

2.161 Å for the calcium compound and 2.158 Å for the magnesium compound, although in agreement with each other to the extent of the standard deviations, are far removed from either of the values of 2.225 Å or 2.286 Å for beryllium. Some of the other bond distances however are close to values for beryllium or to each other. In particular the value 2.226 Å for the bond length involving $\text{Be}_{\text{II}}(0, y, z)$ and $\text{Be}_{\text{II}}(z, \frac{1}{2}-y, 0)$ in CaBe_{13} is very close to the former.

The author's thanks are due to Dr H. M. Finnieston, now of the Nuclear Power Plant Company, and to Mr J. Williams of the Metallurgy Division, A.E.R.E., for their interest and encouragement; and to Mr A. R. Curtis and Mr E. B. Fossey of the Theoretical Physics Division, A.E.R.E., for valuable discussion concerning the computation.

References

- BAENZIGER, N. C. & RUNDLE, R. E. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 258.
 BAKER, T. W. & WILLIAMS, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 519.

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BUDDERY, J. H. & THACKRAY, R. W. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 190.
 ELLIOT, R. O., CRAMMER, E. M. & ELLINGER, F. H. (1958). Los Alamos Scientific Laboratory, LA-2184.
 JAMES, R. W. & BRINDLEY, G. W. (1931). *Z. Kristallogr.* **78**, 470.
 KETELAAR, J. A. A. (1937). *J. Chem. Phys.* **5**, 668.
 KOEHLER, W. C., SINGER, J. & COFFINBERRY, A. S. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 394.
 RUNNALLS, O. J. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 222.
 SHOEMAKER, D. P., MARSH, A. E., EWING, F. J. & PAULING, L. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 637.
 SINELNIKOV, K. D., IVANOV, V. E. & ZELENSKY, V. F. (1958). Geneva Conference A/CONF. 15/P/2153.
 WHITTAKER, E. T. & ROBINSON, G. (1944). *The Calculus of Observations*, chap. 9, pp. 239-245. London: Blackie.
 WILLIAMS, J. & JONES, J. W. S. (1960). To be published.
 WILSON, A. J. C. (1955). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (PEISER, H. S., ROOKSBY, H. P. & WILSON, A. J. C.), pp. 55 and 656. London: The Institute of Physics.
 ZINTL, E. & HAUCKE, W. (1938). *Z. Electrochem.* **44**, 104.

Acta Cryst. (1962). **15**, 179

Structures Cristallines de Deux Variétés Allotropiques de Manganite de Baryum. Nouvelle Structure ABO_3

PAR ANTOINE HARDY

*Service de Chimie Minérale. Faculté des Sciences de Bordeaux; Commissariat à l'Energie Atomique,
Service de Physique des Solides, France*

(Reçu le 2 juin 1961 et révisé le 27 juin 1961)

BaMnO_3 at low temperature is hexagonal from the type BaNiO_3 . The space group is C_{6v}^4 , the parameters are $a = 5.672$ and $c = 4.71$ Å. There are two ABO_3 units in a unit cell. BaMnO_3 at high temperature belongs to the space group D_{6h}^4 with $a = 5.669$ and $c = 9.38$ Å. The hexagonal unit cell has four sample ABO_3 units. The lattice is constituted by layers of composition BaO_3 in a close-packed arrangement of atoms, like the one of the perovskite, but with a sequence $ABAC$.

Les composés, de formule générale ABO_3 , dérivés du type perovskite ont fait l'objet de nombreux travaux. Les différentes structures mentionnées correspondent à 1, 2, 6, 8 ou même davantage de motifs ABO_3 par maille.

Burbank (1948) envisage toutefois la possibilité d'une structure à 4 motifs.

BaMnO_3 de basse température

Le manganite BaMnO_3 de basse température a été préparé suivant une méthode analogue à celle de Scholder (1952), par thermolyse du manganate BaMnO_4 . La réaction est complète dès 400 °C. (Hardy, 1961). Nous avons vérifié oxydimétriquement que le manganèse répond à la valence 4 dans le produit formé.

L'étude radiocristallographique a été faite avec le rayonnement α du fer sur le produit pulvérulent. La similitude des diagrammes X montre que BaMnO_3 de basse température est un isotype de BaNiO_3 dont la structure a été établie par Lander (1951). Le groupe d'espace est $P6_3mc, C_{6v}^4$; les paramètres de la maille hexagonale ont pour valeurs:

$$a = 5,672 \pm 0,004, \quad c = 4,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

d'où:

$$c/a = 0,830.$$

La présence de 2 motifs BaMnO_3 dans la maille donne une densité X ($d_x = 6,01$ g./ml.) très voisine de la densité observée au picnomètre ($d = 6,06 \pm 0,10$ g./ml.).

L'atome de manganèse se trouve en position (a)

avec $z=0$, le baryum en position (b) avec $z=\frac{1}{4}$ et l'oxygène en position (c) avec $x=\frac{1}{8}$ et $z=\frac{3}{4}$, ce qui donne la répartition:

Mn	2	0, 0, 0
Ba	2	$\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{4}$
O	6	$\frac{1}{8}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4}$

Pour le calcul des intensités de diffraction X nous avons utilisé les facteurs de structure des *Tables Internationales*. Le Tableau 1 rassemble les indices de Miller possibles ($hk\cdot l$), les distances observées (d_o), les intensités calculées (I_c) et celles observées (I_o) déterminées au microdensitomètre Vassy. La concordance des intensités justifie les positions des atomes.

Tableau 1. *Données pour BaMnO₃ de basse température*

$hk\cdot l$	d_o (Å)	I_c	I_o	$hk\cdot l$	d_o (Å)	I_c	I_o
10-0	< 1	< 1		30-2	1,325	25	20
10-1	3,40	88	80	20-3	1,312	13	20
11-0	2,83	100	100	31-1		16	
20-0		3		40-0	< 1		
00-2	2,36	9	10	22-2	1,212	9	10
20-1	2,18	69	90	21-3	1,186	14	30
10-2		23		40-1		14	
21-0	< 1		31-2	15			
11-2	1,808	16	20	00-4		5	
21-1	1,731	30	40	32-0	< 1		
20-2		24		10-4	< 1		
30-0	1,639	18	20	32-1	16		
10-3		2		40-2	1,094	12	40
21-2		3		11-4	18		
22-0	1,418	20	20	41-0	1,072	19	10
31-0		< 1					

Le baryum, qui a douze voisins oxygène, constitue avec ceux-ci un empilement compact d'atomes. Le manganèse est situé au centre d'octaèdres réguliers formés d'oxygènes et groupés par files avec faces communes. Les distances inter-atomiques sont:

$$\begin{aligned} \text{Ba-O}_1 &= 2,84 \text{ \AA} & \text{Ba-O}_2 &= 2,86 \text{ \AA} \\ \text{Mn-O} &= 2,02 \text{ \AA} & \text{Mn-Mn} &= 2,35 \text{ \AA} \end{aligned}$$

BaMnO₃ de haute température

La thermolyse du manganite de baryum BaMnO₃ au-dessus de 1150 °C. conduit à une nouvelle variété allotropique. On observe sur le spectre de poudre des raies aux mêmes espacements que sur le spectre de la forme de basse température et, de plus, de nouvelles raies d'intensités moyennes et faibles. L'analyse oxydimétrique confirme la valence 4 du manganèse.

Pour obtenir des monocristaux de BaMnO₃ de haute température, nous avons chauffé un mélange de carbonates de baryum et de manganèse dans un rapport moléculaire de 4 à 1, sous argon à 1300 °C. pendant 10 heures; le refroidissement est lent. La variété obtenue se présente sous forme de petites paillettes noires, hexagonales et prismatiques.

Les diagrammes de Laue indiquent la présence d'un axe sénaire orthogonal à deux séries d'axes binaires. La méthode du cristal tournant donne les paramètres.

La masse spécifique, mesurée picnométriquement ($\rho=6,07 \pm 0,10$ g./ml.), et le volume de la maille imposent à celle-ci 4 motifs BaMnO₃.

Le groupe d'espace est déterminé sans ambiguïté par les extinctions systématiques relevées sur les diagrammes de Weissenberg obtenus avec le rayonnement α du fer pour les différentes zones accessibles selon les deux axes binaires différenciés: $P6_3/mmc$, D_{6h}^4 .

Le spectre de poudre Debye-Scherrer permet de préciser les paramètres:

$$a = 5,669 \pm 0,003, \quad c = 9,375 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

d'où le rapport d'axes:

$$c/a = 1,637.$$

Cette valeur est très voisine de la valeur théorique pour un empilement compact d'atomes.

D'autre part, les taches $hk\cdot l$ n'existent, pour $h-k=3n$, que si $l=2n$. Cette règle d'extinction spéciale, ainsi que la composition BaO₃ des couches impliquent que:

- (1) Le baryum occupe en (a) et en (c) deux positions sans paramètre.
- (2) Les oxygènes se situent en deux positions: l'une en (g) sans paramètre, l'autre en (h) avec $x=\frac{1}{8}$.
- (3) Le manganèse occupe en (f) une position à un paramètre.

La place du manganèse a été précisée par projection axiale de la densité électronique selon les plans (00 \cdot l). Le facteur de structure a été calculé au moyen de l'électro-sommeur de Fourier (Tournarie, à publier). L'intensité de la tache sensible 00-6, comparée à celles pratiquement constantes des taches 00-4 et 00-8, donne pour z la valeur 0,61 (Fig. 1). La répartition dans la maille est:

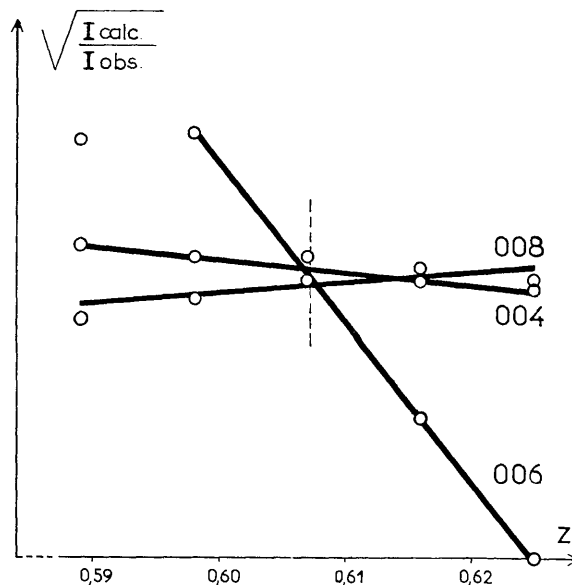


Fig. 1. Recherche de la position du manganèse par comparaison des intensités des taches 00- l .

Ba	2	0, 0, 0	2	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$
Mn	4	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0, 6l$		
O	6	$\frac{1}{2}, 0, 0$	6	$\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{4}$

Pour le calcul des intensités de diffraction X , nous avons utilisé les facteurs de structure des *Tables Internationales*. Le facteur de diffusion de Mn^{4+} a été calculé par interpolation de ceux de Mn^0 et de Mn^{7+} . Ce dernier a été extrapolé à partir des facteurs de diffusion des ions possédant le même nombre d'électrons. Le Tableau 2 groupe les indices de Miller, les distances réticulaires observées, les intensités calculées et observées.

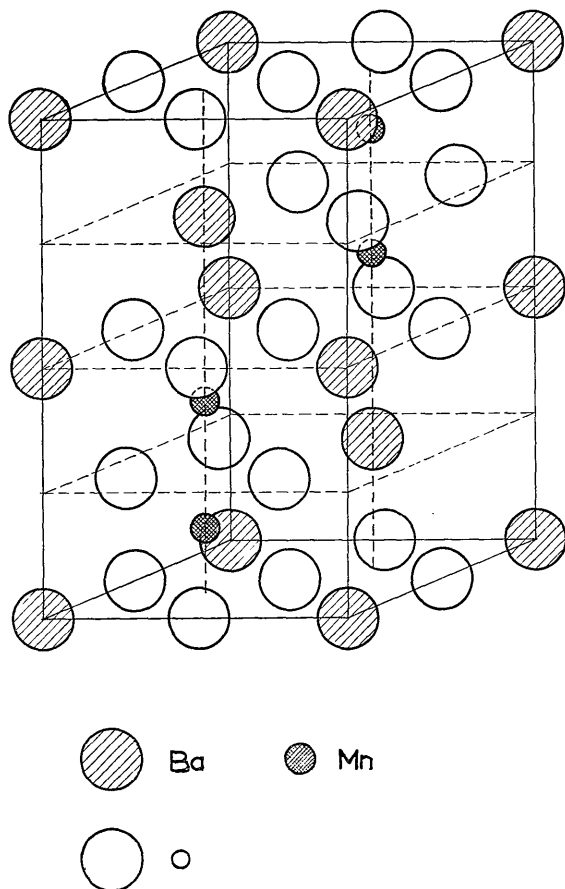


Fig. 2. Structure de $BaMnO_3$ de haute température. La maille de $BaMnO_3$ de basse température peut-être représentée par la moitié inférieure ou supérieure de cette figure.

Dans l'empilement compact de composition BaO_3 les couches se succèdent selon la suite $ABAC$. Celle-ci est intermédiaire entre la succession AB , qui existe dans $BaMnO_3$ de basse température, et la succession ABC de l'empilement cubique.

Chaque manganèse est presque au centre d'un octaèdre d'oxygènes. Ces octaèdres sont groupés par deux, avec une face commune, au lieu d'être en files, comme pour la variété précédente, ou isolés, comme

Tableau 2. Données pour $BaMnO_3$ de haute température

hkl	d_o (Å)	I_c	I_o	hkl	d_o (Å)	I_c	I_o
10-0		<1		32-0		<1	
00-2		<1		31-2	1,3068	20	20
10-1	4,31	10	10	10-7		<1	
10-2	3,367	86	80	31-3	1,2478	20	20
11-0	2,826	100	100	40-1		<1	
10-3	2,621	45	50	22-4	1,2128	11	10
20-1	2,367	14	20	21-6	1,1925	18	10
11-2		1		40-2	1,1872	12	10
00-4	2,339	15	10	31-4		5	
20-2	2,166	72	60	00-8		5	
10-4	2,125	5	10	20-7		1	
21-0		<1		40-3	1,1427	9	10
20-3	1,927	27	30	10-8		<1	
21-1		2		30-6		1	
11-4	1,814	18	20	31-5		9	
11-6		1		32-2	1,0951	13	40
10-5	1,753	9	10	21-7		<1	
30-2		<1		11-8		28	20
21-2	1,725	13	30	40-4	1,0843	2	
20-4	1,696	8	10	41-0	1,0718	32	50
30-0	1,635	22	20	20-8		1	
21-3	1,598	24	30	32-3	1,0600	14	40
00-6		<1		41-2		<1	
31-0		<1		22-6		1	
20-5		11		40-5		9	
10-6	1,494	13	30	31-6	1,0290	30	40
21-4	1,455	6	10	10-9		5	
40-0		<1		32-4		8	
22-0	1,418	25	30	50-0		<1	
22-2		<1		21-8		<1	
31-1		<1		50-1	0,9758	3	40
30-4	1,3393	6	10	41-4		39	
20-6		11					
21-5	1,3179	9	20				

dans un édifice de type perovskite cubique (Fig. 2).

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ de haute température (Burbank & Evans, 1948) possède également une structure intermédiaire; mais celle-ci est plus voisine du type cubique, l'empilement compact des couches constituant une suite $ABCACB$ et deux octaèdres seulement sur trois étant jumelés.

Les distances inter-atomiques relatives à $BaMnO_3$ de haute température sont très voisines de celles de la première variété:

$Ba-O_1$	= 2,83 Å	$Ba-O_2$	= 2,86 Å
$Mn-O_1$	= 1,94 Å	$Mn-O_2$	= 2,10 Å
Mn_1-Mn_2	= 2,62 Å	Mn_1-Mn_2'	= 3,88 Å

En résumé, la structure de $BaMnO_3$ de basse température répond au groupe d'espace C_{6v}^4 ; il est isotype de $BaNiO_3$. La variété de haute température appartient au groupe D_{6h}^4 . Elle est le premier exemple, à notre connaissance, d'une structure ABO_3 à 4 motifs élémentaires.

Références

- BURBANK, R. D. & EVANS, H. T., Jr. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 330.
 HARDY, A. (1961). *Bull. Soc. Chim. Franç.* **7**, 1329.
 LANDER, J. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 152.
 SCHOLDER, R. (1952). *Z. für Elektrochemie*, **56**, 880.
 TOURNARIE, M. (À publier.)