

Références

- BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 290–299.
 BERMAN, H. M., CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, 157, 1576–1577.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 FILIPPAKIS, S. E., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1967). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 305–311.
 FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 994–1005.
 GATEHOUSE, B. M. & POPPLETON, B. J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 654–660.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
 JOHNSON, L. N. (1966). *Acta Cryst.* 21, 885–891.
 MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* 22, 235–255.
 NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 277, 455–457.
 ROBERTSON, J. H. & SHELDRIK, B. (1965). *Acta Cryst.* 19, 820–826.
 ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 425–433.
 SUNDARALINGAM, M. (1968). *Biopolymers*, 6, 189–213.
 TAKAI, M., WATANABE, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2370–2376.

Acta Cryst. (1975). B31, 477

Structures Cristallines des Phases Fe₃Ga₄ et Cr₃Ga₄

PAR M. J. PHILIPPE, B. MALAMAN ET B. ROQUES

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS n° 158, Service de Chimie Minérale B, Case Officielle n° 140, 54037-Nancy, France

ET A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de recherche associée au CNRS n° 162, Case Officielle n° 140, 54037-Nancy, France

(Reçu le 9 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

The crystal structure of Fe₃Ga₄ has been determined by the symbolic addition procedure and a difference Fourier synthesis. Least-squares refinement with isotropic temperature factors yielded a final *R* value of 0.095 for 661 reflexions. The structure of Cr₃Ga₄ is isotypic with that of Fe₃Ga₄; the final *R* is 0.078 for 699 reflexions. The two structures are isomorphous.

Introduction

Les deux phases binaires étudiées ont été déjà signalées mais leurs premières descriptions sont restées très sommaires.

L'alliage de fer et de gallium a été désigné par la formule Fe₃Ga₄. Il cristalliserait dans le système monoclinique, avec les caractéristiques suivantes: $a = 9,790$, $b = 7,678$, $c = 7,617$ Å; $\beta = 106^\circ 40'$. Groupe spatial: $C2/m$ (Meissner & Schubert; 1965, Wachtel & Mayer, 1967).

Pour ce qui est de l'alliage chrome-gallium, deux formules ont été proposées: Cr₂Ga₃ (Meissner & Schubert, 1965), Cr₃Ga₆ (Bornand & Feschotte, 1972) et aucune propriété cristallographique n'a été précisée.

Nous avons réussi à cristalliser ces deux phases par réaction chimique de transport avec l'iode et la détermination de leurs structures a permis de leur attribuer les formules respectives Fe₃Ga₄ et Cr₃Ga₄.

Groupes spatiaux et paramètres

Les paramètres et le groupe d'espace de Fe₃Ga₄ et Cr₃Ga₄ ont été déterminés à l'aide d'une chambre de précession. Les valeurs des paramètres ont été ensuite affinées par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre effectué sur une chambre Seeman-Bohlin, munie d'un double monochromateur. Les masses volumiques ont été mesurées par picnométrie à l'hélium.

Le gallium de fer Fe₃Ga₄ cristallise dans le système monoclinique avec les caractéristiques suivantes: $a = 10,091$ (5), $b = 7,666$ (5), $c = 7,866$ (5) Å, $\beta = 106^\circ 40' \pm 10'$; $V = 584$ Å³, $Z = 6$, $D_{mes} = 7,58$ g cm⁻³, $D_{calc} = 7,61$ g cm⁻³. Groupe de recouvrement $C2/m$ (N° 12) (Philippe, Malaman & Roques, 1974). Le Tableau 1 donne les valeurs des distances réticulaires calculées, observées et leurs intensités.

La phase Cr₃Ga₄ cristallise dans le même groupe

Tableau 1. Distances réticulaires d_{hkl} calculées et observées (Fe_3Ga_4)

Rayonnement Cu $K\alpha$, chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin par transmission équipé d'un double monochromateur croisé. Les intensités ont été mesurées au densitomètre optique.

h	k	l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	h	k	l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 0 1	7,549					1 3 2	2,138	2,14	60		
1 1 0	6,010					4 0 1	2,137				
1 1 1	5,160					2 2 3	2,119	2,12	10		
2 0 0	4,842					4 2 1	2,105	2,106	70		
2 0 1	4,722					0 2 3	2,103				
1 1 1	4,347					3 1 2	2,088	2,091	40		
0 2 0	3,833					4 0 3	2,056	2,050	100		
0 0 2	3,774					4 2 0	2,047				
2 0 1	3,638					3 3 1	2,026	2,027	40		
2 0 2	3,489					2 0 3	2,013	2,016	10		
1 1 2	3,481					4 2 2	2,010				
3 1 1	3,050					3 3 0	2,003	2,004	10		
2 2 0	3,005					1 3 2	2,002				
2 2 1	2,976					2 0 4	1,954				
3 1 0	2,975	2,97	30			5 1 1	1,950				
1 1 2	2,972					0 4 0	1,916	1,919	30		
3 1 2	2,700	2,71	20			3 3 2	1,913				
0 2 2	2,689					5 1 2	1,900				
2 0 2	2,639					1 1 4	1,897	1,897	10		
2 2 1	2,638	2,64	50			0 0 4	1,887				
2 2 2	2,580	2,58	40			5 1 0	1,877	1,877	10		
3 1 1	2,551					4 2 1	1,866				
2 0 3	2,544					3 3 1	1,858				
4 0 1	2,520	2,52	40			0 4 1	1,857				
0 0 3	2,516					1 3 3	1,829				
1 1 3	2,480	2,48	40			3 1 4	1,821				
1 3 0	2,470	2,47	40			4 0 2	1,819				
4 0 0	2,421	2,43	10			4 2 3	1,812				
1 3 1	2,399					2 2 3	1,782	1,782	5		
4 0 2	2,361					2 4 0	1,782				
1 3 1	2,300	2,30	20			2 4 1	1,775				
3 1 3	2,226					5 1 3	1,750				
1 1 3	2,189					4 0 4	1,744				
2 2 2	2,173					2 2 4	1,740				

spatial avec $a=10,135$ (5), $b=7,845$ (5), $c=7,986$ (5) Å, $\beta=105^\circ 60' \pm 10'$, $V=612$ Å³, $Z=6$, $D_{\text{mes}}=7,01$ g cm⁻³, $D_{\text{calc}}=7,08$ g cm⁻³. Le Tableau 2 donne les valeurs des distances réticulaires calculées, observées et leurs intensités.

Structure de Fe_3Ga_4

Détermination

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Sur 915 taches enregistrées dans le quart de la sphère de diffraction, 661 réflexions, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$ ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

La distribution des valeurs de $E(H)$ (Tableau 3) est normale et correspond à la distribution théorique calculée pour les groupes centrosymétriques; nous avons d'abord retenu le groupe spatial $C2/m$.

La structure a été recherchée par une méthode d'addition symbolique automatisée (*LSAM: Logical Sym-*

Tableau 2. Distances réticulaires d_{hkl} calculées et observées (Cr_3Ga_4)

Rayonnement Cu $K\alpha$, chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin par transmission équipé d'un double monochromateur croisé. Les intensités ont été mesurées au densitomètre optique.

h	k	l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	h	k	l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 0 1	7,692					1 3 2	2,182	2,186	30		
1 1 0	6,115					4 0 1	2,164				
1 1 1	5,235					2 2 3	2,151	2,151	60		
2 0 0	4,881					0 2 3	2,146				
2 0 1	4,737					4 2 1	2,126				
1 1 1	4,437					3 1 2	2,126			2,129	20
0 2 0	3,922					4 2 0	2,072				
0 0 2	3,846					4 0 3	2,066			2,070	100
2 0 1	3,696					3 3 1	2,058				
1 1 2	3,534					2 0 3	2,054			2,055	40
2 0 2	3,514					1 3 2	2,047				
3 1 1	3,067					3 3 0	2,038			2,041	10
2 2 0	3,057					4 2 2	2,027				
1 1 2	3,033					2 0 4	1,979				
2 2 1	3,021	3,02	10			5 1 1	1,962				
3 1 0	3,005					0 4 0	1,961			1,965	20
0 2 2	2,746					3 3 2	1,941				
3 1 2	2,718	2,72	5			1 1 4	1,929				
2 0 2	2,690	2,69	10			0 0 4	1,923			1,923	10
2 2 2	2,617	2,62	10			5 1 2	1,908				
3 1 1	2,590					0 4 1	1,900				
2 0 3	2,572					4 2 1	1,895				
0 0 3	2,564					5 1 0	1,894				
4 0 1	2,530					3 3 1	1,893			1,892	10
1 3 0	2,526					1 3 3	1,865				
1 1 3	2,520					4 2 0	1,848				
1 3 1	2,450					3 1 4	1,840				
4 0 0	2,440	2,44	10			4 2 3	1,828				
4 0 2	2,368					2 2 3	1,819			1,815	5
1 3 1	2,351	2,35	10			2 4 1	1,812				
3 1 3	2,245					2 2 4	1,767				
1 1 3	2,234					5 1 3	1,758				
2 2 2	2,218					4 0 4	1,757				

Tableau 3. La distribution des valeurs de $E(H)$

Tests	Moyennes théoriques	Moyennes observées
$\langle E(H) ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E(H) \rangle$	0,798	0,747
$\langle E(H) ^2 - 1 \rangle$	0,968	1,066
$ E(H) > 1$	32,00	27,23
$ E(H) > 2$	5,00	5,34
$ E(H) > 3$	0,30	1,09

bolic Addition Method: Germain, Main & Woolfson, 1971). En utilisant les données précédentes, il a été impossible de fixer une origine par la structure dans le groupe spatial $C2/m$. Nous avons donc été amenés à fixer nous-même l'origine comme le proposent les auteurs du programme dans un tel cas. Pour cela, nous avons choisi, dans la liste des facteurs de structure normalisés, des réflexions appartenant aux groupes de parité (*ppi*) et (*iii*), de valeur de $E(H)$ élevée et participant à un grand nombre de relations \sum_2 . Le critère de sélection est fixé par la valeur la plus élevée possible, pour chaque réflexion, de la quantité $\sum_{H'} |E_H| |E_{H'}| |E_{H-H'}$. Les signes de 98 réflexions ont pu être ainsi déterminés.

Les sections de la densité électronique, effectuées avec des facteurs de structure normalisés comme coefficients séries de Fourier, ont fait apparaître six pics principaux, que nous avons identifiés à des atomes du motif.

Ne pouvant déterminer *a priori* la répartition des atomes de fer et de gallium dans les différentes positions, nous avons d'abord affecté le même facteur de diffusion atomique à tous les atomes (celui du gallium). L'affinement des coordonnées atomiques avec facteur d'agitation thermique général et isotrope conduit à $R=0,39$.

Ces six pics initiaux correspondent à 32 atomes par maille alors que la composition possible situe ce nombre entre 36 et 44.

De nouvelles sections de densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure munis des signes des facteurs de structure calculés à l'aide de la contribution des six atomes cités, font apparaître quatre pics supplémentaires. Cependant, les nouvelles positions ainsi obtenues ne peuvent plus s'interpréter dans le groupe $C2/m$ (distances interatomiques trop courtes, nombre d'atomes par maille trop élevé), ce qui nous a amené à choisir le groupe spatial Cm . En essayant les quatre hypothèses possibles, issues du dédoublement des nouvelles positions relevées dans les sections, nous avons été conduits à une solution pour laquelle le facteur R s'abaisse à 0,16 (avec facteur d'agitation thermique général et isotrope). Dans ces conditions, le nombre d'atomes par maille est de 42.

Le calcul des coefficients de pondération m_j , correspondant à chacune des positions atomiques, permet de distinguer entre atomes de fer et de gallium. Des sections de la densité électronique 'différence' confirment ce résultat. Le facteur R est alors de 0,13 (Tableau 4).

L'examen du modèle ainsi obtenu met en évidence un centre de symétrie décalé de l'origine rapportée au groupe spatial Cm des quantités: $\Delta x = -0,048790$; $\Delta y = 0,000000$; $\Delta z = 0,153918$. Cette observation permet donc d'interpréter le motif structural dans le

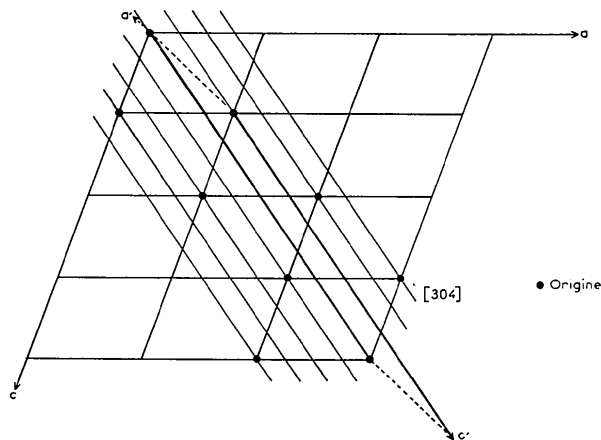


Fig. 1. Couches de la structure de Fe_3Ga_4 .

Tableau 4. Structure de Fe_3Ga_4 – positions des atomes indépendants

$R=0,13$, hypothèse non centrosymétrique: Cm

	x	y	z
A	0,086525	0,201947	0,002410
B	0,559879	0,198901	0,302984
B_1	-0,403319	-0,192705	-0,299988
C	0,314454	0,298866	0,304236
C_1	-0,199907	-0,320780	-0,400207
D	0,444217	0,000000	0,464577
D_1	-0,270360	0,000000	-0,479954
E	0,449530	0,500000	0,156935
E_1	-0,322946	0,500000	-0,204385
F	0,218965	0,000000	0,244671
F_1	-0,084361	0,000000	-0,196586
G	0,500000	0,500000	0,500000
H	0,343696	0,207930	0,000836
I	-0,046204	0,500000	-0,156517
J	0,180880	0,500000	0,074947

groupe spatial $C2/m$. Un changement d'origine reconstruit huit positions atomiques équivalentes dans une distribution centrosymétrique. Après avoir rassemblé les atomes équivalents par rapport aux éléments de symétrie, et calculé les coordonnées atomiques correspondant au motif asymétrique, l'affinement des coordonnées atomiques avec coefficient d'agitation thermique, isotrope et individuel conduit à $R=0,095$ et confirme l'hypothèse du groupe centrosymétrique.*

Le Tableau 5 donne les valeurs des coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types. Dans ces conditions, la composition chimique du cristal étudié répond à la formule Fe_3Ga_4 .

Tableau 5. Structure de Fe_3Ga_4 – coordonnées des huit atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et écarts types ($\times 10^4$)

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Fe(1) 2(a)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	3400 (800)
Fe(2) 4(i)	4954 (4)	0 (0)	3106 (6)	3400 (600)
Fe(3) 4(i)	2237 (4)	0 (0)	6374 (6)	3400 (600)
Fe(4) 8(j)	1358 (3)	2016 (3)	-1521 (5)	3500 (500)
Ga(1) 4(i)	2689 (3)	0 (0)	844 (5)	5000 (500)
Ga(2) 4(i)	419 (2)	0 (0)	3482 (3)	4700 (400)
Ga(3) 8(j)	6082 (2)	2034 (4)	1509 (4)	4500 (500)
Ga(4) 8(j)	3520 (2)	1857 (5)	4501 (4)	5600 (400)

Description

La structure peut se décrire à l'aide d'un modèle constitué de couches parallèles au plan $(40\bar{3})$. Ces couches sont toutes identiques mais leur superposition implique un glissement des unes par rapport aux autres, comme le montre la Fig. 1 où l'origine de chaque couche est indiquée.

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30669: 14 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

On peut simplifier la représentation de la structure en choisissant une maille monoclinique C centrée définie par les paramètres suivants :

$$\mathbf{a}' = -(\mathbf{a} + \mathbf{c}), \mathbf{b}' = -\mathbf{b}, \mathbf{c}' = 3\mathbf{a} + 4\mathbf{c}$$

soit : $a' = 10,21$, $b' = 7,66$, $c' = 34,52$ Å, $\beta' = 168^\circ$ (Fig. 1). Le cristal se construit alors par répétition de la couche parallèle au plan (100), à l'aide des translations du réseau $\mathbf{a}'\mathbf{b}'\mathbf{c}'$.

La Fig. 2 montre la constitution de ces couches. Deux types de files dans la direction [010] sont à considérer :

– les premières sont composées de pentagones de gallium centrés par un atome de fer, en alternance avec des pentagones vides constitués de quatre atomes de gallium et un de fer.

– les secondes sont formées de pentagones de fer centrés par du gallium.

Ces couches sont pratiquement planes; seuls, les atomes de gallium qui centrent les pentagones de fer s'écartent légèrement du plan moyen des couches. Les distances interatomiques dans les différents pentagones et entre les files ainsi décrites sont relativement homogènes (Tableaux 6 à 13).

Les distances entre les atomes de ces couches et ceux des couches adjacentes sont mises en évidence en étudiant l'entourage tridimensionnel des atomes de fer et

Tableau 6. Entourage de l'atome T de type (1)

(T = Fe ou Cr)		
	Fe_3Ga_4 $d(\text{Å})$	Cr_3Ga_4 $d(\text{Å})$
4T(4)	2,576 (3)	2,575 (4)
2Ga(1)	2,602 (2)	2,741 (2)
2Ga(2)	2,649 (5)	2,728 (2)
4Ga(3)*	2,651 (4)	2,664 (3)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 7. Entourage de l'atome T de type (2)

(T = Fe ou Cr)		
	Fe_3Ga_4 $d(\text{Å})$	Cr_3Ga_4 $d(\text{Å})$
T(2)	2,954 (4)	2,809 (3)
T(3)	2,745 (4)	2,684 (3)
2T(4)*	2,756 (5)	2,970 (4)
Ga(1)	2,462 (4)	2,507 (3)
Ga(3)	2,475 (3)	2,536 (4)
2Ga(4)*	2,506 (4)	2,537 (4)
2Ga(4)	2,498 (4)	2,525 (4)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 8. Entourage de l'atome T de type (3)

(T = Fe ou Cr)		
	Fe_3Ga_4 $d(\text{Å})$	Cr_3Ga_4 $d(\text{Å})$
T(2)	2,745 (4)	2,684 (3)
T(4)	2,599 (3)	2,511 (4)
Ga(1)	3,412 (5)	3,404 (3)
Ga(2)*	2,471 (4)	2,598 (3)
Ga(2)	2,715 (4)	2,791 (3)
2Ga(3)*	2,542 (3)	2,562 (4)
2Ga(4)*	2,560 (4)	2,600 (4)
2Ga(4)	2,640 (4)	2,752 (4)

* Dans le plan de la couche.

de gallium. Les atomes de fer occupent quatre sites cristallographiques ainsi que ceux de gallium.

Les Tableaux 6 à 13 donnent les entourages de chacun des huit types d'atomes. Les distances interatomiques ont été limitées à la valeur $d = 3,5$ Å. L'entourage des atomes de fer est de 12 pour Fe(1) et Fe(4) et 11 pour Fe(2) et Fe(3); celui des atomes de gallium : 13 pour Ga(1) et Ga(3); 12 pour Ga(2), et 14 pour Ga(4).

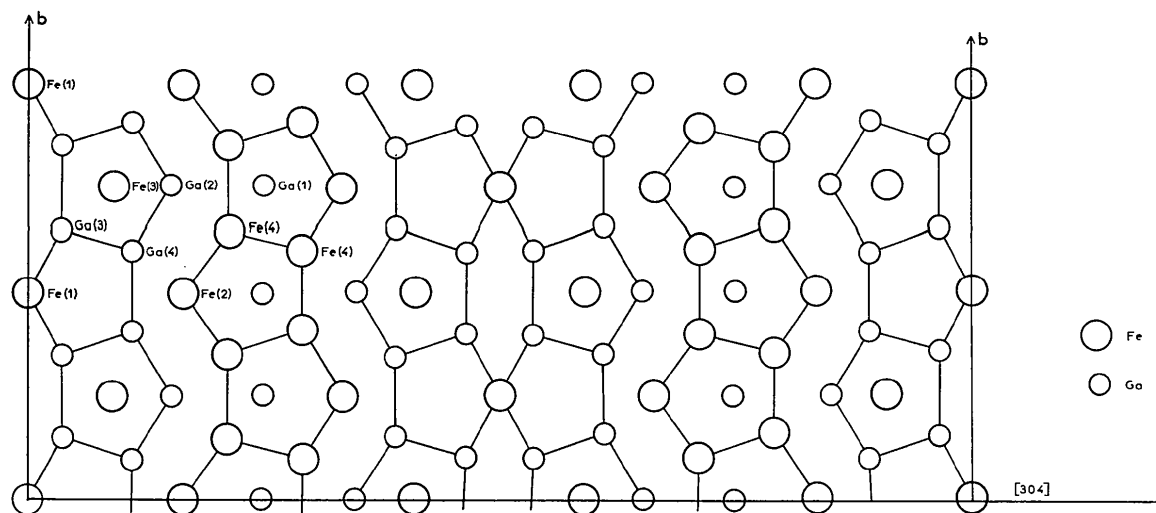


Fig. 2. Constitution des couches de Fe_3Ga_4 .

Tableau 9. *Entourage de l'atome T de type (4)*

	(T=Fe ou Cr)	
	Fe ₃ Ga ₄ d(Å)	Cr ₃ Ga ₄ d(Å)
T(1)	2,576 (3)	2,575 (4)
T(2)*	2,576 (5)	2,970 (4)
T(3)	2,599 (3)	2,511 (4)
T(4)*	2,903 (4)	2,932 (5)
T(4)*	3,091 (4)	3,004 (5)
Ga(1)*	2,494 (3)	2,540 (4)
Ga(1)*	2,479 (3)	2,552 (4)
Ga(2)*	2,530 (3)	2,622 (4)
Ga(3)	2,570 (3)	2,594 (5)
Ga(3)	2,582 (3)	2,654 (5)
Ga(3)	2,579 (3)	2,595 (5)
Ga(4)	2,534 (4)	2,558 (5)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 13. *Entourage de l'atome de Ga de type (4)*

	Fe ₃ Ga ₄	Cr ₃ Ga ₄
	d(Å)	d(Å)
T(2)*	2,506 (4)	2,537 (4)
T(2)	2,498 (4)	2,525 (4)
T(3)*	2,640 (4)	2,752 (4)
T(3)	2,561 (4)	2,600 (4)
T(4)	2,534 (4)	2,558 (5)
Ga(1)	3,103 (5)	3,117 (4)
Ga(2)	3,316 (4)	3,302 (3)
Ga(2)*	2,913 (4)	2,944 (3)
Ga(2)	3,319 (4)	3,354 (3)
Ga(3)	2,999 (5)	3,012 (4)
Ga(3)	3,050 (5)	3,124 (4)
Ga(4)	2,597 (4)	2,596 (4)
Ga(4)*	2,848 (4)	3,002 (4)
Ga(4)	2,862 (4)	2,953 (4)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 10. *Entourage de l'atome de Ga de type (1)*

	Fe ₃ Ga ₄	Cr ₃ Ga ₄
	d(Å)	d(Å)
T(1)	2,602 (2)	2,741 (2)
T(2)	2,462 (4)	2,507 (3)
T(3)	3,412 (5)	3,404 (3)
2T(4)*	2,494 (3)	2,540 (4)
2T(4)*	2,479 (3)	2,552 (4)
2Ga(3)	2,925 (4)	3,021 (3)
2Ga(3)	2,950 (4)	3,005 (3)
2Ga(4)	3,103 (5)	3,117 (4)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 11. *Entourage de l'atome de Ga de type (2)*

	Fe ₃ Ga ₄	Cr ₃ Ga ₄
	d(Å)	d(Å)
T(1)	2,649 (5)	2,728 (2)
T(3)	2,715 (4)	2,791 (3)
T(3)	2,478 (4)	2,598 (3)
2T(4)*	2,530 (3)	2,622 (4)
Ga(2)	2,752 (3)	2,769 (3)
2Ga(3)	2,936 (4)	2,925 (3)
Ga(4)	3,316 (4)	3,302 (3)
2Ga(4)*	3,316 (4)	3,302 (3)
2Ga(4)*	2,913 (4)	2,944 (3)
Ga(4)	3,319 (4)	3,354 (3)

* Dans le plan de la couche.

Tableau 12. *Entourage de l'atome de Ga de type (3)*

	Fe ₃ Ga ₄	Cr ₃ Ga ₄
	d(Å)	d(Å)
T(1)*	2,651 (4)	2,664 (3)
T(2)	2,475 (3)	2,536 (4)
T(3)*	2,542 (3)	2,562 (4)
T(4)	2,570 (3)	2,594 (5)
T(4)	2,582 (3)	2,654 (5)
T(4)	2,579 (3)	2,595 (5)
Ga(1)	2,925 (4)	3,021 (3)
Ga(1)	2,950 (4)	3,003 (3)
Ga(2)	2,936 (4)	2,925 (3)
Ga(3)*	3,119 (4)	3,290 (4)
Ga(3)*	2,727 (4)	2,765 (4)
Ga(4)	2,999 (5)	3,012 (4)
Ga(4)	3,050 (5)	3,124 (4)

* Dans le plan de la couche.

Structure de Cr₃Ga₄

L'enregistrement et le traitement des données ont été réalisés de la même manière que pour Fe₃Ga₄; ils ont permis de retenir 699 réflexions indépendantes pour déterminer et affiner la structure. L'absorption a été négligée.

L'analogie de paramètres cristallins et l'identité du groupe spatial des deux composés traduisent une isotypie structurale. A partir des coordonnées atomiques de la structure de Fe₃Ga₄, transposées à Cr₃Ga₄, un affinement utilisant un facteur d'agitation thermique général et isotrope conduit à $R=0,12$.

Après cinq cycles d'affinement par méthode de moindres carrés sur les positions atomiques, nous obtenons R égal à 0,10.

Enfin, un dernier affinement des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique individuels et isotropes, aboutit à $R=0,078$.*

Le Tableau 14 donne les valeurs des coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types.

Tableau 14. *Structure de Cr₃Ga₄ – coordonnées des huit atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et écarts types ($\times 10^4$)*

	x	y	z	B(Å ²)
Cr(1) 2(a)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1200 (700)
Cr(2) 4(i)	5018 (4)	0 (0)	3246 (4)	2400 (500)
Cr(3) 4(i)	2295 (4)	0 (0)	6531 (4)	3200 (500)
Cr(4) 8(j)	1408 (2)	1924 (9)	-1493 (2)	2800 (400)
Ga(1) 4(i)	2803 (4)	0 (0)	895 (4)	9200 (500)
Ga(2) 4(i)	475 (3)	0 (0)	3529 (3)	6500 (400)
Ga(3) 8(j)	6042 (2)	2097 (6)	1526 (2)	5200 (300)
Ga(4) 8(j)	3487 (2)	1917 (6)	4447 (2)	6800 (300)

Comparaisons structurales

Les structures des deux phases Fe₃Ga₄ et Cr₃Ga₄ sont donc isotypes. La comparaison des distances inter-

* Voir la note sur la page 479.

atomiques montre que toutes les liaisons Ga–Ga et T–Ga sont plus longues dans Cr₃Ga₄ que dans Fe₃Ga₄.

Les liaisons T–T à l'intérieur des couches définies précédemment sont plus grandes dans Cr₃Ga₄; par contre, les distances Cr–Cr entre ces couches sont plus courtes que les distances Fe–Fe correspondantes.

Ces différences sont cependant mineures puisque nous avons vérifié que les deux phases sont totalement miscibles à l'état solide; elles sont donc isomorphes.

Acta Cryst. (1975). B31, 482

Structural Chemistry of the Benzotropone System.

I. The Crystal and Molecular Structure of 2,7-Pentamethylene-4,5-benzotropone

BY KOICHI IBATA, HIROTAKA SHIMANOUCI AND YOSHIO SASADA

Laboratory of Chemistry for Natural Products, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

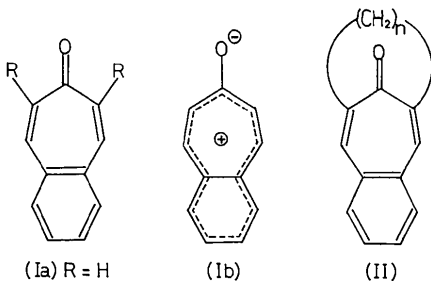
(Received 9 August 1974; accepted 27 September 1974)

Crystals of 2,7-pentamethylene-4,5-benzotropone, C₁₆H₁₆O, are monoclinic, space group *P*2₁/*n*, with unit-cell dimensions *a* = 9.803 (2), *b* = 16.184 (7), *c* = 7.802 (2) Å, β = 90.39 (2)° and *Z* = 4. The structure was solved by the direct method and refined by the block-diagonal matrix least-squares method to a final *R* of 0.058. The seven-membered ring of the molecule adopts a marked boat form with bow angle of 51.3° and stern angle of 24.3°. The C=O bond length is 1.207 Å. The out-of-plane bending of the C=O bond is explained by the π-electronic effect.

Introduction

4,5-Benzotropone (*Ia*) exhibits a considerably high dipole moment, 4.70–4.88 D (Gäumann, Schmid & Heilbronner, 1956; Shimozawa, Kumakura, Hoshino & Ebine, 1971), notwithstanding the fact that the aromaticity decreases by annelation of the benzene ring (Cook & Forbes, 1968; Burnham & Cook, 1968). This suggests that there should be some contribution from the dipolar ionic form (*Ib*). X-ray analyses showed that the molecule of (*Ia*) is nearly planar (Hata, Shimanouchi & Sasada, 1969) and the planarity is maintained against steric hindrance in its derivatives (*Ic, d*) (Ibata, Shimanouchi & Sasada, 1973), whose spectra are similar.

On the other hand, the infrared and electronic spectra of 2,7-polymethylene-4,5-benzotropone (*II*) change markedly for the compounds with *n* ≤ 7, where *n* is the number of methylene groups (Kloster-Jensen, Tarköy, Eschenmoser & Heilbronner, 1956). The dipole moment of (*II*) (*n* = 5) is very low (Gäumann *et al.*, 1956), and the delocalization energy is about a half of that for (*Ic*) or (*II*) (*n* = 12) (Schmid, Kloster-Jensen, Kováts & Heilbronner, 1956). From these facts it was deduced that the seven-membered ring is not planar because of the steric inhibition of benzotropylum resonance (*Ib*). The present structure determination of (*II*) (*n* = 5) has been undertaken in order to give a structural chemical basis for this highly deformed 4,5-benzotropone.



(*Ia*) R = H
(*Ic*) R = CH₃
(*Id*) R = C₆H₅

(*Ib*)

(*II*)

Experimental

2,7-Pentamethylene-4,5-benzotropone [6,8-pentamethylene-7*H*-benzocyclohepten-7-one (*II*) (*n* = 5)] was prepared from *o*-phthalaldehyde and cyclooctanone (Kloster-Jensen *et al.*, 1956). Colourless crystals were obtained from an ethanol solution. The unit-cell dimensions were determined from zero-layer Weissenberg photographs about the *b* and $[\bar{1}01]$ axes. Spacings of 63 reflexions in the range $\theta > 60^\circ$, calibrated with superimposed aluminum powder lines, were used for

Références

- BORNAND, J. D. & FESCHOTTE, P. (1972). *J. Less Common Met.* **29**, 84–91.
 GERMAIN, C., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–375.
 MEISSNER, H. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallkde*, **56**, 523–530.
 PHILIPPE, M. J., MALAMAN, B. & ROQUES, B. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **278**, 1093.
 WACHTEL, E. & MAYER, J. (1967). *Z. Metallkde*, **58**, 761–767.