

*Acta Cryst.* (1954). 7, 214

**Sur les paramètres limites de la phase FeO.** Par J. BÉNARD, *Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris, France*

(Reçu le 10 décembre 1953)

Dans le mémoire paru récemment dans cette Revue et intitulé 'Change of structure of ferrous oxide at low temperature' Willis & Rooksby (1953) ont étudié les variations du paramètre limite de la phase FeO en présence d'un excès de Fe ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les valeurs obtenues à différentes températures comprises entre 570° C. et 1200° C. sont rassemblées dans la Fig. 1 de leur mémoire et comparées aux résultats obtenus antérieurement d'une part par Jette & Foote (1933a,b) et d'autre part par Bénard (1937, 1939). L'intérêt de cette confrontation se trouve malheureusement amoindri du fait que, en ce qui concerne la contribution de Bénard, Willis & Rooksby se réfèrent seulement à des publications concernant des travaux préliminaires qui furent interrompus par la guerre et passent sous silence un mémoire ultérieur très détaillé publié en 1949 (Bénard, 1949). En effet, si l'on

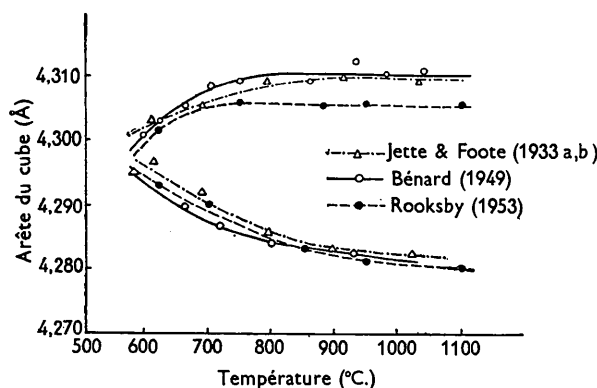


Fig. 1. Variation du paramètre limite de la phase FeO en présence d'un excès de Fe ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en fonction de la température.

compare les résultats décrits dans ce dernier aux résultats des auteurs précités, on constate qu'un accord très satisfaisant s'établit dans l'ensemble.

Les valeurs originales des paramètres indiquées dans les mémoires de Jette & Foote et de Bénard ont été corrigées de manière à pouvoir être comparées aux valeurs de Rooksby qui sont données dans l'échelle absolue (Fig. 1). En ce qui concerne les paramètres de la phase FeO saturée d'oxygène, les trois courbes sont pratiquement superposées, l'écart moyen n'excédant pas 0,003 Å. En ce qui concerne les paramètres de la phase saturée de fer, l'accord entre les résultats de Jette & Foote et ceux de Bénard est excellent dans toute l'échelle des températures; un léger écart se manifeste toutefois dans les valeurs de Rooksby au delà de 700° C., cet écart étant de l'ordre de 0,005 Å à 1000° C. Si l'on tient compte des difficultés expérimentales auxquelles on se heurte lorsqu'il faut—comme dans le cas présent—éviter rigoureusement au cours du refroidissement toute variation du paramètre de FeO qui pourrait résulter de la précipitation de Fe ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  proeutectoides, la convergence de ces résultats doit être considérée comme extrêmement satisfaisante.

### Bibliographie

- BÉNARD, J. (1937). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **205**, 912.  
 BÉNARD, J. (1939). *Ann. Chim.* (11), **12**, 5.  
 BÉNARD, J. (1949). *Bull. Soc. chim. Fr.* **16**, D 109.  
 JETTE, E. R. & FOOTE, F. (1933a). *J. Chem. Phys.* **1**, 29.  
 JETTE, E. R. & FOOTE, F. (1933b). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **105**, 276.  
 WILLIS, B. T. M. & ROOKSBY, H. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 827.

*Acta Cryst.* (1954). 7, 214

**On the basic assumptions and the validity of Zachariasen's sign relations in X-ray crystal analysis.\*** By E. F. BERTAUT† and R. PEPINSKY, *X-ray and Crystal Analysis Laboratory, Department of Physics, The Pennsylvania State College, State College, Pa., U. S. A.*

(Received 8 September 1953)

Lavine (1952) has questioned the proof presented by Zachariasen (1952) in the latter's derivation of sign relations between structure factors in X-ray crystal analysis. Since the validity of Zachariasen's relation (11),

$$S_H = S(\overline{S_{K_i} S_{H+K_i}}),$$

has been demonstrated in a number of complex structure determinations, it has seemed wise to re-analyze the problem, while re-examining its basic assumptions.

\* Research supported by Contract No. N60nr-26916, T.O. 16, with the Office of Naval Research.

† Fulbright Fellow, on leave from Institut Fourier, Grenoble, France.

Zachariasen's basic equality is expressible in the form

$$(U_H \pm U_K)^2 = 1 + U_{H+K} U_{H-K} \pm (U_{H+K} + U_{H-K}) - D_{\sin}^{\cos}, \quad (1)$$

where

$$D_{\cos} = 8 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N n_i n_j \left| \frac{\cos \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_i \cos \frac{1}{2}(\mathbf{H} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_j}{\cos \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_j \cos \frac{1}{2}(\mathbf{H} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (2)$$

holds for the + sign in (1).  $D_{\sin}$  has the form of (2), but with sines replacing cosines, and holds in (1) for the - sign.

In his derivation of the sign-limiting relation, Zachariasen replaces  $U_H$  by  $U_{H+K_i}$ , and averages the basic