

Acta Cryst. (1964). **17**, 1329

Automatic diffractometer programs: the estimation of intensity errors. By J. W. JEFFERY, *Birkbeck College Crystallography Laboratory, University of London, 21, Torrington Square, London, W. C. 1, England*

(Received 2 March 1964)

The paper by Cetlin & Abrahams (1963) describing the PEXRAD programs assumes that in the absence of systematic errors, only statistical counting errors are present in the F^2 values obtained from the measured intensities. This will only certainly be true if absorption errors are negligible, *i.e.* if μR and $\sigma(R)/R$ for the spherical crystals employed are small enough. Typical maximum values are 0.1 for μR and 2.5% for $\sigma(R)/R$ (Jeffery & Rose, 1964). For such crystals the procedure employed will be adequate, although the test for the presence of other errors by calculating $V(\bar{F}^2)$ for symmetry-related reflexions is of doubtful validity in the case of monoclinic symmetry (only 2 symmetry-related reflexions) and completely indeterminate in the case of triclinic symmetry. This has, in fact, now been found in practice (Abrahams, 1964a) and the large and improbable variation in $V(\bar{F}^2)$ which can arise with monoclinic crystals is illustrated by Table 1 of that paper.

For those crystals where absorption errors are not negligible (a large class for Cu $K\alpha$ radiation and including most inorganic crystals even with Mo $K\alpha$ radiation), Abrahams (1964a) assumes that errors arising from variations in effective radii (r) from the mean radius (\bar{r}) for an imperfect sphere, are 'systematic and anisotropic'. That such variations can be partly anisotropic (owing, for instance, to a tendency towards an ellipsoidal shape) is certainly true, but in the crystals investigated by Jeffery & Rose (1964) no such tendency could be directly detected and the agreement between experimental and theoretical results based on the assumption of random variation in r leaves little room for such anisotropic effects. According to Abrahams (1964b) the variations in r which he and his co-workers found have always been related to the crystal structure and in this case the variations would, of course, be justifiably regarded as systematic. But in this case such variations may not be fully revealed, if at all, by $V(\bar{F}^2)$. Take the case of an imperfect sphere which is an ellipsoid of revolution about c for a tetragonal crystal. This would, in fact, be the most likely relation to the structure in such a case. For rotation about

c all symmetry-related reflexions would have identical relations to the ellipsoid and there would be no differences between them arising from the shape of the crystal. Nevertheless, in general, r would be different from \bar{r} and a systematic error would occur in \bar{F}^2 which would not show up in $V(\bar{F}^2)$ at all. For rotation about a only a small part of the error would show up. It is therefore very desirable to be able to produce imperfect spheres with random rather than systematic variations in r . In such cases for orthorhombic and higher symmetry $V(\bar{F}^2)$ should be used in place of $\sigma^2(\bar{F}^2)$ for forming weights, and the variance ratio recorded as a check on consistency. In the case of monoclinic and triclinic symmetry $V'(\bar{F}^2)$ should be estimated from $\sigma(R)$, μR and θ (Jeffery & Rose, 1964).

These alternative procedures can be built into one program and the procedure required and the necessary data for calculating $V'(\bar{F}^2)$ fed in beforehand. This procedure will deal with random errors of shape, counting statistics and instability of the X-ray source and recording system and to some extent with systematic shape errors. There are a number of strictly systematic errors (Abrahams, 1964a) of which errors in μ and \bar{r} will normally be the most important. While it is very desirable to have an estimate of such errors it would seem better to keep them separate from the random errors because their effect on the accuracy of the final structure determination is almost certainly different.

The author is grateful to S. C. Abrahams for allowing him to see his 1964 paper in manuscript.

References

- ABRAHAMS, S. C. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 1327.
 ABRAHAMS, S. C. (1964b). Private communication.
 CETLIN, B. B. & ABRAHAMS, S. C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 943.
 JEFFERY, J. W. & ROSE, K. M. (1964): *Acta Cryst.* **17**, 343.

Acta Cryst. (1964). **17**, 1329

Structure de l'aluminate tricalcique hydraté, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Par R. WEISS et D. GRANDJEAN, *Laboratoire de Chimie minérale structurale, Institut de Chimie, 2 rue Goethe, Strasbourg (Bas-Rhin), France*, et J. L. PAVIN, *Centre de Recherches des Ciments Lafarge, Côte de la Jonchère, Bougival (Seine et Oise), France*

(Reçu le 10 avril 1964)

La structure cristalline de l'aluminate tricalcique hydraté $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a déjà été étudiée en 1941 par Flint, MacMurdie & Wells (1941). Leur étude a été faite par analogie avec la grossularite au moyen de la méthode des poudres. De plus, une communication concernant la détermination dans l'aluminate hydraté, de la position

des atomes d'hydrogène par diffraction neutronique et résonance magnétique nucléaire, a été présentée par Cohen-Addad, Ducros, Durif-Varambon, Bertaut & Delapalme (1963) au VI^e Congrès International de Cristallographie.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de

tester la validité de la structure trouvée par Flint *et al.* et d'affiner les coordonnées atomiques.

L'aluminate tricalcique hydraté cristallise dans le système cubique. Le paramètre de la maille, obtenu après affinement par une méthode de moindres carrés (Grandjean, Wendling, Strosser & Weiss, 1964) est $a = 12,573 \pm 0,005$ Å. Le groupe de recouvrement est $Ia\bar{3}d$. Les cristaux obtenus jusqu'ici étant trop petits, nous avons également eu recours à la technique des poudres. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel. Grâce aux précautions prises et à la répétition des mesures, l'erreur relative probable, au seuil de 1% est de 0,010 sur la raie la plus forte, d'intensité 100, et de 0,075 sur les raies d'intensité 10. Ces intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, polarisation et multiplicité.

Dans un premier stade, nous avons testé la structure proposée par Flint, MacMurdie & Wells. Par corrélation entre les facteurs de structure observés et calculés, le facteur de qualité R a été trouvé égal à $R = 0,190$, avec un facteur de Debye moyen de $B = 1,14$ Å². Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés suivant la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky modifiée par Forsyth & Wells (1959) en utilisant les constantes de Moore (1963). La valeur $R = 0,19$ montre que les données de Flint, MacMurdie & Wells sont acceptables, mais peuvent être améliorées.

Nous avons donc, dans un second stade, précisé ces données par un affinement selon la méthode des moindres carrés avec un facteur de température isotrope pour chaque atome. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur BULL.F.E.T. (Grandjean, Wendling, Strosser & Weiss, 1964). Cinq itérations successives ont conduit à une valeur de $R = 0,058$. Le Tableau 1 donne les nouvelles coordonnées atomiques ainsi que les valeurs des facteurs de Debye correspondants.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs de Debye correspondants

	x	y	z	B
Al en 16(<i>a</i>)	0	0	0	1,15 Å ²
Ca en 24(<i>c</i>)	0,125	0	0,250	1,165
O en 96(<i>h</i>)	0,030	0,052	0,640	4,55

Le Tableau 2 donne la liste des facteurs de structure observés. La déviation standard sur les coordonnées de l'oxygène est de $\pm 0,0045$ Å.

La structure peut être décrite comme un assemblage tridimensionnel d'ions $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ reliés entre eux par des ions Ca^{2+} . Les cations Al^{3+} sont entourés octaédriquement par des ions OH^- . L'octaèdre est cependant légèrement déformé par la présence de six liaisons hydrogène fortes (2,624 Å) et six liaisons plus faibles (2,805 Å). Les ions Ca^{2+} sont entourés par 8 ions OH^- appartenant tous à des octaèdres. Le polyèdre de coordination est dans ce cas un cube déformé. Cubes et octaèdres ont une arête commune. Les distances interatomiques figurent au Tableau 3.

Tableau 2. Facteurs de structure observés F_o et calculés F_c

$h k l$	F_c	F_o
2 1 1	-124,50	118,80
2 2 0	+131,02	124,14
3 2 1	+97,84	97,29
4 0 0	+276,48	266,67
4 2 0	-200,33	201,78
3 3 2	-64,67	54,53
4 2 2	+87,63	100,51
4 3 1	+111,36	104,47
5 2 1	-211,39	207,72
4 4 0	-92,04	96,44
6 2 0	+94,88	100,20
4 4 4	-214,16	222,01
5 4 3	-46,34	47,93
6 4 0	+257,19	252,96
6 4 2	+228,68	225,38
8 0 0	+340,11	339,18
7 4 1	+30,97	54,87
8 2 0	+51,67	81,91
6 5 3	-47,27	63,84
8 4 0	+207,11	198,69
8 4 2	-107,29	99,31
6 6 4	+169,63	165,71
8 4 4	+71,97	81,33
10 4 2	+154,27	149,56
9 6 5	+60,13	73,65
12 2 0	-101,66	115,43
12 6 2	+98,46	90,95
8 8 8	+187,51	196,14
12 8 0	+94,74	96,82

Tableau 3. Distances interatomiques

Al-O	6 liaisons égales à :	1,920 \mp 0,008 Å
Ca-O	4 liaisons égales à :	2,474 \mp 0,008
	4 liaisons égales à :	2,522 \mp 0,008
O-O	Dans l'octaèdre :	
	6 liaisons égales à :	2,624 \mp 0,015
	6 liaisons égales à :	2,805 \mp 0,015
	Dans le cube :	
Ca-Al	4 liaisons égales à :	2,624 \mp 0,015
	4 liaisons égales à :	3,083 \mp 0,015
	2 liaisons égales à :	3,009 \mp 0,015
	2 liaisons égales à :	3,053 \mp 0,015
Ca-Al	Distance égale à :	3,514

Références

- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P., DURIF-VARAMBON, A., BERTAUT, E. F. & DELAPALME, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A 35.
- FLINT, E. P., MACMURDIE, H. & WELLS, L. S. (1941). *Nat. Bur. Stand. RP* **1355**, 13.
- FORSYTH, P. F. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- GRANDJEAN, D., WENDLING, J. P., STROSSER, R. & WEISS, R. (1964). Sous impression et à paraître dans le *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 1er trimestre 1964.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.