

Literatur

- AEBI, F. (1948). *Helv. chim. Acta*, **31**, 369.
 BRASSEUR, H. & TOUSSAINT, J. (1942). *Bull. Soc. Sci. Liège*, **10**, 555.
 FEITKNECHT, W. (1940). *Kolloidzshr.* **92**, 257.
 FRONDEL, C. (1950). *Miner. Mag.* **29**, 34.
 THOREAU, J. & VERHULST, J. (1938). *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.* **24**, 716.

Acta Cryst. (1950). **3**, 473

Structures des boroferrites. Par E. F. BERTAUT, *Laboratoire d'Électrostatique et de la Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France*

(Reçu le 27 avril 1950)

A la suite des travaux de Andrieux & Weiss (1944) et de Chevalier, Mathieu & Girard (1948) sur la synthèse et les propriétés de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$ nous avons récemment démontré par synthèse en collaboration avec Bochirol et Blum (Bertaut, Bochirol & Blum, 1950) l'existence de deux séries de boroferrites de formules générales $A,4MO$ ($A = \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $M = \text{Fe, Co, Ni}$ et Cu) et $A,2MO$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$ et Mg). Nous avons déterminé leurs paramètres et groupes spaciaux qui sont respectivement $D_{2h}^{24} - Pbam$ et $D_{2h}^{16} - Pnam$. Dans la publication de leurs structures nous avons été devancés par le travail de Takéuchi, Watanabé & Ito (1950) sur la constitution de la warwickite et de la ludwigite I, car les boroferrites leur sont isomorphes. Une description détaillée des structures est donc superflue.

Au point de vue de la schématisation cristallographique il est cependant avantageux de considérer les séries $A,4MO$ et $A,2MO$ comme principales et d'envisager la warwickite et la ludwigite I comme cas particuliers de substitution. C'est ainsi que la ludwigite I de formule $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot (\text{Mg, Fe})\text{O}$ qui a été décrite par les auteurs japonais, dérive d'une ludwigite hypothétique* $A,4\text{MgO}$ se rangeant aisément dans la première série. Remarquons à ce sujet que le composé correspondant de la deuxième série $A,2\text{MgO}$ existe en très beaux cristaux pseudoquadratiques, les faces (110), les plus développées, faisant entre elles un angle $\alpha = 91^\circ 2'$. C'est probablement cette forme que Groth (1906-19, t. 2, p. 751) décrit cristallographiquement ($\alpha = 90^\circ 40'$). Nous l'appellerons la ludwigite II.

Dans la série $A,2MO$ la somme des valences des cations métalliques est dix comme dans la warwickite, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{MgO}$, isostructurale. Les boracites admettent donc des remplacements isomorphiques respectant le réseau d'oxygène.

Dans les boroferrites on ne peut exclure *a priori* la présence de l'ion Fe^{+++} sur plusieurs sites cristallographiques possibles. On sait en effet que dans les ferrites de Fe, Co, Ni, très voisins du type spinelle inverse (Verwey & Heilmann (1947); Bertaut (1950) l'ion Fe^{+++} peut occuper deux sortes de sites cristallographiques au lieu d'un seul comme dans les spinelles normaux. Il est en général impossible de différencier les positions de Fe de celles de Ni, Co, Cu, de pouvoirs diffusants très voisins; mais en employant la radiation $K\alpha$ du cobalt, voisin de l'arête

* Nous n'avons pas réussi à la préparer dans les proportions stoechiométriques.

- TOBLER, A. (1949). Dissertation, Bern.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.
 WELLS, H. L. & PENFIELD, L. S. (1885). *Amer. J. Sci.* **30**, 50 (Ref. in *Z. Kristallogr.* **11**, 303 (1886) und HINTZE, C., *Handbuch der Mineralogie*, Bd. 1, Abt. 3, erste Hälfte, S. 2743. Berlin und Leipzig: de Gruyter).

d'absorption $K\alpha$ du fer, la hauteur des pics de l'atome de fer est dépréciée de 25-35 % dans la synthèse de Fourier. La Fig. 1(a) schématise l'enchaînement des octaédres et triangles d'oxygène dans $A,4MO$, en projection suivant c . L'élément bivalent M occupe les sites d'une maille à faces centrées et en plus la position (0, 0.224, 0.5) tandis que l'ion Fe se trouve toujours en (0.25, 0.114, 0). (La maille diffère de celle des savants japonais par une translation de $\frac{1}{2}a$.) Cette disposition est d'ailleurs la plus favorable au point de vue de la saturation des valences v_j des oxygènes. L'écart quadratique moyen de la valence deux de l'oxygène est $\epsilon = \Sigma(2 - v_j)^2 / \Sigma v_j = 0.04$ tandis que dans une disposition où Fe serait situé sur les axes binaires, par exemple, on aurait $\epsilon = 0.10$.

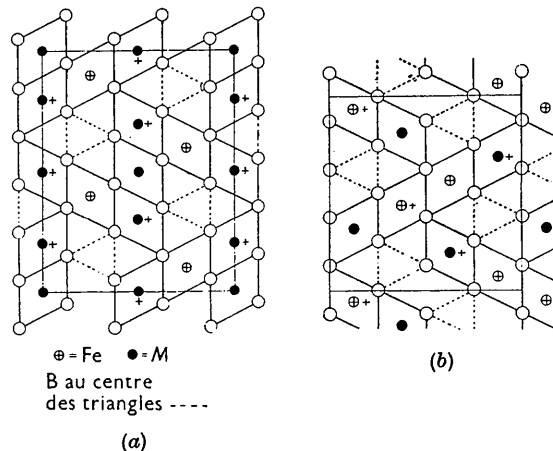


Fig. 1. (a) $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4MO$, (b) $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2MO$. Les cations métalliques marqués \oplus ont une cote supérieure de 0.5 c à celle des autres.

Quant à la série $A,2MO$ (Fig. 1(b)) on peut assigner dans la ludwigite II ($M = \text{Mg}$) à Fe la position (0.11, 0.058, 0.750) et à Mg la position (0.375, 0.19, 0.250) comme le montre l'apparition nette de certaines raies telles que (110) qui seraient d'intensités sensiblement nulles dans la structure inverse. Cette position est encore préférable au point de vue de la saturation des valences. On a $\epsilon = 0.07$ pour cette structure et $\epsilon = 0.10$ pour la structure inverse.

Le fait que nous n'avons pu réaliser la synthèse d'aucun boroferrite de Zn mérite quelque attention. Déjà dans les ferrites, Zn diffère nettement des ions Fe, Co, Ni, Cu^{++} , car Zn forme un spinelle normal où Zn s'entoure d'un

tétraèdre d'oxygènes. Cette préférence pour une position tétraédrique est telle que Zn ne peut entrer dans la constitution des boroferrites où tous les voisinages sont octaédriques.

Nous terminons par un résumé (Tableau 1) des groupes spaciaux et paramètres des boracites étudiés jusqu'ici. Les résultats des chercheurs japonais y sont inclus.

Références

ANDRIEUX, L. & WEISS, G. (1944). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **218**, 615.

BERTAUT, F. (1950). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 213.

BERTAUT, F., BOCHIROL, L. & BLUM, P. (1950). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 764.

CHEVALIER, R., MATHIEU, S. & GIRARD, J. (1948). *Bull. Soc. chim. Fr.* **5-6**, 611.

GROTH, P. (1906-19). *Chemische Kristallographie*. Leipzig: Engelmann.

TAKÉUCHI, Y., WATANABÉ, TAKÉO & ITO, T. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 98.

VERWEY, E. J. W. & HEILMANN, E. L. (1947). *J. Chem. Phys.* **15**, 147.

Tableau 1. Groupes spaciaux et paramètres des boracites

Formule	Groupe spatial	a (Å.)	b (Å.)	c (Å.)	v (Å. ³)	d
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,4FeO	D _{2h} ¹⁶ -Pbam	9.44	12.26	3.065	354.7	4.808
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,4CoO		9.35	12.28	3.03	348.7	5.018
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,4NiO		9.248	12.26	3.01	341.3	5.107
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,4CuO		9.397	12.02	3.13	353.5	5.112
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,3MgO (Fe, Mg)O (ludwigite I)		9.14	12.45	3.05	347	3.86
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,2MgO (ludwigite II)	D _{2h} ¹⁶ -Pnam	9.258	9.427	3.104	270.9	3.78
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,2FeO		9.243	9.468	3.158	276.4	4.45
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,2CoO		9.243	9.39	3.135	272.1	4.60
B ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ ,2NiO		9.141	9.351	3.047	260.4	4.80
B ₂ O ₃ ,TiO ₂ ,3MgO (warwickite)		9.20	9.45	3.01	262	—
B ₂ O ₃ ,Mn ₂ O ₃ ,3MgO,MnO (pinakiolite)	C _{2h} ² -P2 ₁ /m	5.36	5.98	12.73	β = 120° 34'	—

Acta Cryst. (1950). **3**, 474

The X-ray scattering from a hindered rotator. By THOMAS H. WALNUT, JR., and GENE B. CARPENTER, *Metcalf Research Laboratory, Brown University, Providence, Rhode Island, U.S.A.*

(Received 29 May 1950)

In a recent paper under this title, King & Lipscomb (1950) derived the geometric part of the molecular structure factor for an atom executing hindered rotation in the form

$$M_n^\gamma(a, b) = \int_0^{2\pi} P(\theta) \exp[ia \cos \theta] d\theta.$$

Their notation is used here and throughout. $P(\theta) d\theta$ is the probability that the atom be in the angular range $d\theta$ and the exponential is the contribution from an atom in this range. They stated, but did not prove, that for an infinite hindering potential ($b = \infty$) this becomes

$$M_n^\gamma(a, \infty) = (1/n) \sum_{m=1}^n \exp[ia \cos(\gamma + 2\pi m/n)],$$

where n is the number of minima in the potential and γ is the rotation angle corresponding to a minimum. The purpose of this note is to outline a simple proof.

For convenience, let $\phi = \theta - \gamma$ in the probability function:

$$P(\phi) = \frac{\exp[b \cos n\phi]}{\int_0^{2\pi} \exp[b \cos n\alpha] d\alpha}.$$

Consider the case $0 < \phi \leq \pi/n$. In consequence of the symmetry, the denominator D may be rewritten as

$$D = 2n \int_0^{\pi/n} \exp[b \cos n\alpha] d\alpha.$$

A quantity ϵ can always be found such that $0 < \epsilon < \phi$, then these inequalities hold:

$$D \geq 2n \int_0^\epsilon \exp[b \cos n\alpha] d\alpha \geq 2n \exp[b \cos n\epsilon] \epsilon.$$

$$\text{Therefore } P(\phi) \leq \frac{\exp[b(\cos n\phi - \cos n\epsilon)]}{2n\epsilon}.$$

Now in the range considered, $\cos n\phi - \cos n\epsilon = -|c|$, where c is a finite constant for given ϕ and ϵ . Therefore

$$\lim_{b \rightarrow \infty} P(\phi) \leq 0.$$

But since by definition $P(\phi)$ is always positive,

$$\lim_{b \rightarrow \infty} P(\phi) = 0 \quad (0 < \phi \leq \pi/n).$$

By symmetry, this result applies also for any $\phi \neq 2\pi m/n$, $m = 1, 2, \dots, n$.

Also, from the definition,

$$\int_0^{2\pi} P(\alpha) d\alpha = 1.$$

Comparison of the last two equations with the equations defining the Dirac δ -function (Dirac, 1947, p. 58) permits the conclusion

$$\lim_{b \rightarrow \infty} P(\phi) = (1/n) \sum_{m=1}^n \delta(\phi - 2\pi m/n).$$

Replacing ϕ by $\theta - \gamma$

$$\lim_{b \rightarrow \infty} P(\theta) = (1/n) \sum_{m=1}^n \delta(\theta - \gamma - 2\pi m/n).$$