

Structure du Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite

PAR E. F. BERTAUT

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France

P. BLUM*

Laboratoire d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, rue Hoche, Grenoble, France

ET A. SAGNIÈRES

Institut Fourier, Grenoble, France

(Reçu le 4 mai 1958)

Fe_2O_3 , 2 CaO and $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, 2 CaO ($0 < x < \frac{4}{3}$; $x = 1$ in the brownmillerite) crystallize in space group $Pcmn(D_{2h}^{16})$. Along the long b -axis, there are alternate layers of oxygen tetrahedra and octahedra. Ca is located in cavities of the oxygen lattice. The structure has been solved by the statistical method of relative signs.

Introduction

Le ferrite bicalcique Fe_2O_3 , 2 CaO et la brownmillerite Fe_2O_3 , Al_2O_3 , 4 CaO (Hansen & Brownmiller, 1928) sont des constituants importants du ciment de Portland. Leur étude entre dans le cadre d'une étude plus vaste, entreprise dans notre laboratoire, des combinaisons des oxydes des métaux de transition avec les oxydes des métaux alcalins, alcalinoterreux et des terres rares [cf. Bertaut & Blum, 1953 ($\text{FeNaO}_2\text{-}\beta$); Bertaut, Blum & Magnano, 1955, 1956a, b (CaR_2O_4 ; $R = \text{V, Cr, Fe}$); Bertaut & Blum, 1956 (CaTi_2O_4); Bertaut & Forrat, 1956a (perovskites ABO_3 ; $A =$ terre rare, $B =$ métal de transition), 1956b, c et 1957 (grenats $\text{A}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$); Bertaut, Forrat, Herpin & Mériel ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ aux neutrons) 1956; Bertaut & Pauthenet (grenats) 1957; Bertaut & Deschamps, 1957 (substitutions dans BaO , 6 Fe_2O_3); Bertaut, Blum & Sagnières, 1957 (Fe_2O_3 , 2 CaO)].

En même temps la présente étude constitue un exemple d'application de la méthode statistique de détermination de signes relatifs (Bertaut, 1956a).

Données cristallographiques

Les paramètres de la maille orthorhombique de Fe_2O_3 , 2 CaO, déduits du diagramme Debye-Scherrer (radiation du cobalt) sont

$$a = 5,64; \quad b = 14,68; \quad c = 5,39 \text{ \AA}; \\ U = 446,7 \text{ \AA}^3; \quad D_x = 4,06 \text{ g.cm.}^{-3}; \quad Z = 4.$$

Pour la brownmillerite Al_2O_3 , Fe_2O_3 , 4 CaO nous avons trouvé

$$a = 5,58; \quad b = 14,50; \quad c = 5,34 \text{ \AA}; \\ U = 432,1 \text{ \AA}^3; \quad D_x = 3,73 \text{ g.cm.}^{-3}; \quad Z = 2.$$

* Actuellement au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Groupes d'espace probables

Sur les diagrammes de Weissenberg des strates hkl ($l = 0, 1, 2, 3$) on a lu les règles d'extinction suivantes: $hk0$ n'existe qu'avec $h+k = 2n$, $0kl$ n'existe qu'avec $l = 2n$. Elles indiquent que les groupes d'espace probables sont $Pcmn(D_{2h}^{16})$ et $Pcn(C_{2v}^{20})$. L'intensité des réflexions pour lesquelles $h+k+l = 2n+1$ est toujours faible. Elles semblent avoir échappé aux investigations antérieures (Büssem & Eitel, 1936; Cirilli & Burdese, 1951) qui ont assigné le groupe $Imma$ à ces composés. On a donc à faire à une forte pseudosymétrie qui, dans notre choix d'axes est celle du groupe $Ibmm$.

Recherche d'un centre de symétrie et pseudosymétrie

Comme dans nos écrits antérieurs (cf. Bertaut, 1955) $E(\mathbf{h})$ (1) est la forme analytique et $A(\mathbf{h})$ la valeur observée du facteur de structure normalisé.

$$E(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^t \varphi_j(\mathbf{h}) \xi_j(\mathbf{h}). \quad (1)$$

Ici $\xi_j(\mathbf{h})$ est le facteur de structure trigonométrique des atomes j , t est le nombre de positions indépendantes et $\varphi_j(h)$ est un facteur atomique modifié, défini par

$$\varphi_j(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h}) / (\overline{F^2(\mathbf{h})})^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

$F(\mathbf{h})$ et $f(\mathbf{h})$ sont les facteurs de structure et atomiques habituels. La normalisation des facteurs de structure se fait de façon (Bertaut, Blum & Magnano, 1956a, dorénavant abrégé B. B. M.) que

$$\sum_h A^2(\mathbf{h}) = \text{nombre de réflexions permises}. \quad (3)$$

Ici les $A^2(\mathbf{h})$ sont les valeurs observées de $F^2(\mathbf{h})/p$

(p = poids statistique) au besoin corrigées de l'agitation thermique et multipliées par un facteur d'échelle choisi de manière que (3) soit satisfait.

Un critère qui nous a déjà rendu service dans la recherche d'un centre de symétrie est l'évaluation de $\overline{A^4}$ (B. B. M.; Bertaut, 1956b). En effet on a $\overline{A^4} = 3$ ou 2 selon qu'un centre de symétrie est présent ou absent. Nous avons obtenu

$$\overline{A^4(hk0)} = 3,3; \quad \overline{A^4(hk1)} = 5,9; \quad \overline{A^4(hk2)} = 5,2.$$

Ces valeurs, manifestement trop élevées, sont dues à la pseudosymétrie (groupe de translation I). Pour le reconnaître, écrivons $E(\mathbf{h})$ sous la forme

$$E(\mathbf{h}) = E_1(\mathbf{h}) + E_2(\mathbf{h}) \quad \text{avec} \quad |E_2(\mathbf{h})| \ll |E_1(\mathbf{h})| \quad (4)$$

où $E_1(\mathbf{h})$ et $E_2(\mathbf{h})$ correspondent respectivement à la partie pseudosymétrique (groupe I) et à celle ayant la symétrie $Pcmn$. En posant

$$\overline{E_2^2(\mathbf{h})} = \varepsilon \quad (5)$$

on établit (cf. Appendice I) que

$$\overline{E^4(\mathbf{h})} = 6(1 - \varepsilon) \quad (6)$$

ce qui explique suffisamment les valeurs trouvées. De même, dans le cas d'une pseudosymétrie vers un groupe de translation d'ordre τ , on aurait

$$\overline{E^4(\mathbf{h})} \approx 3\tau. \quad (7)$$

La pseudosymétrie affecte dangereusement la détermination des signes par les relations statistiques. La raison est assez évidente. Les atomes lourds étant très proches de positions appartenant à un groupe I , les réflexions fortes (hkl) avec $h+k+l = 2n$ seront dues à ces atomes et leurs signes ne seront pas affectés par la déviation du groupe I . En d'autres termes leurs signes ne dépendront pas des réflexions (hkl) avec $h+k+l = 2n+1$ que l'on devra donc omettre dans des sommes statistiques telles que (9). En effet ces réflexions impaires y fourniront une contribution systématiquement négative et voisine de -1 pour chaque terme $A^2(hkl) - 1$, ce qui peut complètement fausser la détermination des signes.

La méthode statistique des signes relatifs

Nous avons déjà exposé les avantages de cette méthode qui consiste à comparer deux signes à la fois, ceux des réflexions (\mathbf{h}') et (\mathbf{h}'') et à former de proche en proche des chaînes entre les signes trouvés (Bertaut, 1956a). Cette méthode nous a permis la résolution rapide de la structure de $R_2\text{CaO}_4$ ($R = \text{V, Cr, Fe}$; B. B. M., 1956a). La probabilité $P^=(A'A'')$ pour que les facteurs de structure $A' = A(\mathbf{h}')$ et $A'' = A(\mathbf{h}'')$ aient le même signe, lorsqu'aucun autre signe n'est connu, est donné par le développement

$$P^=(A'A'') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x + \dots \quad (8)$$

où

$$x = \frac{1}{2} |A'A''| \sum_{\mathbf{h}} (A^2(\mathbf{h}) - 1) \overline{(E^2(\mathbf{h}) - 1) E' E''}. \quad (9)$$

Si l'on se limite aux deux premiers termes dans (8), il est avantageux d'écrire

$$P^=(A'A'') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}thx. \quad (10)$$

Le remplacement de x par thx empêche la probabilité $P^=(A'A'')$ de dépasser l'unité. On a

$$\overline{(E^2(\mathbf{h}) - 1) E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h}'')} = \sum_{j=1}^l \varphi_j^2(\mathbf{h}) \varphi_j(\mathbf{h}') \varphi_j(\mathbf{h}'') \lambda_j(\mathbf{h}) \quad (11)$$

où

$$\lambda(\mathbf{h}) = \overline{(\xi^2(\mathbf{h}) - \overline{\xi^2(\mathbf{h})}) \xi(\mathbf{h}') \xi(\mathbf{h}'')}. \quad (12)$$

On écrira

$$\varphi_j(\mathbf{h}) = \varphi_j / p(\mathbf{h})^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

où $p(\mathbf{h})$ est le poids statistique de la réflexion (\mathbf{h}) et φ_j est approché par

$$\varphi_j = Z_j / \left(\sum_{j=1}^l n_j Z_j^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Ici Z_j est le nombre d'électrons sur l'atome j et n_j le nombre d'atomes j équivalents. On a aussi intérêt à abréger

$$z_4 = \sum_{j=1}^l n_j \varphi_j^4 = 8\varphi^4(\text{Fe}) + 8\varphi^4(\text{Ca}) + 20\varphi^4(\text{O}) \quad (15)$$

grandeur qui interviendra dans (11) et dont la valeur numérique est en prenant Z_j égal à 23,18 et 10 respectivement pour les ions Fe^{3+} , Ca^{2+} et O^{2-}

$$z_4 = 0,043. \quad (16)$$

On écrira de même

$$z_3 = \sum_{j=1}^l n_j \varphi_j^3 = 0,20. \quad (17)$$

Relations de linéarisation

En appliquant les règles de l'algèbre des facteurs de structure (Bertaut, 1956b; Bertaut & Waser, 1957) aux positions générales du groupe $Pcmn$

$$\pm(x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z)$$

on obtient

$$\begin{aligned} & \xi(h_1, k_1, l_1) \xi(h_2, k_2, l_2) \\ &= \xi(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2) + \xi(h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2) \\ & \quad + (-1)^{h_2 + k_2 + l_2} [\xi(h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 + l_2) \\ & \quad \quad \quad + \xi(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 - l_2)] \\ & \quad + (-1)^{h_2} [\xi(h_1 - h_2, k_1 + k_2, l_1 - l_2) \\ & \quad \quad \quad + \xi(h_1 + h_2, k_1 - k_2, l_1 + l_2)] \\ & \quad + (-1)^{h_2 + l_2} [\xi(h_1 + h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2) \\ & \quad \quad \quad + \xi(h_1 - h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)] \end{aligned} \quad (18)$$

et en posant $(h_2, k_2, l_2) = (\bar{h}_1, \bar{k}_1, \bar{l}_1)$

$$\begin{aligned} \xi^2(hkl) &= \xi(0, 0, 0) + \xi(2h, 2k, 2l) + (-1)^{h+k+l} \\ &\quad \times [\xi(2h, 2k, 0) + \xi(0, 0, 2l)] \\ &\quad + (-1)^k [\xi(2h, 0, 2l) + \xi(0, 2k, 0)] + (-1)^{h+l} \\ &\quad \times [\xi(0, 2k, 2l) + \xi(2h, 0, 0)]. \end{aligned} \quad (19)$$

Les poids statistiques (coefficients de $\xi(000)$ dans (19)) sont

$$p(hkl) = 1; \quad p(hk0) = 2; \quad p(h00) = p(0k0) = p(00l) = 4. \quad (20)$$

On notera p, p', p'' les poids statistiques des réflexions $(h), (h'), (h'')$. Parmi les nombreux termes de la linéarisation de $(\xi^2(hkl) - \overline{\xi^2(hkl)})\xi(h'k'0)$ nous n'écrivons que ceux dont nous servirons dans la comparaison de signes des facteurs de structure $A' = A(h'k'0)$ et $A'' = A(h''k''0)$

$$\begin{aligned} (\xi^2(hkl) - \overline{\xi^2(hkl)})\xi(h'k'0) &= \sum_s b_s \xi(H_s, K_s, L_s) \\ &= (-1)^{h+l} \xi(2h, 0, 0) \xi(h', k', 0) \\ &\quad + (-1)^k \xi(2h, 0, 2l) \xi(h', k', 0) \\ &\quad + (-1)^k \xi(0, 2k, 0) \xi(h', k', 0) \\ &\quad + (-1)^{h+l} \xi(0, 2k, 2l) \xi(h', k', 0) + \dots \\ &= 4(-1)^{h+l} [\xi(2h+h', k', 0) + (-1)^k \xi(2h-h', k', 0)] \\ &\quad + 4(-1)^k [\xi(2h+h', k', 2l) + (-1)^k \xi(2h-h', k', 2l)] \\ &\quad + 4(-1)^k [\xi(h', 2k+k', 0) + (-1)^k \xi(h', 2k-k', 0)] \\ &\quad + 4(-1)^{h+l} [\xi(h', 2k+k', 2l) \\ &\quad \quad + (-1)^k \xi(h', 2k-k', 2l)] + \dots \end{aligned} \quad (21)$$

Ici b_s est un coefficient numérique tel que $4(-1)^k$ etc.

Evaluation de moyennes

Multiplions (21) par $\xi(h''k''0)$. Il n'est pas nécessaire de linéariser à nouveau, car ce qu'il faut connaître n'est pas la linéarisation, mais la valeur moyenne $\lambda(h)$ (12) d'un produit. On a donc

$$\lambda(h) = \sum_s b_s \overline{\xi(H_s, K_s, L_s) \xi(h''k''0)}. \quad (22)$$

La condition d'obtention d'une moyenne $\lambda(h)$ différente de zéro sera donc

$$(H_s, K_s, L_s) = (h'', k'', 0) \quad (23)$$

et la valeur moyenne est

$$\lambda(h) = b_s \overline{\xi^2(h''k''0)} = b_s n p'' \quad (24)$$

($n = 8$). Finalement, on a, en tenant compte des relations (11) à (24) et de l'abréviation suivante

$$A^2(hkl) - 1 = a(hkl) \quad (25)$$

pour la valeur de x (9)

$$x_s = 2z_4 |A'A''| (p''/p')^{\frac{1}{2}} \sum b_s a(hkl)/p \quad (26)$$

où l'indice s spécifie la condition (23) à laquelle x_s appartient.

Comparaison des signes de $A(h'k'0)$ et $A(h''k''0)$

Appliquons la condition (23) au premier terme du premier crochet [] dans (21). On obtient

$$(2h+h', k', 0) = (h'', k'', 0)$$

ou

$$h = \frac{1}{2}(h'' - h'); \quad k' = k''. \quad (27)$$

Cela appelle deux remarques. 1°) Les facteurs de structure $A(h'k'0)$ et $A(h''k''0)$ dont on compare les signes sont tels que $h' \neq h''$, mais $k' = k''$. 2°) La valeur de h seul étant fixée par la condition (27), celles de k et de l restent arbitraires. Dans x (26) on peut donc sommer sur k et l de sorte que

$$x_1 = 2z_4 |A(h'k'0)A(h''k''0)| (p''/p')^{\frac{1}{2}} \sum_{k,l} (-1)^{h+l} a(hkl)/p. \quad (28)$$

Examinons de la même façon le premier terme du deuxième crochet dans (21). On trouve la même condition (27) et la condition supplémentaire $l = 0$; la contribution correspondante, soit x'_1 , comportera une sommation $\sum_k (-1)^k a(hk0)/p(hk0)$. Comme pour

les réflexions $(hk0)$ on a toujours $(-1)^h = (-1)^k$, on peut réunir x_1 et x'_1 en un seul terme x_I

$$\begin{aligned} x_I &= x_1 + x'_1 \\ &= 2z_4 |A(h'k'0)A(h''k''0)| (p''/p')^{\frac{1}{2}} \sum_{k,l} (-1)^{h+l} a(hkl). \end{aligned} \quad (29)$$

Ici le poids statistique $p(hkl)$ ne figure plus. (En effet, $p(hkl) = 1$, pour une réflexion générale, et $p(hk0) = 2$; or la somme en $a(hk0)$ intervient deux fois, en x_1 (28) et en x'_1). La somme qui figure dans (29) est d'un calcul aisé. On dresse d'abord, pour chaque valeur de l des tableaux à double entrée de $a(hkl) = A^2(hkl) - 1$ où h croit dans une ligne et k dans une colonne. Il est alors facile d'effectuer la somme préliminaire

$$\alpha(h, l) = (-1)^{h+l} \sum_k a(hkl) \quad (30)$$

en sommant sur les colonnes des tableaux. On forme ensuite les expressions

$$\mathcal{A}(h) = \sum_l \alpha(h, l) (= \sum_{k,l} (-1)^{h+l} a(hkl)). \quad (31)$$

Dans notre cas cette sommation comportait quatre termes ($l = 0, 1, 2, 3$).

On obtient un terme analogue à (29), soit x_{II} , en raisonnant de même sur les seconds termes du premier et deuxième crochet dans (21) de sorte que finalement on a

$$x = x_I + x_{II} = 2z_4 |A(h'k'0)A(h''k''0)| (p''/p')^{\frac{1}{2}} \times (\mathcal{A}(h_1) + (-1)^k \mathcal{A}(h_2)) \quad (32)$$

où

$$h_1 = \frac{1}{2}(h'' - h'); \quad h_2 = \frac{1}{2}(h'' + h'). \quad (33)$$

La valeur de x (32) substituée dans (10) permet d'évaluer la probabilité pour que $A(h'k'0)$ et $A(h''k'0)$ aient le même signe.

Comparaison des signes de $A(h'k'0)$ et $A(h''k'0)$

Il n'est pas difficile de répéter les mêmes raisonnements pour le 3^e et 4^e crochet dans (21). Nous donnons le résultat final. On obtient

$$x = 2z_4 |A(h'k'0)A(h''k'0)| (p''/p')^{\frac{1}{2}} \times (\mathcal{B}(k_1) + (-1)^{k'} \mathcal{B}(k_2)) \quad (34)$$

avec

$$k_1 = \frac{1}{2}(k'' - k'); \quad k_2 = \frac{1}{2}(k'' + k') \quad (35)$$

$$\mathcal{B}(k) = \sum_l \beta(k, l) \quad (36)$$

$$\beta(k, l) = (-1)^k \sum_h a(hkl). \quad (37)$$

La valeur de x (34) permet de calculer la probabilité $P^=$ (10) pour que $A(h'k'0)$ et $A(h''k'0)$ aient le même signe. Les sommes $\mathcal{B}(k)$ (36) et $\beta(k, l)$ (37) s'obtiennent par la même méthode simple que les $\mathcal{A}(h)$ et $\alpha(h, l)$, en sommant cette fois-ci sur les lignes des tableaux des $a(hkl)$.

Tableau 1. Valeurs de $\mathcal{A}(h)$ et de $\mathcal{B}(k)$

		Valeurs de $\mathcal{A}(h)$							
h		1	2	3	4	5	6	7	
$\mathcal{A}(h)$		76,26	28,83	17,55	2,27	-1,59	2,41	0,14	
		Valeurs de $\mathcal{B}(k)$							
k		1	2	3	4	5	6	7	8
$\mathcal{B}(k)$		9,22	-0,94	2,32	7,64	3,13	0,20	5,77	25,56
k		9	10	11	12	13	14	15	16
$\mathcal{B}(k)$		8,44	16,61	-7,20	31,0	-7,56	41,58	-4,59	21,02

Dans le Tableau 1 nous donnons les valeurs de $\mathcal{A}(h)$ et de $\mathcal{B}(k)$ ainsi obtenues, en utilisant les réflexions (hkl) avec $l = 0, 1, 2, 3$ et $h+k+l = 2n$.

Tableaux 2 et 3. Comparaison de signes de facteurs de structure

$ A(h'k'0) = A(3, 11, 0) = 2,15$									
h''	k'	$A(h'', k', 0)$	h_1	h_2	$\mathcal{A}(h_1)$	$\mathcal{A}(h_2)$	x	$P(x)$	
1	11	0,20	1	2	76,26	28,83	1,76	0,97	
3	11	2,15	0	3	—	—	—	—	
5	11	1,35	1	4	76,26	2,27	18,48	1,00	
h'	k''	$A(h', k'', 0)$	k_1	k_2	$\mathcal{B}(k_1)$	$\mathcal{B}(k_2)$	x	$P(x)$	
3	1	0,14	5	6	3,13	0,20	0,08	0,53	
3	3	1,22	4	7	7,64	5,77	0,42	0,70	
3	5	0,86	3	8	2,32	25,56	-3,70	0,00	
3	7	0,41	2	9	-0,94	8,44	-0,71	0,20	
3	9	0,20	1	10	9,22	16,61	-0,23	0,39	
3	11	2,15	0	11	—	—	—	—	
3	13	0,72	1	12	9,22	31,00	-2,90	0,00	
3	15	1,39	2	13	-0,94	-7,56	1,70	0,96	
3	17	1,34	3	14	2,32	41,58	-9,73	0,00	

Conclusions $s(3, 11, 0) = -s(3, 13, 0) = -s(3, 5, 0) = -s(3, 17, 0) = s(5, 11, 0)$.

Les Tableaux 2 et 3 illustrent la comparaison des signes de $A(3, 11, 0)$ avec ceux de $A(3, k'', 0)$ et de $A(h'', 11, 0)$. Dans la première et deuxième colonne de ces tableaux figurent les indices h'' et k'' des facteurs de structure $A(h'', k'', 0)$ dont on compare le signe à $A(3, 11, 0)$. La troisième colonne contient $|A(h''k''0)|$. Les valeurs de h_1 et de h_2 (ou de k_1 et k_2) des conditions (33) (ou (35)) figurent dans les 4^e et 5^e colonnes. Les 6^e et 7^e colonnes reproduisent les valeurs correspondantes $\mathcal{A}(h_1)$ et $\mathcal{A}(h_2)$ (ou $\mathcal{B}(k_1)$ et $\mathcal{B}(k_2)$) tirées du Tableau 1. La 8^e colonne contient x (32) (ou (34)) et la dernière colonne la probabilité $P^=$ (10).

Une probabilité voisine de 1 signifie que les signes des facteurs de structure comparés ont le même signe; une probabilité voisine de zéro signifie que leurs signes sont opposés.

Nous n'avons considéré une relation entre signes comme certaine que si $P^=$ ($A'A''$) était plus grand que 0,98 ou plus petit que 0,02 ce qui correspond à $|x| > 2$.

En construisant pour les réflexions $A(h'k'0)$ les plus fortes des tableaux analogues on arrive rapidement à établir des chaînes entre les signes. Nous avons obtenu

$$\begin{aligned} s(080) &= s(0, 10, 0) = s(0, 16, 0) = s(280) = s(480) \\ &= s(2, 10, 0) = s(4, 10, 0) = s(6, 10, 0) = s(200) \\ &= s(2, 16, 0) = \mu \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} s(3, 11, 0) &= s(5, 11, 0) = -s(3, 5, 0) = -s(5, 5, 0) \\ &= -s(3, 17, 0) = \nu. \end{aligned} \quad (39)$$

Nous avons pris $\nu = -1$, car le signe d'une réflexion (impair, impair, 0) est arbitraire. Le signe du paramètre μ relatif aux facteurs de structure invariants $A(\text{pair}, \text{pair}, 0)$ est trouvé par la méthode suivante.

Détermination d'un signe paramétrique

La probabilité pour que le produit des facteurs de structure $A(h_1)A(h_2)A(h_3)$ soit positif quand $h_1+h_2+h_3 = 0$, est donnée par

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}thx \quad (40)$$

où

$$x = |A(\mathbf{h}_1)A(\mathbf{h}_2)A(\mathbf{h}_3)| \overline{E(\mathbf{h}_1)E(\mathbf{h}_2)E(\mathbf{h}_3)} \quad (41)$$

$$= z_3 |A(\mathbf{h}_1)A(\mathbf{h}_2)A(\mathbf{h}_3)|.$$

z_3 est donné par (17). Dans notre cas nous connaissons déjà le signe des facteurs de structure en fonction d'un paramètre μ . La probabilité pour que μ soit positif sera encore donnée par (40), mais avec

$$x_\mu = z_3 A(\mathbf{h}_1)A(\mathbf{h}_2)A(\mathbf{h}_3) \quad (42)$$

où à la place de la valeur absolue chaque facteur figure avec son signe exprimé en fonction du paramètre μ (cf. Bertaut, 1956a; B. B. M., 1956a). Or nous pouvons trouver, dans la catégorie μ (38) un grand nombre de couples de réflexions $(h_1), (h_2), (h_3)$ (tels que $(0, 8, 0), (2, 8, 0), (2, 0, 0); (2, 8, 0), (2, 0, 0), (4, 8, 0); (2, 8, 0), (0, 8, 0), (0, 16, 0); (3, 11, 0), (2, 0, 0), (5, 11, 0);$ etc. . . .) de sorte que la probabilité pour que μ soit positif sera donnée par

$$P(\mu) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}th \sum x_\mu \quad (43)$$

où la sommation sous th est étendue sur tous les couples possibles. Alors que chaque terme x_μ , pris isolément est faible, leur somme est forte ($\sum x_\mu > 5$) de sorte que la probabilité que μ est positif est certainement l'unité.

Remarque sur les réflexions invariantes $(H, 0, 0)$ et $(0, K, 0)$. — La probabilité P^+ pour que $A(\mathbf{H})$ soit positif lorsque $A(\mathbf{H})$ est un facteur de structure invariant est

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x + \dots = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}thx \quad (44)$$

où

$$x = \frac{1}{2} |A(\mathbf{H})| \sum_h (A^2(\mathbf{h}) - 1) \overline{E^2(\mathbf{h}) - 1} E(\mathbf{H}). \quad (45)$$

Lorsque $(\mathbf{H}) = (2h, 0, 0)$, on peut montrer, à l'aide des relations de linéarisation que

$$x = z_3 |A(2h, 0, 0)| \mathcal{A}(h) \quad (46)$$

où $\mathcal{A}(h)$ est défini par (31). Grâce aux valeurs numériques du Tableau 1 on aurait pu en déduire que $A(2, 0, 0)$ et $A(4, 0, 0)$ sont sûrement positifs.

De même lorsque $(\mathbf{H}) = (0, 2k, 0)$, la valeur correspondante de x est

$$x = z_3 |A(0, 2k, 0)| \mathcal{B}(k) \quad (47)$$

où $\mathcal{B}(k)$ est défini par (36). On aurait pu prouver que $A(0, 8, 0)$ et $A(0, 16, 0)$ sont certainement positifs.

On peut dire qu'indirectement, la méthode de détermination des signes relatifs utilise les signes des réflexions invariantes. Par exemple, la comparaison des signes de $A(2, 16, 0)$ et de $A(2, 8, 0)$ fera intervenir d'après (34), (35), $\mathcal{B}(4)$ et $\mathcal{B}(12)$ qui correspondent aux facteurs de structure invariants $A(0, 8, 0)$ et $A(0, 24, 0)$. La question qui se pose ensuite est de savoir si notre méthode n'est pas inutilement compliquée et s'il ne valait pas mieux chercher

d'abord des signes de réflexions invariantes selon (44), (46) et (47) et appliquer ensuite les relations bien connues (40), (41) en prenant pour $A(\mathbf{h}_1)$ un facteur de structure invariant de signe connu et pour $A(\mathbf{h}_2)$ et $A(\mathbf{h}_3)$ les facteurs de structure dont on veut comparer les signes. Dans l'exemple cité on aurait pris $(\mathbf{h}_1) = (0, 8, 0)$, $(\mathbf{h}_2) = (2, 8, 0)$, $(\mathbf{h}_3) = (2, 16, 0)$. Mais on n'aurait pu prendre $(\mathbf{h}_1) = (0, 24, 0)$, cette réflexion étant en dehors de la sphère de réflexion. Notre méthode présente donc des avantages certains, car elle utilise conjointement $\mathcal{B}(4)$ et $\mathcal{B}(12)$, la contribution de ce dernier terme étant particulièrement importante. Un autre avantage de notre méthode est l'exploration rapide et systématique des signes. (La détermination des signes (38) et (39) n'a pas duré plus de trois heures.)

Remarque sur la valeur de la probabilité P^- . — La probabilité de signes relatifs, lorsqu'aucun signe n'est connu, est donnée par (9) et (10). Mais lorsque certains signes sont connus, la probabilité pourra en différer. Supposons que l'on connaisse le signe de $A(\mathbf{h})$ et qu'on ait $\mathbf{h} + \mathbf{h}' + \mathbf{h}'' = 0$. La probabilité pour que $A(\mathbf{h}')$ et $A(\mathbf{h}'')$ aient le même signe sera encore donnée par une expression de la forme (10), mais à la valeur de x (9) on devra ajouter $z_3 A(\mathbf{h}) |A(\mathbf{h}')A(\mathbf{h}'')|$.

Obtention de la structure

La série de Fourier partielle, calculée optiquement avec l'appareil de von Eller, à l'aide des signes connus (38) et (39), montre déjà les caractères essentiels de la structure, à savoir toutes les positions des atomes lourds, les atomes Fe en $4a$), positions sans paramètres, et en $4c$), les atomes Ca en position générale $8d$) et la coordination octaédrique de Fe en $4a$). (Signalons à ce propos que dans l'application de la méthode de signes relatifs nous avons opéré comme si toutes les positions étaient générales. La connaissance de la nature des positions atomiques (générales ou spéciales) aurait naturellement accru la puissance de la méthode statistique). Les signes des autres réflexions $(hk0)$ ont été déterminés sans difficulté par la connaissance des positions des atomes lourds que l'on précise ensuite par la méthode des moindres carrés. Les paramètres z ont été fixés approximativement par des considérations stériques et la comparaison d'intensités de quelques réflexions fortes $(hk1)$, $(hk2)$ et $(hk3)$. La précision sur z n'a pas été jugée suffisante. Le diagramme de Weissenberg de la strate $(h0l)$ étant assez pauvre en réflexions, de nouveaux clichés ont été pris par la méthode du cristal oscillant autour de l'axe b . Sur ces clichés l'étude des réflexions $(hk4)$, $(hk5)$ et $(hk6)$ a permis de préciser les paramètres z et d'obtenir un bon accord avec les intensités observées.

Correction d'absorption; calcul des facteurs de structure

Au cours du raffinement des paramètres on s'est vite aperçu que l'absorption du cristal, d'une forme ir-

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés

<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o
0 2 0	49,6	39,3	9	20,8	—	6	77,6	66,5	8	154,3	118,3
4	58,8	61,9	10	-48,8	53,7	7	14,1	—	9	20,9	—
6	-24,5	24,3	11	-26,8	25,1	8	-11,4	—	10	70,4	81,1
8	259,8	248,4	12	102,2	76,1	9	-9,4	—	11	-3,9	—
10	47,8	48,5	13	13,9	—	10	32,7	—	12	28,4	58,1
12	58,4	57,1	14	67,6	66,9	11	4,7	—	13	19,8	—
14	-47,9	57,6	15	-7,9	21,6	12	32,1	35,3	14	-15,4	27,4
16	100,9	89,8	16	57,6	54,8	13	-8,9	—	15	-25,1	—
18	33,4	40,8	17	15,7	14,3	6 0 1	-7,8	—	16	66,1	51,9
1 1 0	34,3	35,2	18	-43,7	42,9	1	39,9	34,6	17	7,2	—
3	-68,9	69,6	2 0 1	-36,0	38,6	2	1,2	—	3 0 2	-17,8	—
5	86,8	89,9	1	39,1	34,5	3	14,4	—	1	4,1	—
7	1,5	—	2	29,5	24,2	4	3,1	—	2	29,3	—
9	43,7	46,6	3	-18,3	—	5	9,1	—	3	-79,3	83,3
11	-26,0	13,7	4	-23,7	—	6	4,6	—	4	-35,9	—
13	40,3	31,8	5	38,9	47,5	7	-53,3	60,2	5	76,9	80,9
15	-1,0	—	6	26,3	—	8	-6,1	—	6	21,5	—
17	30,0	36,8	7	-52,6	45,5	9	10,3	—	7	12,7	—
2 0 0	209,4	208,7	8	-24,0	—	10	-1,5	—	8	-17,8	—
2	0,8	—	9	18,6	—	7 0 1	-22,8	29,4	9	31,4	35,3
4	-51,3	50,9	10	16,2	—	1	-9,3	—	10	28,0	—
6	-34,0	23,5	11	-7,9	—	2	62,6	51,7	11	-50,0	31,5
8	146,2	142,3	12	-14,5	—	3	6,4	—	12	-24,6	—
10	50,2	51,1	13	38,7	38,1	4	18,6	18,2	13	40,6	37,5
12	21,6	41,9	14	16,0	—	0 0 2	242,3	*	14	13,6	—
14	-28,2	44,4	15	-38,6	34,2	1	41,5	—	15	4,6	—
16	72,9	39,9	16	-12,8	—	2	-18,3	—	16	-16,0	—
18	50,4	42,9	17	5,9	—	3	-0,6	—	17	36,4	—
3 1 0	14,9	13,4	18	9,0	—	4	-45,2	45,8	4 0 2	72,7	73,1
3	-125,7	118,4	3 0 1	19,1	—	5	14,8	18,5	1	9,3	—
5	83,2	77,1	1	-9,6	—	6	-48,1	44,6	2	48,2	52,9
7	-24,4	35,0	2	23,8	—	7	-44,3	44,6	3	9,9	—
9	21,8	14,5	3	-4,9	—	8	165,8	159,7	4	-27,7	—
11	-90,5	84,8	4	129,8	123,6	9	23,6	—	5	-3,9	—
13	32,3	19,7	5	0,8	—	10	38,6	52,0	6	20,0	—
15	-23,9	32,8	6	68,7	—	11	-5,1	—	7	-11,1	—
17	29,8	29,2	7	9,3	—	12	27,2	56,5	8	58,5	54,6
4 0 0	111,0	120,0	8	25,5	25,5	13	23,8	—	9	0,3	—
2	101,4	109,2	9	-1,4	—	14	-36,1	55,6	10	67,2	82,5
4	-8,3	—	10	-12,4	24,9	15	-30,0	22,7	11	10,2	—
6	57,0	39,2	11	-5,8	—	16	82,0	77,9	12	1,4	—
8	76,6	88,1	12	73,7	58,7	17	10,0	—	13	1,8	—
10	93,4	93,9	13	-1,9	—	18	43,7	44,9	14	7,2	10,3
12	3,9	9,0	14	68,8	63,3	1 0 2	1,0	—	15	-6,8	—
14	16,6	—	15	4,9	—	1	0,4	—	5 0 2	-14,9	—
5 1 0	-13,3	—	16	35,2	40,6	2	4,8	—	1	-15,6	—
3	-70,6	70,7	17	2,7	—	3	-58,3	58,0	2	27,5	—
5	59,4	69,4	18	-18,3	—	4	-9,0	—	3	-69,6	87,6
7	29,3	15,5	4 0 1	-20,6	—	5	24,1	21,6	4	-35,1	31,0
9	19,4	29,6	1	63,8	60,4	6	4,0	—	5	41,6	53,2
11	-53,1	52,2	2	13,6	—	7	-19,4	21,1	6	19,0	—
13	27,9	23,4	3	-19,3	—	8	-3,7	—	7	15,0	—
6 0 0	15,2	18,0	4	-8,9	—	9	-3,6	—	8	-14,7	—
2	-62,1	75,6	5	43,7	46,6	10	8,9	—	9	1,0	—
4	-23,0	17,1	6	16,0	—	11	-42,7	35,1	10	27,7	23,5
6	43,2	27,6	7	-75,3	65,7	12	-8,1	—	11	-63,1	91,3
8	12,6	—	8	-16,6	—	13	4,3	—	12	-24,3	12,7
10	71,5	101,3	9	28,8	—	14	4,3	—	6 0 2	40,2	53,2
12	-7,4	—	10	8,6	—	15	-15,8	15,2	1	-18,7	—
7 1 0	-34,8	26,1	11	-4,5	—	16	-5,5	—	2	73,5	83,1
3	-40,2	39,7	12	-8,7	—	17	4,1	—	3	27,5	—
1 0 1	57,4	51,0	13	51,4	54,9	18	7,5	—	4	2,5	—
1	24,7	28,1	14	13,6	—	2 0 2	237,4	234,6	5	-23,9	—
2	0,5	—	15	-56,3	47,7	1	41,3	36,9	6	52,2	44,6
3	-45,0	26,2	5 0 1	-21,1	26,4	2	75,4	106,8	7	15,3	—
4	182,4	166,2	1	-14,1	—	3	-7,7	—	8	29,7	37,1
5	33,5	33,5	2	59,9	40,7	4	15,3	39,9	9	-19,6	—
6	74,3	82,5	3	6,7	—	5	17,0	—	1 0 3	36,0	37,2
7	-13,7	—	4	55,6	67,6	6	20,6	—	1	33,2	28,2
8	56,1	46,7	5	-8,7	—	7	-39,7	—	2	12,0	—

Tableau 4 (cont.)

<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o	<i>h k l</i>	F_c	F_o
3	-78,5	74,0	9	1,6	—	1	68,6	66,7	3	-65,4	70,9
4	132,9	151,7	10	1,9	—	2	78,5	85,2	4	71,2	73,3
5	59,3	55,0	11	-19,2	22,9	3	-15,0	16,5	5	47,1	47,2
6	64,0	57,8	12	56,2	58,2	4	-9,5	—	6	65,4	64,6
7	-19,1	—	13	-1,7	—	5	30,8	46,6	7	-2,7	—
8	38,4	45,7	14	68,2	76,9	6	37,1	35,2	2 0 5	-41,8	37,2
9	39,3	33,0	15	10,4	—	7	-70,6	67,6	1	5,5	—
10	-26,6	45,8	4 0 3	-49,0	41,6	1 0 4	-12,1	24,6	2	28,1	23,0
11	-57,7	61,9	1	33,7	41,6	1	-12,9	15,6	3	7,6	—
12	78,9	75,9	2	31,8	36,1	2	19,1	—	4	-18,7	13,6
13	27,5	23,8	3	2,6	—	3	-5,4	—	5	1,8	—
14	67,0	71,5	4	-19,9	28,7	4	-23,1	15,2	6	33,3	32,6
15	-13,6	17,9	5	17,8	26,0	5	14,5	—	3 0 5	0,5	—
16	43,9	40,5	6	38,3	23,4	6	14,3	—	1	-8,5	—
17	35,8	22,6	7	-46,0	29,7	7	22,3	21,7	2	37,0	41,4
2 0 3	-58,1	44,7	8	-40,4	26,9	8	-11,9	13,1	3	-31,8	40,1
1	32,3	30,4	9	9,0	—	2 0 4	105,5	95,3	4	60,1	61,2
2	45,5	51,7	10	19,7	—	1	48,9	42,9	5	18,1	13,9
3	-13,4	20,6	11	10,4	—	2	31,4	34,0	6	59,1	62,9
4	-35,8	24,8	12	-20,2	26,5	3	-3,1	—	4 0 5	-52,5	47,4
5	27,1	41,2	13	31,2	48,3	4	-25,5	27,8	1	2,7	—
6	45,9	37,5	5 0 3	-8,8	—	5	17,0	24,7	2	30,5	31,9
7	-39,2	32,5	1	-31,1	17,8	6	4,6	—	3	22,7	19,9
8	-44,6	38,1	2	46,1	46,3	7	-52,2	51,6	4	-15,6	—
9	12,7	—	3	12,0	—	8	83,5	80,7	5	-7,6	20,4
10	29,0	36,6	4	55,0	70,0	3 0 4	-25,1	27,3	0 0 6	53,7	60,9
11	-26,1	—	5	-17,5	17,8	1	-23,7	26,4	1	59,6	57,7
12	-27,3	32,2	6	61,7	53,4	2	42,0	44,6	2	52,2	50,1
13	28,2	36,7	7	32,2	—	3	-38,3	36,7	3	-5,9	—
14	33,7	25,3	8	-1,9	—	4	-52,2	26,5	4	-39,5	—
15	-28,8	25,8	9	-20,4	—	5	17,6	—	5	22,4	—
16	-26,9	20,3	10	24,3	22,8	6	30,6	28,0	6	32,3	—
3 0 3	4,0	—	11	8,3	—	4 0 4	93,6	111,0	1 0 6	-11,0	—
1	-12,8	—	6 0 3	-23,2	—	1	6,5	—	1	-18,1	16,1
2	36,8	24,3	1	23,9	33,2	2	52,8	52,5	2	18,0	16,7
3	-20,6	18,8	2	5,6	—	3	23,5	20,8	3	-0,5	—
4	91,6	103,1	3	22,4	23,7	4	15,9	18,4	2 0 6	77,0	87,0
5	9,8	—	4	6,1	—	1 0 5	6,5	—	1	39,0	33,3
6	69,2	66,2	5	-1,8	—	1	14,3	—	2	59,4	54,4
7	16,8	—	6	14,5	—	2	34,8	28,1	3	8,8	—
8	12,7	—	0 0 4	157,9	145,2						

* La raie (002), non observable sur le diagramme de Weissenberg, est observée très forte sur les diagrammes de cristal oscillant autour de b

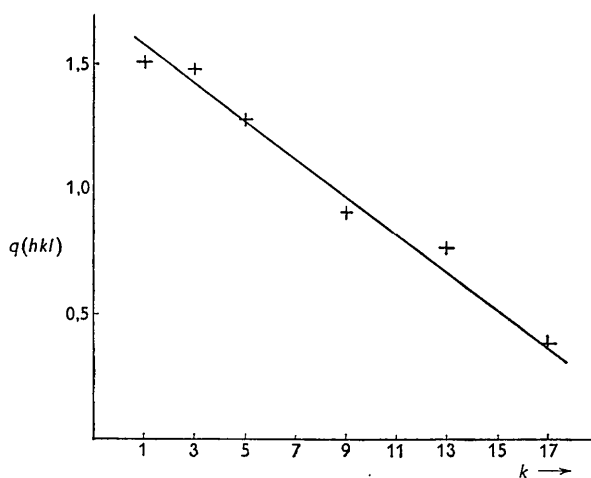


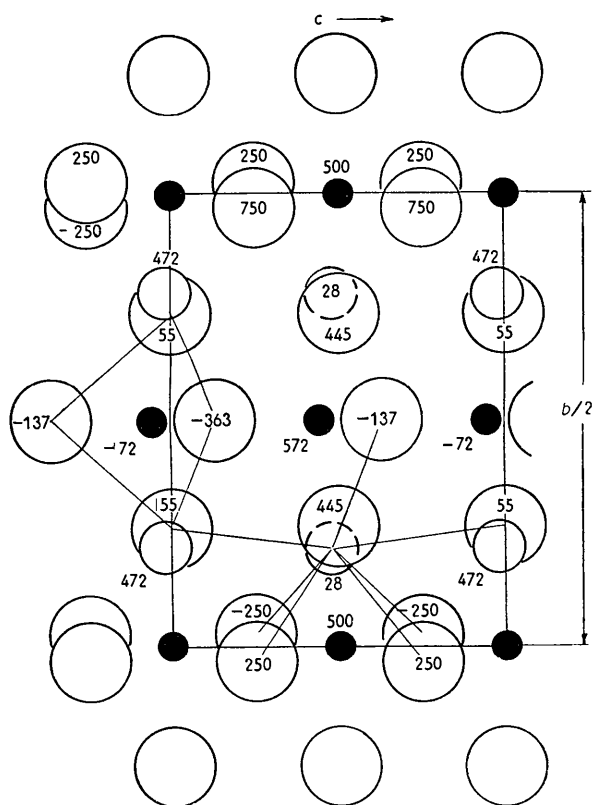
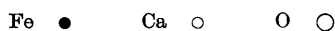
Fig. 1. Correction de l'absorption

en ordonnées $q(hkl) = F_{\text{calc.}}(hkl)/F_{\text{abs.}}(hkl)$
 en abscisses indice k . L'exemple de la fig. correspond à
 $(hkl) = (1k0)$.

régulière, n'était pas négligeable. (Les facteurs de structure normalisés ayant servi à la détermination des signes n'avaient pas été corrigés de l'absorption. De ce fait, certains facteurs de structure tels que $A(2, 0, 0)$ avaient été largement sousestimés). La correction d'absorption a été obtenue de la manière suivante. Notons $F_{\text{abs.}}(hkl)$ les facteurs de structure observés, affectés par l'absorption et non corrigés. Dans une zone hkl (h et l fixes, k variable) on porte le rapport $q(hkl) = F_{\text{calc.}}(hkl)/F_{\text{abs.}}(hkl)$ en fonction de k . A travers les points obtenus on trace une droite comme le montre la Fig. 1 qui sert de courbe de correction pour cette zone. Les facteurs de structure, corrigés de l'absorption sont donnés par $F_o(hkl) = F_{\text{abs.}}(hkl)q(hkl)$. On renormalise par zone de façon à avoir

$$\sum_k F_o(hkl) = \sum_k F_{\text{calc.}}(hkl).$$

Les facteurs de structure $F_o(hkl)$ sont tabulés dans le Tableau 4. Pour le calcul des facteurs de structure on a utilisé des facteurs thermiques isotropes

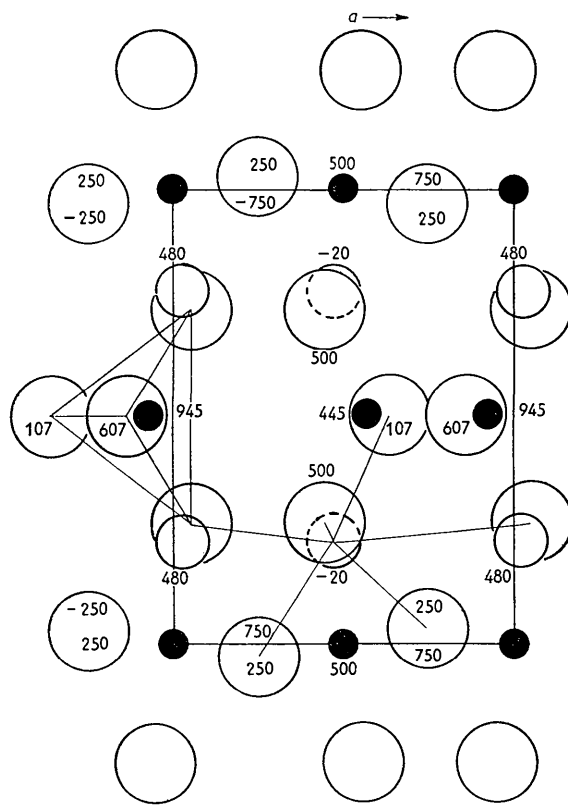
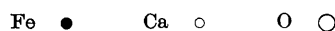
Fig. 2. Projection selon a 

$\exp(-\alpha_j \sin^2 \Theta)$ avec $\alpha = 0,05$; $0,25$ et $0,50$ pour Fe, Ca et O. Le facteur atomique de Fe^{3+} est celui de Dascola (1939), corrigé de la dispersion. Les facteurs atomiques de Ca^{2+} et de O^{2-} (Hartree) ont été pris dans les *Tabl. Int.* Le calcul a été effectué sur la machine Gamma de l'Université de Grenoble. L'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est assez bon ($R(hk0) = 13,4$; $R(hk1) = 13,4$; $R(hk2) = 17,2$; $R(hk3) = 18,6$; $R(hk4) = 12,5$; $R(hk5) = 10,2$; $R(hk6) = 9,4$; $R(hk0 \text{ à } hk3) = 15,6$ (Weissenberg); $R(hk4 \text{ à } hk6) = 11,3$ (cristal oscillant); $R_{\text{total}} = 14,7$ pour 252 facteurs de structure observés sur 442 calculés).

Description de la structure

Fe_2O_3 , 2CaO ou $\text{Fe}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ est une structure en couches typique, pseudoquadratique. Les projections selon a et c sont assez semblables* (Fig. 2 et 3). Selon l'axe b une couche d'octaèdres alterne avec une couche de tétraèdres (fait déjà pressenti par Büssem & Eitel, 1936). Ca est logé dans les grandes cavités du réseau des atomes d'oxygène.

* Nous profitons de l'occasion pour corriger deux erreurs de transcription qui se sont produites dans une note préliminaire (Bertaut, Blum & Sagnières, 1957). La projection de la figure est selon a (au lieu de c). La coordonnée y de Ca est $0,112$ (au lieu, de $0,012$).

Fig. 3. Projection selon c 

Les tétraèdres n'ont que des sommets communs. Les octaèdres aussi n'ont que des sommets communs. Enfin entre tétraèdres et octaèdres il y a encore absence d'arêtes communes et seulement des sommets communs. La figure de coordination de Ca est très irrégulière. Ca possède encore neuf voisins, dont un trop éloigné ($3,3 \text{ \AA}$) pour participer à la liaison, comme dans les structures de Ti_2CaO_4 (Bertaut & Blum, 1955) et de R_2CaO_4 (B. B. M., 1955, 1956); mais les figures de coordination n'ont aucune ressemblance. Les atomes d'oxygène se partagent en trois catégories. O_I et O_{II} sont en position générale $8d$; O_{III} se trouve en $4c$. O_I a pour voisins proches $2 \text{Fe}_I + 4 \text{Ca}$, O_{II} a

Tableau 5. Positions et coordonnées atomiques dans Fe_2O_3 , 2CaO et Fe_2O_3 , Al_2O_3 , 4CaO

$\text{Fe}_I(\text{Al})$	en $4a$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	
$\text{Fe}_{II}(\text{Al})$ et O_{III}	en $4c$	$\pm(x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z)$	
Ca, O_I et O_{II}	en $8d$	$\pm(x, y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z)$	
		$x \quad y \quad z$	
Fe_I		0	
Fe_{II}	-0,072	0,250	-0,055
Ca	0,028	0,112	0,480
O_I	0,250	-0,015	0,250
O_{II}	0,055	0,133	0,000
O_{III}	-0,137	0,250	0,607

pour voisins 1 Fe_I+1 Fe_{II}+3 Ca, enfin O_{III} a pour voisins 2 Fe_{II}+2 Ca. En admettant que les 6 liaisons Fe_I-O, les 4 liaisons Fe_{II}-O et les 8 liaisons Ca-O valent respectivement $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ et $\frac{1}{4}$, les règles de Pauling sont bien vérifiées pour les atomes d'oxygène. Les Tableaux 5 et 6 contiennent les coordonnées et distances des atomes.

Tableau 6. Distances interatomiques

Octaèdre		Tétraèdre		Voisinage de Ca	
Fe _I -4 O _I	1,96 ₃ Å	Fe _{II} -2 O _{II}	1,88 ₄ Å	Ca-O _I	2,45 ₄ Å
Fe _I -2 O _{II}	1,97 ₇	Fe _{II} -O _{III}	1,85 ₈	-O _I	2,56 ₆
O _I -O _I	2,69 ₅	Fe _{II} -O _{III}	1,85 ₉	-O _I	2,57 ₀
O _I -O _{II}	2,78 ₃	O _I -O _{III}	2,93 ₄	-O _I	2,67 ₆
O _I -O _{II}	2,78 ₉	O _{II} -O _{III}	2,97 ₃	-O _{II}	2,37 ₄
		O _{III} -O _{III}	2,98 ₁	-O _{II}	2,61 ₀
		O _{II} -O _{II}	3,43 ₅	-O _{II}	2,82 ₄
				-O _{II}	3,30 ₄
				-O _{III}	2,33 ₂

La pseudosymétrie de la structure est très marquée. Il suffit en effet, dans le groupe *Pcmn* que z soit égal à 0 ou $\frac{1}{2}$ pour qu'une position de points appartienne au groupe *Ibmm*. Or, Fe_I en 4a) y appartient obligatoirement, O_{II} fortuitement (car $z(O_{II}) = 0$); enfin les cotes z des atomes Fe_{II} et Ca sont respectivement voisines de 0 et $\frac{1}{2}$. La correspondance entre les positions dans les groupes *Pcmn* et *Ibmm* est représentée dans le Tableau 7.

Tableau 7. Correspondance des positions dans le groupe vrai et le groupe pseudosymétrique

Atomes	<i>Pcmn</i>	<i>Ibmm</i>
Fe _I	4a	4a
Fe _{II}	4c	4e
Ca	8d	8b
O _{II}	8d	8b

La brownmillerite

On sait depuis les travaux de Hansen & Brownmiller (1928), confirmés par Solacolu (1932) que dans Fe₂O₃, 2 CaO on peut substituer une partie importante de Fe par Al. Les produits obtenus peuvent être représentés par la formule Fe_{2-x}Al_xO₃, 2 CaO. La brownmillerite correspond à la phase $x = 1$. Cirilli et Burdese (1951) ont montré que la phase limite correspond à $x = \frac{1}{3}$. L'existence d'une telle phase limite prouve déjà que Al peut aller sur les deux sites (tétra- et octaédriques). L'isomorphie du ferrite bicalcique et de la brownmillerite ne fait aucun doute si l'on compare leurs diagrammes de poudres (Tableaux 8 et 9). L'étude de la répartition de Al sur les sites 4a et 4c sera faite ultérieurement.

La division du travail a été la suivante. M. P. Blum: Préparation des monocristaux et diagrammes de Weis-

Tableau 8. Diagramme de poudres de Fe₂O₃, 2 CaO

(Radiation de cobalt)											
Indices	$d(hkl)$	$pF^2/100$	I	Indices	$d(hkl)$	$pF^2/100$	I	Indices	$d(hkl)$	$pF^2/100$	I
0 2 0	7,34	33	<i>f</i>	2 1 2	1,924	100	—	2 6 2	1,520	—	—
1 1 0	5,22	53	—	2 5 1	1,894	223	<i>f</i>	0 8 2	1,517	939	<i>f+</i>
1 0 1	3,88	129	<i>f</i>	2 2 2	1,876	839	<i>f+</i>	2 0 3	1,512	87	—
1 1 1	3,75	78	<i>ff</i>	1 5 2	1,872	34	—	3 5 1	1,509	—	—
1 3 0	3,68	206	} <i>f+</i>	3 1 0	1,847	8	—	2 1 3	1,504	80	<i>ff</i>
0 4 0	3,67	81		1 7 1	1,845	—	—	1 9 1	1,503	—	—
1 2 1	3,43	—	—	2 6 0	1,844	23	—	3 2 2	1,500	—	—
1 3 1	3,04	172	<i>f+</i>	0 8 0	1,834	1311	<i>m</i>	2 2 3	1,481	232	} <i>f</i>
2 0 0	2,79	925	<i>F</i>	0 6 2	1,812	73	—	1 5 3	1,479	262	
0 0 2	2,70	1130	<i>F+</i>	2 3 2	1,804	—	—	2 8 1	1,475	—	—
1 4 1	2,67	2732	<i>FF</i>	3 0 1	1,760	—	—	0,10,0	1,468	50	—
0 1 2	2,65	—	—	3 1 1	1,748	—	—	1 8 2	1,464	—	—
2 2 0	2,61	—	—	2 6 1	1,742	—	—	3 3 2	1,462	511	<i>f</i>
1 5 0	2,60	306	<i>f</i>	3 3 0	1,740	595	<i>f</i>	2 3 3	1,445	37	—
0 2 2	2,53	—	—	1 6 2	1,724	—	—	3 6 1	1,429	269	} <i>f</i>
2 0 1	2,48	74	<i>ff</i>	2 4 2	1,715	118	—	2 7 2	1,424	139	
0 6 0	2,446	13	—	1 0 3	1,712	60	—	3 4 2	1,414	—	—
2 1 1	2,446	118	<i>f-</i>	3 3 1	1,712	—	—	1 6 3	1,403	289	—
1 0 2	2,43	—	—	1 1 3	1,701	2	—	2 4 3	1,398	53	<i>f</i>
1 1 2	2,40	—	—	1 2 3	1,667	—	—	4 0 0	1,396	306	—
0 3 2	2,363	—	—	1 8 1	1,659	216	} <i>f</i>	0 9 2	1,396	—	—
2 2 1	2,35	58	} <i>f</i>	3 5 1	1,656	—		—	3 7 0	1,392	52
1 5 1	2,341	111		0 7 2	1,656	73	—	1,10,1	1,373	285	—
1 2 2	2,307	—	—	2 5 2	1,619	—	—	4 2 0	1,372	551	<i>ff</i>
2 4 0	2,222	110	<i>f-</i>	1 3 3	1,616	474	<i>f+</i>	2 9 1	1,363	—	—
2 3 1	2,212	—	—	2 7 1	1,601	205	—	3 5 2	1,358	482	<i>ff</i>
1 3 2	2,176	247	} <i>f+</i>	1 7 2	1,587	33	—	1 9 2	1,354	—	—
0 4 2	2,173	77		3 4 1	1,587	1510	<i>m</i>	—	4 0 1	1,352	—
1 6 1	2,069	673	<i>m</i>	3 5 0	1,572	253	—	0 0 4	1,349	479	<i>ff</i>
2 4 1	2,055	—	—	1 9 0	1,565	77	—	3 7 1	1,348	—	—
1 4 2	2,026	—	—	1 4 3	1,552	1992	<i>m</i>	4 1 1	1,346	360	} <i>ff</i>
0 5 2	1,986	13	—	2 8 0	1,533	861	<i>f+</i>	2 5 3	1,344	147	
1 7 0	1,963	—	—	3 0 2	1,532	—	—	0 1 4	1,344	202	} <i>m-F</i>
2 0 2	1,941	2025	<i>F</i>	3 1 2	1,524	—	—	2 8 2	1,333	1031	

Tableau 9. *Diagramme de poudres de Brownmillerite, Fe₂O₃, Al₂O₃, 4 CaO*

			(Radiation de cobalt)					
Indices	<i>d(hkl)</i>	<i>I</i>	Indices	<i>d(hkl)</i>	<i>I</i>	Indices	<i>d(hkl)</i>	<i>I</i>
0 2 0	7,23	<i>f+</i>	2 5 1	1,886	<i>m-</i>	2 6 2	1,514	—
1 1 0	5,23	—	2 2 2	1,879	—	2 1 3	1,508	—
1 0 1	3,92	—	1 5 2	1,863	—	3 5 1	1,507	—
1 1 1	3,76	—	3 1 0	1,853	—	3 2 2	1,503	—
1 3 0	3,65	—	2 6 0	1,827	—	0 8 2	1,503	<i>f+</i>
0 4 0	3,62	—	1 7 1	1,825	—	1 9 1	1,485	—
1 2 1	3,43	—	0 8 0	1,808	<i>m</i>	2 2 3	1,484	—
1 3 1	3,03	—	2 3 2	1,804	—	1 5 3	1,476	—
2 0 0	2,80	<i>m</i>	0 6 2	1,799	—	3 3 2	1,464	<i>f+</i>
0 0 2	2,70	<i>F</i>	3 0 1	1,766	—	2 8 1	1,463	—
0 1 2	2,66	—	3 1 1	1,753	—	1 8 2	1,452	—
1 4 1	2,65	<i>F</i>	3 3 0	1,742	<i>m-</i>	0,10,0	1,446	—
2 2 0	2,61	—	2 6 1	1,731	—	2 3 3	1,446	—
1 5 0	2,57	<i>f+</i>	1 0 3	1,716	—	2 7 2	1,416	—
0 2 2	2,53	—	3 2 1	1,715	—	3 6 1	1,424	—
2 0 1	2,49	—	2 4 2	1,713	—	3 4 2	1,415	—
2 1 1	2,45	—	1 6 2	1,713	—	4 0 0	1,401	} <i>f</i>
1 0 2	2,43	—	1 1 3	1,704	—	2 4 3	1,398	
0 6 0	2,41	—	1 2 3	1,669	—	1 6 3	1,398	
1 1 2	2,40	<i>f+</i>	3 3 1	1,658	—	3 7 0	1,386	—
0 3 2	2,36	—	0 7 2	1,642	—	0 9 2	1,381	—
2 2 1	2,35	—	1 8 1	1,640	—	4 2 0	1,375	<i>f</i>
1 5 1	2,32	—	1 3 3	1,616	—	3 5 2	1,357	} <i>f+</i>
1 2 2	2,31	—	2 5 2	1,614	—	1,10,1	1,356	
2 4 0	2,215	—	2 7 1	1,589	—	0 0 4	1,352	} <i>f</i>
2 3 1	2,211	—	3 4 1	1,583	<i>m</i>	4 1 1	1,350	
1 3 2	2,173	<i>f+</i>	1 7 2	1,575	—	2 9 1	1,350	—
0 4 2	2,165	—	3 5 0	1,569	—	0 1 4	1,346	} <i>f</i>
2 4 1	2,049	—	1 4 3	1,550	<i>m</i>	2 5 3	1,343	
1 6 1	2,049	<i>m</i>	1 9 0	1,545	—	3 7 1	1,342	—
0 5 2	1,975	—	3 0 2	1,537	—	1 9 2	1,341	—
2 0 2	1,946	<i>F</i>	3 1 2	1,528	—	4 2 1	1,333	—
1 7 0	1,939	—	2 8 0	1,518	<i>f+</i>	0 2 4	1,329	—
2 1 2	1,928	—	2 0 3	1,516	—	2 8 2	1,324	<i>m+</i>

senberg. Mlle A. Sagnières: Identification de ces diagrammes, mesures d'intensité (*hk0* à *hk3*) et calcul de moindres carrés (*hk0*). M. E. F. Bertaut: Identification des diagrammes de poudres, de cristal oscillant et mesures d'intensité (*hk4* à *hk6*); calculs statistiques.

Nous tenons à adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. Kuntzmann pour avoir mis à notre disposition la calculatrice Gamma (Société Bull). Nous remercions Monsieur Gérard Bassi du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble d'avoir programmé et effectué le calcul des facteurs de structure.

APPENDICE I

Preuve de la formule $\overline{E^4(h)} = 6(1 - \varepsilon)$ (6)

$$\begin{aligned} E(h) &\simeq E_1 + E_2 \quad \text{quand } h+k+l = 2n \\ E(h) &= E_2 \quad \text{quand } h+k+l = 2n+1 \end{aligned}$$

On a donc en moyenne

$$\overline{E^2(h)} = 1 = \frac{1}{2}\overline{E_1^2} + \overline{E_2^2}$$

et aussi

$$\overline{E^4(h)} = \frac{1}{2}\overline{E_1^4} + 3\overline{E_1^2 E_2^2} + \overline{E_2^4}$$

Posant $\overline{E_2^2} = \varepsilon$, on a donc

$$\overline{E_1^2} = 2(1 - \varepsilon).$$

Ecrivons aussi que

$$E_1(h) = \sum \varphi_{1j}(h) \xi_{1j}(h).$$

On a successivement

$$\overline{(E_1^2)^2} = 4(1 - \varepsilon)^2 = \sum \varphi_{1j}^4(\xi_{1j}^2)^2 + 2 \sum_{j,k} \varphi_{1j}^2 \varphi_{1k}^2 \xi_{1j}^2 \xi_{1k}^2$$

$$\overline{(E_1^4)} = \sum \varphi_{1j}^4 \xi_{1j}^4 + 6 \sum_{j,k} \varphi_{1j}^2 \varphi_{1k}^2 \xi_{1j}^2 \xi_{1k}^2.$$

L'élimination des produits en *j, k* entre les deux dernières relations fournit

$$\overline{E_1^4} = 3.4(1 - \varepsilon)^2 + \sum \varphi_{1j}^4 [\xi_{1j}^4 - 3(\xi_{1j}^2)^2].$$

Négligeant le terme sous le signe somme qui est de l'ordre de N^{-1} ($N =$ nombre d'atomes) et les termes en ε^2 , on trouve

$$\overline{E^4(h)} = 6(1 - \varepsilon).$$

Références

- BERTAUT, E. F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 823.
 BERTAUT, E. F. (1956a). *Bull. Soc. franç. Minér.* **79**, 392.
 BERTAUT, E. F. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 769.
 BERTAUT, E. F. & BLUM, P. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **239**, 429.
 BERTAUT, E. F. & BLUM, P. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 121.
 BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **241**, 757.

- BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956a). *Bull. Soc. franç. Minér.* **79**, 536.
 BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956b). *R. C. Soc. Min. ital.* **12**, 165.
 BERTAUT, E. F., BLUM, P. & SAGNIÈRES, A. (1957). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **244**, 2944.
 BERTAUT, E. F. & DESCHAMPS, A. (1957). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **244**, 3069.
 BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956a). *J. Phys. Radium*, **17**, 129.
 BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **242**, 382.
 BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956c). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **243**, 1219.
 BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1957). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **244**, 56.
 BERTAUT, E. F. & PAUTHENET, R. (1957). *Proc. I. E. E. B*, **104**, 261-264.
 BERTAUT, E. F. & WASER, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 606.
 BÜSSEM, W. & EITEL, W. (1936). *Z. Kristallogr.* **95**, 175.
 CIRILLI, V. & BURDESE, A. (1951). *Ric. Scient.* **21**, 392.
 DASCOLA, G. (1939). *Z. Kristallogr.* **100**, 538.
 HANSEN, W. C. & BROWNMILLER, L. T. (1928). *Amer. J. Sci.* **15**, 224.
 HANSEN, W. C. & BROWNMILLER, L. T. (1928). *Strukturber.* II, 320.
 SOLACOLU, S. (1932). *Zement*, **21**, 301.
 SOLACOLU, S. (1932). *Strukturber.* II, 345.

Acta Cryst. (1959). **12**, 159

Carbon Positions in Uranium Carbides*

By A. E. AUSTIN

Battelle Memorial Institute,†505 King Avenue, Columbus 1, Ohio, U. S. A.

(Received 21 August 1958)

The carbon atom positions in uranium carbides have been determined from neutron diffraction data. UC is face-centered cubic with sodium chloride structure. U₂C₃ is body-centered cubic with space group *I43d*, and carbon atoms have one parameter of 0.295 with carbon-carbon bond distance of 1.295 Å. UC₂ is tetragonal with space group *I4/mmm*, and the carbon atoms have *z* parameter of 0.388 with carbon-carbon bond distance of 1.34 Å. The metal-carbon bonding is discussed.

Introduction

The structures of uranium carbides, UC, U₂C₃, and UC₂, have been reported (Rundle *et al.*, 1948; Mallett *et al.*, 1951; Litz *et al.*, 1948) from X-ray diffraction data. However, only the uranium atom positions could be determined unequivocally because of the small X-ray scattering power of carbon as compared to uranium. The carbon positions in these carbides have been determined now from neutron diffraction data.

Experimental

The carbides of nominal composition were made by arc melting under helium. The uranium sesquicarbide ingot was heat treated at 1700 °C. for 4 hours to form the U₂C₃ phase. All the carbides were crushed to minus 200 mesh. Table I gives the chemical compositions and unit-cell constants determined from X-ray diffraction powder data. The U₂C₃ material contained a minor amount of UC₂ phase and the UC₂ material had a trace of UC.

Table I. *Compositions and unit-cell constants of UC, U₂C₃, and UC₂ preparations*

Material	Analysis w/o			Cell constants (Å)
	U	C	N	
UC	95.3	4.64	0.04	$a_0 = 4.9598 \pm 0.0003$
U ₂ C ₃	92.5	7.51	0.008	$a_0 = 8.0885 \pm 0.0005$
UC ₂	91.4	8.39	0.04	$a_0 = 3.509 \pm 0.003$ $c_0 = 5.980 \pm 0.005$

The neutron diffraction data were obtained at the Battelle Research Reactor with neutrons monochromated by a lead crystal to 1.100 ± 0.005 Å. The incident beam was monitored and the diffracted intensity was recorded for preset monitor count at step increments of $0.25^\circ 2\theta$. The probable counting error was about 2% for diffraction peaks and 3.5% for background. The samples were contained in 0.430 in. diameter aluminum tubes with 0.007 in. wall. The sample height was about 3 in. for a neutron beam of 1 in. height. The spectrometer had a resolution of $1.8^\circ 2\theta$ half breadth, with these samples and with the spectrometer geometry employed. The diffraction data were obtained out to $90^\circ 2\theta$.

* Work performed under AEC Contract No. W-7405-eng-92.