

Étude par Diffractions X et Neutronique d'un Monocristal de UCr_2O_6 Obtenu par Synthèse Hydrothermale sous Très Haute Pression. Détermination des Structures Cristallographique et Magnétique.

A. COLLOMB, M. GONDRAND, M. S. LEHMANN,* J. J. CAPPONI, AND J. C. JOUBERT

*Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. 166-Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France, et *Institut Max Von Laüe-Paul Langevin, B.P. 156-Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France*

Received March 5, 1975

The structure of UCr_2O_6 , PbSb_2O_6 type compound has been refined from X-ray and neutron single crystal data. The symmetry is trigonal, space group $P\bar{3}1m$. The lattice parameters are $a = 4.990$ (1) Å; $c = 4.622$ (1) Å. There is one molecule per unit cell.

The uranium, chromium, and oxygen atoms occupy the $1a(0, 0, 0)$, $2d(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, $6k(x, 0, z)$ positions, respectively, with $x = 0.3405$ (3) and $z = 0.2647$ (2). The final R factors are 0.033 for the X-ray data and 0.0294 for the neutron data. The anisotropic temperature factors have been introduced in last stage of both refinements. The average cation-anion interatomic distances are $\text{U-O} = 2.094$ (1) Å, $\text{Cr-O} = 1.9726$ (8) Å. From these values it can be deduced that the uranium and chromium are hexavalent and trivalent respectively.

From powder diffraction diagrams at 298 and 4.2°K, it has been determined that the spin of the Cr^{3+} are located in the basal plane with an antiferromagnetic type arrangement. The value of the magnetic moment is $2.6 \mu\text{B}$.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des oxydes de formule AB_2O_6 , nous nous sommes intéressés aux uranates $\text{U}^{6+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_6$ dans lesquels B est un métal de la première série de transition. URh_2O_6 (1) a une structure trirutile alors que UV_2O_6 (2) et UCr_2O_6 (3) ont une structure basée sur un arrangement de type PbSb_2O_6 (4).

La structure de UCr_2O_6 a été déterminée pour la première fois par Hoekstra (3) à partir d'un échantillon polycristallin. De ce fait, elle manque de précision, d'autant plus que le groupe spatial $P\bar{3}1m$ proposé par les auteurs est l'un des groupes qui ne permettent pas une bonne résolution de structure à l'aide de clichés de poudres ($Ihk\bar{l} \neq Ihk\bar{l}$). En effet, le groupe non centrosymétrique $P312$ est également probable. C'est d'ailleurs celui qui

a été choisi pour décrire PbSb_2O_6 (4) et une analyse structurale basée sur des données de poudre ne permet pas de trancher entre ces deux groupes.

Nous avons effectué deux affinements dans les groupes $P\bar{3}1m$ et $P312$ en utilisant des données de diffraction des rayons X et des neutrons sur des échantillons monocristallins afin de déterminer sans ambiguïté le groupe d'espace et de connaître avec plus de précision les paramètres de l'ion oxygène.

Enfin, nous avons déterminé la structure magnétique à partir de clichés de diffraction neutronique sur des poudres effectués à 4.2°K.

Preparation

Les échantillons polycristallins et les monocristaux utilisés dans ce travail ont été

préparés par synthèse à haute pression (40 kbar, 600°C) dans des conditions précédemment décrites (5). Ils sont de couleur noire. Les plus gros cristaux atteignent 1 mm³.

Détermination de la Structure à l'aide des Rayons X

La maille a été déterminée à partir de clichés de poudres sur chambre de Guinier, à la longueur d'onde Fe $K\alpha$ avec KCl comme étalon interne. Le Tableau I donne le dépouillement d'un cliché. Les paramètres sont $a = 4,990$ (1) Å et $c = 4,622$ (1) Å. Ils sont identiques à la précision des mesures près à ceux que l'on obtient à partir du diagramme de diffraction neutronique sur poudres effectué à la température ambiante (Fig. 3). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles de Hoekstra (3).

Les mesures d'intensités sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique 4 cercles Hilger et Watts, selon une méthode de mesure mise au point par Bassi (6). 370 réflexions non équivalentes ont été mesurées à la longueur d'onde Mo $K\alpha$, à des angles de Bragg compris entre $\theta = 5^\circ$ et $\theta = 40^\circ$. L'échantillon étant un monocristal taillé en forme de sphère de rayon 0.008 cm, nous avons appliqué une correction d'absorption isotrope. La valeur du coefficient d'absorption linéaire $\mu = 558$ cm⁻¹ utilisée a été

TABLEAU I

INDEXATION DU CLICHÉ DE POUDRE DE UCr₂O₆
(λ Fe $K\alpha$)

hkl	I_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 0 1	f	4,627	4,622
1 0 0	F	4,328	4,322
1 0 1	TF	3,158	3,157
1 1 0	F	2,495	2,495
0 0 2	f	2,310	2,311
1 1 1	M	2,194	2,195
2 0 0	M	2,160	2,161
1 0 2	M	2,037	2,038
2 0 1	F	1,957	1,957
1 1 2	F	1,695	1,695
2 1 0	M	1,632	1,633
2 0 2	f	1,578	1,578
0 0 3	F	1,539	1,541 1,540
2 1 1			
1 0 3	M	1,450	1,451
3 0 0	M	1,439	1,440

calculée à partir d'une valeur de $\mu/\rho = 125$ cm²/g pour l'uranium, déterminée expérimentalement par Roof (7) et de $\mu/\rho = 32$ cm²/g pour le chrome (8). Les facteurs de structure ont été obtenus à partir des intensités corrigées par application des corrections de Lorentz et de polarisation. L'affinement de la structure a été conduit avec le programme de moindres carrés écrit par Prewitt (9). Les tables des facteurs de diffusion sont celles des atomes neutres données par Doyle et Turner (10). Les

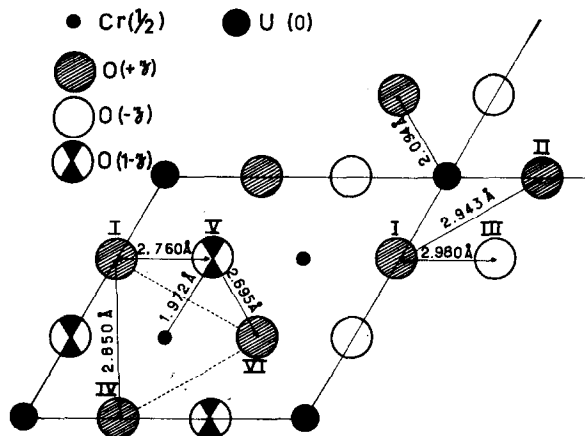


FIG. 1. Projection de la maille sur le plan (001).

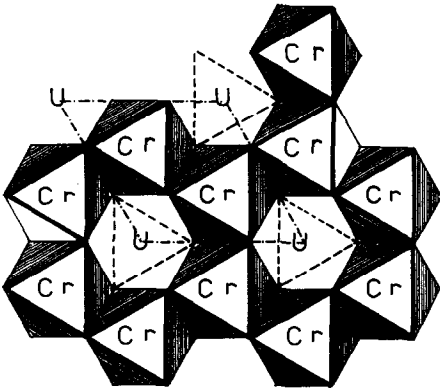


FIG. 2. Enchaînement des octaédres.

coefficients réels et imaginaires de dispersion anormale sont ceux de Cromer et Libermann (11). Chaque réflexion est pondérée de $W = 1/\sigma^2$, avec

$$\sigma = 0.5(1/pF^2 + \alpha^2 F^2)^{1/2}$$

où p est le poids statistique de la mesure et α un paramètre empirique de valeur 0,05.

Il a été fait un premier affinement des deux paramètres de l'oxygène et des huit paramètres thermiques en partant des positions atomiques suivantes, dans le groupe centrosymétrique $P\bar{3}1m$: U en 0, 0, 0; Cr en $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$; O en $x, 0, z$. Les valeurs de x et z de départ sont celles de Hoekstra (3): $x = 0,33$ et $z = 0,27$. Après trois cycles d'affinement les facteurs de véracité R et ωR sont respectivement 0,033 et 0,045 et les valeurs des paramètres de position sont données dans le Tableau II. La liste des facteurs de structures observés et calculés pourra être fournie sur demande. Un deuxième affinement a été effectué dans le groupe non centrosymétrique $P312$, également possible, en plaçant les atomes dans les positions suivantes: U en 0, 0, 0; Cr(1) en $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$; Cr(2) en $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$; et O en x, y, z . En partant des valeurs déterminées précédemment pour x et z et d'une valeur non nulle pour y ($y = 0,1$) on retrouve après trois cycles d'affinement ces mêmes valeurs x et z et une valeur de $y = 0,004$ (3) sensiblement nulle.

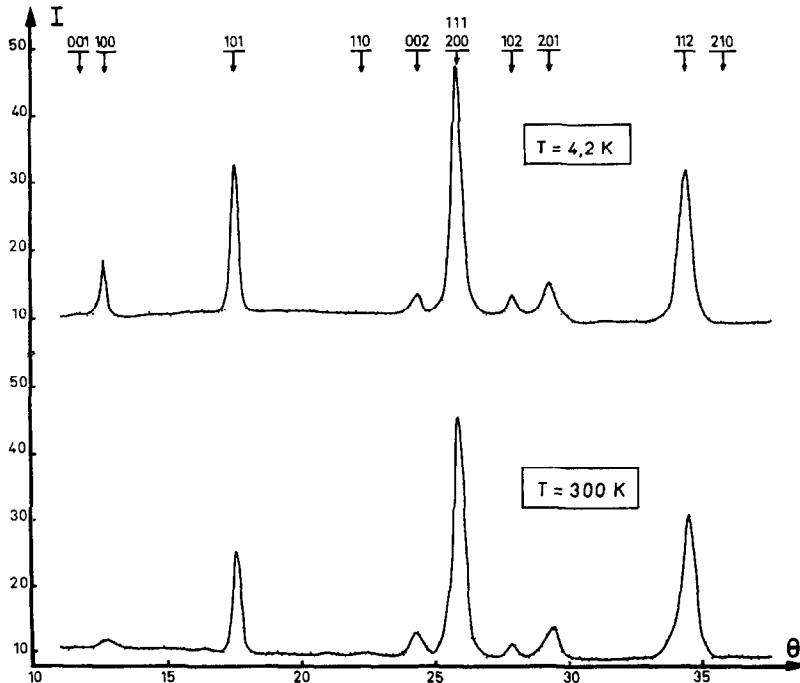
FIG. 3. Diagrammes de diffraction neutronique à 4,2°K et 300°K ($\lambda = 1,90 \text{ \AA}$).

TABLEAU II
PARAMÈTRES DE POSITION ET PARAMÈTRES THERMIQUES

	Diffraction des rayons X			Diffraction neutronique			
	U	Cr	O	U	Cr	O	
<i>x</i>	0	1/3	0,341 (1)	<i>x</i>	0	1/3	0,3405 (3)
<i>y</i>	0	2/3	0	<i>y</i>	0	2/3	0
<i>z</i>	0	1/2	0,2664 (8)	<i>z</i>	0	1/2	0,2647 (2)
β_{11}	0,0035 (2)	0,0051 (5)	0,009 (1)	β_{11}	0,0028 (9)	0,003 (2)	0,006 (1)
β_{22}	0,0035	0,0051	0,008 (1)	β_{22}	0,0028	0,003	0,005 (1)
β_{33}	0,0021 (1)	0,0042 (4)	0,008 (1)	β_{33}	0,0025 (9)	0,002 (1)	0,006 (1)
β_{12}	0,0017	0,0025	0,004	β_{12}	0,0014	0,0015	0,0025
β_{13}	0	0	-0,003 (1)	β_{13}	0	0	-0,0012 (3)
β_{23}	0	0	0	β_{23}	0	0	0
$R = \frac{\sum \Delta F }{\sum F_o } = 3,3\%$			$\omega R = 4,5\%$	$R = \frac{\sum \Delta F }{\sum F_o } = 2,9\%$			$\omega R = 4,2\%$

Confirmation de la Structure par Diffraction des Neutrons sur un Monocristal

La précision des résultats obtenus à l'aide des rayons X est nécessairement limitée par la valeur élevée du facteur de diffusion de l'uranium devant celui de l'oxygène. Comme nous disposons de cristaux suffisamment gros pour être étudiés par diffraction neutronique, nous avons affiné à nouveau la structure à partir de mesures d'intensités aux neutrons, dans le but de préciser la position des anions et de confirmer l'existence du centre de symétrie.

L'échantillon est un cristal de forme parallélépipédique de dimensions $1 \times 0,8 \times 0,5$ mm³. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (D10) de l'Institut Laüe-Langevin de Grenoble. Ce diffractomètre est positionné sur les guides de neutrons donnant une divergence de faisceau de dix minutes d'angle. Le flux de neutrons thermiques sur l'échantillon est de $2 \cdot 10^6$ neutrons par cm² par seconde, et la longueur d'onde de 1,454 (2) Å obtenue par réflexion sur le plan (111) d'un monochromateur de cuivre. La courbe de résolution $\Delta(\sin \theta)$ (Δ est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et θ l'angle de Bragg) étant sensiblement une constante, nous avons pu mesurer les intensités par la technique de

balayage en oméga. 397 réflexions ont été mesurées dans une plage $2\theta < 110^\circ$. La position des pics de diffraction est déterminée en cherchant le minimum de $\sigma(I)/I$ (I est l'intensité de la raie et $\sigma(I)$ l'écart standard de cette intensité). Le balayage sur oméga se fait dans une plage de $1,02^\circ$, par pas de $0,03^\circ$ pour $2\theta < 90^\circ$ et dans une plage de $1,36^\circ$ par pas de $0,04^\circ$ pour $90^\circ < 2\theta < 110^\circ$.

Nous avons moyenné les intensités des pics (hkl) équivalents et corrigé ces valeurs du facteur de Lorentz, sans effectuer de correction d'absorption. Chaque réflexion est pondérée de $\omega = 1/\sigma^2$ avec

$$\sigma^2 = F^2(hkl) = \frac{\sum_{i=1}^n F^2(hkl) - F_i^2(hkl)}{n(n-1)}$$

où $F(hkl)$ est la moyenne des facteurs de structures des $n(hkl)$ équivalents.

L'affinement des deux paramètres de position de l'oxygène et des huit paramètres thermiques a été conduit dans le groupe d'espace $P\bar{3}1m$ en prenant les valeurs suivantes pour les longueurs de Fermi: $b(U) = 0,859 \cdot 10^{-12}$ cm; $b(Cr) = 0,353 \cdot 10^{-12}$ cm, $b(O) = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm (13).

Les résultats (Tableau II) confirment les valeurs déterminées aux rayons X. Les facteurs de véracité correspondants sont $R = 0,029$ et $\omega R = 0,042$.

La tentative d'affinement dans le groupe non centrosymétrique $P312$ se solde, comme précédemment, par une convergence du paramètre y de l'oxygène vers la valeur zéro ($y = 0,008$ (6)). Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par un test négatif de piézo-électricité. La liste des facteurs de structures observés et calculés pourra être fournie sur demande.

Description de la Structure

Cette structure peut donc être décrite dans le groupe centrosymétrique $P\bar{3}1m$. Les cations U^{6+} et Cr^{3+} étant en positions spéciales nous retiendrons pour l'ion O^{2-} les paramètres affinés à partir des intensités neutroniques. Les distances interatomiques et les angles sont consignés dans le Tableau III. La coordination des cations est octaédrique; les distances déterminées sont en excellent accord avec celles habituellement admises pour les ions U^{6+} et Cr^{3+} :

$$\text{U}^{6+}-\text{O} = 2,09 \text{ \AA} \quad (14)$$

$$\text{Cr}^{3+}-\text{O} = 1,975 \text{ \AA} \quad (15).$$

Sur la Fig. 1 qui est une projection de la maille sur (001), nous avons mis en évidence les différentes distances cation-anion et

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) DÉTERMINÉES PAR DIFFRACTIONS X ET NEUTRONIQUE

	Rayons X	Neutrons
Octaèdre de U		
$\text{U}-\text{O}_x \times 6$	2,101 (5)	2,094 (1)
$\text{O}_I-\text{O}_{II} \times 6$	2,994 (6)	2,980 (2)
$\text{O}_I-\text{O}_{II} \times 6$	2,948 (6)	2,943 (2)
$\text{O}_I-\text{U}-\text{O}_{II} \times 6$	89°1 (1)	89°28 (3)
$\text{O}_I-\text{U}-\text{O}_{II} \times 6$	90°8 (1)	90°71 (3)
Octaèdre de Cr		
$\text{Cr}-\text{O}_x \times 6$	1,967 (3)	1,9726 (8)
$\text{O}_I-\text{O}_{IV} \times 6$	2,848 (6)	2,850 (2)
$\text{O}_I-\text{O}_V \times 3$	2,750 (8)	2,760 (2)
$\text{O}_V-\text{O}_{VI} \times 3$	2,679 (6)	2,695 (2)
$\text{O}_I-\text{Cr}-\text{O}_{IV} \times 6$	92°7 (2)	92°52 (4)
$\text{O}_I-\text{Cr}-\text{O}_V \times 3$	88°7 (2)	88°79 (4)
$\text{O}_V-\text{Cr}-\text{O}_{VI} \times 3$	85°8 (2)	86°17 (4)

anion-anion des octaèdres centrés respectivement sur les ions U^{6+} et Cr^{3+} . L'octaèdre (UO_6) n'est pas parfaitement régulier, il est étiré selon c , tandis que l'octaèdre (CrO_6) est aplati dans cette même direction, il est d'autre part légèrement distordu par suite de l'écart du paramètre, x , de position de l'ion oxygène par rapport à la valeur idéale $1/3$.

Le réseau de cations est constitué par un empilement selon c , de plans ne contenant que des ions Cr séparés par des plans ne contenant que des ions U. Le réseau d'anions est hexagonal compact très peu déformé. L'enchaînement des octaèdres (CrO_6), d'une même couche, est mis en évidence sur la Fig. 2. Un octaèdre (CrO_6) partage une arête avec chacun des trois octaèdres (CrO_6) voisins de la même couche. Les octaèdres (UO_6) ne sont pas liés entre eux mais chacun partage trois sommets avec la couche d'octaèdres (CrO_6) du niveau supérieur et trois avec celle du niveau inférieur.

Détermination de la Structure Magnétique

La détermination de la structure magnétique a été faite par diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin. Le faible volume de notre échantillon ($<1 \text{ cm}^3$) a nécessité l'utilisation d'un faisceau de neutrons à haut flux (canal $D2$) de l'Institut Laue Langevin de Grenoble ($\Phi = 5.10^7$ neutrons/ cm^2/s sur l'échantillon).

Deux diagrammes ont été effectués à la longueur d'onde $\lambda = 1,90 \text{ \AA}$ aux températures de 300°K et $4,2 \text{ K}$ (Fig. 3). Le Tableau IV permet de comparer les intensités observées à 300°K et calculées à partir des données structurales établies précédemment.

Le diagramme obtenu à $4,2 \text{ K}$ ne présente aucune raie de surstructure, mais on observe une augmentation d'intensité de certains pics de diffraction nucléaire: la maille magnétique est donc identique à la maille chimique, le vecteur de propagation de la structure magnétique, \mathbf{k} , étant nul.

L'application de la théorie macroscopique (16) se fera donc sur le groupe d'espace $G = P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1). Ce groupe qui comprend douze éléments peut être généré par les éléments suivants: $3, 2x, \bar{1}$. Il se décompose en

TABLEAU IV

COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES
ET CALCULÉES SUR UN DIAGRAMME
NEUTRONIQUE SUR POUDRE $T = 300^\circ\text{K}$

hkl	$p F _{\text{obs}}^2$	$p F _{\text{cal}}^2$
001	~0	~0
100	1	1
101	16	17
110	~0	~0
002	6	6
111	108	39
11 $\bar{1}$		61
200		3
102	4	4
201	16	17
112	121	82
11 $\bar{2}$		38
210	2	3
202	~0	1
003	34	3
211		23
21 $\bar{1}$		
103	142	16
300		131

TABLEAU V

MATRICES REPRÉSENTATIVES DES GÉNÉRATEURS DE
GROUPE $P31m^a$

	ε	3	2x	$\bar{1}$
Γ_1^g	1	1	1	1
Γ_2^g	1	1	$\bar{1}$	1
Γ_3^g	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
Γ_1^u	1	1	1	$\bar{1}$
Γ_2^u	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Γ_3^u	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$

$$^a \omega = e^{2i\pi/3}; \omega^* = e^{-2i\pi/3}.$$

quatre représentations unidimensionnelles et deux représentations bidimensionnelles (Tableau V). Les vecteurs de base obtenus après application de la méthode de l'opérateur de projection sont consignés dans le Tableau VI. La partie géométrique du facteur de structure magnétique s'écrit:

$$\begin{aligned} F_M(hkl) &= (-1)^l F_M(hko) \\ &= (-1)^l \left\{ S_1 \cos \frac{2\pi}{3}(h+2k) \right. \\ &\quad + S_2 \cos \frac{2\pi}{3}(2h+k) \\ &\quad + iS_1 \sin \frac{2\pi}{3}(h+2k) \\ &\quad \left. + iS_2 \sin \frac{2\pi}{3}(2h+k) \right\}. \end{aligned}$$

L'absence systématique de raies magnétiques d'indices tels que $(h+2k)$ ou $(2h+k) = 3n$ implique une configuration antiferromagnétique des spins des ions Cr^{3+} . Nous avons donc le choix entre le mode A_z (antiferromagnétisme selon Oz) et les modes A_x ou A_y ou une combinaison linéaire des deux (antiferromagnétisme dans le plan de base). Le calcul des intensités selon ces deux cas, nous permet de dire que l'on en présence d'une configuration antiferromagnétique dans le

TABLEAU VI.A

VECTEURS DE BASE ASSOCIÉS
AUX REPRÉSENTATIONS
UNIDIMENSIONNELLES

Γ_1^g	0
Γ_2^g	F_z
Γ_1^u	0
Γ_2^u	A_z

TABLEAU VI.B

VECTEURS DE BASE ASSOCIÉS AUX REPRÉSENTATIONS BIDIMENSIONNELLES

$\Gamma_3^g \psi_{11} = (1-\omega)F_x + (\omega^* - \omega)F_y$	$\psi_{12} = (\omega-1)F_x + (\omega - \omega^*)F_y$
$\psi_{21} = (\omega^* - 1)F_x + (\omega^* - \omega)F_y$	$\psi_{22} = (1-\omega^*)F_x + (\omega - \omega^*)F_y$
$\Gamma_3^u \psi_{11} = (1-\omega)A_x + (\omega^* - \omega)A_y$	$\psi_{12} = (\omega-1)A_x + (\omega - \omega^*)A_y$
$\psi_{21} = (\omega^* - 1)A_x + (\omega^* - \omega)A_y$	$\psi_{22} = (1-\omega^*)A_x + (\omega - \omega^*)A_y$
$A = S_1 - S_2$	$F = S_1 + S_2$

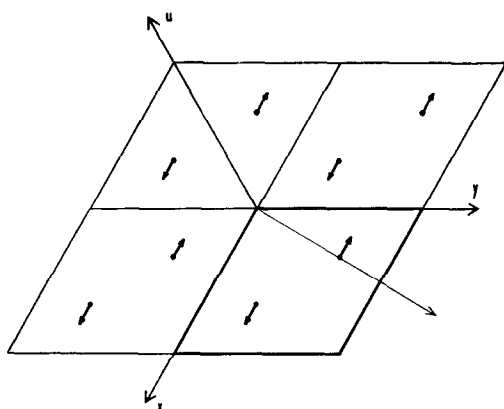


FIG. 4. Description de la structure magnétique: groupe de Shubnikov: $P2'/m$.

TABLEAU VII

DIAGRAMME DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE EFFECTUÉ SUR POUDRES À $T = 4^\circ\text{K}$:
INTENSITÉS MAGNÉTIQUES^a

hkl	I_{obs}	I_{cal}
1 0 0	2,4	2,5
1 0 1	5,4	5,4
2 0 0	*	0,9
1 0 2	2,9	2,8

$$^a \sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}) / \sum I = 2\%; \mu(\text{Cr}^{3+}) = 2,6 \mu_B.$$

* Nonmesurable.

plan de base, sans pouvoir préciser la direction des spins dans ce plan. La structure magnétique (Fig. 4) conserve toujours un anticentre $\bar{1}'$. Selon que l'anisotropie magnétique est parallèle ou perpendiculaire à l'un des trois axes x , y ou $u = -x-y$, le groupe de Shubnikov est $P2'/m$ ou $P2/m'$. La Fig. 4 représente le premier cas de spins antiparallèles reliés par la symétrie du plan m passant par Ox . Les interactions (négatives) dans le plan de base sont du type échange direct Cr-Cr et superéchange Cr-O-Cr alors que les interactions (positives) selon c sont du type super-superéchange Cr-O-Cr.

Le Tableau VII permet la comparaison entre les intensités magnétiques observées et calculées. Le moment porté par le Cr^{3+} est

trouvé égal à $2,6 \mu_B \pm 0,1 \mu_B$. La réduction du moment (13%) peut être interprétée comme étant due à l'effet de covalence habituellement observée sur l'ion Cr^{3+} (17).

Conclusion

Grâce à ces mesures de diffraction neutronique sur monocristaux de UCr_2O_6 , nous avons déterminé les paramètres de position de l'ion oxygène dans ce composé. Les distances interatomiques ont été déterminées avec précision, elles montrent sans ambiguïté que les valences de l'uranium et du chrome sont respectivement +6 et +3, ce qui est confirmé par la valeur de $2,6 \mu_B$ trouvée pour le moment magnétique de l'ion Cr^{3+} .

La précision de nos mesures permet d'affirmer sans ambiguïté que le groupe spatial est $P\bar{3}1m$. Ces résultats montrent qu'il serait intéressant d'essayer d'affiner la structure du composé PbSb_2O_6 en le décrivant dans le groupe $P\bar{3}1m$, plutôt que dans le groupe $P312$ retenu jusqu'ici.

Remerciements

Nous remercions M. J. C. Guitel du Laboratoire des Rayons X, qui nous a aidé à manipuler le diffractomètre automatique. Une partie de cette étude a été soutenue par une bourse de NATO.

References

1. J. OMALY ET J. P. BADAUD, *C. R. Acad. Sci.* **275**, 371 (1972).
2. L. M. KOVBA, *Radiokemy* **13**, 6, 791 (1971).
3. H. R. HOEKSTRA ET S. SIEGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2867 (1971).
4. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," (Vol. III), p. 364, Interscience, New York (1965).
5. A. COLLOMB, M. GONDRAND, ET J. J. CAPPONI, *Materials Research Bulletin*, (à paraître).
6. G. BASSI, *J. Appl. Crystallogr.* **6**, 280 (1973).
7. R. B. ROOF, *Phys. Rev.* **113**, 820 (1959).
8. *International Tables*, Vol. 3, p. 163.
9. C. T. PREWITT, unpublished computer program for crystallographic least squares refinement.
10. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr.* **A24**, 390 (1968).
11. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).

12. M. S. LEHMANN ET F. K. LARSEN, *Acta Crystallogr.* **A30**, 580 (1974).
13. C. G. SHULL, "Compilation of Coherent Neutron Scattering Amplitudes," M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1972).
14. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B26**, 1045 (1970).
15. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
16. E. F. BERTAUT, "Treatise on Magnetism," (Rado and Suhl, Eds.), Vol. 3, p. 149, Academic Press, New York (1963).
17. R. NATHANS, Inter. Conf. Magnetism, Nottingham (1964).