

between atoms affected by hydrogen bonding, all other intermolecular contacts correspond to normal van der Waals interactions.

Deviations of atoms from the least-squares planes through the peptide and carboxylic acid groups are given in Table 7.

This work was supported by the Medical Research Council of Canada, by U.S. Public Health Service grant CA 15879 from the National Institutes of Health, and by Institutional Cancer Grant IN-26 from the American Cancer Society.

References

- ARNOTT, S., DOVER, S. D. & ELLIOTT, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **30**, 201–208.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
- COREY, R. B. & PAULING, L. (1953). *Proc. Roy. Soc. B* **141**, 10–20.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1896.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DZIALOSZYNSKI, L. & HOFMANN, T. (1973). *Biochem. Biophys. Acta*, **302**, 406–410.
- FLETTERICK, R. J., TSAI, C.-C. & HUGHES, R. E. (1971). *J. Phys. Chem.* **75**, 918–922.
- FREEMAN, H. C., PAUL, I. C. & SABINE, T. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 925–932.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1971). *Biochem. J.* **121**, 577–585.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- KOETZLE, T. F., HAMILTON, W. C. & PARTHASARATHY, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2083–2090.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235–256.
- MIYAZAWA, T. (1961). *J. Polymer Sci.* **55**, 215–231.
- PAULING, L. & COREY, R. B. (1953). *Proc. Roy. Soc.* **B141**, 21–33.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SHOTTON, D. M., WHITE, N. J. & WATSON, H. C. (1971). *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **36**, 91–105.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3178.
- TOKUMA, Y., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1367–1373.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 665

La Structure Cristalline de BaSrFe₄O₈

PAR D. HERMANN-RONZAUD

Institut Laue-Langevin, B.P. 156, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

ET M. BACMANN

CNRS, Laboratoire des Rayons X, B.P. 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

(Reçu le 26 avril 1974, accepté le 11 septembre 1974)

BaSrFe₄O₈ was prepared at 950°C. The structure has been studied by powder X-ray and neutron diffraction. The compound crystallizes in the trigonal space group $P\bar{3}1m$. The unit cell, with $a = 5.450$ (2) and $c = 8.101$ (3) Å, contains one molecule of BaSrFe₄O₈. The barium and strontium cations are octahedrally surrounded. The iron atoms are surrounded by oxygen tetrahedra as is aluminum in BaAl₂O₄, but the linkage of the tetrahedra is different. The atomic arrangement resembles that of feldspath BaAl₂Si₂O₈. The structure was refined to $R = 2.4\%$. It disagrees with the structure proposed by Lucchini, Minichelli & Meriani [*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 919–920] ($R = 17\%$).

Introduction

Lors d'une étude des ferrites mixtes d'alcalino-terreux, la structure cristalline de BaCaFe₄O₈ a été établie (Herrmann & Bacmann, 1971) et le composé isomorphe BaSrFe₄O₈ a été identifié. Il cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{3}1m$, avec les paramètres de maille $a = 5,450$ (2), $c = 8,101$ (3) Å et une unité moléculaire par maille (Hermann, 1971). Cette phase, préparée à 950°C, se distingue de celle obtenue à plus haute température par Meriani & Slocari (1970) et décrite par

une maille orthorhombique: $a = 5,516$, $b = 8,265$ et $c = 9,188$ Å.

Plus récemment, Lucchini, Minichelli & Meriani (1973) ont à leur tour mis en évidence la phase basse température hexagonale: $a = 5,448$, $c = 8,091$ Å. Ils en ont proposé la structure dans le groupe $P\bar{6}m2$, en désaccord avec nos résultats préliminaires.

Après une étude précise des intensités de diffraction sur poudre aux rayons X et aux neutrons, nous confirmons ici l'isomorphisme de BaSrFe₄O₈ et BaCaFe₄O₈.

Tableau 1. Positions atomiques retenues dans le groupe $P\bar{3}1m$

Atomes et sites	Positions	Valeurs des paramètres obtenues aux rayons X	Valeurs des paramètres obtenues aux neutrons
Ba en 1(a) ($\bar{3}m$)	000		
Sr en 1(b) ($\bar{3}m$)	$00\frac{1}{2}$		
Fe en 4(h) (3)	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z_{\text{Fe}}$	$z_{\text{Fe}}=0,240$ (5)	$z_{\text{Fe}}=0,225$ (3)
O(1) en 2(c) (32)	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$		
O(2) en 6(k) (m)	$x_{\text{O}}0z_{\text{O}}$	$\begin{cases} x_{\text{O}}=0,35$ (1) \\ $z_{\text{O}}=0,298$ (8) \end{cases}	$\begin{cases} x_{\text{O}}=0,346$ (6) \\ $z_{\text{O}}=0,280$ (4) \end{cases}

Tableau 2. Intensités observées et calculées aux rayons X $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$)

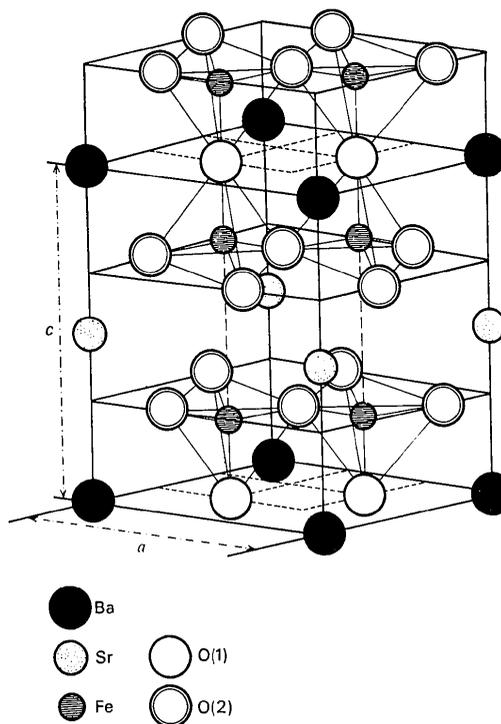
<i>hkl</i>	I_{obs}	I_{cal}
001	0	0
100	2	2
101-002	0	1
102	43	45
110-003	35	36
111-11 $\bar{1}$	7	7
200-103	2	4
201-112-11 $\bar{2}$	3	5
202-004	43	41
113-11 $\bar{3}$	3	1
104	3	4
210-203	4	5
211-21 $\bar{1}$	0	1
212-21 $\bar{2}$ -114-114-005	100	94
300	31	31
301-204-105	6	4
213-21 $\bar{3}$	0	1
302	0	0
115-11 $\bar{5}$	14	16
220-303	0	0
006	5	4
221-22 $\bar{1}$ -214-214-205	7	8
310-106-311-31 $\bar{1}$ -222-22 $\bar{2}$	15	20
312-31 $\bar{2}$ -304	68	63

Recherche de la structure

Nous avons pu obtenir $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ sous forme de poudre, avec une pureté satisfaisante. Un mélange de carbonates de baryum et de strontium, additionné de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en proportions stoechiométriques, est pressé en pastilles puis chauffé pendant deux jours à 950°C . Un traitement thermique d'une semaine à 1050°C , de ce mélange additionné de 1% en volume de B_2O_3 , conduit à des cristaux sous forme de bâtonnets brun-orangé.

Notre propos étant de vérifier l'isomorphisme de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ et de $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$, l'étude d'un monocristal de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ n'a pas été jugée utile. Seule la technique de diffractométrie sur poudre a été utilisée. L'emploi de la radiation $K\alpha$ du cuivre, en ce qui concerne les rayons X, a nécessité un montage comprenant un monochromateur de graphite placé entre l'échantillon et le compteur, afin d'éliminer la fluorescence des ions fer.

On obtient dans le groupe $P\bar{3}1m$ la distribution atomique décrite dans le Tableau 1. Les paramètres de position retenus après les affinements, effectués à

Fig. 1. Structure cristalline de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$.

partir des données des rayons X, sont mal définis. Les intensités calculées avec ces paramètres sont comparées aux intensités observées dans le Tableau 2. Le résidu cristallographique qui s'en déduit, $R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}}$, est voisin de 9%.

Pour lever la grande imprécision notée sur la position de l'atome O(2), il était justifié d'entreprendre une étude par diffraction neutronique. Ces mesures ont été effectuées au réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble.

Une série de cycles d'affinements utilisant les résultats de ces expériences, réalisées dans la zone paramagnétique à 497°C , a permis de préciser les paramètres précédents. Les facteurs d'agitation thermique ont été estimés à 497°C : $\theta_{\text{Ba}}=2,1$ (8); $\theta_{\text{Sr}}=0,6$ (6); $\theta_{\text{Fe}}=0,7$ (4); $\theta_{\text{O}(1)}=4,7$ (9); $\theta_{\text{O}(2)}=3,9$ (4). Le Tableau 3 montre un accord satisfaisant entre intensités observées et calculées avec ces paramètres. Le facteur R se réduit ici à 2,4%.

Tableau 3. Intensités observées et calculées aux neutrons ($\lambda=2,98 \text{ \AA}$)

hkl	I_{obs}	I_{cal}
001	0	1
100	5	5
101-002	16	15
102	20	20
110-003	31	32
111-11 $\bar{1}$	35	35
(200-103)*		
201-1 $\bar{1}$ 2-11 $\bar{2}$	6	6
(202-004)*		
113-11 $\bar{3}$	22	22
104	4	4
210	5	6
203	2	1
211-21 $\bar{1}$	5	4
(212-21 $\bar{2}$ -114-11 $\bar{4}$ -005)*		
300	100	100

* Les intensités de ces réflexions ne peuvent être évaluées avec précision car ces raies se superposent à celles, très intenses, de l'aluminium du four utilisé.

Des essais effectués dans le groupe d'espace $P\bar{6}m2$ (Lucchini *et al.*, 1973) montrent que celui-ci ne convient pas à ce composé:

– les affinements effectués à l'aide des résultats de diffraction aux rayons X donnent un résidu cristallographique nettement supérieur à celui obtenu avec le groupe $P\bar{3}1m$;

– les affinements effectués à l'aide des données de diffraction aux neutrons ne convergent pas.

De plus, l'unique spectre à six raies, réalisé par spectrométrie Mössbauer dans la zone magnétiquement ordonnée, montre que les ions fer de la maille sont sur un même site cristallographique. Ce résultat infirme

également le choix du groupe $P\bar{6}m2$ qui n'offre pas aux ions fer un site de multiplicité quatre.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la structure de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$. Chaque atome de fer est situé dans un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Trois distances fer-oxygène sont égales [Fe-O(2)]. La quatrième est légèrement plus courte [Fe-O(1)]. Ces distances, précisées dans le Tableau 4, sont couramment admises pour un environnement tétraédrique (*International Tables for X-ray Crystallography* indiquent $1,86 \pm 6 \text{ \AA}$). Ces tétraèdres s'enchaînent en formant des couches parallèles et indépendantes, perpendiculaires à la direction Oz . Chaque couche est en fait double, car deux tétraèdres sont liés suivant Oz par un atome d'oxygène du type 1.

Tableau 4. Distances cation-oxygène (\AA)

	Distances (\AA)	Nombre de distances équivalentes
Fe-O(1)	1,82 (2)	1
Fe-O(2)	1,84 (3)	3
Ba-O(2)	2,95 (5)	6
Sr-O(2)	2,60 (5)	6

La Fig. 2 montre que l'atome de baryum comme celui de strontium possède un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène O(2). (Tableau 4). L'atome de baryum admet six seconds voisins à la cote zéro, constitués par les O(1), et à la distance 3,147 \AA ; c'est le voisinage de l'atome de baryum rencontré dans l'hexaferrite $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Deschamps & Bertaut, 1957). A titre indicatif, les distances les plus courtes entre cations sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5. Distances cation-cation (\AA)

	Ba	Sr	Fe
Ba	5,450 (0)	4,050 (0)	3,63 (2)
Sr		5,450 (0)	3,86 (3)
Fe			3,147 (0)

Lucchini *et al.* (1973) rapprochent la structure de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ de celle de $\alpha\text{-BaFe}_2\text{O}_4$, composé que Meriani (1972) avait trouvé isomorphe de BaAl_2O_4 . Rappelons à ce sujet que BaAl_2O_4 , dont l'arrangement atomique est schématisé dans la Fig. 3, cristallise dans le groupe d'espace $P6_322$, avec les paramètres $a=5,209$, $c=8,761 \text{ \AA}$ et deux unités moléculaires par maille (Wallmark & Westgren, 1937; Do Dinh & Bertaut, 1965). Sa structure peut être comparée à celle de la tridymite Si_2O_4 (Do Dinh, 1972).

Or, dans la mesure où c'est le groupe $P\bar{3}1m$ qui est retenu, il existe une différence notable entre l'enchaînement des tétraèdres dans $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ et BaAl_2O_4 comme le prouve la comparaison des Figs. 1 et 3. La structure cristalline de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ s'apparente en revanche à l'arrangement atomique feldspath que représente le

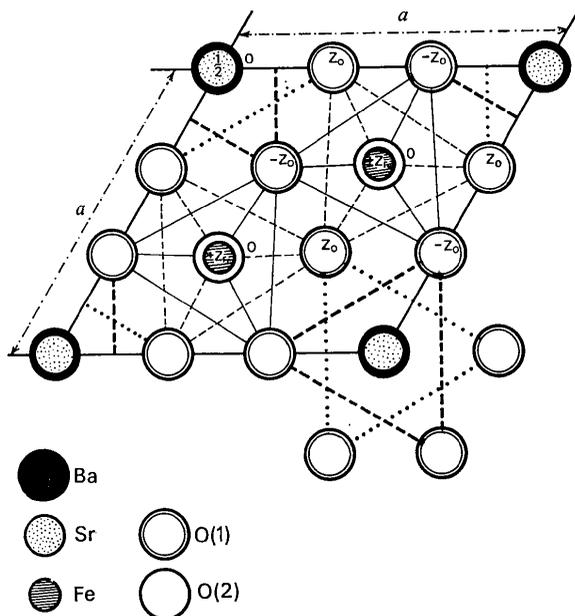


Fig. 2. Projection cotée de la structure de $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ sur le plan xOy . $z_{\text{Fe}}=0,225$; $z_{\text{O}}=0,280$.

composé α -celsian BaAl₂Si₂O₈ (Tei-Tchi Ito, 1950), à une différence près cependant: le paramètre de position x_O vaut ici $\frac{1}{2}$; les premiers et troisièmes voisins de l'atome de strontium (et de celui de baryum) dans BaSrFe₄O₈ se fondent en seuls premiers voisins de l'atome de baryum, en nombre double, dans BaAl₂Si₂O₈. Le Tableau 6 établit le parallèle entre ces deux composés.

Avec BaCaFe₄O₈ et BaSrFe₄O₈, nous avons obtenu des composés de structure nouvelle, plus dense que celle du feldspath, des lacunes étant comblées par du baryum.

Tableau 6. *Parallèle entre BaSrFe₄O₈ et BaAl₂Si₂O₈*

BaSrFe ₄ O ₈	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
1 Ba	1 □
1 Sr	1 Ba
4 Fe	4(Al, Si)
2 O(1)	2 O(1)
6 O(2)	6 O(2)

$P\bar{3}1m$	$\left\{ \begin{array}{l} a=5,450 \text{ \AA} \\ c=8,101 \text{ \AA} \end{array} \right.$	$C6/mmm$	$\left\{ \begin{array}{l} a=5,25 \text{ \AA} \\ c=7,84 \text{ \AA} \end{array} \right.$
$Z=1$		$Z=1$	

La distribution en couches doubles des tétraèdres, telle que les distances fer-fer suivant Oz sont inférieures à l'intérieur d'une couche (3,64 Å) à celles entre deux couches successives (4,46 Å), permet d'envisager des propriétés magnétiques intéressantes, comparables à celles de BaCaFe₄O₈ (Herrmann, 1971). Leur étude est en cours.

Nous tenons tout particulièrement à remercier M J. Chappert, du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui a effectué les mesures de spectrométrie Mössbauer.

Références

DESCHAMPS, A. & BERTAUT, E. F. (1957). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **244**, 3069-3072.

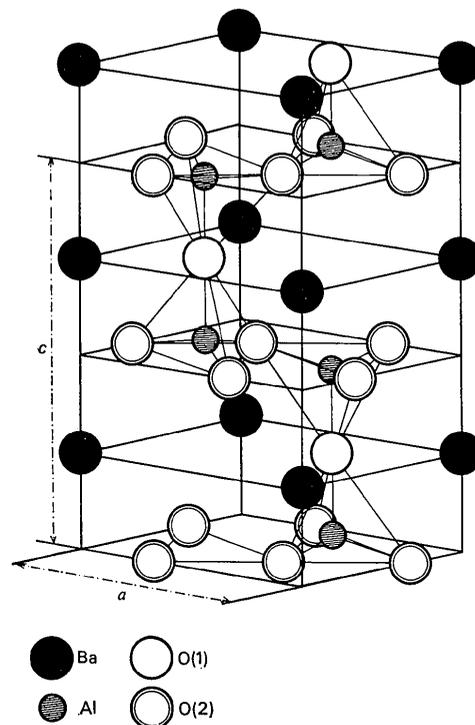


Fig. 3. Structure cristalline de BaAl₂O₄.

DO DINH, C. (1972). Thèse d'Etat, Grenoble.

DO DINH, C. & BERTAUT, E. F. (1965). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **88**, 413-416.

HERRMANN, D. (1971). Thèse de 3e Cycle, Grenoble.

HERRMANN, D. & BACMANN, M. (1971). *Mat. Res. Bull.* **6**, 725-736.

LUCCHINI, E., MINICHELLI, D. & MERIANI, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 919-920.

MERIANI, S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1241-1243.

MERIANI, S. & SLOCCARI, G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1184-1185.

TEI-TCHI ITO (1950). *Struct. Rep.* **13**, 378-380.

WALLMARK, S. & WESTGREN, A. (1937). *Ark. Kem. Miner. Geol. Sverig.* **12B**, 1-4.