et d'aluminium sur les sites octaédriques. Ces résultats diffèrent donc des conclusions de Braun (1952) sur LiFe_5O_8 . Le faible pouvoir diffusant du lithium rendant délicate l'interprétation des diagrammes de poudres, il nous a semblé important, afin de connaître la répartition des atomes de fer et de lithium sur les sites tétraédriques et octaédriques et d'interpréter les spectres Mössbauer correspondants (Dormann, Nogues & Tomas, 1983), de déterminer sur un monocristal, par diffraction des rayons X, la structure des formes ordonnée et désordonnée de LiFe_5O_8 .

Données expérimentales. Les monocristaux de LiFe_5O_8 ont été préparés à 1123 K, en utilisant un flux de $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, selon une méthode décrite par Krishnan (1977). Les échantillons issus de cette préparation, refroidis lentement pendant cinq jours de 1123 à 673 K, conduisent à la forme ordonnée; alors qu'une trempe effectuée à l'air, à la température de 1123 K, permet d'obtenir la forme désordonnée. En vue de minimiser les corrections d'absorption, les monocristaux de forme octaédrique ainsi préparés sont usés jusqu'à ce que leur faciès devienne sphérique. Forme désordonnée: les conditions d'existence des réflexions (hkl : $h+k=2n$, $k+l=2n$, $h+l=2n$; $0kl$: $k+l=4n$) sont compatibles avec $Fd\bar{3}$ (n° 203) et $Fd3m$ (n° 227) des *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Forme ordonnée: les extinctions systématiques $h00$: $h=4n$ conduisent aux $P4_332$ (n° 212) ou $P4_132$ (n° 213); D_m par flottaison; cristaux de forme sphérique, $R=0,3$ mm (désordonnée), $R=0,20$ mm (ordonnée), diffractomètre automatique Philips à quatre cercles, balayage $\omega-2\theta$; les paramètres de maille affinés à partir de 20 réflexions; les deux réflexions de contrôle ont été vérifiées toutes les 95 mesures (variation d'intensité 2% pour forme désordonnée, 1,5% pour forme ordonnée); corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation et des effets dus à l'absorption, en utilisant les coefficients tirés des *International Tables for X-ray Crystallography* (1968); pour la forme ordonnée ($\mu R=1,27$), ces corrections n'influent pas de manière significative sur les résultats. Les facteurs de diffusion du fer et du lithium sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), pour l'oxygène, les facteurs de diffusion publiés par Tokonami (1965); les affinements, basés sur F , avec *ORXFLS* de Busing (1971) et les corrections d'extinction avec le programme de Becker & Coppens (1975); $w_F=1/\sigma^2(F)$; $(\Delta/\sigma)_{\text{my}}=0,13$ (désordonnée), 0,96 (ordonnée). Les autres données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 1.

1. *Forme désordonnée.* La répartition atomique adoptée comme hypothèse de départ est celle qui présente la structure spinelle inverse. Les atomes de fer et d'oxygène sont respectivement en position 8(a) et 32(e). Les positions octaédriques 16(d) étant entièrement occupées en désordre statistique par des atomes de fer et de lithium, il leur correspond donc une table de diffusion mixte: $(3\text{Fe} + \text{Li})/4$. Quelques cycles d'affinement portant sur le facteur d'échelle, la coordonnée x de l'oxygène, les coefficients de température et d'occupation ont été effectués et confirment cette répartition des métaux ($R=0,04$). Après introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des corrections d'extinction secondaire, le résidu R est égal à 0,028. Les fluctuations de la densité électronique de la série de Fourier différence varient entre $-2,1$ et $1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

2. *Forme ordonnée.* Nous avons pris comme coordonnées atomiques de départ celles données par Braun (1952). La correspondance entre les groupes $Fd3m$

Tableau 1. *Données expérimentales relatives aux conditions de mesure des structures des formes désordonnée et ordonnée de LiFe_5O_8*

	Forme désordonnée	Forme ordonnée
Coefficient μR	3,80	1,27
Valeurs de h,k,l	0-14, 0-10, 0-8	0-20, 0-14, 0-11
Largeur de balayage ($^\circ$)	1,8	1,8
Vitesse de balayage ($^\circ \text{ s}^{-1}$)	0,02	0,02
Nombre de réflexions mesurées	112	909
Nombre de réflexions conservées		
$[\sigma(I)/I < 0,30]$	89	674
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å^{-1})	0,902	1,206
g (extinction secondaire)	0,307	0,39
R	0,028	0,033
R_w	0,047	0,049
S	26,78	7,71

Tableau 2. *Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température équivalents isotropes des formes désordonnée et ordonnée*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j (a_i a_j) b_{ij}$$

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

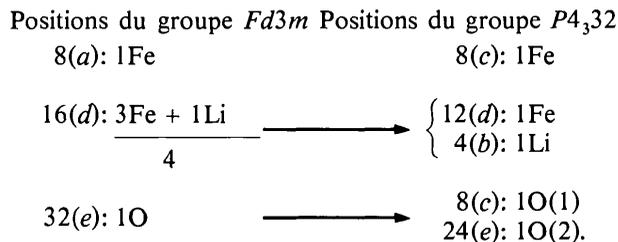
Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Forme désordonnée					
Fe(1)	8(a)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,46 (12)
(Fe,Li) (1) = (0,75Fe + 0,25Li)	16(d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,50 (16)
O(1)	32(e)	0,2559 (4)	0,2559 (4)	0,2559 (4)	0,62 (20)
Forme ordonnée					
Fe(1)	12(d)	$\frac{1}{2}$	0,36735 (6)	-0,11735 (6)	0,16 (5)
Fe(2)	8(c)	-0,00235 (7)	-0,00235 (7)	-0,00235 (7)	0,14 (4)
O(1)	8(c)	0,3853 (3)	0,3853 (3)	0,3853 (3)	0,28 (9)
O(2)	24(e)	0,1166 (3)	0,1284 (3)	0,3839 (3)	0,32 (10)
Li(1)	4(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3,0 (9)

Tableau 3. *Distances (Å) interatomiques relatives aux formes désordonnée et ordonnée de LiFe_5O_8*

Les écarts-type sont entre parenthèses.

Forme désordonnée	
Code de symétrie	
(i) x, y, z ; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$.	
Environnement tétraédrique	Environnement octaédrique
Fe(1)-O(1 ^h) 1,880 (5) \times 4	(Fe,Li) (1 ^h)-O(1 ^{hh}) 2,025 (3) \times 6
O(1 ^h)-O(1 ^{hh}) 3,071 (9) \times 6	
Distances oxygène-oxygène	
O(1 ^h)-O(1 ^{hh}) 2,933 (1) \times 3	
O(1 ^h)-O(1 ^{hh}) 3,071 (9) \times 3	
Forme ordonnée	
Code de symétrie	
(i) x, y, z ; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iv) z, x, y ; (v) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, -y$; (vi) $\frac{1}{2}-z, -x, \frac{1}{2}+y$; (vii) y, z, x ; (viii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (ix) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y$; (x) $\frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x$; (xi) $\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x$.	
Site tétraédrique du fer	Site octaédrique du fer
Fe(2 ^h)-O(2 ^{hh}) 1,915 (5) \times 1	Fe(1 ^h)-O(2 ^{hh}) 1,950 (3) \times 2
Fe(2 ^h)-O(1 ^{hh}) 1,879 (3) \times 3	Fe(1 ^h)-O(2 ^h) 2,011 (3) \times 2
	Fe(1 ^h)-O(1 ^{hh}) 2,058 (3) \times 2
Distances oxygène-oxygène	Site octaédrique du lithium
O(2 ^h)-O(2 ^{hh}) 3,073 (4)	Li(1 ^h)-O(2 ^{hh}) 2,108 (3) \times 6
O(2 ^h)-O(1 ^h) 3,091 (4)	
O(2 ^h)-O(2 ^{hh}) 2,868 (3) \times 2	
O(2 ^h)-O(2 ^{hh}) 2,873 (5) \times 2	
O(2 ^h)-O(2 ^h) 2,947 (5) \times 1	
O(1 ^h)-O(2 ^{hh}) 2,718 (5) \times 3	
O(1 ^h)-O(2 ^{hh}) 2,873 (3) \times 3	
O(1 ^h)-O(1 ^{hh}) 2,944 (1) \times 3	
O(1 ^h)-O(2 ^h) 3,091 (5) \times 3	

(sous-structure) et $P4_332$ (surstructure) s'établit de la manière suivante:



Nous avons d'abord introduit dans l'affinement les 497 réflexions de structure complémentaire car elles sont particulièrement significatives pour les paramètres des atomes de lithium. Les cycles d'affinement portent sur les positions atomiques, le facteur d'échelle, les coefficients de température et d'occupation; ces derniers ne varient pas simultanément au cours du même cycle. Après introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des corrections d'extinction secondaire, le facteur R est de 0,038. Au cours des cycles d'affinement, les variations des facteurs d'occupation des atomes en sites $8(c)$, $12(d)$ et $4(b)$ ne sont pas significatives.

Il a été ensuite procédé à l'affinement définitif de la structure en introduisant les 674 réflexions de surstructure. On obtient un résidu R de 0,033* et les résultats des Tableaux 2 et 3. Les fluctuations de la densité électronique de la série Fourier différence varient entre $-1,2$ et $0,59$ e \AA^{-3} .

Discussion. Pour la forme désordonnée de LiFe_5O_8 , la répartition des atomes est celle que l'on rencontre dans une structure spinelle inverse. Les atomes de fer sont en positions tétraédriques $8(a)$. Les sites octaédriques

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des angles interatomiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38819: 9 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.

$16(d)$ sont occupés en désordre statistique par les atomes de fer et de lithium restants.

La structure de la forme ordonnée de LiFe_5O_8 est proche de la structure spinelle inverse. On assiste à une mise en ordre complète des atomes de lithium et de fer situés respectivement sur les positions octaédriques $4(b)$ et $12(d)$; alors que dans la forme désordonnée ces atomes partagent le même type de sites octaédriques. La forme ordonnée est une surstructure de la forme désordonnée. Cette situation est différente de celle que l'on rencontre dans le composé isomorphe LiAl_5O_8 où les atomes de lithium et d'aluminium occupent de façon statistique les positions octaédriques $12(d)$ ($0,17 \text{ Li}^+ + 11,83 \text{ Al}^{3+}$) et ($3,83 \text{ Li}^+ + 0,17 \text{ Al}^{3+}$) (Famery *et al.*, 1979). Par contre, à l'instar de l'aluminium dans LiAl_5O_8 , seuls les atomes de fer occupent les sites tétraédriques.

Les auteurs remercient P. Krishnan qui a synthétisé les cristaux au Laboratoire de Magnétisme (Meudon-Bellevue), M. Marezzio (Laboratoire de Cristallographie, 166X, Grenoble) pour ses conseils et R. Famery (ESPCI).

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
 BRAUN, P. B. (1952). *Nature (London)*, **27**, 1123.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.
 CHEARY, R. W. & GRIMES, N. W. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 74-84.
 DORMANN, J. L., NOGUES, M. & TOMAS, A. (1983). Soumis à *Phys. Status Solidi*.
 FAMERY, R., QUEYROUX, F., GILLES, J. C. & HERPIN, P. (1979). *J. Solid State Chem.* **30**, 257-263.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Tome III, Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1969). Tome I, Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, Birmingham: Kynoch Press.
 KRISHNAN, R. (1977). *Physica (Utrecht)*, **86-88 B**, 1457-1458.
 PORTIER, R. (1976). Thèse d'Etat Univ., Paris VI.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
 VAN DER BIEST, O. & THOMAS, G. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 70-76.