

Structure cristalline de La_3ReO_8

G. BAUD, J. P. BESSE, ET R. CHEVALIER*

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière, France

ET M. GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

Received July 13, 1978

Lanthanum rhenium oxide, La_3ReO_8 , crystallizes in the monoclinic system, space group $C2_1$ with the unit-cell dimensions $a = 17.535(11)$, $b = 11.889(7)$, $c = 12.816(8)$ Å, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 16$. Single-crystal diffraction data were collected on an automatic four-circle diffractometer. The structure, determined by Patterson and Fourier methods, has been refined by full-matrix least-squares calculations to an R value of 0.09 for 4206 independent observed reflections. The presence of two superstructures along the \mathbf{a} and \mathbf{b} axes has made the determination of positions of oxygen atoms very difficult. It can be visualized as isolated ReO_6 octahedra defining tunnels, parallel to the \mathbf{b} axis, occupied by a double chain of edge-shared La_4O tetrahedra.

Introduction

Ce travail s'insère dans le cadre de l'étude cristallographique d'oxydes doubles du système Ln-Re-O (Ln = lanthanides, yttrium) en vue d'en établir une éventuelle filiation structurale. Il fait suite à la détermination des structures de Sm_3ReO_8 (1) et $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$ (2).

L'étude du système La-Re-O a révélé l'existence d'un composé de type nouveau, de formule La_3ReO_8 (3). Nous avons par la suite préparé les composés analogues Ln_3ReO_8 (4) pour tous les éléments des lanthanides et l'yttrium et montré l'existence dans cette série de trois types structuraux différents.

Ce mémoire concerne la structure cristalline du composé La_3ReO_8 qui est représen-

tatif de l'un des trois types structuraux observés.

Partie expérimentale

On obtient des monocristaux de La_3ReO_8 par action directe, à 900°C , de Re_2O_7 gazeux en excès sur La_2O_3 . Ils présentent l'aspect d'aiguilles prismatiques, de couleur jaune, allongées suivant l'axe b , leur plus grande dimension pouvant atteindre 2 mm.

L'étude d'un monocristal par les méthodes conventionnelles de Weissenberg et de Précession conduit à une maille orthorhombique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 17,535 \pm 0,011 = 2 \times 8,768 \text{ \AA}, \\ b &= 11,889 \pm 0,007 = 2 \times 5,945 \text{ \AA}, \\ c &= 12,816 \pm 0,008 \text{ \AA}, \\ (D_{\text{cal}} &= 7,283; D_{\text{exp}} = 7,27; Z = 16). \end{aligned}$$

* Senior author.

Cette maille présente des surstructures d'ordre 2 selon **a** et **b** par rapport à la pseudo-maille orthorhombique a' , b' , c' de Sm_3ReO_8 (1) ($a' = c$; $b' = a/2$; $c' = b/2$).

L'examen des extinctions systématiques mène au symbole de diffraction $mmmC..2_1$.

Détermination de la structure

L'enregistrement des intensités a été effectué à l'aide d'un monocristal de dimension $0,030 \times 0,0500 \times 0,050$ mm sur le diffractomètre automatique CAD 4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$. 2166 réflexions non nulles, contenues dans l'unité asymétrique orthorhombique, ont été mesurées avec $0 < \theta^\circ \leq 35$ selon la technique d'intégration en $\omega/2\theta$ avec une vitesse d'intégration variable comprise entre $5^\circ/\text{min}$ et $1^\circ/\text{min}$, l'amplitude de balayage étant de la forme $0,9 \pm 0,35 \text{ tg}\theta$. Une correction d'absorption a été effectuée par la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa (5).

L'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle révèle, pour l'arrangement des atomes lourds, une grande similitude avec la structure de Sm_3ReO_8 . Cependant les positions équivalentes du groupe d'espace $C22_1$ ne permettent pas de rendre compte de cet arrangement.

Nous avons donc été conduits à rechercher une solution dans les groupes d'espaces de symbole de diffraction $mmmC...$. Seul le group $Cmm2$ permet de positionner les 48 atomes de lanthane et les 16 atomes de rhénium contenus dans la maille. Ceux-ci se répartissent en 16 atomes indépendants de la manière suivante:

	Site	x	y	z
Re(1)	2a	0,0	0,0	0,0600
Re(2)	2b	0,0	0,5	0,0386
Re(3)	4e	0,0	0,2598	0,4202
Re(4)	4d	0,2447	0,0	0,5665
Re(5)	4e	0,25	0,25	0,9221

	Site	x	y	z
La(1)	2a	0,0	0,0	0,6499
La(2)	2b	0,0	0,5	0,6801
La(3)	4e	0,0	0,2635	0,8484
La(4)	8f	0,1101	0,2308	0,1262
La(5)	4d	0,1142	0,0	0,3382
La(6)	4d	0,5926	0,5	0,3570
La(7)	8f	0,1313	0,2618	0,6138
La(8)	4d	0,1448	0,0	0,8399
La(9)	4d	0,63468	0,5	0,87935
La(10)	4d	0,74595	0,5	0,1271
La(11)	4e	0,25	0,25	0,3341

A partir de ces données, un premier affinement portant successivement sur le facteur d'échelle et les coordonnées atomiques en fixant arbitrairement la cote z de Re(1) (origine sur $mm2$), puis sur les facteurs d'agitation thermique isotropes conduit à une valeur de $R = 0,19$ pour 1495 réflexions. Les résultats de cet affinement ont permis de calculer une "fonction différence" de la densité électronique qui n'a permis de positionner que 92 atomes d'oxygène sur 128. Un nouvel affinement prenant en compte la contribution de ces oxygènes et portant sur les coordonnées et les facteurs d'échelle, puis sur les facteurs d'agitation thermique isotropes, conduit alors à $R = 0,15$ pour 1495 réflexions. Une nouvelle "fonction différence" de la densité électronique ne révèle pas les atomes d'oxygène manquants.

A ce stade, si l'on sépare les réflexions en deux groupes, il faut faire les remarques suivantes:

— les facteurs de structure de la sous-maille (h et k pairs) conduisent à une valeur de $R = 0,09$;

— les facteurs de structure avec h et k impairs donnent $R = 0,21$;

— les facteurs d'agitation thermique sont très hétérogènes, en particulier pour les atomes d'oxygène dont plusieurs deviennent négatifs.

Ayant épuisé les possibilités offertes par les groupes d'espace orthorhombiques nous avons pensé que notre première série de

mesures d'intensité n'était pas suffisamment précise pour résoudre cette structure.

Nous avons donc été conduits à entreprendre un nouvel enregistrement des intensités dans la demi-sphère $l > 0$.

Après correction de l'absorption, nous avons remarqué que systématiquement les quatre réflexions équivalentes de surstructure (h et k impair) dans la maille orthorhombique se répartissaient en fait en deux groupes distincts reliés par l'axe binaire selon $\{001\}$, les miroirs parallèles à cet axe n'étant rigoureusement vérifiés que pour les réflexions de la sous-maille (h et k pairs). Un nouvel affinement dans le groupe monoclinique $C2_1$ (avec $\gamma = 90^\circ$) à partir des seuls atomes lourds a conduit à une valeur de $R = 0,12$ pour 4206 réflexions. La "fonction différence" de Fourier calculée à partir de ces données a alors mis en évidence la totalité des 128 atomes d'oxygène. L'introduction des contributions de ces atomes dans le calcul des facteurs de structure donne $R = 0,09$ pour 4206 réflexions; cependant lorsqu'on libère les coordonnées des atomes d'oxygène, certaines subissent des variations physiquement inacceptables ($\geq 1 \text{ \AA}$) sans modification sensible sur le facteur R . Aucune pondération n'ayant été effectuée dans les affinements jusqu'à ce stade, nous avons alors tenté une pondération en $1/\sigma^2(F)$ (σ étant l'écart type sur le facteur de structure observé) qui ne nous a pas permis de lever cette indétermination.

Enfin le même processus alterné, affinement-densité électronique, dans le dernier groupe monoclinique compatible: $C2$ (axe 2 selon c) conduit à la même indétermination en ce qui concerne les coordonnées des atomes d'oxygène avec une moins bonne convergence du facteur R .

Cette impossibilité d'affiner correctement les coordonnées des atomes d'oxygène est liée aux facteurs suivants:

- pseudo-symétrie orthorhombique (indécélable sur les clichés de Laue);
- présence de deux surstructures suivant

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEUR
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE

	x	y	z	B
Re(1)	0,3728(1)	0,0014(2)	0,0601(2)	0,1(0.0)
Re(2)	0,8761(1)	0,0004(2)	0,0369(2)	0,1(0.0)
Re(3)	0,3735(2)	0,2538(3)	0,4117(0)	0,3(0.0)
Re(4)	0,3736(2)	0,7495(3)	0,4104(2)	0,4(0.0)
La(1)	0,3782(2)	0,0036(4)	0,6357(3)	0,5(0.0)
La(2)	0,3733(2)	0,5020(4)	0,6219(3)	0,6(0.0)
La(3)	0,3753(2)	0,2654(2)	0,8350(3)	0,1(0.0)
La(4)	0,4841(2)	0,2383(3)	0,1150(3)	0,2(0.0)
La(5)	0,7652(2)	0,2358(4)	0,1034(3)	0,8(0.0)
La(6)	0,5005(2)	0,0079(3)	0,3662(3)	0,2(0.0)
La(7)	0,7586(2)	0,0094(4)	0,3546(4)	0,8(0.0)
La(8)	0,4812(2)	0,4986(2)	0,3349(3)	0,1(0.0)
La(9)	0,7717(2)	0,4978(3)	0,3356(3)	0,6(0.0)
La(10)	0,5166(2)	0,2380(2)	0,6189(3)	0,1(0.0)
La(11)	0,3744(2)	0,7338(3)	0,8314(3)	0,3(0.0)
La(12)	0,7615(3)	0,7610(5)	0,1176(5)	0,5(0.1)
O(1)	0,2656	0,9804	0,0624	1,0
O(2)	0,4775	0,0060	0,0539	1,0
O(3)	0,3849	-0,0207	0,2087	1,0
O(4)	0,3678	-0,0237	0,9180	1,0
O(5)	0,3760	0,1530	0,0195	1,0
O(6)	0,3664	0,8380	0,0546	1,0
O(7)	0,7648	0,0021	0,0290	1,0
O(8)	0,9842	-0,0044	0,0312	1,0
O(9)	0,8607	0,0328	0,1812	1,0
O(10)	0,8829	-0,0183	0,8871	1,0
O(11)	0,8920	0,1450	0,0000	1,0
O(12)	0,8792	0,8566	0,0839	1,0
O(13)	0,2690	0,2861	0,4151	1,0
O(14)	0,4829	0,2610	0,4138	1,0
O(15)	0,3707	0,2370	0,5677	1,0
O(16)	0,3741	0,2735	0,2630	1,0
O(17)	0,3849	0,3996	0,4585	1,0
O(18)	0,3678	0,1025	0,4150	1,0
O(19)	0,2660	0,7894	0,4229	1,0
O(20)	0,4857	0,7700	0,4252	1,0
O(21)	0,3800	0,7243	0,5581	1,0
O(22)	0,3699	0,7345	0,2700	1,0
O(23)	0,3835	0,9000	0,3902	1,0
O(24)	0,3793	0,5950	0,4116	1,0
O(25)	0,5503(21)	0,1249(31)	0,2341(22)	0,7(0.5)
O(26)	0,6900(21)	0,1249(33)	0,2400(22)	0,6(0.5)
O(27)	0,5474(11)	0,8762(22)	0,2432(16)	0,1(0.4)
O(28)	0,7000(29)	0,8766(33)	0,2490(33)	0,6(0.7)
O(29)	0,0460(34)	0,8770(47)	0,2200(39)	0,7(0.8)
O(30)	0,2064(27)	0,8726(35)	0,2203(34)	1,0(0.7)
O(31)	0,0410(13)	0,1248(23)	0,2244(17)	0,7(0.4)
O(32)	0,2033(15)	0,1248(24)	0,2300(19)	0,7(0.4)

les directions **a** et **b** dues à la fois aux atomes lourds et aux atomes l'oxygène;

— imprécision des mesures des réflexions de surstructure;

— grand nombre d'atomes indépendants 48 (16 atomes lourds, 32 atomes d'oxygène).

Pendant le modèle obtenu à partir des séries de Fourier conduit à des distances interatomiques tout à fait convenables, les polyèdres de coordination des atomes lourds étant analogues à ceux trouvées dans Sm_3ReO_8 (1). Le Tableau I rend compte des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique des atomes lourds qui ont été affinés dans le groupe C_{21} ; les coordonnées des atomes d'oxygène {O(1) à O(24)} sont celles qui ont été déterminées à partir des synthèses de Fourier, la valeur des facteurs d'agitation thermique ayant été fixée arbitrairement à la valeur 1,0. Les coordonnées des atomes d'oxygène O(24) à O(32) ont pu être affinées par moindres carrés et comportent dans le Tableau I une erreur sur leurs positions ainsi que sur leur facteur d'agitation thermique isotrope. Il faut remarquer que ceux-ci appartiennent aux entités La_4O décrites dans le paragraphe suivant.

Description de la structure

Le Tableau II donne les caractéristiques des polyèdres de coordination du rhénium (les erreurs sur les distances et sur les angles ne figurent pas puisque les positions des atomes d'oxygène n'ont pu être affinés par moindres carrés).

Les atomes de rhénium sont entourés de six oxygènes qui dessinent des octaèdres peu déformés; les distances moyennes $\langle \text{Re}-\text{O} \rangle$ comprises entre 1,885 et 1,895 Å sont, comme dans le cas de la structure de Sm_3ReO_8 (1), toutes sensiblement inférieures à la somme des rayons ioniques de Re^{7+} (0,57 Å) et O^{2-} (1,40 Å).

Les douze atomes de lanthane indépendants présentent tous une coordinence de huit, leurs polyèdres de coordination n'étant pas facilement descriptibles. Le coordinence huit observée pour le lanthane est la même que celle possédée par les éléments de lanthanides dans les composés oxygénés

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) CARACTÉRISTIQUES DES OCTAÈDRES ReO_6

Re(1)O(2) = 1,837	
Re(1)-O(4) = 1,848	
Re(1)-O(5) = 1,877	
Re(1)-O(1) = 1,897	$\langle \text{Re(1)-O} \rangle = 1,890$
Re(1)-O(3) = 1,934	
Re(1)-O(6) = 1,947	
O(2)-Re(1)-O(4) = 90,56	O(4)-Re(1)-O(3) = 162,57
O(2)-Re(1)-O(5) = 85,98	O(4)-Re(1)-O(6) = 78,49
O(2)-Re(1)-O(3) = 86,41	O(5)-Re(1)-O(1) = 99,18
O(2)-Re(1)-O(6) = 94,96	O(5)Re(1)-O(6) = 161,65
O(2)-Re(1)-O(1) = 173,96	O(1)-Re(1)O(3) = 94,32
O(4)-Re(1)-O(5) = 83,27	O(1)-Re(1)-O(6) = 79,16
O(4)-Re(1)O(1) = 86,93	O(3)-Re(1)-O(6) = 84,66
Re(2)-O(11) = 1,805	
Re(2)-O(12) = 1,813	
Re(2)-O(8) = 1,898	
Re(2)-O(9) = 1,909	$\langle \text{Re(2)-O} \rangle = 1,885$
Re(2)-O(10) = 1,936	
Re(2)-O(7) = 1,954	
O(11)-Re(2)-O(12) = 168,66	O(12)-Re(2)-O(7) = 93,29
O(11)-Re(2)-O(8) = 82,21	O(8)-Re(2)-O(9) = 100,63
O(11)-Re(2)-O(9) = 94,77	O(8)Re(2)-O(10) = 84,09
O(11)-Re(2)-O(7) = 97,48	O(8)-Re(2)-O(7) = 174,74
O(12)-Re(2)-O(8) = 87,39	O(9)-Re(2)-O(10) = 173,09
O(12)-Re(2)-O(9) = 82,67	O(9)-Re(2)-O(7) = 84,64
O(12)-Re(2)-O(10) = 102,69	O(10)-Re(2)-O(7) = 90,66
Re(3)-O(18) = 1,802	
Re(3)-O(17) = 1,844	
Re(3)-O(13) = 1,873	
Re(3)-O(14) = 1,920	$\langle \text{Re(3)-O} \rangle = 1,895$
Re(3)-O(16) = 1,920	
Re(3)-O(15) = 2,009	
O(18)-Re(3)-O(13) = 98,59	O(17)-Re(3)-O(15) = 76,91
O(18)-Re(3)-O(14) = 95,72	O(13)-Re(3)-O(14) = 165,49
O(18)-Re(3)-O(16) = 98,31	O(13)-Re(3)-O(16) = 90,16
O(18)-Re(3)-O(15) = 82,88	O(13)-Re(3)-O(15) = 88,48
O(17)-Re(3)-O(13) = 84,63	O(14)-Re(3)-O(16) = 90,17
O(17)-Re(3)-O(14) = 81,11	O(14)-Re(3)-O(15) = 90,89
O(17)-Re(3)-O(16) = 101,97	O(16)-Re(3)-O(15) = 178,32
Re(4)-O(22) = 1,811	
Re(4)-O(23) = 1,816	
Re(4)-O(24) = 1,840	
Re(4)-O(21) = 1,919	$\langle \text{Re(4)-O} \rangle = 1,888$
Re(4)-O(19) = 1,952	
Re(4)-O(20) = 1,990	
O(22)-Re(4)-O(23) = 87,60	O(23)-Re(4)-O(19) = 82,23
O(22)-Re(4)-O(24) = 84,88	O(23)-Re(4)-O(20) = 78,38
O(22)-Re(4)-O(21) = 165,27	O(24)-Re(4)-O(21) = 80,40
O(22)-Re(4)-O(19) = 94,05	O(24)-Re(4)-O(20) = 93,88
O(22)-Re(4)-O(20) = 98,18	O(21)-Re(4)-O(19) = 90,80
O(23)-Re(4)-O(24) = 168,36	O(21)-Re(4)-O(20) = 82,41
O(23)-Re(4)-O(21) = 106,85	O(19)-Re(4)-O(20) = 156,57

dérivés de la fluorine. Nous retrouvons également ici les tétraèdres La_4O caractéristiques de ces composés ce qui montre que cette structure est apparentée à la fluorine. Le Tableau III donne les distances et angles caractéristiques de ces tétraèdres.

Cette structure peut être visualisée, comme celle de Sm_3ReO_8 (1), en considérant les octaèdres ReO_6 disposés en spirale autour de l'axe $\hat{O}y$. Ces octaèdres délimitent des tunnels occupés par une double chaîne de tétraèdres La_4O reliés par des arêtes. Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection partielle sur le plan xz ($0 \leq y \leq \frac{1}{2}$) de cette structure.

En conclusion, nous n'avons pas pu affiner par moindres carrés les coordonnées des

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES (\AA) ET ANGLES DE LIAISONS ($^\circ$) CARACTERISTIQUES DES TETRAEDES La_4O

$\text{La}(1)-\text{O}(25) = 2,345(9)$	
$\text{La}(4)-\text{O}(25) = 2,344(9)$	
$\text{La}(6)-\text{O}(25) = 2,359(9)$	
$\text{La}(11)-\text{O}(25) = 2,473(9)$	
	$(\text{La}-\text{O}(25)) = 2,380(9)$
$\text{La}(4)-\text{O}(25)-\text{La}(1) = 106,8(4)$	
$\text{La}(4)-\text{O}(25)-\text{La}(6) = 128,5(4)$	
$\text{La}(4)-\text{O}(25)-\text{La}(11) = 101,6(3)$	
$\text{La}(1)-\text{O}(25)-\text{La}(6) = 101,5(3)$	
$\text{La}(1)-\text{O}(25)-\text{La}(11) = 115,3(3)$	
$\text{La}(6)-\text{O}(25)-\text{La}(11) = 103,7(3)$	
$\text{La}(11)-\text{O}(26) = 2,338(8)$	
$\text{La}(7)-\text{O}(26) = 2,344(9)$	
$\text{La}(1)-\text{O}(26) = 2,356(9)$	
$\text{La}(5)-\text{O}(26) = 2,480(9)$	
	$(\text{La}-\text{O}(26)) = 2,379(9)$

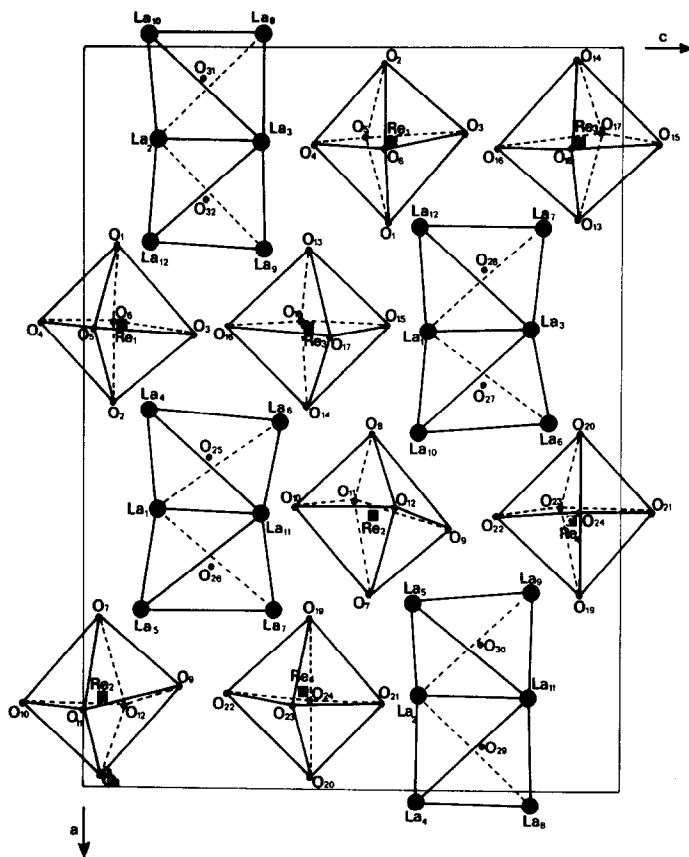


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan ac . (Compte tenu de la surstructure suivant b pour la clarté de la figure nous nous sommes limités: pour les octaèdres ReO_6 aux valeurs de $z \leq 0,5$; pour les tétraèdres La_4O aux valeurs de $z \leq 0,25$).

TABLEAU III—Continued

La(11)–O(26)–La(7) = 110,8(4)		La(8)–O(31)–La(10) = 127,5(4)	
La(11)–O(26)–La(1) = 120,3(3)		La(8)–O(31)–La(3) = 105,4(3)	
La(11)–O(26)–La(5) = 101,4(3)		La(8)–O(31)–La(2) = 107,4(3)	
La(7)–O(26)–La(1) = 103,6(4)		La(10)–O(31)–La(3) = 102,9(4)	
La(7)–O(26)–La(5) = 120,9(3)		La(10)–O(31)–La(2) = 101,4(3)	
La(1)–O(26)–La(5) = 100,5(4)		La(3)–O(31)–La(2) = 116,9(5)	
La(6)–O(27) = 2,370(10)		La(3)–O(32) = 2,327(9)	
La(10)–O(27) = 2,374(8)		La(9)–O(32) = 2,356(9)	
La(1)–O(27) = 2,375(9)	$\langle \text{La-O}(27) \rangle = 2,395(9)$	La(12)–O(32) = 2,395(8)	$\langle \text{La-O}(32) \rangle = 2,382(9)$
La(3)–O(27) = 2,462(9)		La(2)–O(32) = 2,449(9)	
La(6)–O(27)–La(10) = 131,3(3)		La(3)–O(32)–La(9) = 109,2(3)	
La(6)–O(27)–La(1) = 100,3(3)		La(3)–O(32)–La(12) = 102,8(4)	
La(6)–O(27)–La(3) = 109,0(4)		La(3)–O(32)–La(2) = 110,3(3)	
La(10)–O(27)–La(1) = 102,4(3)		La(9)–O(32)–La(12) = 124,2(4)	
La(10)–O(27)–La(3) = 100,9(3)		La(9)–O(32)–La(2) = 102,1(4)	
La(1)–O(27)–La(3) = 112,7(4)		La(12)–O(32)–La(2) = 108,0(2)	
La(7)–O(28) = 2,319(8)			
La(3)–O(28) = 2,411(8)			
La(12)–O(28) = 2,427(9)	$\langle \text{La-O}(28) \rangle = 2,402(8)$		
La(1)–O(28) = 2,452(8)			
La(7)–O(28)–La(3) = 116,9(5)			
La(7)–O(28)–La(12) = 126,4(3)			
La(7)–O(28)–La(1) = 101,4(3)			
La(3)–O(28)–La(12) = 99,4(4)			
La(3)–O(28)–La(1) = 111,8(4)			
La(12)–O(28)–La(1) = 99,6(5)			
La(8)–O(29) = 2,349(8)			
La(2)–O(29) = 2,371(9)			
La(4)–O(29) = 2,397(9)	$\langle \text{La-O}(29) \rangle = 2,379(8)$		
La(11)–O(29) = 2,398(8)			
La(8)–O(29)–La(2) = 104,7(3)			
La(8)–O(29)–La(4) = 123,8(3)			
La(8)–O(29)–La(11) = 104,3(4)			
La(2)–O(29)–La(4) = 112,9(4)			
La(2)–O(29)–La(11) = 107,5(4)			
La(4)–O(29)–La(11) = 102,4(4)			
La(11)–O(30) = 2,373(10)			
La(5)–O(30) = 2,378(9)			
La(9)–O(30) = 2,389(9)	$\langle \text{La-O}(30) \rangle = 2,385(9)$		
La(2)–O(30) = 2,401(9)			
La(11)–O(30)–La(5) = 103,4(4)			
La(11)–O(30)–La(9) = 104,3(4)			
La(11)–O(30)–La(2) = 107,4(3)			
La(5)–O(30)–La(9) = 129,8(5)			
La(5)–O(30)–La(2) = 107,9(4)			
La(9)–O(30)–La(2) = 102,6(3)			
La(8)–O(31) = 2,315(8)			
La(10)–O(31) = 2,347(8)			
La(3)–O(31) = 2,422(8)	$\langle \text{La-O}(31) \rangle = 2,396(8)$		
La(2)–O(31) = 2,502(8)			

atomes d'oxygène O(1) à O(24) dont la contribution aux facteurs de structure a toujours présenté une grande indétermination.

Cet état de fait est dû à la pseudo-symétrie orthorhombique dont l'écart à la symétrie réelle monoclinique ne porte que sur les réflexions faibles de surstructure avec $(\Delta F/F) \leq 10\%$; $\Delta F = F(hkl) + F(\bar{h}kl)$ ou $F(hkl) = F(h\bar{k}l)$.

Toutefois le schéma proposé semble cohérent compte tenu des distances auxquelles il conduit.

Références

1. J. P. BESSE, M. BOLTE, G. BAUD, ET R. CHEVALIER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3045 (1976).
2. J. P. BESSE, G. BAUD, R. CHEVALIER, ET M. GASPERIN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 3532 (1978).
3. G. BAUD ET M. CAPESTAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 4687 (1967).
4. G. BAUD ET J. P. BESSE, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1499 (1974).
5. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).