

Fig. 3. Projection on (010) showing two unit cells. Contours are drawn at intervals of approximately  $1 \text{ e.A.}^{-2}$ , except at the copper atoms, where every second line is omitted. The lowest contour drawn is the three-electron line, shown dotted.

The peaks above and below the plane of the oxygen may be due to two molecules of the water of crystallization, the remaining four water molecules being presumably at general positions in the lattice.

Further work is in progress on this structure by the methods of trial and error.

I would like to express my thanks to Prof. J. W. Cook, F.R.S., and Dr J. D. Loudon for the crystals employed and for helpful discussion of the organic data, and

to Prof. J. M. Robertson, F.R.S., for his advice and help with the crystallographic aspects of the problem.

#### References

- ABRAHAMS, S. C. (1948). Private communication.  
 BEEVERS, C. A. & LIPSON, H. (1934). *Proc. Roy. Soc. A*, **146**, 570.  
 LOUDON, J. D. (1948). *Rep. Progr. Chem.* **45**, 187.  
 WELLS, A. F. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 1670.  
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.

*Acta Cryst.* (1951). **4**, 70

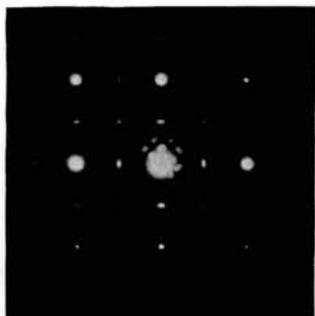
#### Étude par diffraction électronique de la transformation ordre-désordre de l'alliage $\text{AuCu}_3$ . Par H. RAETHER, Laboratoire de l'O.N.E.R.A., 3 rue Kléber, Chatillon (Seine), France

(Reçu le 2 août 1950)

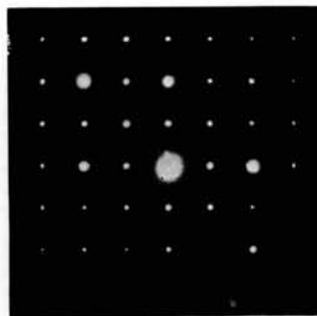
Dans l'application des méthodes de diffraction à l'étude de la structure des alliages métalliques, l'utilisation des cristaux uniques donne des renseignements plus détaillés sur la constitution de l'espace réciproque que celle des poudres cristallines. Pour étudier par diffraction électronique les alliages examinés jusqu'ici sous forme microcristalline (Eisenhut & Kaupp, 1931; Germer, Haworth & Lander, 1942; Boettcher, 1942) nous avons cherché à obtenir des monocristaux assez minces pour donner des diagrammes électroniques par transmission. Nous y sommes parvenus par vaporisation des alliages dans le vide et ensuite condensation de la vapeur sur une face clivée de sel gemme chauffé.

Parmi les nombreux problèmes qui pourront être étudiés grâce à cette technique, nous avons d'abord entrepris l'examen de la transformation ordre-désordre dans l'alliage  $\text{AuCu}_3$ . Par vaporisation d'un alliage de cette

composition et sa condensation sur la face (100) de  $\text{NaCl}$  chauffée à  $380\text{--}400^\circ \text{C}$ . on obtient des monocristaux d'une épaisseur de quelques centaines d'angstroms. La mesure de leur distance réticulaire ( $3,73_2 \text{ \AA}$ ) montre que le monocristal a conservé la composition de l'alliage de départ. Le traitement thermique de tels cristaux donne les résultats suivants. Le diagramme d'un monocristal  $\text{AuCu}_3$ , chauffé au-dessus de  $500^\circ \text{C}$ . pendant une demi-heure et trempé, montre en dehors des interférences ordinaires ( $hkl$  de même parité) des taches faibles et diffuses, centrées sur les nœuds de surstructure du réseau  $\text{AuCu}_3$  ordonné. Un revenu d'une heure entre  $100$  et  $200^\circ \text{C}$ . augmente légèrement l'intensité de ces taches de surstructure. Au-dessus de  $200^\circ \text{C}$ ., elles prennent une forme spéciale: des croix pour les taches d'indice  $hk0$  avec  $h$  et  $k$  impairs, des taches allongées quand  $h$  ou  $k$  est pair. La Fig. 1 (a) montre la direction de l'allongement



(a)



(b)

Fig. 1. Diagrammes électroniques par transmission d'un monocristal  $\text{AuCu}_3$  après un revenu (a) à  $280^\circ \text{C}$ ., (b) à  $370^\circ \text{C}$ . (l'alliage est totalement ordonné).

des taches et des bras des croix. Ceux-ci sont dirigés suivant deux axes quaternaires. Ces résultats sont en plein accord avec les expériences faites aux rayons X (Johansson & Linde, 1925, 1936; Wilson, 1943; MacGillavry & Strijk, 1946 *a*, *b*; Edmunds, Hinde & Lipson, 1947; Guinier & Griffoul, 1948). Cet aspect s'explique par l'existence des 'anti-phase domains' (Jones & Sykes, 1938) dont les limites sont parallèles aux plans (100), deux domaines voisins étant décalés par une translation  $\frac{1}{2}a$ ,  $\frac{1}{2}a$ , 0; leurs épaisseurs se groupent autour d'une valeur de 5-6  $a_{100}$  avec peu de dispersion. Au-dessus de 300° C. les taches diffuses en forme de croix deviennent plus petites jusqu'à disparaître à 360° C., c'est-à-dire que les domaines croissent continuellement. A 320° C. par exemple, la dimension des domaines est 8-9  $a_{100}$  et à 335° C. à peu près 16  $a_{100}$ . La Fig. 1 (*b*) est le diagramme d'un monocristal chauffé à 370° C. pendant 1 heure. L'alliage est totalement ordonné: les taches de surstructure sont alors aussi nettes que les taches normales. Notons que même dans l'alliage juste après la trempe, les taches de surstructure, bien que faibles, ont déjà une forme qui fait pressentir celle qu'elles prendront au-dessus de 200° C.: taches allongées et disques diffus à la place des croix. On peut en conclure

que même dans cet état d'ordre approché il y a déjà des plans de défauts parallèles aux plans (100).

### Bibliographie

- BOETTCHER, A. (1942). *Kolloidzshr.* **100**, 228.  
 EDMUNDS, I. G., HINDE, R. M. & LIPSON, H. (1947). *Nature, Lond.*, **160**, 304.  
 EISENHUT, O. & KAUPP, E. (1931). *Z. Elektrochem.* **37**, 466.  
 GERMER, L. H., HAWORTH, F. E. & LANDER, J. J. (1942). *Phys. Rev.* **61**, 614.  
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Rev. Metall.* **45**, 387.  
 JOHANSSON, C. H. & LINDE, J. O. (1925). *Ann. Phys., Lpz.*, (4), **78**, 439.  
 JOHANSSON, C. H. & LINDE, J. O. (1936). *Ann. Phys., Lpz.*, (5), **25**, 1.  
 JONES, F. W. & SYKES, C. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **166**, 376.  
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946*a*). *Physica, 's Grav.*, **11**, 369.  
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946*b*). *Physica, 's Grav.*, **12**, 129.  
 WILSON, A. J. C. (1943). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 360.  
 WILSON, A. J. C. (1947). *Nature, Lond.*, **160**, 304.

*Acta Cryst.* (1951). **4**, 71

**Sur la structure de l'acide *p*-chlorobenzoïque.** Par J. TOUSSAINT, *Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Liège, Belgique*

(Reçu le 25 septembre 1950)

Les cristaux de cet acide organique appartiennent à la classe holoédrique du système triclinique avec les caractéristiques réticulaires suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 14.36, & b &= 6.23, & c &= 3.85 \text{ kX.;} \\ \alpha &= 91^\circ 38', & \beta &= 95^\circ 18', & \gamma &= 92^\circ 44'. \end{aligned}$$

La maille fondamentale pseudo-monoclinique est reliée à celle adoptée par Steinmetz (1914), sur la base de mesures goniométriques, par le changement d'axes:

$$\begin{aligned} a &= -A + B - C \\ b &= A + C & A & B & C & \text{Steinmetz} \\ c &= C & a & b & c & \text{Toussaint} \end{aligned}$$

Les cristaux sont allongés suivant *c* et aplatis suivant *a*. Les clivages (100) et ( $\bar{1}11$ ) sont faciles. La maille élémentaire contient deux molécules d'acide *p*-chlorobenzoïque associées par un centre de symétrie.

L'interprétation des réflexions intenses ( $\bar{1}11$ ), (012) et ( $\bar{2}10$ ) fournit l'orientation approximative des molécules. Celles-ci sont quasi-parallèles au plan ( $\bar{1}11$ ), l'axe Cl-COOH se trouvant dans le plan bissecteur du dièdre (010)  $\wedge$  (100).

Les coordonnées des atomes correspondant à l'orientation moléculaire ci-dessus sont suffisamment correctes pour amorcer le processus d'approximations successives de la série double de Fourier qui donne la densité électronique projetée sur (001). Étant donné la petitesse de l'axe *c*, c'est cette projection de la structure sur le plan (001) qui donne la meilleure vue de la molécule.

La Fig. 1 représente la troisième approximation; il ne reste plus que 5 facteurs de phase douteux sur un total de 164 termes. La seconde molécule de la maille-unité s'obtient par le centre de symétrie situé en ( $\frac{1}{2}a$ ,  $\frac{1}{2}b$ ).

A ce stade de la recherche, plusieurs faits ressortent de

manière très nette et ne seront plus altérés essentiellement par des raffinements ultérieurs de la précision.

Le plan du noyau benzénique fait un angle de 20° avec (001).

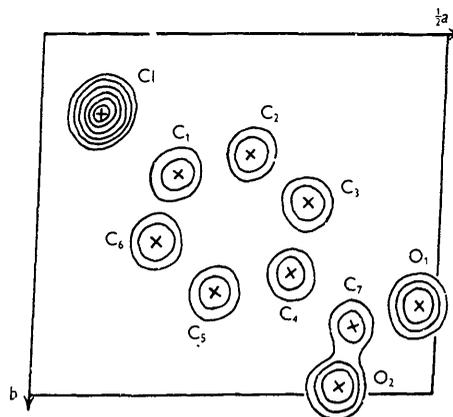


Fig. 1.

La distance entre atomes d'oxygène appartenant à des groupes carboxyles différents se trouvant vis-à-vis est de  $2.62 \pm 0.05$  kX. Il faut donc admettre l'existence d'une liaison hydrogène entre ceux-ci. L'acide *p*-chlorobenzoïque se présente donc sous forme dimère à l'état solide; la bi-molécule résultant de l'association des groupes carboxyles COOH.

Si l'on admet que le groupe carboxyle se trouve dans le même plan que le noyau benzénique, on peut calculer pour les distances C-O les valeurs suivantes:

$$C_7-O_1 = 1.22 \pm 0.05, \quad C_7-O_2 = 1.24 \pm 0.05 \text{ kX.}$$