

## Bestimmung der Wasserstofflage in Manganit, $MnOOH$ , mit Neutronenbeugung

H. DACHS

*Institut für Kristallographie der Universität  
München, Deutschland*

Manganit ist monoklin, pseudorhombisch. Seine Struktur ist eine Überstruktur zum Markasittyp. (M. J. Buerger. 1936). Die Kristalle sind polysynthetische Zwillinge. Röntgenuntersuchungen an einem dünnen, unverzwilligten Spaltstück ergaben verbesserte Manganparameter.

Für die Neutronenuntersuchungen mußte verzwilligtes Material verwendet werden. Infolge dessen überlagern sich in der Regel ungleichwertige Reflexe. Nur  $(hk0)$ ,  $(0kl)$  und gewisse  $(h0l)$ -Reflexe sind spezifisch und wurden für die Bestimmung der Wasserstofflage verwendet. Es zeigte sich, daß der Wasserstoff an bestimmte Sauerstoffionen gebunden ist.

Bei Hochtemperaturmessungen erwies sich die Überstruktur als stabil bis zur Zersetzung des Manganits.

Manganite is monoclinic, pseudorhombic. Its structure is a superstructure based upon the marcasite type (M. J. Buerger, 1936). The crystals show polysynthetic twinning.

By X-ray measurements on a thin untwinned cleavage sample improved, Mn parameters were obtained.

For the neutron investigations twinned crystals had to be used. Because of the polysynthetic twinning normally non identical reflections were superimposed, excepting  $(hk0)$ ,  $(0kl)$  and certain  $(h0l)$  reflections. From these reflections the H- position were derived. The neutron diffraction measurement proved that the hydrogen is bonded to certain oxygen ions.

High temperature measurements showed that the superstructure exists up to the decomposition temperature of manganite.

Röntgenaufnahmen von Manganit sind ähnlich denen von Markasit<sup>1)</sup>, zeigen aber schwache zusätzliche Linien. Die Symmetrie der Markasitstruktur verlangt, daß alle Anionen und alle Kationen gleichwertig sind. Die Zusatzlinien der Manganitdiagramme wurden von Buerger<sup>2)</sup> als Zeichen einer Überstruktur, bedingt durch das Vorliegen von zwei verschiedenen Anionen, O und OH, gedeutet. Sie konnten unter Annahme einer B-zentrierten Zelle mit doppelter Gitterkonstante in der x- und z-Richtung indiziert werden. Es läßt sich zeigen, daß bei einer solchen Vergrößerung der Zelle die rhombische Symmetrie verloren gehen muß. Die Röntgendiagramme gaben aber keinen direkten Hinweis auf niedrigere Symmetrie. Für die Achsen konnte kein Abweichen von der Orthogonalität festgestellt werden. Daß auch die Intensitätsverteilung auf den Röntgenaufnahmen der Laue-Symmetrie  $D_{2h}$  entsprachen, ließ sich durch polysynthetische Zwillingbildung erklären. Buerger beschrieb die

Manganitstruktur als monoklin und brachet alle Mn-Atome auf einem, die O-Atome auf zwei verschiedenen all-gemeinen Gitterkomplexen der Raumgruppe  $C_{2h}^5 - B2_1/d$  unter.

Röntgenuntersuchungen geben natürlich nicht die Lage des Wasserstoffs. Nur auf Grund der Aufspaltung des Sauerstoffs in zwei ungleichwertige Gruppen kann eine Bindung des Wasserstoffs an bestimmte Sauerstoffatome vermutet werden.

In dieser Arbeit wurde es unternommen mit der Methode der Neutronenbeugung das Problem der Wasserstofflage direkt anzugehen. Erst wurden aber die Röntgenuntersuchungen wiederholt mit dem Ziel einen direkten Beweis für die monokline Symmetrie zu finden. Es gelang von einem besonders gut gebauten Kristall (aus Illfeld in Sachsen) ein Blättchen abzuspalten, das sich im reflektierten polarisierten Licht als homogen erwies. Buergeraufnahmen  $(h0l)$ ,  $(h1l)$ ,  $(h2l)$ ,  $(0kl)$  und  $(1kl)$  zeigten klar die Laue-symmetrie  $C_{2h}$  und die für die Raumgruppe

$C_{2h}^5$  charakteristischen Auslöschungen. Aus diesen Aufnahmen konnten verbesserte Manganparameter erhalten werden.

Für die Neutronenuntersuchungen, die grössere Kristalle erfordern, stand nur verzwilligtes Material zur Verfügung. Wegen der rhombischen Pseudosymmetrie überlagern sich in den meisten Reflexen Beiträge ungleichwertiger Netzebenen. Spezifisch sind Reflexe ( $hk0$ ) und ( $0kl$ ). Sie wurden bis zu  $\sin \theta/\lambda=0.7$  gemessen. Aus diesen Reflexen lassen sich die Projektionen der Struktur auf zwei Koordinatenebenen erhalten. Sie können zur Bestimmung von Atomparametern benutzt werden. Da bei diesen Projektionsrichtungen jeweils zwei ungleichwertige Schichten übereinander projiziert werden, kann man aus ihnen höchstens entnehmen, ob der Wasserstoff in der Mitte zwischen zwei Sauerstoffatomen liegt, oder ob er sich auf zwei azentrische Lagen verteilt. Das azentrische Modell gab wesentlich bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten.

Nicht lässt sich aus den Reflexen ( $hk0$ ) und ( $0kl$ ) bestimmen, ob der Wasserstoff statistisch oder gesetzmässig über die zwei azentrischen Lagen verteilt ist. Den Entscheid brachten Reflexe ( $h0l$ ). Einer Auswahlregel zufolge treten sie nur mit  $h+l=4n$  auf. Darum sind die mit ungeraden Indizes, d.h. die Überstrukturlinien dieser Zone, spezifisch. Es wurden 20 solcher Reflexe vermesse. Da die Intensität der stärksten dieser Linien nur 20% ihres Untergrundes betrug, gestaltete sich ihre Messung schwierig.

Die Auswertung der ( $h0l$ )-Reflexe bewies, dass der Wasserstoff an bestimmte Sauerstoffionen gebunden ist. Ein Modell, bei dem der Wasserstoff von der Verbindungslinie der beiden benachbarten Sauerstoffe abweicht, gab die gemessenen Intensitäten besser wieder als die Einführung einer starken Thermobewegung senkrecht zu dieser Richtung. Die ermittelten Parameter bringt die folgende Tabelle (die Wahl des Koordinatenursprungs ist die gleiche wie bei Buerger).

	$x$	$y$	$z$
Mn	0.004	$\pm 0.010$	0.240
O <sub>1</sub>	0.122	0.125	0.000
O <sub>2</sub>	0.128	0.125	0.500
H	0.225	-0.025	0.505

Die Manganparameter wurden aus Röntgen-

reflexen ermittelt, zu denen die restlichen Atome keinen messbaren Beitrag lieferten. Damit blieben die Vorzeichen, mit denen sie in die übrige Struktur einzufügen sind, unbestimmt. Die Vorzeichen für die x- und z-Koordinate liessen sich aus den Neutronenreflexen ( $h0l$ ) ermitteln, in denen Wasserstoff- und Manganbeiträge interferieren. Das Vorzeichen für die y-Komponente konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden.

Im Unterschied zu den Angaben von Buerger ist die Verschiebung des Mangans aus der Mittellage nicht parallel zur z-Achse. Der Abstand benachbarter Sauerstoffionen erwies sich als kleiner als der benachbarter Hydroxylgruppen.

In der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  ist noch eine zweite Aufteilung der Atome auf die Punktlagen möglich, die das Mangan auf zwei verschiedenwertigen Plätzen unterbringt. Sie entspricht dem Fall, dass zwei verschiedenartige Kationen vorliegen ( $Mn^{++}$  und  $Mn^{+++}$ ), dass aber nicht zwischen O und OH unterschieden werden kann. Diese Vorstellung erwies sich als unvereinbar mit den gemessenen Intensitäten. Irgend ein Hinweis, dass der Manganit geringere Symmetrie als  $C_{2h}$  hat, wurde nicht gefunden.

Bei Hochtemperaturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen erwies sich die Überstruktur stabil bis zur Zersetzung des Manganits. Auch unter dem Mikroskop waren die Zwillingbereiche bis zu dieser Temperatur erkennbar.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, eine ausführliche Darstellung soll in der Zeitschrift für Kristallographie erfolgen.

Die Neutronenmessungen wurden am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München ausgeführt. Herrn Professor Maier-Leibnitz, der dies ermöglichte, muss ich dafür ganz besonders danken. Ferner gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Herrn Bundesminister für Atomenergie, welche Forschungsmittel zur Verfügung stellten.

## References

- 1 M. J. Garrido: Structure de la Manganite. Bull. Soc. Franc. Minéral **58** (1935) 224-241.
- 2 M. J. Buerger: The Symmetry and Crystal Structure of Manganite  $Mn(OH)O$ , Z. Krist. **95** (1936) 163-174.

## DISCUSSION

W. C. HAMILTON: What are the O-H and O...O distances in this crystal?

H. DACHS: The distance O...O is 2.58Å and the distance O-H about 1Å.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN

VOL. 17, SUPPLEMENT B-II, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. II

## X-ray and Neutron Study on the Phase Transformation of $\text{NaNO}_2^*$

MORTIMER I. KAY

NASA, Lewis Research Center, Cleveland  
Ohio, U.S.A.

B. CHALMERS FRAZER

Brookhaven National Laboratory, Upton,  
L.I., N.Y., U.S.A.

AND

RYUZO UEDA

Waseda University, Tokyo, Japan

The crystal structure of sodium nitrite was studied by neutron diffraction. The lattice parameters and temperature factors at room temperature were already reported by Kay and Frazer. The agreement between observed and calculated intensities was quite good.

The high temperature phase of the compound was studied at 185°C by X-ray and neutron diffraction. Refinements were carried out using models of  $\text{NO}_2$  group as a free rotator, hindered rotator and as a disordered structure. The final results obtained as an hindered rotator gave an  $R$  of 0.085. The distinction between positional disorder and hindered rotation is not very meaningful at 185°C. It seems sensible to regard the structure at 185°C as positionally disordered.

### Introduction

Interest in the details of the phase transformation in sodium nitrite has been renewed since the discovery of ferroelectricity (Sawada, *et al.*<sup>1)</sup>, Frazer<sup>2)</sup>) in the compound. As was more or less to be expected from the great increase in coercive field with decreasing temperature, the room temperature structure showed no unusual properties (Kay and Frazer<sup>3)</sup>). Shibuya's work<sup>4)</sup> seems to indicate a range of partial ordering between 120°C and 160°C. Lattice parameter measurements as a function of temperature indicate the discontinuities at 158°C and at 200°C, the latter being probably assigned to the onset of rotation.

The crystal attains a center of symmetry and a mirror plane above the transition temperature (158°C). The space group goes from  $Im2m$  to  $Immm$ . The extra mirror plane perpendicular to  $b$  implies some sort of disorder. Sets of neutron diffraction data was taken with the crystal at room temperature and at 158°C in a heater.

### Refinement of the low temperature phase

There are two formula units per cell. Cell dimensions are  $a=3.569\text{Å}$ ,  $b=5.563\text{Å}$ , and  $c=5.384\text{Å}$ . The atomic positions are (0, 0, 0);  $1/2, 1/2, 1/2$  + 2Na in 2(a); (0,  $y$ , 0) 2N in 2(a); (0,  $y$ , 0) and 4O in 4(d): (0,  $y$ ,  $z$ ); (0,  $y$ ,  $z$ ). The  $y$  coordinate for oxygen was set equal to zero to define the origin. The scattering lengths used were:  $b_{\text{Na}}=0.35$ ,  $b_{\text{N}}=0.94$ , and  $b_{\text{O}}=0.58$  (in

\* Work performed under the auspices of the U. S. Atomic Energy Commission.