

La détermination complète de la stéréochimie de l'iodhydrate de l'hydroxyindolénine de la voaphylline, permet de remonter à celle de l'alcaloïde de base et révèle en particulier la configuration des deux fonctions oxygénées, qui n'avait pu être mise en évidence par les autres méthodes chimiques ou physico-chimiques.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calculs du C.N.R.S., essentiellement sur l'ordinateur CDC 3600, avec les programmes suivants:

– pour les calculs préliminaires (mise à l'échelle des intensités mesurées, corrections, confection d'un jeu de données): *FOTO*, en Fortran, écrit par C. Riche et D. Lanier.

– pour les séries de Fourier: un programme en Algol écrit par N. Poyer et A. Fulconis.

– pour l'affinement par les moindres carrés ou les distances et angles interatomiques, les programmes *ORFLS* et *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1962) assez profondément modifiés pour permettre notamment la variation simultanée d'atomes anisotropes et isotropes et l'introduction de la diffusion anormale.

L'auteur tient à remercier le Professeur J. Poisson, qui lui a fourni le sujet de ce travail et Mlle C. Stora, Directrice du laboratoire de Cristalochimie du C.N.R.S. à la Sorbonne, chez qui a été effectuée toute la partie expérimentale.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE, A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DUGAN, J. J., HESSE, M., RENNER, U. & SCHMID, H. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 60.
- HAMILTON, J. A., HAMOR, T. A., ROBERTSON, J. M. & SIM, G. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 5061.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KUNESCH, N., DAS, B. C. & POISSON, J. (1967a). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 2155.
- KUNESCH, N., DAS, B. C. & POISSON, J. (1967b). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 3551.
- LE MEN, J. & TAYLOR, W. I. (1965). *Experientia*, **21**, 508.
- MORISAKI, M., NOSOE, S. & IITAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1293.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
- ROLLETT, J. S. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 22. Oxford: Pergamon Press.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2036

## Structure aux Rayons X, Neutrons et Propriétés Magnétiques des Orthovanadates de Nickel et de Cobalt

PAR H. FUESS\* ET E. F. BERTAUT

*Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex No 85, 38-Grenoble-Gare, France*

ET R. PAUTHENET ET A. DURIF

*Centre National de la Recherche Scientifique, Cedex No 166, 38-Grenoble-Gare, France*

(Reçu le 2 février 1970)

The orthovanadates of nickel ( $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) and cobalt ( $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) are isomorphous. The cell constants in the orthorhombic system are  $a=8.24$ ,  $b=11.38$ ,  $c=5.906$  Å for  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , and  $a=8.30$ ,  $b=11.50$ ,  $c=6.030$  Å for  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , with four formula units per unit cell. The space group is *Abam*. The structure has been resolved by a modified triple-product method which takes the symmetry and correlation with other triple products into account. The atomic parameters were refined from X-ray and neutron diffraction data.  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  is paramagnetic between 4.2 and 300°K.  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  has a ferromagnetic transition point at 10°K. The moment on the  $\text{Co}^{2+}$  ion is  $\mu=2.7$   $\mu\text{B}$  at 4.2°K.

### Introduction

Des études complètes des systèmes  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  et  $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$  ont établi l'existence de trois vanadates:

meta- $\text{MV}_2\text{O}_6$ , pyro- $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et ortho-vanadate  $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (Brisi, 1957).

En appliquant la méthode statistique décrite plus loin, deux d'entre nous (Bertaut & Durif, 1959) ont pu attribuer des paramètres atomiques approximatifs dans le cas de  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  dont le groupe d'espace le plus probable est *Abam* ( $D_{2h}^{18}$ ). Leur étude était basée sur des intensités d'un monocristal.

\* Adresse actuelle: Institut Laue Langevin, Cedex 156, 38-Grenoble-Gare.

L'isomorphisme entre les orthovanadates de cobalt et de nickel a été confirmé par Brisi (1960) et par Durif, Pauthenet & Bertaut (1960). Cette dernière étude signalait déjà le caractère ferromagnétique aux basses températures de  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

Dans le travail présent, nous avons repris le sujet avec des moyens plus puissants, en associant la diffraction neutronique sur des poudres aux techniques de rayons X et des mesures magnétiques. Nous décrivons dans la première partie (1) une méthode de triples produits modifiée, tenant compte de la symétrie et de corrélations entre triples produits. Dans la deuxième partie (2) nous affinons les paramètres atomiques de V et de  $\text{M}=\text{Co}$ , Ni aux rayons X et de O aux neutrons. Les résultats des mesures de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique sont exposés dans la troisième partie. Enfin, la quatrième partie interprète les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à basse température et discute la nature des interactions magnétiques.

### 1. Détermination de la structure. Méthode des triples produits modifiée

La probabilité  $P^+$  de la positivité d'un signe peut toujours s'écrire sous la forme (1) (Bertaut, 1960a) où l'évaluation précise de  $x$  est évidemment primordiale surtout au début d'une détermination de structure.

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} x. \quad (1)$$

Lorsqu'il s'agit du signe d'un triple produit, on a en première approximation

$$x \simeq x_0 = M_{111} A(\mathbf{h}_I) A(\mathbf{h}_{II}) A(\mathbf{h}_{III}). \quad (2)$$

Ici  $A(\mathbf{h})$  est la valeur observée\* du facteur de structure normalisé. Nous allons démontrer par l'exemple de la détermination des premiers signes de la structure de  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  que *primo* la valeur de la moyenne  $M_{111}(4)$  dépend fortement de la symétrie et que *secondo* certains triples produits privilégiés interagissent fortement, de sorte qu'en deuxième approximation on a:

$$x = x_0 + \partial \quad (3)$$

où  $\partial$  est un terme correctif tenant compte de l'interaction de triples produits:

$M_{111}$  est donné par

$$M_{111} = \langle E(\mathbf{h}_I) E(\mathbf{h}_{II}) E(\mathbf{h}_{III}) \rangle. \quad (4)$$

$E(\mathbf{h})$  est l'expression algébrique du facteur de structure normalisé (5). Nous y désignons par  $\xi_j(h)$  le facteur de structure trigonométrique des atomes de l'espèce  $j$ , par  $t$  le nombre d'atomes dans l'unité asymétrique.  $\varphi_j(h)$  est l'analogue d'un facteur de forme.

$$E(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^t \varphi_j(\mathbf{h}) \xi_j(\mathbf{h}). \quad (5)$$

\* Pour la déduction de  $A(\mathbf{h})$  à partir des grandeurs expérimentales  $|F(\mathbf{h})|^2$  cf. Bertaut, Blum & Magnano (1956).

On a, par la définition même du facteur de structure normalisé

$$\langle |E(\mathbf{h})|^2 \rangle = 1 = \sum_{j=1}^t \varphi_j^2(\mathbf{h}) \langle |\xi_j(\mathbf{h})|^2 \rangle. \quad (6)$$

Nous noterons par  $\varphi_j$  (7) une grandeur indépendante de  $h$ .  $n_j$  est le nombre d'atomes  $j$  équivalents et  $Z_j$  le nombre d'électrons sur l'atome  $j$ .

$$\varphi_j = Z_j / \left( \sum_{j=1}^t n_j Z_j^2 \right)^{1/2}. \quad (7)$$

$\varphi_j(h)$  dans (6) s'exprimera alors en fonction de  $\varphi_j$ , du poids statistique de la réflexion  $\mathbf{h}$  et de l'ordre  $\tau$  du groupe de translation (Bertaut, 1956a).

#### Groupes de translation primitifs

Dans un groupe  $P$  on a pour une réflexion générale

$$\langle |\xi_j(\mathbf{h})|^2 \rangle = \xi_j(0) = n_j; \quad \varphi_j(\mathbf{h}) = \varphi_j \quad (8)$$

tandis que pour une réflexion spéciale de poids statistique  $p_h$  on a:

$$\langle |\xi_j(\mathbf{h})|^2 \rangle = p_h \xi_j(0) = p_h \cdot n_j; \quad \varphi_j(\mathbf{h}) = \varphi_j / \sqrt{p_h}. \quad (9)$$

#### Groupes de translation non primitifs

Dans un groupe de translation  $T$  d'ordre  $\tau$  on a (Bertaut, 1956a)

$$\langle |\xi_j(\mathbf{h})|^2 \rangle = \tau p_h \cdot n_{jT}; \quad \varphi_j(\mathbf{h}) = \varphi_j / \sqrt{\tau p_h}. \quad (10)$$

Il faut remarquer ici que dans (10)  $p_h$  est le poids statistique dans le groupe primitif, tandis que  $n_{jT}$  est le nombre de points équivalents dans le groupe non primitif. Nous noterons  $\xi_p(\mathbf{h})$  et  $\xi_A(\mathbf{h})$  les facteurs de structure trigonométriques dans les groupes respectifs  $Pbam$  et  $Abam$ .

Dans le groupe  $Abam$  ( $D_{2h}^{18}$ ) la position générale est

$$(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \pm (xyz; \bar{x}\bar{y}z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z). \quad (11)$$

Ici la première parenthèse contient les translations du groupe  $A$  d'ordre  $\tau=2$  et la deuxième parenthèse la position générale d'ordre huit du groupe  $Pbam$ . Dans ce dernier groupe, le produit de deux facteurs de structure se linéarise en  $n_{jp}$  = huit facteurs de structure

$$\begin{aligned} \xi_p(\mathbf{h}_1) \xi_p(\mathbf{h}_2) = & \xi_p(+++) + \xi_p(---) + \xi_p(-+-) \\ & + \xi_p(+ + -) + (-1)^{h_2+k_2} \xi_p(-++) \\ & + \xi_p(+ - -) + \xi_p(+ - +) \\ & + \xi_p(- + -) \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Ici, on a abrégé avec des notations évidentes

$$\begin{aligned} \xi_p(+++) = & \xi_p(h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2) \\ \xi_p(+ - -) = & \xi_p(h_1+h_2, k_1-k_2, l_1-l_2), \text{ etc.} \end{aligned}$$

#### Remarque

La technique de linéarisation de facteurs de structure préconisée par l'un de nous (Bertaut, 1960c) ne semble avoir trouvé aucun écho dans la littérature. Elle montre cependant clairement que sur les vecteurs

Tableau 1. Facteurs de structure normalisés

k	h	$A^2(hk0)$									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		—	0,24	—	0,80	—	0,26	—	1,69	—	0,0
2		0,24	0,60	1,69	0,40	1,45	0,36	0,0	0,52	0,0	0,0
4	2,55	0,0	0,19	0,0	0,27	0,0	0,48	0,0	1,29	0,0	0,0
6	0,77	0,50	0,0	2,02	0,50	1,27	0,0	0,0	0,0	0,0	
8	8,21	0,34	0,55	0,0	1,62	0,0	0,0	0,0	11,25	0,0	
10	0,46	0,47	2,54	4,69	0,0	3,15	1,24	0,0	0,0		
12	2,37	0,71	0,61	0,41	0,79	0,0	1,03				
14	0,39	0,0	7,34	0,0							

$\mathbf{h}_1$  et  $\mathbf{h}_2$  on peut construire  $n_j$  triples produits différents [cf. (12)]. Par exemple  $\xi_p(\mathbf{h}_1) \xi_p(\mathbf{h}_2) \xi_p(\mathbf{h}_3)$  est différent de zéro avec  $\mathbf{h}_3 = [h_1 - h_2, k_1 + k_2, l_1 - l_2]$  alors que  $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3$  n'est pas zéro.

Nous nous limitons ici au cas  $l=0$ . On a pour une réflexion spéciale  $hk0$ , en faisant  $h=h_1=h_2$  dans (12)

$$\xi_p(hk0)^2 = 2[\xi_p(0) + \xi_p(2h, 2k, 0) + (-1)^{h+k}(\xi_p(2h, 0, 0) + \xi_p(0, 2k, 0))] \quad (13)$$

Nous déduisons ici de (10) et (13)

$$p(hk0) = 2; \quad \varphi_j(hk0) = \varphi_j/2$$

$$p(h00) = p(0k0)4; \quad \varphi_j(h00) = \varphi_j(0k0) = \varphi_j/2\sqrt{2} \quad (14)$$

Avec l'abréviation

$$z_3 = \sum_{j=1}^{\dagger} n_j T \varphi_j^3$$

nous trouvons, grâce aux formules indiquées,

$$M_{111}[(h_1 k_1 0) \quad (h_2 k_2 0) \quad (h_3 k_3 0)] = 2z_3$$

$$M_{111}[(h_1 k 0) \quad (h_2 k 0) \quad (h_1 + h_2 0 0)] = 2\sqrt{2}z_3 \quad (15)$$

$$M_{111}[(h 0 0) \quad (0 k 0) \quad (h k 0)] = 4z_3.$$

Numériquement on a avec  $Z(\text{Ni})=26$ ,  $Z(\text{V})=18$  et  $Z(\text{O})=10$  et quatre molécules  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  dans la maille  $z_3=0,176$ .

Grâce aux valeurs de  $A^2(\mathbf{h})$  déduites des mesures d'intensité sur le monocristal et résumées dans le Tableau 1 et aux valeurs de  $M_{111}$  (15) il est possible

d'ordonner les triples produits selon leur importance comme le montre le Tableau 2. Il est évident que l'ordre aurait été très différent, si l'on avait pris partout la même valeur pour  $M_{111}$ .

#### Interactions entre triples produits

Sur trois vecteurs arbitraires  $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3$  de l'espace réciproque on peut construire les vecteurs différence suivants:

$$\mathbf{h}_I = \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3; \quad \mathbf{h}_{II} = \mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_1; \quad \mathbf{h}_{III} = \mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2 \quad (16)$$

On a alors

$$\mathbf{h}_I + \mathbf{h}_{II} + \mathbf{h}_{III} = 0 \quad (17)$$

Appelons  $s_1, s_2, s_3, s_4$  les signes des quatre triple produits non nuls  $Y_1(-\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_{III})$ ,  $Y_2(-\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3, \mathbf{h}_I)$ ,  $Y_3(-\mathbf{h}_3, \mathbf{h}_1, \mathbf{h}_{II})$  et  $Y_4(\mathbf{h}_I, \mathbf{h}_{II}, \mathbf{h}_{III})$ , construits sur les triplets des vecteurs dans (16) et (17). On a toujours

$$s_1 s_2 s_3 s_4 = +1 \quad (18)$$

Par exemple les vecteurs  $\mathbf{h}_1 = (\bar{3}, 2, 0)$ ;  $\mathbf{h}_2 = (0, 8, 0)$ ;  $\mathbf{h}_3 = (5, 10, 0)$  donnent lieu aux quatre triples produits numérotés 3, 6, 10 et 15 dans le Tableau 2. De plus on peut démontrer que l'interaction des triples produits introduit un terme correctif  $\vartheta(3)$  dans la probabilité  $P^+$  du triple produit  $Y_4(\mathbf{h}_I, \mathbf{h}_{II}, \mathbf{h}_{III})$ .

On a en effet (Bertaut, 1960b), formules IV-31 et V-5)

$$\vartheta \simeq z_3^2 M_{111} |A_I A_{II} A_{III}| (A_I^2 - 1) (A_{II}^2 - 1) (A_{III}^2 - 1) \quad (19)$$

Tableau 2. Classement de la positivité de signes de triples produits

N	$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh x$			$M_{111}  A_I A_{II} A_{III} $	$P^+$
	$h_I$	$h_{II}$	$h_{III}$		
1	8,8	8,0	0,8	8,7	1,0
2	3,10	3,2	0,8	4,01	0,999
3	0,4	0,8	0,12	3,5	0,998
4	$\bar{2}, \bar{1}\bar{4}$	2,10	0,4	3,43	0,998
5	$\bar{8}, \bar{8}$	3,10	5,2	3,04	0,995
6	$\bar{5}, \bar{1}\bar{0}$	0,8	5,2	3,04	0,995
7	$\bar{8}, \bar{8}$	8,4	0,4	3,03	0,995
8	$\bar{8}, \bar{8}$	0,12	8,4	2,94	0,994
9	$\bar{8}, \bar{8}$	5,10	3,2	2,70	0,991
10	0,8	3,2	3,6	2,64	0,990
11	$\bar{8}, \bar{0}$	5,10	3,10	2,48	0,986
12	$\bar{3}, \bar{1}\bar{0}$	3,6	0,4	2,41	0,984
13	$\bar{3}, \bar{1}\bar{0}$	3,2	0,12	2,41	0,984
14	4,0	0,8	4,8	2,02	0,965
15	$\bar{8}, \bar{8}$	3,6	5,2	2,00	0,964
16	4,0	8,8	4,8	1,90	0,956

Tableau 3. Paramètres de la maille de  $M_3V_2O_8$  (M = Co, Ni)

Groupe d'espace *Abam*.

I = présent travail  
II = Bertaut *et al.* (1959), III = Brisi (1960)

	$Ni_3V_2O_8$		$Co_3V_2O_8$	
	I	II	I	III
<i>a</i>	8,24 ± 0,01	8,24	8,30 ± 0,01	8,31
<i>b</i>	11,38 ± 0,01	11,39	11,50 ± 0,01	11,49
<i>c</i>	5,906 ± 0,008	5,915	6,030 ± 0,005	6,03

Dans l'exemple cité où  $h_I = (\sqrt{5}20)$ ,  $h_{II} = (880)$ ,  $h_{III} = (\sqrt{360})$  cf. Tableau 2, N° 15) on a:

$$x = x_0 + \vartheta = 2,00 + 0,65$$

de sorte que  $P^+$  monte de 0,96 à 0,99.

Le lecteur pourra vérifier que d'autres triplets vérifiant la relation (18) sont ceux numérotés 1, 2, 9, 11, et 2, 3, 10, 13 dans le Tableau 2.

*Remarque.* D'après (19),  $\vartheta$  peut être négatif: Est-ce qu'alors la correction peut donner une contradiction à la positivité du triple produit? Ou encore, peut-on prouver qu'un triple produit peut devenir négatif?

Considérons par exemple

$$h_I = (4,12,0), h_{II} = (0, \sqrt{4}, 0), h_{III} = (\sqrt{4}, \sqrt{8}, 0).$$

Le triple produit fournit:

$$x_0 = 0,9 \quad P^+ = 0,88.$$

On peut associer à  $h_I, h_{II}, h_{III}$  les trois vecteurs suivants

$$h_1 = (0, \sqrt{4}, 0), h_2 = (4, 4, 0), h_3 = (0, \sqrt{8}, 0).$$

On trouvera alors grâce au Tableau 1 que la correction est négative ( $\vartheta = -0,72$ ) donc qu'il y a contradiction manifeste avec la positivité du triple produit.

Mieux encore, si l'on ajoute à chacun des vecteurs  $h_1, h_2, h_3$  un vecteur arbitraire  $k$  de manière à obtenir

$$h_{1k} = h_1 + k, h_{2k} = h_2 + k, h_{3k} = h_3 + k,$$

les vecteurs  $h_I, h_{II}, h_{III}$  (16) ne varieront pas. On peut donc calculer la correction  $\vartheta_k$  pour chaque vecteur  $k$

Tableau 4. Intensités ( $\sum jF^2$ ) observées et calculées de  $Ni_3V_2O_8$

(n.o. = non observée)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Neutrons		Rayons-X	
			( $\sum jF^2$ ) <sub>obs</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>cal</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>obs</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>cal</sub>
0	2	0	8,0	12,8	12,1	11,1
1	2	0	78,9	80,2	10,2	10,5
1	1	1	26,5	26,1	n.o.	0,0
2	0	0	10,8	8,2	5,0	6,0
2	2	0	23,6	24,7	18,6	15,5
2	1	1	1,0	0,4	48,0	40,7
0	0	2	54,3	55,0	95,3	83,4
1	3	1				
0	4	0				
1	4	0	5,8	6,6	51,9	41,3
1	4	0	n.o.	1,4	1,9	3,0
0	2	2	11,2	10,2	11,3	10,4
2	3	1	224,7	224,1	35,7	29,0
1	2	2			189,2	213,6
3	2	0			108,6	104,6
3	1	1			52,4	62,4
2	0	2	6,0	5,2		
2	4	0	30,4	32,9	n.o.	5,0
2	2	2	14,8	19,3	9,5	13,9
3	3	1	1469,7	1457,4	5,3	4,0
4	0	0			234,8	241,9
1	5	1				
0	4	2				
3	4	0	4,0	1,8	n.o.	0,0
4	2	0	22,6	30,8	6,0	9,5
4	1	1	227,4	223,5	n.o.	1,2
0	6	0			33,7	25,9
3	2	2				
2	5	1				
1	1	3	97,5	95,0	2,2	3,4
1	6	0			23,2	29,8
2	4	2				
2	1	3				
2	1	3	n.o.	0,5	19,2	17,3

$$R = 0,06$$

$$R = 0,124$$

et la sommer ensuite. En prenant pour  $k$  les 18 vecteurs de la forme  $(0k0)$  et  $\pm(2,k,0)$  nous avons obtenu  $\sum\theta = -2,48$ ,  $P^+ = 0,04$ , c'est-à-dire que la probabilité est devenue 0,96 pour que le triple produit  $Y_4(\mathbf{h}_I, \mathbf{h}_{II}, \mathbf{h}_{III})$  soit négatif!

Ayant déterminé des signes sûrs de triples produits, nous avons ensuite paramétrisé certains signes de facteurs de structure en les notant  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc. Nous avons ensuite procédé à la réduction des signes paramétrisés d'une même classe en évaluant la probabilité par exemple pour que  $\alpha = \beta$ , nous servant encore de la formule (1).

#### Remarque

Cette méthode de paramétrisation et réduction a été appelée récemment 'symbolic addition' par Karle & Karle (1966).

Elle a, en fait, été préconisée par l'un de nous dans le cas centrosymétrique, il y a 14 ans, sous le nom de 'détermination de signes relatifs' (Bertaut, 1956b) et appliquée avec succès à la détermination de structures (cf.  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ , Bertaut, Blum & Magnano, 1956).

On arrive ainsi, en se servant uniquement des résultats du Tableau 2, aux relations entre signes

$$\begin{aligned} (3,2,0) &= (3,10,0) = -(5,2,0) = -(5,10,0) \\ &= -(3,6,0) = \alpha(\text{arbitraire}); (0,8,0) = (8,0,0) = (8,8,0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -(0,4,0) = -(0,12,0) = -(8,4,0) = +1; \\ (2,10,0) &= -(2,14,0); (4,0,0) = (4,8,0), \end{aligned}$$

dont l'utilisation a suffi pour faire apparaître les atomes lourds Ni et V et pour fixer ensuite tous les signes des réflexions non nulles du Tableau 2.

## 2. Etude cristallographique

Nous avons obtenu  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  sous forme d'une poudre jaune en chauffant des quantités stoechiométriques d'oxydes de nickel et de vanadium à  $800^\circ\text{C}$  pendant deux jours. Dans le cas du cobalt n'ayant pas obtenu un produit pur à  $800^\circ\text{C}$  en partant de  $\text{CoO}$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nous avons réchauffé le mélange jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$ . L'orthovanadate de cobalt a une couleur gris foncé.

L'homogénéité des produits a été confirmée par des clichés de Debye-Scherrer enregistrés avec la radiation de  $\text{Cr K}\alpha$  ( $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille de ce travail sont comparés aux paramètres donnés par Bertaut & Durif (1959) pour  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  et par Brisi (1960) pour  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (Tableau 3).

Nous avons mesuré les intensités aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre. Les radiations utilisées sont  $\text{Cu K}\alpha$  pour  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{Co K}\alpha$  pour  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Les diagrammes aux neutrons nous ont fourni des valeurs de

Tableau 5. Intensités ( $\sum jF^2$ ) observées et calculées de  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$   
(n.o. = non observée)

h	k	l	Neutrons		Rayons-X	
			( $\sum jF^2$ ) <sub>obs</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>ca1</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>obs</sub>	( $\sum jF^2$ ) <sub>ca1</sub>
0	2	0	9,8	6,4	28,2	43,4
1	2	0	29,8	25,4	43,2	38,6
1	1	1	2,2	0,1	n.o.	0,0
2	0	0	4,9	2,2	24,8	27,0
2	2	0	25,4	29,6	88,7	94,4
2	1	1	n.o.	1,5	105,7	115,6
0	0	2	27,0	29,2	380,0	342,9
1	3	1				
0	4	0	n.o.	0,02	102,8	141,9
1	4	0	12,3	8,7	12,2	15,2
0	2	2			35,8	35,5
2	3	1	47,7	51,3	856,1	906,9
1	2	2				
3	2	0	8,9	4,4	323,4	375,1
3	1	1	864,3	862,3	914,7	240,7
2	0	2			10,4	6,0
2	4	0	918,9	926,8	13,2	15,6
2	2	2	4,2	2,9	33,8	21,6
3	3	1	2654,4	2704,4	6,9	0,5
4	0	0			986,9	854,5
1	5	1				
0	4	2				
3	4	0	15,2	15,2	2,0	6,2
4	2	0	228,5	242,0	39,2	31,2
4	1	1			n.o.	0,0
0	6	0			117,8	119,8
3	2	2				
2	5	1	76,0	70,2	n.o.	3,0
1	1	3				
1	6	0	76,0	70,2	n.o.	3,0
2	4	2				
2	1	3	n.o.	0,2		

$$R=0,025$$

$$R=0,14$$

Tableau 6. Paramètres atomiques (entre parenthèse les déviations standard) affinés sur les données des rayons X (RX) et neutrons (NEU)

		Ni <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
		RX	NEU	RX	NEU
M(2) [8(e)]	y	0,125 (4)	0,127 (4)	0,131 (8)	0,143 (3)
V [8(f)]	x	0,125 (7)	—	0,128 (10)	—
	y	0,380 (3)	—	0,379 (5)	—
O(1) [8(f)]	x	0,230 (11)	0,237 (14)	0,255 (16)	0,250 (9)
	y	0,235 (8)	0,244 (5)	0,238 (15)	0,250 (2)
O(2) [8(f)]	x	0,255 (11)	0,243 (5)	0,246 (19)	0,248 (4)
	y	-0,010 (10)	-0,003 (5)	-0,005 (18)	-0,005 (2)
O(3) [16(g)]	x	0,003 (8)	0,003 (2)	0,003 (14)	0,010 (3)
	y	0,116 (9)	0,117 (2)	0,107 (13)	0,114 (2)
	z	0,282 (19)	0,272 (3)	0,270 (15)	0,282 (1)

$\sum jF_{\text{obs}}^2$  après correction du facteur de Lorentz et de la contamination de  $\lambda/2$ ,  $j$  est la multiplicité et  $F$  le facteur de structure.

### Affinement

Les positions occupées et les paramètres approximatifs sont:

4M(1) en 4(a)	0,0,0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	
8M(2) en 8(e)	$\pm(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, y, \frac{3}{4})$	$y=0,125$
8V		$x=0,125 \quad y=0,375$
8O(1)	en 8(f) $\pm(x, y, 0; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2})$	$x=0,250 \quad y=0,250$
8O(2)		$x=0,250 \quad y=0,0$
16O(3) en 16(g)	$\pm(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}y, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z)$	$x=0,0 \quad y=0,125 \quad z=0,250$

Nous avons effectué l'affinement des paramètres sur les données aux rayons X et aux neutrons en partant des paramètres approximatifs. Les valeurs des facteurs de structure aux rayons X ont été calculées en utilisant les amplitudes de forme des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), après une correction de dispersion anormale. Les amplitudes de diffusion  $b$  pour le calcul aux neutrons sont les suivantes (cf. Bacon, 1962)  $b_{\text{Ni}}=1,025$ ,  $b_{\text{Co}}=0,25$ ,  $b_{\text{V}}=-0,050$ ,  $b_{\text{O}}=0,577$  (en unités de  $10^{-12}$  cm).

La valeur de la longueur de Fermi  $b_{\text{O}}$  étant de même grandeur que celle des métaux, permet de déterminer les paramètres des atomes d'oxygène avec plus de précision qu'aux rayons X. On constate, en effet (cf. Tableau 4), que les déviations standard des paramètres des atomes des oxygène sont sensiblement plus faibles aux neutrons qu'aux rayons X.

La valeur numérique presque nulle de la longueur de Fermi  $b_{\text{V}}$  ne permet pas de préciser les paramètres du vanadium aux neutrons. Nous avons comparé dans les Tableaux 4 et 5 les valeurs  $\sum jF^2$  observées et calculées avec les paramètres du Tableau 6 pour Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> respectivement. Le facteur de véracité  $R$  est défini par  $R = \frac{\sum_k \sum_i |jF_{\text{obs}}^2 - jF_{\text{cal}}^2|}{\sum_k \sum_i jF_{\text{obs}}^2}$ , où la

sommation  $i$  est effectuée sur tous les plans  $hkl$  d'une observation et la sommation  $k$  sur toutes les observations. La valeur de  $R$  est de l'ordre de 3% pour les

mesures aux neutrons et de 12% pour les mesures aux rayons X. L'affinement sur les valeurs de  $\sum jF^2$  donne un grand poids aux raies intenses et conduit à un bon accord, l'accord est moins bon pour les petites raies que l'on observe d'ailleurs avec moins de précision.

Pour le calcul des distances interatomiques, nous nous sommes basés sur les paramètres des cations obtenus aux rayons X et les paramètres des atomes d'oxygène résultant de l'étude aux neutrons (Tableau 7).

Tableau 7. Distances interatomiques (en parenthèses les déviations standard)

M(1)=Ni, Co en site 4(a), M(2)=Ni, Co en site 8(e).

	Ni <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
M(1)-O(2)	2,00 (3)	2,04 (2)
M(1)-O(3)	2,09 (2)	2,12 (2)
M(2)-O(1)	1,99 (4)	2,15 (4)
M(2)-O(2)	2,08 (3)	2,01 (3)
M(3)-O(3)	2,05 (2)	2,06 (3)
V—O(1)	1,82 (4)	1,78 (3)
V—O(2)	1,72 (3)	1,67 (3)
V—O(3)	1,71 (2)	1,72 (2)

Les distances métal-oxygènes sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques conventionnels (Pauling, 1960). Les distances vanadium-oxygènes sont en moyenne de 1,74 Å dans Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et de 1,72 Å dans Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Elles sont en accord avec celles dans ErVO<sub>4</sub>: 1,72 Å (Patscheke, Fuess & Will, 1968) et dans Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 1,67-1,76 Å (Au & Calvo, 1967). La Fig. 1 montre la structure en projection sur le plan  $xy$ , les positions des atomes sont celles que nous avons obtenues pour Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

### 3. Mesures magnétiques. Mesures de la susceptibilité et de l'aimantation

Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité d'échantillons polycristallins est représentée dans la Fig. 2(b). Nous avons observé un comportement paramagnétique dans tout l'intervalle de température suivant une loi de Curie-Weiss. La température de Curie paramagnétique trouvée par extrapolation est  $\theta_p = -10^\circ\text{K}$  environ.

La constante de Curie déduite de la pente est égale à 1,02 en bon accord avec la constante théorique, calculée dans l'hypothèse du spin seul ( $C_M$  (theor)=1). On observe cependant une légère déviation de l'allure droite aux environs de 4 K. Celle-ci ainsi que l'existence d'une température  $\theta_p$  négative nous a induit à étudier le produit aux neutrons.

#### $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Fig. 3)

On trouve des courbes ( $\sigma, H$ ) qui ressemblent à celles d'un ferromagnétique sans atteindre la saturation vers 4,2° K (point de Curie 10° K), ce qui indique une anisotropie élevée. La constante de Curie déduite de la partie paramagnétique est 3,73 tandis que les valeurs théoriques de  $\text{Co}^{2+}$  sont 1,88 pour le spin seul et 5,61 considérant spin plus orbite. La constante de Curie observée pour CoO est de 3,07 (Trombe, 1951).

Le terme ferromagnétique permet de mesurer l'aimantation spontanée  $\sigma$  et par une double extrapolation des isothermes ( $\sigma_s, T$ ) et ( $\sigma_s, 1/H^2$ ) de déterminer l'aimantation à saturation absolue qui est égale à 6,4 magnétons de Bohr par molécule de  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Si les trois ions  $\text{Co}^{2+}$  étaient alignés, le moment serait de 2,13  $\mu\text{B}$ , bien inférieur au moment que l'on déduit de la courbe de paramagnétisme (4,56  $\mu\text{B}$ ).

#### 4. Recherche aux neutrons des structures magnétiques

##### $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$

Nous avons étudié le produit aux neutrons à la température ambiante à 4,2° K (Fig. 4) et à 0,35° K. Les diagrammes effectués aux basses températures montrent trois petites raies que l'on n'observe pas à l'ambiante et qui croissent un peu entre 4,2 et 0,35° K. Elles peuvent s'indexer comme 110, 011 et 130 dans la maille chimique. L'intensité de quelques raies nucléaires est légèrement modifiée. Ces effets sont cependant trop petits pour permettre une exploitation quantitative basée sur un diagramme de poudre.

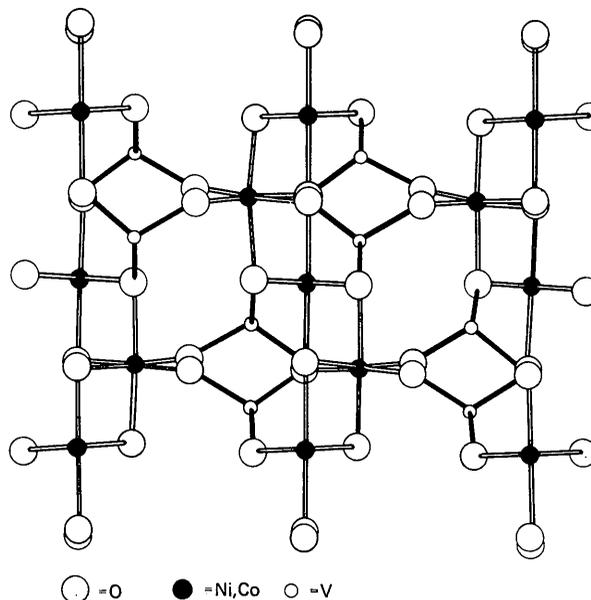


Fig. 1. Structure cristalline de  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , projection sur le plan  $xy$ ; grands cercles: oxygène; petits cercles vides: vanadium; cercles pleins: Ni, Co.

##### $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$

En étudiant le diagramme de  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  effectué à 4,2° K (Fig. 5), on ne trouve pas de raies nouvelles, mais une augmentation considérable de certaines raies nucléaires, due à une contribution ferromagnétique. Nous avons appliqué la théorie macroscopique (Bertaut, 1963) pour détecter l'éventuelle coexistence d'une composante antiferromagnétique susceptible d'expliquer l'écart entre les moments mesurés dans les régions para- et ferromagnétiques.

Numérotons les atomes des métaux du site 4(a) de 1 à 4:

$$(1) 000; (2) \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; (3) 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; (4) \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$$

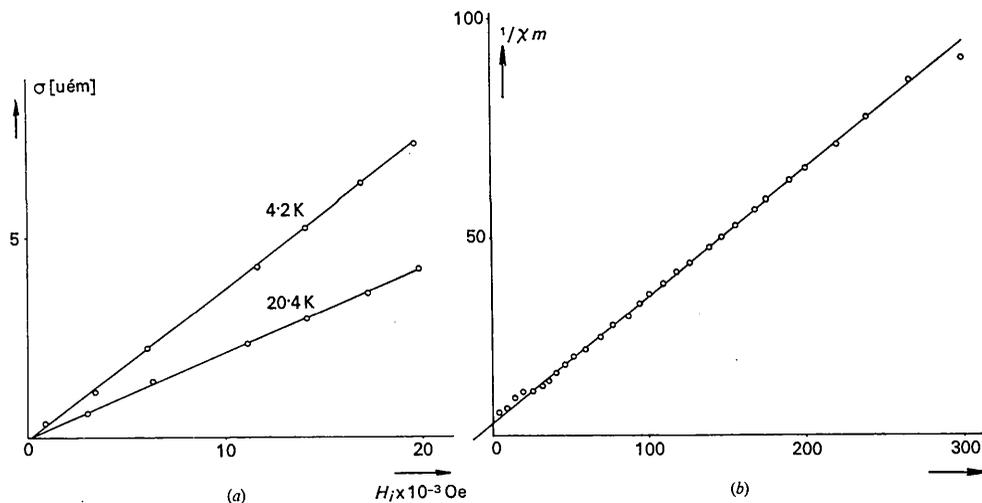


Fig. 2.  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ : mesure de (a) l'aimantation en fonction du champ et de (b) la susceptibilité réciproque en fonction de la température.

et ceux du site 8(e) de 5 à 12:

- (5)  $\frac{1}{4}y\frac{3}{4}$ ; (6)  $\frac{3}{4}\bar{y}\frac{3}{4}$ ; (7)  $\frac{1}{4}y\frac{3}{4}$ ; (8)  $\frac{3}{4}\bar{y}\frac{3}{4}$ ; (9)  $\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ ;
- (10)  $\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$ ; (11)  $\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ ; (12)  $\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$ ;

nous considérons les combinaisons linéaires suivantes des 12 spins:

$$\begin{aligned} F &= S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \\ G &= S_1 - S_2 + S_3 - S_4 \\ C &= S_1 + S_2 - S_3 - S_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= S_1 - S_2 + S_3 - S_4 \\ V_1 &= S_5 + S_6 + S_7 + S_8 + S_9 + S_{10} + S_{11} + S_{12} \\ V_2 &= S_5 - S_6 + S_7 - S_8 + S_9 - S_{10} + S_{11} - S_{12} \\ V_3 &= S_5 + S_6 - S_7 - S_8 + S_9 + S_{10} - S_{11} - S_{12} \\ V_4 &= S_5 - S_6 - S_7 + S_8 + S_9 - S_{10} - S_{11} + S_{12} \\ V_5 &= S_5 + S_6 + S_7 + S_8 - S_9 - S_{10} - S_{11} - S_{12} \\ V_6 &= S_5 - S_6 + S_7 - S_8 - S_9 + S_{10} - S_{11} + S_{12} \\ V_7 &= S_5 + S_6 - S_7 - S_8 - S_9 - S_{10} + S_{11} + S_{12} \\ V_8 &= S_5 - S_6 - S_7 + S_8 - S_9 + S_{10} + S_{11} - S_{12} \end{aligned} \quad (20)$$

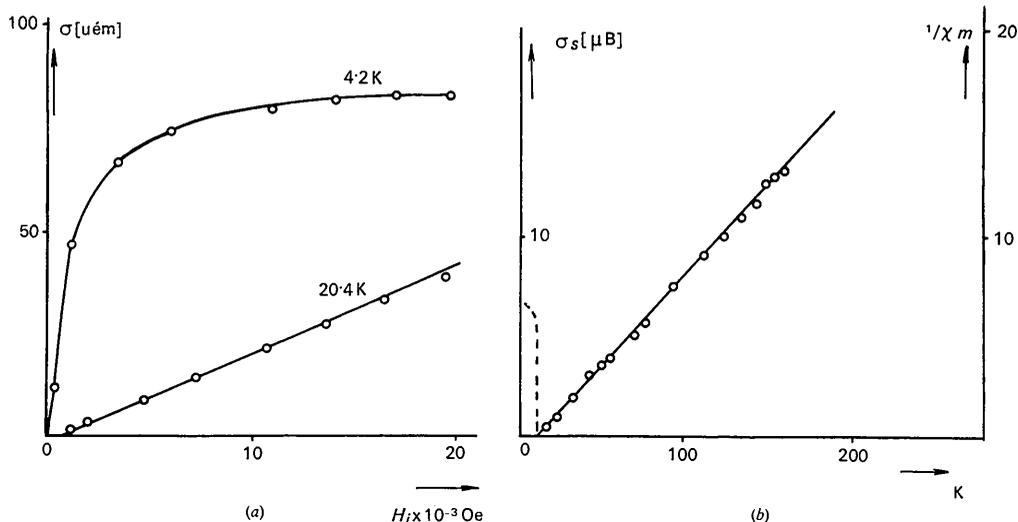


Fig. 3.  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ : mesure de (a) l'aimantation en fonction du champ et de (b) la susceptibilité réciproque en fonction de la température.

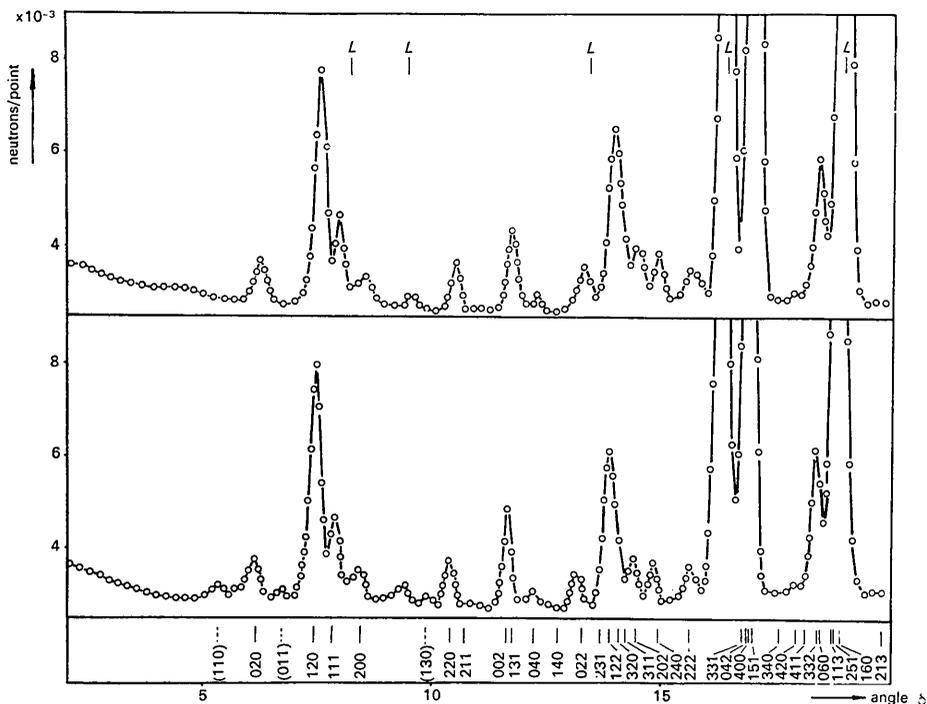


Fig. 4.  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ : diagramme de diffraction neutronique ( $\lambda = 1,19$ ) à la température ambiante (en haut) et à la température de l'hélium liquide.

Nous adoptons comme générateurs du groupe  $Abam$  les éléments de symétrie suivants: la translation  $A$   $(000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , le centre de symétrie  $\bar{1}$  en  $(000)$ , les axes  $2$  en  $(00z)$  et  $2_{1y}$  en  $(\frac{1}{2}y0)$  (cf. *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Les atomes ainsi que les combinaisons linéaires de spin se transforment sous les opérations de ces éléments de symétrie. On trouve 16 représentations irréductibles à une dimension (associées à un vecteur de propagation  $\mathbf{k}=0$ ). Ces représentations  $\Gamma$ , les caractères des éléments générateurs et les composantes des combinaisons linéaires se transformant selon la représentation  $\Gamma$  sont rangés dans le Tableau 8 avec le groupe magnétique correspondant (notation de Opechowski & Guccione, 1964). A toute représentation réelle et à une dimension correspond en effet un groupe magnétique (Bertaut, 1968). Les raies ayant une contribution magnétique suivent la règle  $k+l=2n$ , ce qui conduit aux vecteurs  $\mathbf{F}$  pour le site  $4(a)$  et  $\mathbf{V}_1$  pour le site  $8(e)$ . Le couplage entre les sites  $4(a)$  et  $8(e)$  ne peut se faire qu'à l'intérieur des représentations paires  $\Gamma_g$ . Nous trouvons dans le Tableau 8 trois représentations  $\Gamma_3, \Gamma_5$  et  $\Gamma_7$  où les modes  $\mathbf{F}$  et  $\mathbf{V}_1$  coexistent. L'augmentation considérable de la raie 200 exclut un ferromagnétisme selon l'axe  $x$ , donc la représentation  $\Gamma_7$ ; il reste comme modèles possibles un ferromagnétisme selon  $y$  ( $\Gamma_3$ ) ou  $z$  ( $\Gamma_5$ ).

Dans le premier cas, un mode antiferromagnétique  $\mathbf{G}$  selon  $x$  peut coexister sur les sites  $4(a)$ , tandis que dans la représentation  $\Gamma_5$  la coexistence de  $\mathbf{V}_3$  selon l'axe  $x$  sur les sites  $8$  est possible.

Nous avons obtenu les intensités magnétiques comme différences entre les intensités (corrigés de Lorentz) enregistrés à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide.

Elles étaient ensuite normalisées par rapport à la somme des intensités nucléaires des raies 311, 202 et 240. Dans le Tableau 9, ces valeurs sont comparées avec les valeurs calculées pour les deux directions possibles du spin (selon l'axe  $y$  et l'axe  $z$ ). L'accord est

nettement meilleur pour  $\Gamma_5$  qui permet un couplage antiferromagnétique selon  $x$  sur les sites  $8(e)$  (vecteur  $\mathbf{V}$ ). Cependant, un mode antiferromagnétique  $\mathbf{V}_3$  selon  $x$  implique l'existence de raies avec  $k+l=2n+1$  qui ne sont pas observées. Nous avons calculé les valeurs des intensités magnétiques  $\sum_j F^2$  en utilisant un facteur de forme expérimental (Scatturin, Corliss, Elliot & Hastings, 1961) pour  $\text{Co}^{2+}$ .

Tableau 9. Comparaisons entre les intensités magnétiques observées ( $\sum_j F^2 M_{\text{obs}}$ ) et calculées

(I:  $S=1,34$ , ferromagnétisme selon  $z$ ; II:  $S=1,17$ , ferromagnétisme selon  $y$ )

			$\sum_j F^2 M_{\text{obs}}$	$\sum_j F^2 M_{\text{cal}}$	
				I	II
0	2	0	2,2	15,3	0
1	2	0	102,8	104,1	28,3
1	1	1	41,7	45,9	45,6
2	0	0			
2	2	0	15,7	25,4	16,5
1	3	1	27,1	30,8	30,0
0	0	2			
0	4	0	13,3	9,8	0
1	4	0	n.o.	0,4	0
0	2	2	4,9	4,7	19,7
1	2	2	105,6	109,7	140,1
3	2	0			
3	1	1	92,2	81,4	216,6
2	0	2			
2	4	0	154,8	148,4	62,8
2	2	2	10,4	9,1	12,5

Le moment magnétique moyen par ion de  $\text{Co}^{2+}$  pour l'arrangement des spins selon  $z$  est  $\mu=(2,7 \pm 0,4)\mu_B$ . L'accord avec le moment que l'on tire des mesures magnétiques ( $2,13\mu_B$ ) est assez satisfaisant. Le groupe de Shubnikov est  $Ab'a'm$ .

### Interactions magnétiques

Nous essayons d'expliquer le comportement différent des orthovanadates de nickel et de cobalt à l'aide de

Tableau 8. Représentations et groupes magnétiques dans le groupe d'espace  $Abam$

Représentation	Caractérisation des générateurs	Site 4(a)			Site 8(e)			Groupe magnétique en $Abam$	Groupe magnétique en $Cmca$
		$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$		
$\Gamma 1g$	$A \bar{1} 2z 2_{1y}$	.	.	$G$	.	$V(3)$	.	$Abam$	$Cmca$
$\Gamma 2g$	$-1+1+1+1$	.	.	$A$	$V(7)$	.	$V(5)$	$A_p bam$	$C_p mca$
$\Gamma 3g$	$+1+1-1+1$	$G$	$F$	.	$V(1)$	.	.	$Ab'a'm'$	$Cm'ca'$
$\Gamma 4g$	$-1+1-1+1$	$A$	$C$	.	$V(5)$	.	$V(7)$	$A_p b'am'$	$C_p m'ca'$
$\Gamma 5g$	$+1+1+1-1$	.	.	$F$	$V(3)$	.	$V(1)$	$Ab'a'm$	$Cm'c'a'$
$\Gamma 6g$	$-1+1+1-1$	.	.	$C$	.	$V(7)$	.	$A_p b'a'm$	$C_p m'c'a'$
$\Gamma 7g$	$+1+1-1-1$	$F$	$G$	.	$V(1)$	.	$V(3)$	$Aba'm'$	$Cm'c'a$
$\Gamma 8g$	$-1+1-1-1$	$C$	$A$	.	.	$V(5)$	.	$A_p ba'm'$	$C_p m'c'a$
$\Gamma 1u$	$+1-1+1-1$	.	.	.	$V(2)$	.	$V(4)$	$Abam'$	$Cm'ca$
$\Gamma 2u$	$+1-1+1+1$	.	.	.	.	$V(2)$	.	$Ab'a'm'$	$Cm'c'a'$
$\Gamma 3u$	$+1-1-1-1$	.	.	.	$V(4)$	.	$V(2)$	$Ab'am$	$Cmca'$
$\Gamma 4u$	$+1-1-1+1$	.	.	.	.	$V(4)$	.	$Aba'm$	$Cm'c'a$
$\Gamma 5u$	$-1-1+1+1$	.	.	.	$V(6)$	.	$V(8)$	$A_p b'a'm'$	$C_p m'c'a'$
$\Gamma 6u$	$-1-1+1-1$	.	.	.	.	$V(6)$	.	$A_p bam'$	$C_p m'ca$
$\Gamma 7u$	$-1-1-1+1$	.	.	.	$V(8)$	.	$V(6)$	$A_p ba'm$	$C_p m'c'a$
$\Gamma 8u$	$-1-1-1-1$	.	.	.	.	$V(8)$	.	$A_p b'am$	$C_p mca'$

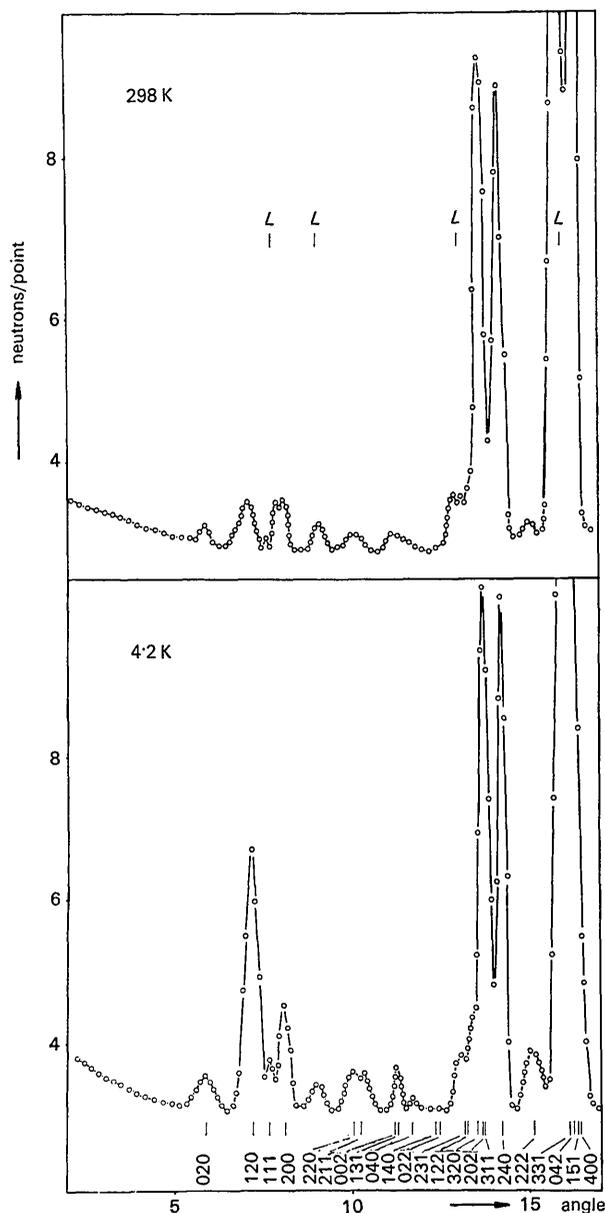


Fig. 5.  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ : diagramme de diffraction neutronique ( $\lambda = 1,11$ ) à la température ambiante (en haut) et à la température de l'hélium liquide.

ce que l'on sait qualitativement des interactions magnétiques (Anderson, 1963; Goodenough, 1963; Kanamori, 1959).

Les cations se trouvent dans deux sites octaédriques différents. Les interactions peuvent se faire entre cations d'un même site [4(a)-4(a), 8(e)-8(e)] et entre cations de deux sites différents [4(a)-8(e)]. L'échange entre cations du site 4(a) se fait par l'intermédiaire de deux anions (super-superéchange); il est donc faible. L'échange entre les sites 8(e) et 4(a) peut être du type direct ou du type superéchange à angle droit [Fig. 6(b)]. Les octaèdres des sites 8(e) s'empilent selon *c* avec

une arête commune; la distance entre les cations est de 2,96 Å dans les deux cas. Les distances entre ions dans les sites 4(a) et 8(e) est de 2,91 Å (nickel) et de 2,94 Å (cobalt). Les niveaux  $t_{2g}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  sont complètement remplis (configuration  $t_{2g}^6 e_g^2$ ), l'échange direct qui se fait par intermédiaire des orbitales  $t_{2g}$  est donc exclu.

L'échange direct entre les ions de cobalt est positif (Goodenough, 1963).

*Superéchange à l'angle droit*

L'interaction d'un cation *a* avec un autre cation *b* à travers un anion peut se faire par l'intermédiaire d'une orbitale ou de deux orbitales différentes de l'anion. Une description détaillée des différents chemins magnétiques est donnée par Andron & Bertaut (1966). Pour  $\text{Ni}^{2+}$  le seul mécanisme opérant est celui de deux orbitales de l'anion  $p\sigma$  et  $p\sigma'$  favorisant un parallélisme des spins (Kanamori, 1959)

$$d_{x^2-y^2} - \sigma - p_x; \quad p_y - \sigma' - d_{x^2-y^2}. \quad (21)$$

La Fig. 6(b) illustre la relation (21).

Pour l'orthovanadate de cobalt trois mécanismes à une orbitale entre cations *a* et *b* sont possibles; la Fig. 6(a) illustre l'un d'eux:

$$d_{xz} - \pi - p_z - \pi - d_{yz}. \quad (22)$$

En plus du mécanisme décrit par la relation (22), nous trouvons encore quatre chemins magnétiques qui font intervenir deux transferts à travers deux orbitales de

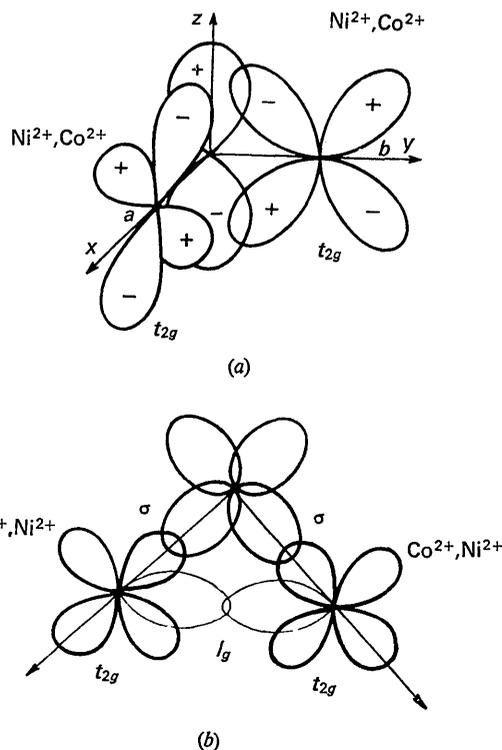


Fig. 6. Transfert par (a) deux orbitales *p*, (b) une orbitale *p*.

l'anion. Le bilan de ces interactions peut expliquer le ferromagnétisme observé dans  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . La présence d'une seule interaction faible du type super-super-échange peut expliquer l'absence d'un ordre magnétique dans  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

#### Références

- ANDERSON, P. W. (1963). Dans *Magnetism*. Ed. RADO et SUHL, Vol. 1, p. 25. New York: Academic Press.
- ANDRON, B. & BERTAUT, E. F. (1966). *J. Physique*, **27**, 619.
- AU, P. K. & CALVO, C. (1967). *Canad. J. Chem.* **45**, 2297.
- BACON, G. (1962). *Neutron Diffraction*, 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press.
- BERTAUT, E. F. (1956a). *Acta Cryst.* **9**, 322.
- BERTAUT, E. F. (1956b). *Bull. Soc. Franç. Minér. Cryst.* **79**, 392.
- BERTAUT, E. F. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 546.
- BERTAUT, E. F. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 643.
- BERTAUT, E. F. (1960c). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 202. Oxford: Pergamon Press.
- BERTAUT, E. F. (1963). Dans *Magnetism*, Ed. SUHL et RADO, Vol. III, p. 149. New York: Academic Press.
- BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217.
- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956). *Bull. Soc. Franç. Minér. Cryst.* **79**, 536.
- BERTAUT, E. F. & DURIF, A. (1959). *J. Phys. Radium*, **20**, 54S.
- BRISI, C. (1957). *Ann. Chim., Roma*, **47**, 806, 815.
- BRISI, C. (1960). *Ric. Sci.*, **30**, 1339.
- DURIF, A., PAUTHENET, R. & BERTAUT, E. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1015.
- GOODENOUGH, J. (1963). *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: John Wiley.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KANAMORI, J. (1959). *J. Phys. Chem. Soc.* **10**, 87.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1964). Dans *Magnetism*, Ed. RADO et SUHL, Vol. 11A, p. 105. New York: Academic Press.
- PATSCHKE, E., FUESS, H. & WILL, G. (1968). *Chem. Phys. Letters*, **2**, 47.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SCATTURIN, C., CORLISS, L., ELLIOT, N. & HASTINGS, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 19.
- TROMBE, F. (1951). *J. Phys. Radium*, **12**, 171.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2046

### Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen.

#### V. Diaquooxonium-salicylsäure-5-sulfonat, $\text{H}_7\text{O}_3^+[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3^-]^*$

VON DIETRICH MOOTZ UND JOSÉ FAYOS†

*Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

(Eingegangen am 5. Januar 1970)

A three-dimensional X-ray diffraction analysis of the crystalline trihydrate of 5-sulphosalicylic acid,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , revealed the ionic nature of this compound and its correct formulation as diaquo-oxonium salicylic acid 5-sulphonate,  $\text{H}_7\text{O}_3^+[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})\text{SO}_3^-]$ . The material crystallizes in space group *Pbca* with eight formula units per unit cell of dimensions  $a=6.647$ ;  $b=24.515$ ;  $c=13.880$  Å. With 1846 observed independent automatic diffractometer data minus 12 strong low orders the final *R* value is 0.041. The diaquo-oxonium cation is formed by the transition of the acid proton of the sulpho group into the water structure, which gives rise to two very short hydrogen bonds with  $\text{O} \cdots \text{O}$  distances of 2.442 and 2.516 Å at an angle of  $109.8^\circ$ . The excess proton resides at the apex oxygen with the shortest hydrogen bond not far from being centred. All protons of the crystal structure bonded to oxygen atoms form hydrogen bonds, including a weak bifurcated interaction at an intramolecular hydrogen bond. This and the distribution of covalent bond lengths in the anion is similar to the situation in salicylic acid itself.

Organische Sulfonsäuren mit ihrer grossen Vielfalt beschriebener Vertreter, ihrer Eigenschaft als starke Säuren

und ihrer verbreiteten Tendenz zur Verbindungsbildung mit Wasser sind eine ergiebige Stoffklasse für das Studium des hydratisierten Protons in Kristallstrukturen. Die Verbindung von Äthan-1,2-disulfonsäure mit zwei Molekülen Wasser hatte als Dioxoniumsalz  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$  Gelegenheit zur Beobachtung des Oxoniumions  $\text{H}_3\text{O}^+$  und zur Untersuchung seiner Wasserstoffbrückenbindung gegeben (Mootz & Wunderlich, 1970). Als Objekt für eine

\* Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in einem grösseren Zusammenhang auf dem VIII. Internationalen Kongress für Kristallographie in Stony Brook, N.Y., U.S.A., vorgetragen (Mootz, Altenburg, Fayos & Wunderlich, 1969). Mitteilung IV: Mootz & Wunderlich, 1970.

† Gegenwärtige Adresse: Instituto de Química Física Rocasolano, Serrano 119, Madrid 6, Spanien.