

Although this new refinement confirms and extends the refinement of Jordan *et al.* and gives results in agreement with more recent experiments, a set of more precise diffraction data is very much needed.

We would like to thank Professor Brooks Harris for calling our attention to this problem and to Professors W. N. Lipscomb and J. R. Brookeman for some helpful comments.

*Acta Cryst.* (1972). B28, 985

**Mise en évidence d'une transformation ordre-désordre dans un cristal de type pyrochlore.** Par R. CHEVALIER et M. GASPERIN, *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI, Tour 16, 11, quai Saint Bernard, Paris 5e, France*

(Reçu le 12 novembre 1971)

By X-ray diffraction from a single crystal three forms of a complex oxide  $(U, Na)_{2-x}Nb_2O_{7-y}$  of the pyrochlore type have been distinguished which differ according to the order between the atoms of uranium and the atoms of sodium: (1) A fully disordered form (positions 16(*d*)) of *Fd3m* are randomly occupied by uranium and sodium). (2) A partly ordered form in which single crystals are made up of domains containing approximately 4 to 5 unit cells in each of the three directions. (3) A long-range-ordered form, obtained by reheating the second form. In the forms 2 and 3, positions 16(*d*) are not equivalent and the space group becomes *P4<sub>3</sub>32* with uranium and sodium atoms in positions 4(*b*) and 12(*d*).

Des monocristaux de type pyrochlore (cubique *Fd3m*, avec  $a = 10,40 \text{ \AA}$ ), de formule  $(U, Na)_{2-x}Nb_2O_{7-y}$ , ont été obtenus par synthèse à  $1400^\circ\text{C}$ . Les clichés de rayons X de ces cristaux révèlent, en plus des taches de diffraction normales, des réflexions diffuses évoquant un ordre à courte distance. Nous avons essayé de les interpréter sur un cristal pour lequel une analyse quantitative à la sonde de Castaing conduit à la formule  $Na_{0,82}^+U_{0,45}^{6+}Nb_2^{5+}O_{6,76}$ , en supposant que l'uranium est à l'état d'oxydation 6+.

Dans un premier temps, en ne prenant en considération que les taches de diffraction normales, nous avons bien retrouvé la structure pyrochlore connue en supposant une répartition statistique des atomes d'uranium et de sodium en 16(*d*).

L'affinement par moindres carrés des mesures recueillies sur un diffractomètre converge jusqu'à une valeur de *R* égale à 0,10, et conduit aux valeurs consignées dans le Tableau 1.

#### Etude des taches de diffusion

Des diagrammes de précession faits avec un monochromateur de graphite les mettent bien en évidence: leur largeur permet de constater que le cristal est constitué de domaines, dont l'extension est de l'ordre de  $50 \text{ \AA}$ . Elles se placent aux noeuds du réseau *P* de paramètre  $10,40 \text{ \AA}$ , avec des extinctions qui correspondent au groupe non centré *P4<sub>3</sub>32*, sous-groupe de *Fd3m*.

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique de la phase désordonnée

Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont ceux qui interviennent dans l'expression

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{13}hl)].$$

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$	$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$	<i>B</i>
$(U, Na)^* \times \frac{1,27}{2}$	16( <i>d</i> )	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$14 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	
Nb	16( <i>c</i> )	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$10 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	
$O_1 \times 0,76$	8( <i>b</i> )	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			$4,5 \text{ \AA}^2$
$O_2$	48( <i>f</i> )	0,187	0	0			$0,92 \text{ \AA}^2$

$$*(U, Na) = (0,45U + 0,82 Na)/1,27$$

#### References

- BROOKEMAN, J. R., McENNAN, M. M. & SCOTT, T. A. (1971). *Phys. Rev.* In the press.  
 BROOKEMAN, J. R. & SCOTT, T. A. (1972). *Acta Cryst.* B28, 983.  
 CAHILL, J. E. & LEROI, G. E. (1969). *J. Chem. Phys.* 51, 1324.  
 JORDAN, T. H., SMITH, H. W., STREIB, W. E. & LIPSCOMB, W. N. (1964). *J. Chem. Phys.* 41, 756.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558.

Les positions équivalentes 16(*d*) du groupe *Fd3m* s'y répartissent en deux groupements de la façon suivante:

$$4(b) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 12(d) \frac{1}{8} x \frac{1}{4} - x, \text{ avec } x = \frac{3}{8},$$

et leur partage entre ces deux sites est tel que les facteurs de structure *y* sont en phase pour les noeuds *hkl* de même parité (noeuds fondamentaux) et en opposition de phase pour les noeuds *hkl* de parité mixte (taches de diffusion) — on a donc:

$$F_{hkl} (\text{même parité}) \propto f_1 + 3f_2 = 4f(U, Na) = \text{constante} \\ F_{hkl} (\text{parité mixte}) \propto f_1 - f_2,$$

$f_1$  et  $f_2$  étant les facteurs de diffusion des atomes dans les positions 4(*b*) et 12(*d*) du groupe *P4<sub>3</sub>32*

Le programme d'affinement par moindres carrés, par le jeu des multiplicateurs variables affectés à chaque sorte d'atome ne permet d'affiner que la quantité  $K|f_1 - f_2|$ , *K* étant le facteur d'échelle qui doit être fixé à une valeur telle que les  $F_{\text{obs}}$  soient à l'échelle absolue.  $|f_1 - f_2|$  est déterminé par rapport à la table de diffusion  $f(U, Na)$  à  $\sin \theta/\lambda = 0$ . Nous avons donc raccordé la mesure densitométrique des taches de diffusion à l'échelle des fondamentales par l'intermédiaire de trois taches faibles du réseau *F*: 620, 660 et 10,2,0, réflexions dues seulement aux oxygènes en 48(*f*).

L'affinement conduit à la valeur  $|f_1 - f_2| = 8$  électrons d'où l'on déduit les deux solutions

$$\left. \begin{array}{l} f_1 = 29 \text{ électrons} \\ f_2 = 21 \text{ électrons} \end{array} \right\} \text{ ou } \left\{ \begin{array}{l} f_1 = 17 \text{ électrons} \\ f_2 = 25 \text{ électrons} \end{array} \right.$$

situées de part et d'autre de la valeur moyenne  $1,27f(\text{U, Na})/2 = 23$  électrons [densité électronique sur les sites 16(d)].

#### Extension des domaines par recuit

Un recuit à 600°C à l'air pendant une semaine a été effectué sur quelques cristaux partiellement ordonnés.

Des clichés de rayons X montrent alors que les noeuds de parité mixte sont devenus ponctuels, ce qui prouve l'ex-

tension des domaines. Cet agrandissement des domaines s'est accompagné d'une modification de la densité électronique des sites 4(b) et 12(d) car l'intensité des noeuds du réseau *P* s'est considérablement accrue par rapport à celle des noeuds du réseau *F*.

Les mesures d'intensité permettent de déterminer pour  $|f_1 - f_2|$  la nouvelle valeur de 21 électrons.

Un troisième chauffage de 15 jours à 600°C sur ces mêmes cristaux poursuit la mise en ordre: la différence de charge sur les deux sites devient égale à 39 électrons.

Enfin, un chauffage plus énergique à 1000°C les désordonne complètement et, de plus, modifie leur couleur qui passe de jaune clair à rouge foncé. Cette transformation s'est avérée irréversible et nous nous employons actuellement à en expliquer le mécanisme.

## Notes and News

*Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. The notes (in duplicate) should be sent to the Executive Secretary of the International Union of Crystallography (J. N. King, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England).*

### Molecular Structure and Dimensions

Volume 3 of the new reference series published by the International Union of Crystallography and the Crystallographic Data Centre was published in February 1972. The new volume contains classified bibliographic information on organic and organometallic structures published during 1969-71. The arrangement is identical with the first two volumes in the series with entries arranged in chemical classes and extensive cross-references. There are three indexes: author, formula and transition metal. All are cumulative for the years 1935-1971 and give references to entries in Volumes 1, 2 and 3.

*Molecular Structures and Dimensions* is obtainable directly from the publishers, A. Oosthoek's Uitgevers Mij. N.V., Domstraat 5-13, Utrecht, The Netherlands, from Polycrystal Book Service, P. O. Box 11567, Pittsburgh, Pa. 15238, U.S.A. or from any bookseller, at a price of Netherlands Guilders 55.00 (U.S. \$17.00 or £6.50 at present rates of exchange). Personal subscribers may purchase a copy exclusively for their own use at the special reduced price of Netherlands Guilders 39.00 (U.S. \$12.50 or £4.70).

### Crystal Structure Communications

*Crystal Structure Communications* is an international quarterly report for rapid communications concerning results of crystal structure analyses and is published by the X-Ray Crystallography Group of the University of Parma, Italy. The Editors are Professor L. Cavalca and Professor M. Nardelli. Contributions must concern structures solved and completely refined, not yet published or in the press and not yet printed. All the papers must be written in English and the authors are free to publish elsewhere the complete reports of these researches. They must, however, be prepared to supply further data and information (*e.g.* structure factors tables, thermal parameters, *etc.*) on direct request from readers. Papers are classified in three sections: (1) minerals and inorganic, (2) coordination and metal organic, (3) organic and polymers. Publication commences early in 1972.

### Journal of Crystal and Molecular Structure

This new journal was first published in 1971 by Plenum Press (London) under the editorship of Dr M. F. C. Ladd, Department of Chemical Physics, University of Surrey, Guildford, Surrey, England. It states that it is concerned with the publication of crystallographic and spectroscopic studies of the structures of crystals, molecules and other atomic assemblies, publishing, in English only, reports of original research as full-length articles or as short communications. It does not publish letters or book reviews.

### Crystallographic programs for the IBM 1130 and ICL 1901A computers

In addition to the programs mentioned in an earlier note [*Acta Cryst.* (1969) B25, 1674] we now have available some new programs, suitable for use on the above machines, with 16K core, disc storage and no tape drives:

1. Block-diagonal least-squares refinement (isotropic and anisotropic).
2. Centrosymmetric and non-centrosymmetric structure-factor calculation and Fourier summation (two- and three-dimensional).
3. Thermal ellipsoid calculation, and rigid-body analysis.
4. Section in an arbitrary plane through a three-dimensional Fourier map.
5. Calculated and difference Patterson map calculation.

The programs are not original; they are merely modifications for these particular computers. On request, a FORTRAN listing and operating instructions will be supplied.

MICHAEL LAING

Department of Chemistry  
University of Natal  
Durban  
South Africa