

sibel ist, da die gefundene Koordination um Mg^{2+} zumindest für Atmosphären-Druck aussergewöhnlich gross ist, so möchten wir doch in der sehr geringfügigen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen F_o und F_c nur einen Hinweis, nicht jedoch einen Beweis für eine solche Verteilung der Magnesiumionen sehen.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. Cl. Frondel, Harvard University, für die freundliche Überlassung des Arbeitsmaterials, den Herren Prof. Dr. G. A. Jeffrey und Dr. R. Shiono für die Überlassung von IBM

650-Programmen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige Unterstützung.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 MENZER, G. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 300.
 SKINNER, B. J. (1956). *Amer. Min.* **41**, 428.

Acta Cryst. (1961). **14**, 837

Structure de U_4O_9

PAR B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI ET P. PÉRIO

Centre d'Études Nucléaires de Saclay (Seine et Oise), France

(Reçu le 17 Octobre 1960 et révisé le 3 Novembre 1960)

The structure of U_4O_9 has been determined by X-rays on single crystals and powder photographs.

The space group is $I\bar{4}3d$ with $a = 4a_0 = 21.77 \text{ \AA}$.

L'existence d'une phase plus riche en oxygène mais de structure apparentée à UO_2 a été signalée la première fois par Alberman & Anderson (1949) sous la désignation $UO_2\beta$. Sa composition a été précisée ultérieurement par Héring & Pério (1952) comme étant $UO_{2,25}$ ou U_4O_9 , désignation actuellement conservée. Tous les auteurs s'accordent à considérer U_4O_9 , dont la pseudo-maille est plus petite que celle de UO_2 (5,443 contre 5,468 Å) comme composé interstitiel d'oxygène. Nos dernières mesures de densité sur des échantillons préparés avec le plus grand soin ($D = 11,20 \pm 0,02$) confirment entièrement ce point.

Les seules positions interstitielles disponibles dans la structure type CaF_2 de UO_2 sont les 4 sites octaédriques $\frac{1}{2}, 0, 0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Alors que les données de RX étaient insuffisantes pour préciser la position occupée par l'oxygène excédentaire, Héring & Pério avaient proposé une structure ordonnée normale faisant passer de la maille c.f.c. de UO_2 à une maille primitive U_4O_9 par occupation sélective d'un site unique arbitrairement considéré comme le centre du cube $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Études sur poudre

Nos premières études par diffraction de neutrons nous amenaient en 1957 à abandonner définitivement cette hypothèse. L'échantillon utilisé avait été préparé par oxydation ménagée à basse température jusqu'à composition globale voulue, suivie de recuits d'homogénéisation à températures croissantes jusqu'à 500 °C. et

enfin d'un recuit de recristallisation en enceinte scellée (SiO_2) pendant 48 heures à 1100 °C. Avec ce même échantillon nous avons récemment observé sur des spectres X une série extrêmement riche de raies de surstructure très fines (Fig. 1). Ces raies très faibles présentaient une intensité croissante vers les grands angles: ce fait et leur présence systématique dans les spectres d'autres échantillons obtenus par oxydation directe entre 1000 et 1100 °C. en enceintes scellées sous la pression d'équilibre du mélange $U_4O_9 + UO_{2,6}$, nous a confirmé qu'elles étaient bien dues à la structure de U_4O_9 . Le facteur de diffusion de l'oxygène convergeant très rapidement, il fallait les attribuer au réseau des atomes d'uranium. D'autre part leur absence aux petits angles suggérait de les attribuer essentiellement à de légers déplacements des U par rapport à la position idéale occupée dans UO_2 . Ceci confirmait l'hypothèse de la présence d'oxygène interstitiel. La détermination de la maille réelle exige une précision à la limite des possibilités des diagrammes de poudre.

Nous avons très rapidement éliminé la maille cubique d'arête $2a_0$. A cette époque, une maille quadratique, $a'_1 = a'_2 = 2a/2$, $c = 2a$ a été proposée par Andersen (1959). Cette maille permettait effectivement d'indexer normalement toutes les raies relevées. Cependant, on doit observer qu'il n'y a, même aux plus grands angles, aucune trace d'élargissement suggérant une quelconque déformation quadratique (Fig. 2). Nous avons vérifié qu'il en est de même dans tout l'intervalle de température de -170 à $+300$ °C.

que nous avons exploré. Il ne nous a pas paru logique de considérer comme quadratique une maille aussi rigoureusement isométrique d'autant plus que l'insertion d'un faible excès d'oxygène à U_4O_9 amène, autour de la composition $UO_{2,3}$, l'apparition d'une déformation quadratique accentuée ($1,01 < c/a < 1,03$).

Un enregistrement à précision constante (40 000 photons tous les $0,02^\circ$ (2θ)) au diffractomètre à G.M.

à l'aide d'un histogramme automatique (Bergé & Tournaire, 1960) nous a permis un relevé extrêmement précis des distances réticulaires des raies de sur-structure et de 14 raies normales dans un domaine

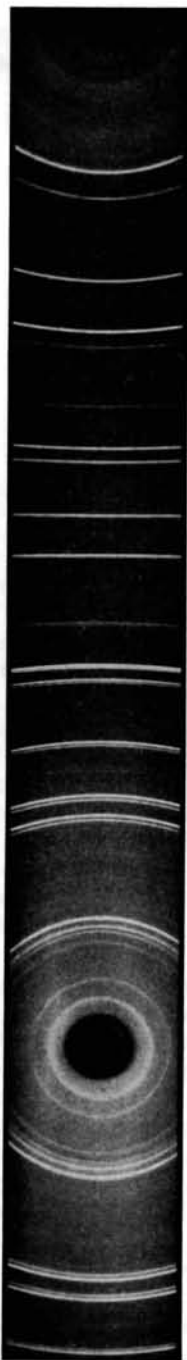


Fig. 1. Cliché D.S. de U_4O_9 . Anticathode $Cu K\alpha_1, \alpha_2$.
Chambre de 360 mm.

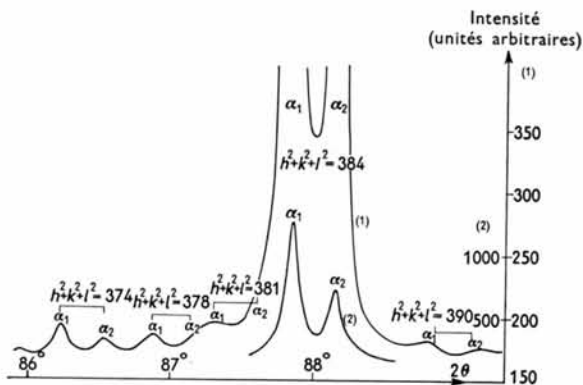


Fig. 2. Enregistrement à l'histogramme. La largeur à mi-hauteur est entièrement instrumentale (élargissement optique + dispersion spectrale).

allant de 10 à 164° (2θ). La plus petite maille cubique permettant l'indexage de tout le spectre est $a = 4a_0 = 21,77 \text{ \AA}$. Le Tableau 1 donne la liste des raies relevées avec leurs intensités. Les seules extinctions apparentes correspondent à une maille centrée. Une telle maille comportant 832 atomes, les données expérimentales classiques sont insuffisantes pour déduire une structure par la voie directe. Il était donc absolument indispensable, avant de chercher un modèle raisonnable, de confirmer la symétrie et de préciser les extinctions par une étude sur monocristaux.

Étude sur monocristaux

Nous avons utilisé des monocristaux de dimensions comprises entre $0,1$ et $0,3 \text{ mm}$. Ils ont été obtenus par oxydation directe entre 1000 et $1100^\circ C$. de monocristaux d' UO_2 (Portnoff, 1960), préalablement choisis pour leur perfection, sous la tension d'équilibre du mélange $U_4O_9 + UO_{2,6}$.

Nous avons ainsi préparé une dizaine de monocristaux. L'étude en a été faite par les techniques de Laue, de cristal tournant et au goniomètre Weissenberg.

(a) Détermination de la symétrie

Nécessaires de toutes façons pour orienter ces cristaux qui ne présentaient pas de faces apparentes suffisamment développées, les Laue ont été obtenus en retour avec une anticathode de Cu sous 35 kV , sans filtre. La présence du rayonnement caractéristique permet d'obtenir l'orientation rigoureuse à la minute d'arc près, rendue nécessaire par la grande dimension de la maille.

La Fig. 3 démontre clairement l'existence d'un axe quaternaire. On remarque que la symétrie est respectée

Tableau 1. *Liste et intensités des raies D.S.*

$h^2 + k^2 + l^2$		$nF^2 \exp [-2M]$	$h^2 + k^2 + l^2$		$nF^2 \exp [-2M]$	$h^2 + k^2 + l^2$		$nF^2 \exp [-2M]$
Théo- rique	Ex- périmental		Théo- rique	Ex- périmental		Théo- rique	Ex- périmental	
38	38,1	1	<i>256</i>	<i>255,8</i>	160	534	534,1	7,3
48	48,0	454	276	275,9	2,3*	550	550,1	9
54	53,9	1,3	278	277,9	7	554	553,9	11,5
58	58,1	0,5	294	293,9	4	<i>560</i>	<i>560,0</i>	990
64	64,0	234	298	298,0	2	566	565,8	19
86	85,9	2	<i>304</i>	<i>304,0</i>	597	<i>576</i>	<i>576,0</i>	587
90	89,9	0,8	308	308,1	2,5	586	586,1	4
102	102,0	0,5	314	313,9	6	596	596,0	6,4
106	106,0	2	318	317,9	6	602	602,1	7
110	109,8	0,7	320	320,0	646	614	613,9	20
116	115,8	0,4	326	326,1	11	630	630,0	7,2
118	118,0	0,6	340	340,2	4	<i>640</i>	<i>640,0</i>	531
122	121,9	5	342	341,9	5	650	650,1	9,3
128	128,0	757	358	358,0	9	662	661,8	28,9
134	133,9	4,6	362	361,9	6	666	665,9	10,7
150	150,1	3,6	374	373,9	15	678	677,9	13
154	154,0	1,2	378	377,9	8	<i>688</i>	<i>688,0</i>	362
166	166,0	3	<i>384</i>	<i>384,0</i>	741	698	698,0	10
170	170,0	3	390	390,0	5	<i>704</i>	<i>704,0</i>	332
176	176,0	1000	394	394,0	3	710	710,0	16
180	180,0	3	404	404,0	7,5	714	713,8	8,7
182	182,0	3,5	406	406,1	15	724	723,7	3,8
186	186,0	4	410	410,1	4	726	726,1	11,3
192	192,0	309	426	426,0	5	730	729,9	7,5
198	198,1	5,5	<i>432</i>	<i>432,0</i>	901	742	742,2	2,7
202	202,1	1,3	438	438,2	4	746	745,9	8
212	212,1	1,4	458	457,9	9	750	749,9	1,6
230	230,0	4,5	486	486,1	14	756	756,1	8
234	234,1	2	500	499,8	7	758	758,0	5
246	246,1	2,5	502	502,1	10	762	761,9	4,2
250	249,9	2,2	<i>512</i>	<i>512,0</i>	293	<i>768</i>	<i>768,0</i>	131
254	253,9	2,2	518	518,0	18			

* Les raies en italique correspondent à la petite maille $a_0 = 5,443 \text{ \AA}$.

Tableau 2. *Lois d'extinctions sur Weissenberg*

$2n+1$	$8n+1$	$8n-1$	$4n+2$	$4n+2$	$4n$	$2n+1$	$8n+1$	$8n-1$	$4n+2$	$4n+2$	$4n$
$2n+1$	$8n \pm 3$	$8n \pm 3$	$4n+2$	$8n+4$	$4n$	$2n+1$	$8n \pm 3$	$8n \pm 3$	$4n+2$	$8n+4$	$4n$
$4n+2$	$4n$	$4n$	$4n$	$8n$	$4n$	$4n$	$4n$	$4n$	$4n$	$8n$	$4n$
38								362			
54		58				374	378	378			384
86	90	90				390	394	394		404	
102	106					406	410	410			432
110				116		426					
118						438					
122					128		458	458			
134						486				500	
150	154					502					512
166	170	170			176	518					
					180	534					
182	186	186				550	554	554			560
198	202	202		212	192	566					576
230	234	234					586	586		596	
246	250	250					602	602			
254					256	614					
					276	630					640
278							650	650			
294	298	298			304	662	666	666			
					308	678					688
	314	314					698	698			704
318					320	710	714	714		724	
326				340		726	730	730			
342						742	746	746			
358						750				756	
						758	762	762			768

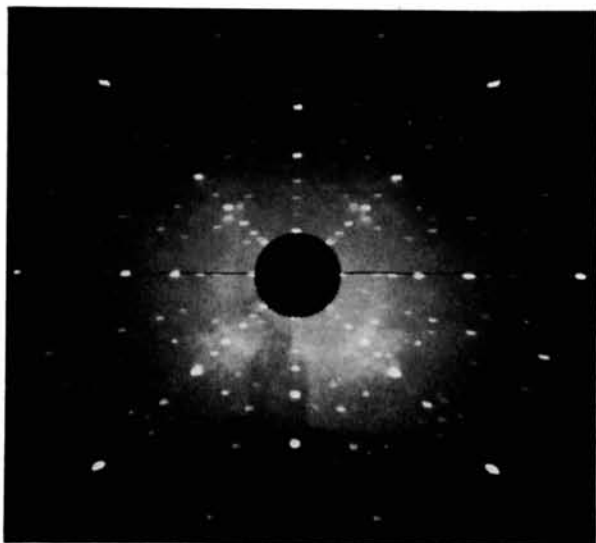


Fig. 3. Spectre Laue. Un axe [100] vertical, un autre dans le faisceau.

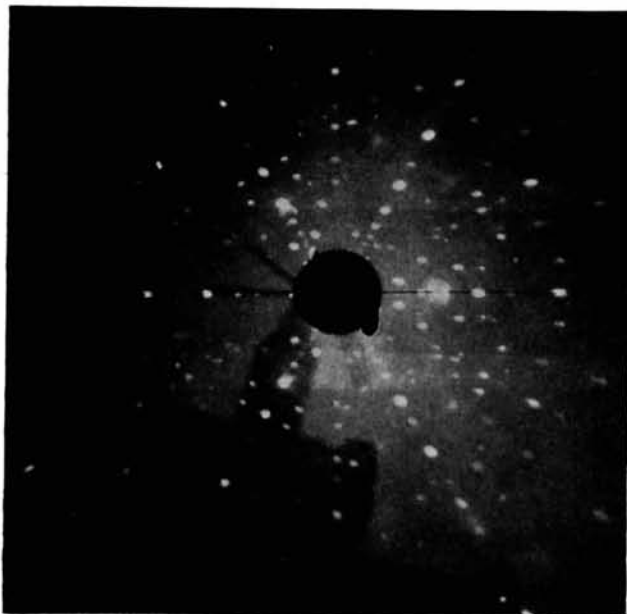


Fig. 4. Spectre Laue. Un axe [111] dans le faisceau.

jusque dans les taches diffuses d'agitation thermique. De plus, le cristal ayant un axe quaternaire dans le faisceau, a été réglé de façon qu'un autre axe [100] primitif soit vertical — i.e. confondu avec l'axe de rotation de la chambre. Le cliché de cristal tournant obtenu dans cette orientation montre que la période selon cette direction est $4a_0$: la symétrie est au minimum quadratique avec $a_1 = a_2 = 4a_0$. Cette période a été confirmée par un cliché de cristal tournant autour de [110] qui montre l'existence d'une période $8a_0\sqrt{2}/2$. Tous les clichés obtenus avec ces orientations donnent les mêmes résultats. Le cristal ayant été désorienté

entre chaque essai et ne présentant aucune face extérieure, il est déjà apparent que les 3 axes [100] et les 6 axes [110] sont équivalents. Ceci est une preuve suffisante de la symétrie cubique. Le cliché 4 montrant l'existence d'un axe ternaire confirme définitivement cette symétrie: la maille d' U_4O_9 est cubique avec le paramètre précédemment déterminé par le diagramme de poudre, $a = 4a_0 = 21,77 \text{ \AA}$.

(b) Extinctions systématiques

Les diagrammes de Weissenberg ont été obtenus pour les strates équatoriales et les premières strates fondamentales et de surstructure pour les deux orientations [100] et [110].

Le dépouillement est délicat du fait des dimensions peu courantes de la maille. Il confirme entièrement les clichés de D.S., toutes les taches relevées correspondant à des distances réticulaires déjà connues. Le Tableau 2 donne, selon les principales zones, les extinctions systématiques relevées. Elles correspondent au groupe centré $I\bar{4}3d$.

On remarque, de plus, qu'il n'y a aucune tache de surstructure le long des rangées réciproques [100]: outre les extinctions systématiques du groupe il y a des extinctions accidentelles très nombreuses, indiquant une corrélation ou symétrie importante entre les différents groupes de positions équivalentes.

(c) Choix du modèle proposé

Nous sommes partis de l'idée que, si les spectres de RX caractérisaient plus particulièrement la position des U, la structure est, en fait, déterminée par la position des 64 oxygènes supplémentaires. Dans une première approximation nous avons cherché à distribuer ces 64 atomes entre les positions idéales correspondant aux 256 sites interstitiels possibles de l'empilement des $4 \times 4 \times 4$ mailles U_4O_8 .

On connaît déjà de nombreux exemples de mailles géantes dans lesquelles une loi interne de symétrie provoque de nombreuses extinctions accidentelles en plus des extinctions de groupe: ce sont les structures d'antiphases rencontrées dans certains alliages ordonnables (Pério & Tournarie, 1959) et pour la description desquelles une algèbre particulière a été récemment mise au point par l'un des auteurs. Nous avons cherché à adapter cette description au cas d' U_4O_9 .

Dans chaque maille c.f.c. de UO_2 il existe 4 positions disponibles: il est logique de supposer que la nouvelle période faisant intervenir 4 mailles consécutives est imposée par l'occupation successive de ces 4 sites interstitiels. Ceux-ci constituant un tétraèdre dans la maille élémentaire, leur succession peut se décrire par l'opération d'un axe $\bar{4}$ suivie d'une translation a_0 . Pour faciliter la description, l'origine dans la petite maille U_4O_8 est reportée sur un oxygène. Le tétraèdre interstitiel est alors défini par les quatre positions de type $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ dont la représentation symbolique est donnée par la Fig. 5. Il existe 27 façons d'occuper

ainsi dans l'espace une des quatre positions possibles dans chaque cube élémentaire. Plusieurs de ces configurations sont équivalentes mais parmi elles, il n'existe que deux de symétrie cubique.

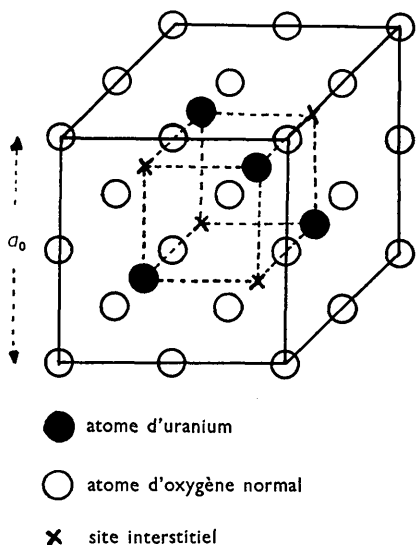


Fig. 5. Les 4 sites interstitiels disponibles dans la structure U_4O_8 . Origine reportée sur un atome d'oxygène.

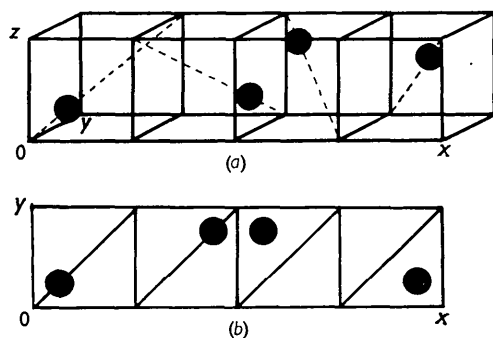


Fig. 6. (a) Succession des 4 sites interstitiels décrits par la loi $\bar{4}_x$. (b) Représentation symbolique (voir Pério & Tournarie (1959)).

On peut les obtenir en adoptant, selon une direction Ox par exemple, une succession arbitraire et en déduisant les distributions pour les deux autres axes par l'opération d'un axe de symétrie ternaire. Alternativement, l'espace étant préalablement orienté (un axe $\bar{4}$ possède en fait deux modes indépendants d'opération), on peut appliquer selon chaque direction Ox, Oy, Oz des lois de successions équivalentes de telle sorte que ces trois axes jouent effectivement le même rôle (Fig. 6). Ces deux procédés aboutissent au même résultat et il n'existe donc que deux configurations cubiques possibles, en négligeant les variantes énantiomorphes et des changements d'origine sans importance. Utilisant le second mode de description plus condensé elles se symbolisent par l'opération $\bar{4}_x\bar{4}_y\bar{4}_z$ et $\bar{4}_y\bar{4}_z\bar{4}_x$

(ou $\bar{4}_z\bar{4}_x\bar{4}_y$). Pour le premier modèle chaque axe quaternaire inverse est parallèle à la direction selon lequel il opère, pour le second il lui est perpendiculaire.

La succession des sites effectivement occupés étant ainsi définie le long des trois axes $[100]$, le volume total de la maille $4 \times 4 \times 4a_0^3$ est ensuite rempli par la combinaison des opérations élémentaires définies le long des axes principaux.

Les deux modèles ainsi obtenus sont décrits respectivement par les groupes $I\bar{4}3d$ et $I2_13$. Seul le premier satisfaisant aux lois d'extinctions peut être retenu.

La distribution des oxygènes supplémentaires est très hétérogène. Il existe en effet 12 tétraèdres réguliers dans lesquels chacun des quatre sites interstitiels les plus proches est occupé. Ces quarante huit atomes sont décrits par les positions (e) des *Tables Internationales* avec les coordonnées idéales:

$$48(e) \quad u=0,1875, v=-0,0625, w=0,0625.$$

Les seize autres oxygènes interstitiels sont à égale distance de trois tétraèdres entre lesquels ils forment des sortes de ponts, aux positions idéales: $16(c) \alpha=0,0625$.

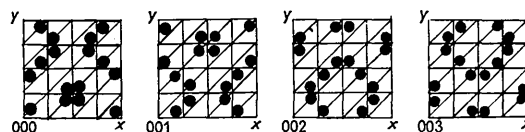


Fig. 7. Distribution des 64 oxygènes supplémentaires correspondant aux positions idéales 48(e).

La Fig. 7 représente la distribution des oxygènes dans 4 couches superposées de 4×4 mailles élémentaires. L'ensemble laisse des volumes importants que l'on pourrait considérer comme du UO_2 intact. Une telle configuration paraît surprenante mais, comme la répartition la plus homogène donnée par la maille primitive de Héring & Pério n'est pas confirmée par l'expérience, toute autre structure ordonnée conservant l'hypothèse interstitielle comporte inévitablement de fortes hétérogénéités locales.

Dans une telle structure il est évident que les atomes supplémentaires et, partant, tous les atomes normaux, ne peuvent pas conserver les positions idéales du réseau initial de UO_2 . Il y aura une 'relaxation' des paramètres.

Effectivement les projections sur les plans (100) de la structure idéalisée ainsi décrite présenteraient la périodicité $a_0/2$: ceci interdirait toute réflexion $hk0$ avec h et k différent de $8n$ (indices dans la grande maille de paramètre $4a_0$), alors qu'on en relève de nombreuses sur le cliché de Weissenberg (strate équatoriale) en orientation $[100]$. Toutefois, l'absence de toute réflexion $h00$ avec $h \neq 8n$ impose de conserver cette période $a_0/2$ dans les projections sur les axes correspondants, après 'relaxation'.

Un examen rapide montre qu'il existe deux solutions dans le groupe $I\bar{4}3d$ (et aucune d'ailleurs dans le $I2_13$)

correspondant respectivement aux variations de paramètres :

$$(1) \quad \Delta u = -\Delta v; \quad \Delta w = \Delta \alpha = 0.$$

$$(2) \quad -\Delta u = \Delta v = \Delta w = -\Delta \alpha = \varepsilon.$$

La considération des extinctions apparentes permet de choisir entre ces deux possibilités. En effet on remarque que toutes les raies observées (qui couvrent dans les diagrammes de poudre une gamme d'intensité de 1 à 2500) correspondent aux règles d'extinction des positions 12(a). Il faudrait donc que la structure soit obtenue par la composition d'un motif unique autour de ces positions particulières sans paramètre. La composition étant une opération de translation pure, ce motif unique doit conserver la même orientation à chacun des points où il est appliqué. En particulier

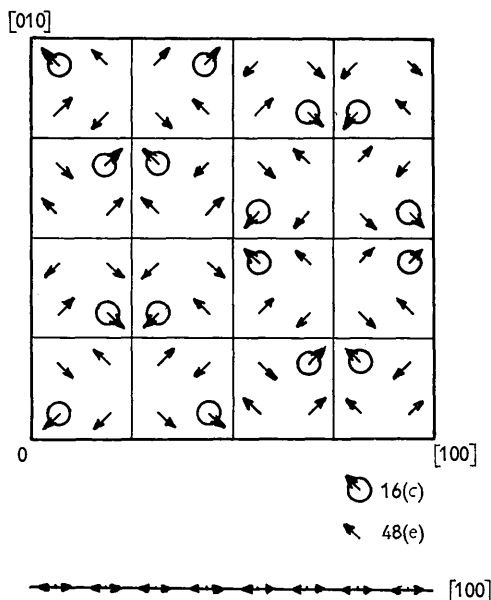


Fig. 8. Projection, après relaxation sur un plan et un axe [100].

ceci impose que les tétraèdres formés par les oxygènes en 48e, réguliers et parallèles, avant relaxation, le restent après modification des paramètres. Ceci ne peut être obtenu que par des déplacements égaux des 4 atomes formant le tétraèdre selon les anciens axes ternaires de la maille initiale U_4O_8 — donc :

$$|\Delta u| = |\Delta v| = |\Delta w|.$$

La seconde solution seule peut-être retenue. Le signe de ε correspond soit à une dilatation ($\varepsilon > 0$) soit à une contraction ($\varepsilon < 0$) du tétraèdre: il est douteux que les oxygènes supplémentaires exercent une attraction les uns sur les autres et nous avons donc admis $\varepsilon > 0$. La Fig. 8 représente les projections ainsi obtenues sur un plan (100) et un axe [100].

Cette solution satisfait rigoureusement à la condition d'extinction des réflexions ($h00$). Elle n'est qu'approximative en ce qui concerne les extinctions correspondant aux positions 12(a) ou (b): en effet les motifs formés par les 16(c) ne peuvent pas se réduire au même schéma de composition.

Ils ne représentent cependant que $\frac{1}{4}$ du contenu de la maille ce qui correspond en gros à $\frac{1}{16}$ des intensités. La solution reste donc encore satisfaisante, mais on voit une fois de plus combien le choix du modèle est critique.

Les coordonnées idéales des 512 oxygènes normaux et des 256 uraniums sont relativement faciles à déterminer. Elles sont données dans le Tableau 3.

Le raffinement, par moindres carrés, de la structure à partir de la centaine de réflexions dont les intensités sont connues avec suffisamment de précision (les données de Weissenberg ne sont que qualitatives du fait de l'absorption) n'a pas de sens: la description des 21 groupes de Wyckhoff en positions non fixes, fait en effet intervenir 49 paramètres.

Une telle procédure, limitée au traitement des données expérimentales non nulles par la capacité de l'ordinateur électronique dont nous disposons (Mériel, 1959), néglige les éléments d'informations correspon-

Tableau 3. Coordonnées idéales des 256 uraniums et 512 oxygènes normaux

	Groupes à 48			Groupe à 16	Groupes à 12			Groupes à 24		
	x	y	z		x	y	z	x	y	z
256 atomes d'U	0,1875	0,0625	0,0625	0,1875						
	0,4375	0,0625	0,0625							
	0,3125	0,1875	0,0625							
	0,4375	0,1875	0,1875							
	0,3125	0,0625	0,1875							
512 atomes d'O normaux	0,125	0,25	0	0	0,375	0	0,25	0	0	0,25
	0,125	0,125	0	0,125	0,875	0	0,25	0,125	0	0,25
	0,125	0	0					0,25	0	0,25
	0,125	0,125	0,25							
	0,125	0,25	0,25							
	0,375	0	0,125							
	0,5	0,125	0,125							
64 atomes d'O supplémentaires	0,375	0,125	0,125							
	0,1875	0,0625	0,0625	0,0625						

dant aux nombreuses réflexions permises par le groupe et expérimentalement nulles.

Au contraire, dans un traitement comparable à celui qui a été exposé pour les 64 atomes supplémentaires d'oxygène, nous nous sommes assurés qu'il était possible de réaliser une relaxation générale compatible avec l'ensemble des données expérimentales et ne faisant intervenir que 5 paramètres indépendants pour décrire le déplacement des 256 atomes d'uranium. L'optimisation des intensités et la détermination des déplacements pour chaque groupe reste cependant du domaine des calculatrices électroniques. Nous espérons l'entreprendre dans un proche avenir et les résultats feront l'objet d'une courte note.

Toutefois on peut, en première approximation, considérer que les réflexions correspondant à la pseudo-maille de paramètre a_0 sont peu sensibles à un tel traitement. En posant $h' = \frac{1}{4}h$, $k' = \frac{1}{4}k$, $l' = \frac{1}{4}l$ on peut les classer en 3 types: h' , k' , l' , impairs; $h' + k' + l' = 4n$; $h' + k' + l' = 4n + 2$ avec des amplitudes respectivement proportionnelles à $4f_u - f_o$, $4f_u + 7f_o$, $4f_u - 9f_o$. La Fig. 9 montre que l'accord entre les valeurs des intensités expérimentales et calculées est raisonnable, le facteur d'agitation thermique apparaissant très faible.

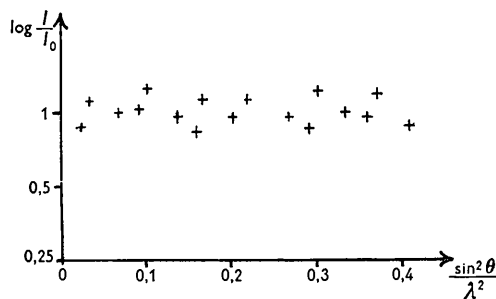


Fig. 9. Comparaison des intensités expérimentales des raies 'fondamentales' avec leurs valeurs calculées.

Ce fait, rapproché de la contraction générale de la maille par rapport à UO_2 semble indiquer un renforcement notable des liaisons chimiques avec un caractère marqué de covalence. La configuration générale de la

structure semble également indiquer la présence de l'uranium sous les trois valences 4, 5 et 6.

Le même modèle proposé justifie aussi la disparition de la réflexion 200 sur le spectre de diffraction de neutrons. Il n'est pas possible d'utiliser toutes les raies fondamentales dans les spectres de neutrons par suite du manque de résolution de la technique. Les objections développées par Andresen, sur ce point, ne semblent pas justifiées. Seules en effet les réflexions 111 et 200 sont entièrement résolues et leurs intensités calculées sont en bon accord avec l'expérience.

Conclusion

Nous n'avons pas tenté le raffinement numérique classique de la structure qui présente 49 paramètres. Toutefois le modèle présenté satisfait à un nombre de conditions si restrictives qu'on peut le considérer comme une très bonne première approximation.

La structure proposée peut-être considérée comme un exemple de mâtage par méroédrie, périodique à l'échelle atomique (Ito, 1950). La parenté avec les structures d'antiphases périodiques dans les alliages métalliques est frappante. On pourrait également rapprocher de la structure du celsian établie par Newnham & Megaw (1960).

Nous pensons qu'il existe dans la nature de nombreux autres exemples de ce type d'ordre encore peu étudié.

Bibliographie

- ALBERMAN, J. K. & ANDERSON, J. S. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 303.
 ANDRESEN, A. F. (1959). *Enlarged Symposium on Reactor Materials*. (1959). Stockholm 5-9 October.
 BERGE, P. & TOURNARIE, M. (1960). *J. Phys. Rad.* suppl. *J. Phys. Appl.*
 HERING, H. & PERIO, P. (1952). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **19**, 351.
 ITO, T. I. (1950). *X-ray Studies on Polymorphism*. Tokyo: Haruzen.
 MERIEL, P. (1959). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **82**, 273.
 NEWNHAM, R. E. & MEGAW, H. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 303.
 PERIO, P. & TOURNARIE, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1032.
 PORTNOFF-PORTNEUF, A. (1960). *J. Mat. Nucléaires*, **2**.