

et dans les dichlorure de calcium à 6 et $2\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Borel, 1977*a,b*). Dans le cas de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par contre, les ions chlore sont intercalés entre les polyèdres de coordination des ions calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_9$.

Les trois formes α , β et γ de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se distinguent au niveau de la coordination des ions calcium, et des agencements des polyèdres de coordination. La forme α est composée d'unités dimères centrosymétriques $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ reliées par des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$. Les deux ions calcium présentent une coordination sept avec deux ions chlore communs. La forme β est constituée par des chaînes parallèles à l'axe b , avec une période de composition $[\text{Ca}_3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, entre lesquelles interviennent des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$. Deux des trois ions calcium de la période ont une coordination de huit ($7\text{H}_2\text{O}$ et 1Cl), le troisième est coordonné à six ions chlore. La forme γ est composée d'entités $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ reliées par des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$.

Références

- BASSETT, H., BARTON, G. W., FOSTER, A. R. & PATEMAN, C. R. J. (1933). *J. Chem. Soc.* pp. 151–164.
- BASSETT, H., GORDON, H. F. & HENSHALL, J. H. (1937). *J. Chem. Soc.* pp. 971–973.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- LECLAIRE, A. (1976). Thèse Caen n° CNRS A011727.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*a*). *Acta Cryst.* **B33**, 1608–1610.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*b*). *Acta Cryst.* **B33**, 2938–2940.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 900–902.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 585–588.
- LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1861–1866.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1035–1038.
- SHEPELEV, A. T., LYASHENKO, M. N. & DRUZHININ, I. G. (1950). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 379–381.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2759–2761

Structure du Phosphore de Cobalt et de Manganèse

PAR DANIEL FRUCHART ET MADELEINE BACMANN

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

ET PAUL CHAUDOUET

ER 155 du CNRS, Section Génie Physique, INP Grenoble, BP 46, 38042 Saint Martin d'Hères, France

(Reçu le 20 décembre 1979, accepté le 29 juillet 1980)

Abstract. CoMnP , orthorhombic, $Pnma$; at 293 K $a = 5.947$ (1), $b = 3.504$ (2), $c = 6.726$ (2) Å, $Z = 4$, $D_x = 6.86$ Mg m^{-3} . Final R value is 0.033 for 497 reflections (Ag $K\alpha$ radiation). The structure is of the ordered Co_2P type ($C23$) with tetrahedral and square-pyramidal phosphorus coordination respectively for Co and Mn atoms. No deviation from the centrosymmetric group could be detected.

Introduction. Lors des travaux antérieurs réalisés sur poudre les caractéristiques structurales du composé CoMnP ont été déterminées (Roger, 1970; Fruchart, Martin-Farrugia, Rouault & Sénateur, 1980). CoMnP est orthorhombique de structure type Co_2P alors que Mn_2P est hexagonal de type Fe_2As (Roger, 1970;

Nylund, Roger, Sénateur & Fruchart, 1972). Les paramètres de maille de CoMnP varient peu avec la température.

La diffraction neutronique, qui différencie bien le manganèse et le cobalt, a permis de montrer que l'ordre métallique est complet. Les atomes de cobalt et de manganèse occupent respectivement les sites tétraédriques et pyramidaux (cinq voisins) formés par le motif des atomes de phosphore, les trois éléments Mn, Co et P étant en position 4(c) du groupe $Pnma$.

Au-dessous de $T_c = 583$ K le composé s'ordonne magnétiquement, sa structure essentiellement ferromagnétique sur le manganèse n'est pas en fait colinéaire et ne peut se décrire dans le groupe centrosymétrique $Pnma$ (Fruchart *et al.*, 1980). L'analogie avec

l'évolution des composés voisins tels que FeAs et CoAs (Selte, Kjekshus & Andresen, 1972) où l'abaissement de symétrie constaté correspond au passage $Pnma \rightarrow Pn2_1a$ a été initialement retenue par erreur. En fait les couplages magnétiques au sens de Bertaut (1968), entraînant une perte d'un miroir contenant les atomes métalliques, sont uniquement compatibles avec le groupe $P2_12_12_1$.

Des monocristaux de CoMnP, élaborés par une méthode de bain métallique (étain) couramment utilisée pour les phosphures, ont permis une redétermination précise de la structure cristalline.

Un cristal de dimensions $0,112 \times 0,176 \times 0,080$ mm monté selon une direction voisine de **b**, sur un diffractomètre à quatre cercles Philips a été utilisé pour les mesures d'intensité à température ambiante, avec la radiation $K\alpha$ de l'argent filtrée par un monochromateur en graphite. Pour la collecte de données un balayage $\theta-2\theta$ fut choisi et le fond continu mesuré à $\theta \pm 0,6^\circ$ de chaque côté du pic de Bragg.

Les intensités, collectées dans l'intervalle $3 < \theta < 30^\circ$ ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et des effets d'absorption. Cette correction d'absorption utilise la méthode de la quadrature gaussienne avec une grille de $11 \times 19 \times 7$ points, le faciès régulier du cristal étant décrit par ses 10 plans limites. Les facteurs de transmission calculés se situent dans le domaine 0,944–0,959.

L'écart-type σ estimé selon (1) tient compte des erreurs dues aux fluctuations statistiques de comptage σ_c et de celles provenant de l'instabilité instrumentale déterminée à partir des réflexions de contrôle. La pondération utilisée est en $1/\sigma^2$.

$$\sigma^2(I_o) = \sigma_c^2(I_o) + \text{STAB}^2 \times I_o^2 \text{ avec STAB} = 0,0055. (1)$$

Pour s'affranchir des phénomènes de réflexions multiples et d'extinction secondaire anisotrope constatés sur les raies intenses, seules les réflexions relatives à des valeurs de $\sin \theta/\lambda$ supérieures à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$ furent retenues pour l'affinement. 497 réflexions correspondant à 265 réflexions indépendantes ont été prises en compte.

Les tests de Howells, Philips & Rogers (1950) effectués à partir des facteurs de structure quasi-normalisés $E(hkl)$ ne donnent pas de réponse déterminante quant à l'existence d'un centre de symétrie.

La structure a tout d'abord été affinée dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec les paramètres de position issus du précédent travail sur poudre. Dans $Pnma$ les trois types d'atomes occupent la position spéciale 4(c) avec $y = \frac{1}{4}$. Cette position spéciale est transformée en position générale par le choix d'une valeur différente du paramètre y . Les facteurs de diffusion pris égaux à ceux des atomes neutres sont générés à partir d'une fonction analytique selon le modèle de Cromer & Mann (1968) et les corrections de dispersion anormale faites avec les données de Cromer & Liberman (1970).

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($y = \frac{1}{4}$) et facteurs thermiques anisotropes

Les facteurs de température sont de la forme

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{13}hla^*c^*)].$$

Les U_{ij} sont exprimés en 10^4 \AA^2 .

		<i>x</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Co	4(c)	0,14249 (8)	0,43558 (7)	18 (2)	57 (3)	47 (2)	0 (1)
Mn	4(c)	0,02777 (9)	0,83118 (9)	29 (2)	69 (3)	54 (3)	-2 (1)
P	4(c)	0,76751 (14)	0,37393 (15)	20 (3)	63 (3)	63 (4)	-3 (1)

Huit cycles d'affinement effectués à l'aide du programme XRAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) et portant sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope conduisent à un indice résiduel $R_w = 0,057$. A chaque cycle les paramètres y des trois types d'atomes se rapprochent de la valeur particulière $y = 0,25$. Lors de cycles supplémentaires effectués en libérant l'anisotropie des termes de Debye-Waller, les facteurs de température dérivent systématiquement vers des valeurs non positives pour les trois sites. Quatre cycles d'affinement entrepris alors dans le groupe centrosymétrique $Pnma$ conduisent à un indice résiduel $R_w = 0,033$.* A l'issue du dernier cycle, les écarts Δ sur tous les paramètres sont inférieurs à $10^{-3} \sigma$.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique (avec $U_{12} = U_{23} = 0$ par raison de symétrie) sont donnés dans le Tableau 1.

Les coefficients U_{11} sont, pour les trois sites, systématiquement plus faibles que U_{22} et U_{33} . Cet écart ne semble pas d'origine structurale puisque cette situation n'existe pas pour le composé isomorphe V_2P où tous les U_{ii} sont du même ordre de grandeur (Berger & Terenius, 1976). Il résulterait plutôt de l'existence de phénomènes d'extinction secondaire anisotrope qui, comme le montre la détermination du tenseur d'extinction g à partir de $I_c/I_o = f(I_o)$, affectent peu les plans proches de la famille $h00$, relativement aux autres. Bien que les réflexions utilisées correspondent à des valeurs de $\sin \theta/\lambda > 0,65 \text{ \AA}^{-1}$, cette extinction reste néanmoins sensible. L'écart entre U_{11} et U_{22} , U_{33} s'accroît encore lorsque toutes les réflexions sont prises en compte alors qu'une correction d'extinction secondaire isotrope est appliquée.

Nous avons vérifié que les paramètres atomiques ne sont pas affectés au-delà des écarts précédemment déterminés lorsque l'affinement est mené en utilisant les valeurs U_{11} trouvées pour V_2P , les autres facteurs thermiques étant laissés libres ou non.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35528: 5 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) dans CoMnP

Les écarts-type sont tous compris entre 1 et 2×10^{-3} Å.

Co-P	2,211	Co-Mn (x2)	2,705
Co-P (x2)	2,235	Co-Mn (x2)	2,722
Co-P	2,268	Co-Mn	2,747
Mn-P	2,443	Co-Mn	2,777
Mn-P (x2)	2,497	Co-Co (x2)	2,587
Mn-P (x2)	2,541	Mn-Mn (x2)	2,887
P-P (x2)	3,409	Mn-Mn (x2)	3,168

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques calculées à partir des valeurs du Tableau 1. Les distances confirment et précisent les résultats obtenus sur poudre et par là même leurs rôles quant aux interactions magnétiques qu'elles sous-tendent. Ce sont en effet les distances Co-Co et Mn-Mn qui varient relativement moins que les distances mixtes Mn-Co lorsque l'on passe de Co_2P (Rudqvist, 1960) à CoMnP. La distance Co-Co ou distance entre tétraèdres est à peine supérieure au diamètre métallique, fait déjà constaté avec Co_2P , V_2P (Berger & Tergenius, 1976), CoMoP (Guérin & Sergent, 1978) et CoMnSi (Niziol, Binczycka, Szytula, Todorovic, Fruchart, Sénateur & Fruchart, 1978).

Il en va de même ici avec la distance Mn-Mn ou distance entre pyramides. La nature des interactions magnétiques à caractères métallique peut expliquer le défaut de prévision de la structure magnétique dans le groupe centrosymétrique *Pnma*, par une méthode basée sur un hamiltonien de type Heisenberg.

Cette étude confirme la sélectivité des substitutions métalliques sur les deux types de sites bien différenciés par le nombre et la valeur moyenne des distances métal-phosphore (Tableau 2). Cependant comme le remarquent Berger & Tergenius (1976), la taille des atomes métalliques n'est pas le facteur dominant.

Références

- BERGER, R. & TERGENIUS, L. E. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **30**, 387-389.
- BERTAUT, E. F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 217-231.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- FRUCHART, D., MARTIN-FARRUGIA, C., ROUAULT, A. & SÉNATEUR, J. P. (1980). *Phys. Status Solidi A*, **57**, 675-682.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3312-3314.
- HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
- NIZIOL, S., BINCZYCKA, H., SZYTULA, A., TODOROVIC, J., FRUCHART, R., SÉNATEUR, J. P. & FRUCHART, D. (1978). *Phys. Status Solidi A*, **45**, 591-597.
- NYLUND, M. A., ROGER, A., SÉNATEUR, J. P. & FRUCHART, R. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 115.
- ROGER, A. (1970). Thèse d'Etat Université de Paris VI.
- RUNDQVIST, S. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1961-1979.
- SELTE, K., KJEKSHUS, A. & ANDRESEN, A. F. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3101.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2761-2763

Dihydrogéoorthophosphate de Thallium(I) et d'Ammonium $(\text{NH}_4)_{0,67}\text{Tl}_{0,33}\text{H}_2\text{PO}_4$

PAR GÉRARD PÈPE

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 4, France

ET YVES ODDON ET A. TRANQUARD

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard Lyon I,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 7 décembre 1979, accepté le 19 mai 1980)

Abstract. $(\text{NH}_4)_{0,67}\text{Tl}_{0,33}\text{H}_2\text{PO}_4$, $M_r = 177$, tetragonal, $I42d$, $a = 7.527$ (3), $c = 7.444$ (3) Å, $V = 421.7$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.81$ (5), $D_c = 2.791$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å. The compound is isostructural with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The structure was refined

by full-matrix least squares. The final R value is 0.029 for 410 independently measured reflections.

Introduction. L'étude structurale de ce composé s'inscrit dans le cadre d'une étude approfondie des sels