

## Mise en évidence de $\text{CaFe}_4\text{O}_6$ et détermination des structures cristallines des ferrites de calcium $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$ ( $n = 1, 2, 3$ ): nouvel exemple d'intercroissance

O. EVRARD, B. MALAMAN, F. JEANNOT, A. COURTOIS,\*  
H. ALEBOUYEH, ET R. GERARDIN

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158, et  
\*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, ERA n° 162, Service de  
Chimie Minérale, Université de NANCY I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex,  
France*

Received September 13, 1979; in revised form December 26, 1979

La synthèse d'un nouveau ferrite de calcium  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$  a été réalisée à 1125°C en atmosphère oxydo-réductrice  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . L'existence de ce composé remet en cause une partie du diagramme Fe-Ca-O. Les structures cristallines des ferrites  $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) ont été résolues sur monocristal; ces ferrites cristallisent dans le système orthorhombique, groupe spatial *Cmcm* avec les paramètres moyens  $a = 3,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 10 \text{ \AA}$ ,  $c = 10 + 2,65 n \text{ \AA}$ . Les trois structures dérivent l'une de l'autre par un processus d'intercroissance dans la direction de l'axe *c* de blocs de composition  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  entre des blocs de composition FeO. La coordinence des atomes de fer est sensiblement affectée par la nature des blocs adjacents au cours de l'empilement.

The synthesis of a new calcium ferrite  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$  has been carried out at 1125°C under a controlled atmosphere of  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . The existence of this compound modifies a part of the diagram Fe-Ca-O. The crystal structures of the ferrites  $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) have been resolved on a series of single crystals; these ferrites crystallize in the orthorhombic system, space group *Cmcm*, with the average parameters  $a = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 10 \text{ \AA}$ ,  $c = 10 + 2.65 n \text{ \AA}$ . The three structures derive from each other through an intergrowth process, in the direction of the *c* axis, with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  blocks between the FeO blocks. The coordination of the iron atoms is slightly changed by the nature of the neighboring blocks during stacking.

### Introduction

Compte tenu de son importance en sidérurgie, le diagramme Fe-Ca-O a fait l'objet de nombreuses études, en particulier en ce qui concerne la réduction des ferrites di, mono ou hémicalciques  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  (1-8).

Ces travaux mettent en évidence l'existence des deux oxydes ternaires

$\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -FeO et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -3FeO. D'autres composés ferreux ont également été signalés: citons  $2\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -5FeO par Schenk *et al.* (1),  $4\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -FeO par Holmquist (9) et, tout récemment,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -2FeO par Borgiani (10).

Jusqu'à ces dernières années, les données cristallographiques les concernant étaient pratiquement inexistantes: seuls quelques essais de déterminations de

mailles cristallines à partir de diffractogrammes de poudres, tous contradictoires d'ailleurs, sont à retenir (8, 11, 12).

En 1976, nous avons repris l'étude de ces ferrites de calcium, et avons proposé pour CaFe<sub>3</sub>O<sub>5</sub> une maille orthorhombique de paramètres  $a = 3,024 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,997 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,64 \text{ \AA}$  (13). Parallèlement, nous avons obtenu CaFe<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à l'état monocristallin et entrepris son étude structurale.

Sa maille orthorhombique présente des analogies avec celle de CaFe<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: paramètres  $a$  et  $b$  très voisins, seul le paramètre  $c$  augmente notablement. Ces caractères nous ont conduit à formuler l'existence d'une série de composés CaFe<sub>2+n</sub>O<sub>4+n</sub> (14).

Cette voie nous a permis de fixer les conditions de stabilité d'un nouveau ferrite CaFe<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

Dans ce mémoire, nous décrivons successivement la méthode de monocristallisation de ces trois ferrites, la détermination et la description de leurs structures. Les coordinences des atomes métalliques et leurs arrangements suggèrent un phénomène d'intercroissance par empilements de blocs CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et FeO.

### I. Préparation des ferrites CaFe<sub>2+n</sub>O<sub>4+n</sub> à l'état monocristallin

La cristallisation des composés ferreux est souvent délicate en raison des impératifs assez stricts de stabilité: pression d'oxygène et température. Il semble que la méthode d'obtention de petits monocristaux pour des études cristallographiques, préconisée par Tannieres (15) au cours de son travail sur les ferrites de lanthanoïdes soit généralisable. Le procédé consiste en un recuit prolongé, dans les conditions de synthèse, à la température limite supérieure de stabilité. Les légères fluctuations de la température du four doivent entraîner une succession d'étapes stabilité-instabilité favorables à la germination.

Dans le cas présent, nous avons obtenu

des monocristaux des ferrites de calcium par recuit dans des atmosphères H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O convenables de mélanges CaCO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les rapports stoechiométriques recherchés.

Composé	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (%)	Température (°C)	Temps de recuit
CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	10,1	1100	1 mois
CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	9,9	1125	8 jours
CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	31,1	1030	8 jours

Le domaine de stabilité de CaFe<sub>4</sub>O<sub>6</sub> est très étroit en température et en pression d'oxygène autour des conditions précitées.

La mise en évidence de CaFe<sub>4</sub>O<sub>6</sub> remet donc en question la partie du diagramme Fe-Ca-O limitée par les composés Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et (Fe,Ca)<sub>1-x</sub>O<sub>1</sub> (Fig. 1). L'exploration systématique de la ligne "FeO"-CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est actuellement en cours.

### II. Détermination des structures cristallines

Les monocristaux étudiés se présentent sous la forme de petites plaquettes de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur.

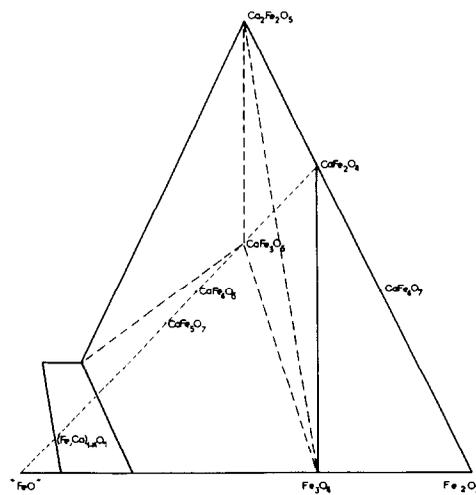


FIG. 1. Diagramme d'équilibre Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-(Fe, Ca)<sub>1-x</sub>O<sub>1</sub> à 1100°C (d'après Perrot (8)).

TABLEAU I

Ferrites	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	$\rho_{mes}^a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{calc.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Z
CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	3,021(1)	10,009(1)	12,643(1)	382	4,94	5,00	4
CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	3,050(1)	9,986(1)	15,321(2)	466	5,10	5,12	4
CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	3,052(1)	10,041(1)	17,966(3)	550	5,18	5,20	4

<sup>a</sup> La masse volumique a été mesurée par pycnométrie à la décaline.

TABLEAU II

DISTANCES RÉTICULAIRES  $d_{hkl}$  CALCULÉES ET OBSERVÉES; RAYONNEMENT CoK $\alpha$ , CHAMBRE DE 180 mm DE CIRCONFÉRENCE; MONTAGE SEEMANN BOHLIN PAR TRANSMISSION ÉQUIPÉ D'UN MONOCHROMATEUR

CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>				CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub>				CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>			
<i>hkl</i>	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>hkl</i>	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>hkl</i>	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
002	6,32	6,29	15	002	7,66	7,63	16	002	8,98	8,88	68
020	5,00	4,99	3	024	3,039	3,038	23	004	4,49	4,44	4
023	3,223	3,21	5	110	2,917	2,915	5	111	2,882	2,894	75
111	2,819	2,81	25	112	2,726	2,720	52	112	2,777	2,777	55
024	2,672	2,66	100	025	2,611	2,610	85	113	2,624	2,631	90
112	2,630	2,62	30	113	2,533	2,530	37	026	2,571	2,561	100
040	2,50	2,49	25	040	2,496	2,495	44	040	2,510	2,496	58
113	2,384	2,39	10	114	2,320	2,319	3	041	2,485	2,479	12
130	2,239	2,24	15	026	2,273	2,273	33	114	2,448	2,446	37
131	2,205	2,20	57	131	2,225	2,226	66	027	2,285	2,273	72
006	2,107	2,107	64	132	2,157	2,156	100	008	2,245	2,240	8
133	1,977	1,973	27	115	2,112	2,112	3	131	2,237	2,230	8
026	1,942	1,933	8	133	2,058	2,058	68	044	2,191	2,189	50
115	1,903	1,897	3	045	1,935	1,935	4	132	2,187	2,183	50
027	1,699	1,699	19	008	1,915	1,913	3	133	2,110	2,106	50
060	1,668	1,66	3	135	1,813	1,810	7	116	2,090	2,100	50
061	1,653	1,65	3	117	1,750	1,747	16	028	2,050	2,036	44
046	1,611	1,61	7	060	1,664	1,661	6	134	2,015	2,00	31
008	1,580	1,581	2	118	1,600	1,599	33	046	1,923	1,916	3
063	1,551	1,546	18	153	1,588	1,586	21	135	1,910	1,900	7
117	1,532	1,525	10	064	1,526	1,527	80	029	1,854	1,847	9
200	1,510	1,508	9					136	1,801	1,80	3
								0010	1,796	1,788	10
								118	1,780	1,770	9
								0210	1,691	1,683	6
								061	1,666	1,659	7
								062	1,645	1,642	72
								154	1,571	1,567	20
								064	1,568	1,561	15
								200	1,526	1,524	15
								155	1,520	1,521	32
								202	1,504	1,508	18

TABLEAU III

Ferrite	$x$ ( $\theta$ , $x\theta$ )	Angle "take-off" $\alpha$	Nombre d'intensités indépendantes enregistrées	Nombre d'intensités retenues
CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	2,5	703	298
CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0,66	2,6	847	514
CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,66	2,4	1042	165 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> La très petite taille du cristal de CaFe<sub>5</sub>O<sub>7</sub> explique le nombre réduit de réflexions répondant au critère statistique.

### a. Groupes spatiaux et paramètres cristallins

La détermination des groupes spatiaux a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation  $K\alpha$  du cobalt. Les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées en  $\theta$ ,  $-\theta$  au cours de l'enregistrement des cristaux sur un diffractomètre Nonius CAD 4F. Ces ferrites cristallisent dans le système orthorhombique, avec

TABLEAU IV

COORDONNÉES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ET ÉCARTS TYPES DES ATOMES INDÉPENDANTS

	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ( $R = 0,044$ )				
Ca <sup>2+</sup> 4(c)	0(0)	0,5201(3)	0,25(0)	0,58(3)
Fe <sup>2+</sup> 4(a)	0(0)	0(0)	0(0)	0,48(3)
Fe <sup>3+</sup> 8(f)	0(0)	0,2664(2)	0,1112(1)	0,37(2)
0(1) 4(c)	0(0)	0,191(1)	0,25(0)	0,61(14)
0(2) 8(f)	0(0)	0,6439(7)	0,4484(6)	0,66(9)
0(3) 8(f)	0(0)	0,9048(8)	0,1350(5)	0,71(14)
CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ( $R = 0,047$ )				
Ca <sup>2+</sup> 4(c)	0(0)	0,6528(2)	0,25(0)	0,76(2)
Fe <sup>2+</sup> 8(f)	0(0)	0,1352(1)	0,4554(7)	0,39(1)
Fe <sup>3+</sup> 8(f)	0(0)	0,4028(1)	0,3629(7)	0,40(1)
0(1) 4(c)	0(0)	0,3211(8)	0,25(0)	0,64(10)
0(2) 8(f)	0(0)	0,7784(7)	0,4220(4)	1,05(8)
0(3) 8(f)	0(0)	0,0412(6)	0,3451(3)	0,76(8)
0(4) 4(b)	0(0)	0,5(0)	0(0)	1,1(1)
CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ( $R = 0,040$ )				
Ca <sup>2+</sup> 4(c)	0(0)	0,7876(9)	0,25(0)	0,98(13)
Fe <sup>2+</sup> (1) 8(f)	0(0)	0,2735(4)	0,0749(2)	0,40(6)
Fe <sup>2+</sup> (2) 4(a)	0(0)	0(0)	0(0)	0,35(9)
Fe <sup>3+</sup> 8(f)	0(0)	0,4636(3)	0,8462(2)	0,36(6)
0(1) 4(c)	0(0)	0,459(3)	0,25(0)	1,09(50)
0(2) 8(f)	0(0)	0,911(2)	0,394(1)	1,23(38)
0(3) 8(f)	0(0)	0,172(2)	0,332(1)	0,87(35)
0(4) 8(f)	0(0)	0,643(2)	0,468(1)	0,43(28)

les caractéristiques suivantes regroupées dans le Tableau I.

D'après l'étude des strates du réseau réciproque, deux groupes spatiaux sont possibles:  $Cmcm$  ou  $Cmc2_1$  (conditions de présence des réflexions:  $h + k = 2n$  pour  $hkl$  et  $l = 2n$  pour  $h0l$ ).

Le tableau II donne les valeurs des distances réticulaires observées et calculées; les intensités ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre optique.

### b. Structures cristallines

**b1. Détermination.** Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD 4F avec les conditions suivantes: rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé par un monochromateur en graphite; balayage  $\theta$ ,  $x\theta$ ; angle de "take-off"  $\alpha$  ( $x$  et  $\alpha$  déterminés expérimentalement); domaine de Bragg: 1–40°.

Les intensités obtenues ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisa-

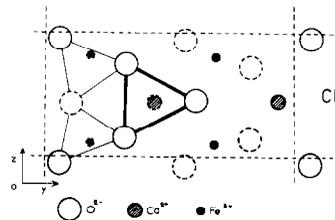


FIG. 2. Projection de l'élément CF sur le plan  $yo$ : atomes en traits pleins  $x = 0$  et 1; atomes en pointillés  $x = \frac{1}{2}$ .

tion. Le cristal de  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$  présentant une forme tabulaire, nous avons minimisé l'influence de l'anisotropie d'absorption en effectuant l'enregistrement en mode Flat de Nonius; pour les deux autres cristaux, plus isotropes, nous avons négligé les corrections d'absorption ( $\mu\bar{R} = 0,6$  pour  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$  et  $0,25$  pour  $\text{CaFe}_5\text{O}_7$ ).

Les réflexions satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,30$  ont été retenues pour déterminer et affiner les structures. Le tableau III résume les différentes conditions expérimentales.

Dans chaque cas, la détermination des valeurs de  $E(H)$  est normale et correspond à la distribution théorique calculée pour les groupes centrosymétriques; nous avons donc retenu comme hypothèse de départ le groupe spatial  $Cmcm$ . La résolution complète des structures confirme ce choix. Les structures ont été déterminées par l'emploi conjugué des méthodes directes (16) et des synthèses de Fourier. Un affinement par moindres carrés (17) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et isotropes permet d'abaisser le facteur résiduel  $R$  respectivement à  $0,044$ ,  $0,047$  et  $0,040$  pour  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$  et  $\text{CaFe}_5\text{O}_7$ .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont fournis par "International Tables for X-Ray Crystallography (1974)"; la distribution de la nature des atomes de fer ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans les différents sites résulte de l'observation des modèles.

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

#### b2. Description des structures:

b2.1. Définition des blocs structuraux et coordinences des atomes. A l'examen des modèles structuraux, il ressort que ces trois ferrites résultent d'un processus d'intercroissance dans la direction de l'axe  $c$ . Il est possible en effet d'isoler dans ces modèles des blocs de composition  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (élément CF) entre lesquels se placent un,

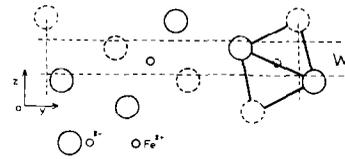


FIG. 3. Projection de l'élément W sur le plan  $yoz$ : atomes en traits pleins:  $x = 0$  et  $1$ ; atomes en pointillé:  $x = \frac{1}{2}$ .

deux ou trois blocs de composition  $\text{FeO}$  (élément W) selon le ferrite.

Avant de préciser le mode d'empilement correspondant à chaque composé, il est nécessaire de décrire chaque bloc, principalement CF qui diffère de l'élément constitutif du ferrite monocalcique (18) par un décalage de  $a/2$  de la moitié des atomes de fer.

La projection sur le plan  $yoz$  de l'élément CF (Fig. 2) met en évidence les coordinences de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$ , la distance entre ces deux ions métalliques restant pratiquement constante quel que soit le ferrite ( $3,04$ – $3,08$  Å).

$\text{Ca}^{2+}$  est à l'intérieur d'un prisme droit à base triangulaire, constitué des six atomes d'oxygène les plus proches: deux à  $2,27$ – $2,30$  Å ( $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{O}(1)$ ) et quatre à  $2,38$ – $2,42$  Å

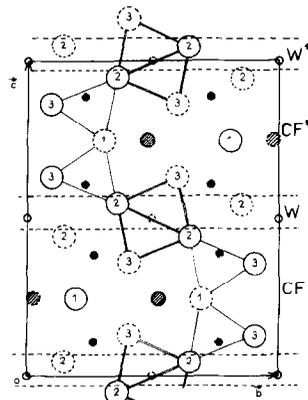


FIG. 4. Projection de la maille élémentaire (trait plein) de  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$  sur le plan  $yoz$ . ① oxygène avec le numéro de sa position atomique du tableau 4. ●  $\text{Ca}^{2+}$ , ●  $\text{Fe}^{3+}$ , ○  $\text{Fe}^{2+}$ . Atomes en traits pleins:  $x = 0$  et  $1$ , atomes en pointillé:  $x = \frac{1}{2}$ .

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ÉCARTS TYPES CONSTITUANT L'ENVIRONNEMENT DES IONS MÉTALLIQUES DANS CHAQUE FERRITE

	CaFe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>		CaFe <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	
Ca <sup>2+</sup>	2 Ca-0(1)	2,285(4)	2 Ca-0(1)	2,269(3)	2 Ca-0(1)	2,30(1)
	4 Ca-0(3)	2,392(5)	4 Ca-0(3)	2,385(4)	4 Ca-0(3)	2,42(1)
	2 Ca-0(2)	2,797(5)	2 Ca-0(2)	2,919(4)	2 Ca-0(2)	2,87(1)
Fe <sup>3+</sup>	1 Fe-0(1)	1,908(3)	1 Fe-0(1)	1,912(3)	1 Fe-0(1)	1,89(1)
	2 Fe-0(2)	2,087(5)	2 Fe-0(2)	2,166(4)	2 Fe-0(2)	2,15(1)
	2 Fe-0(3)	2,071(5)	2 Fe-0(3)	2,076(4)	2 Fe-0(3)	2,06(1)
	1 Fe-0(2)	2,246(5)	1 Fe-0(4)	2,313(7)	1 Fe-0(4)	2,43(1)
Fe <sup>2+</sup>	4 Fe-0(2)	2,186(5)	2 Fe-0(2)	2,151(4)	2 Fe(2)-0(2)	2,13(1)
			2 Fe-0(4)	2,148(7)	2 Fe(2)-0(4)	2,15(1)
	2 Fe-0(3)	1,955(5)	1 Fe-0(3)	1,932(4)	1 Fe(2)-0(3)	1,94(1)
			1 Fe-0(2)	2,066(4)	1 Fe(2)-0(4)	2,09(1)
					2 Fe(1)-0(2)	2,09(1)
					4 Fe(1)-0(4)	2,17(1)

(Ca<sup>2+</sup>-O(3)). La hauteur du prisme est égale au paramètre *a*.

Deux atomes d'oxygène, seconds voisins à 2,79-2,92 Å (Ca<sup>2+</sup>-O(2)) peuvent encore être admis dans l'environnement du calcium. Ces deux atomes d'oxygène, qui se trouvent à la frontière des éléments CF et W, sont partie intégrante du polyèdre de

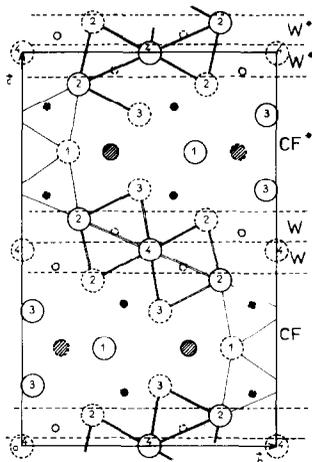


FIG. 5. Projection de la maille élémentaire (trait plein) de CaFe<sub>4</sub>O<sub>6</sub> sur le plan *yoz* (même définition des atomes qu'à la figure 4).

coordination du fer et sont responsables de la déformation de celui-ci dans la série.

L'ion Fe<sup>3+</sup> est situé à l'intérieur d'une pyramide à base rectangulaire, à une dis-

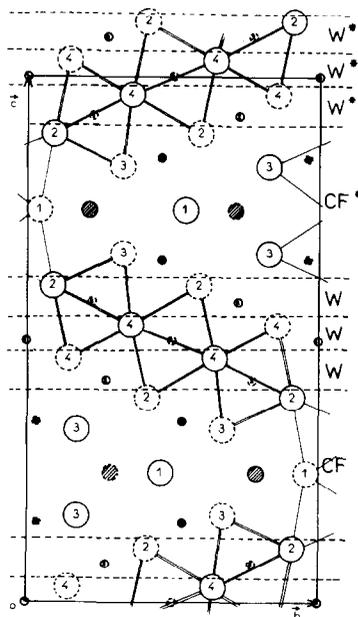


FIG. 6. Projection de la maille élémentaire (trait plein) de CaFe<sub>5</sub>O<sub>7</sub> sur le plan *yoz* (même définition des atomes qu'à la figure 4).

tance courte du sommet (1,90 Å). Les distances aux oxygènes du plan de base sont les suivantes:

$2\text{Fe}^{3+}-\text{O}(3)$  égales à 2,07 Å et  $2\text{Fe}^{3+}-\text{O}(2)$  variant entre 2,09 et 2,16 Å.

La projection du bloc W sur le plan *yo*z (Fig. 3) montre la coordinence octaédrique du fer bivalent: les quatre distances Fe-O dans le bloc sont cohérentes avec les valeurs généralement admises, soit 2,13-2,18 Å; les deux autres distances faisant appel à des oxygènes de blocs adjacents, dépendent de la nature de ces blocs: elles sont

relativement courtes, variant de 1,95 à 2,09 Å.

Pour la description de l'intercroissance, nous désignerons par CF\* et W\* les éléments qui se déduisent respectivement de CF et W par une rotation de 180° autour de l'axe *c*.

*b2.2 Intercroissance des blocs structuraux.* Les figures 4, 5 et 6 illustrent la succession des différents éléments selon l'axe *c*. Pour une maille élémentaire de chaque ferrite on a les empilements suivants:

$\text{CaFe}_3\text{O}_5$  (Fig. 4): -CF-W-CF\*-W\*-

$\text{CaFe}_4\text{O}_6$  (Fig. 5): -CF-W-W-CF\*-W\*-W\*-

$\text{CaFe}_5\text{O}_7$  (Fig. 6): -CF-W-W-W-CF\*-W\*-W\*-W\*-

Nous avons également représenté sur ces figures les arêtes des polyèdres de coordination du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  situés à la cote  $x = \frac{1}{2}$ , faisant ainsi apparaître l'insertion de 1, 2 ou 3 octaèdres  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$  entre les pyramides contenant  $\text{Fe}^{3+}$ . L'ensemble de ces polyèdres, liés par une arête commune égale au paramètre *a*, constitue un enchaînement qui, dans chaque modèle, se répète par le mode de réseau C.

Avec l'augmentation du nombre de blocs W entre les blocs CF et CF\*, on constate le caractère de plus en plus régulier des octaèdres  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$ : ceci est particulièrement manifeste dans  $\text{CaFe}_5\text{O}_7$  pour lequel l'empilement de 3 blocs W est déjà suffisant pour observer la disposition cubique type NaCl des atomes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et d'oxygène. Cet arrangement provoque ainsi un étirement de la structure selon l'axe *c*, de telle sorte qu'un sixième oxygène, qui pouvait être considéré comme faisant partie de la coordinence du  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$ , s'en écarte de plus en plus quand on passe à  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$  et  $\text{CaFe}_5\text{O}_7$ . Ces observations sont précisées par le tableau V qui indique les distances interatomiques constituant l'environnement des ions métalliques.

## Conclusion

Outre l'hypothèse qui nous a conduit à la synthèse du nouveau ferrite  $\text{CaFe}_4\text{O}_6$ , nous avons résolu les structures cristallines des trois composés  $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$  avec  $n = 1, 2$  et 3. Celles-ci dérivent l'une de l'autre par un processus d'intercroissance de blocs de composition  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  dans des blocs de composition FeO. De ce fait, nous pouvons envisager l'existence d'autres termes de la série, en particulier avec des valeurs de *n* fractionnaires.

Nous effectuons actuellement les essais de synthèse correspondant aux valeurs  $n = \frac{3}{2}$  et  $n = \frac{5}{2}$  qui nous paraissent les plus favorables.

## Bibliographie

1. R. SCHENCK, H. FRANZ, ET H. WILLECKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **184**, 16 (1929).
2. R. SCHENCK, A. LAYMANN, ET E. JENCKEL *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235**, 65 (1938).
3. G. MALGUORI ET V. CIRILLI, *Gazz. Chim Ital.* **44**, 137 (1945).
4. V. CIRILLI, *Scient.* **17**, 942 (1947).
5. V. CIRILLI ET. A. BURDESE, *Metall. Ital.* **44**, 371 (1952).

6. G. I. CHUFAROV ET L. I. LEONT'EV, *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 25 (1964).
7. G. I. CHUFAROV ET L. I. LEONT'EV, *Zh. Neorg. Khim.* **10**, 543 (1964).
8. P. PERROT, Thèse Nancy (1966).
9. S. B. HOLMQUIST, *Nature (London)* **185**, 604 (1960).
10. C. BORGIANI, "Communication aux 7èmes Journées Internationales de Sidérurgie, Versailles, Oct. (1978)."
11. F. ABBATTISTA ET A. BURDESE, *Metall. Ital.* **11**, 415 (1970).
12. ST. JASIENSKA, D. TOMKOWICZ, ET L. DARGEL, *Phys. Status Solidi* **29**, 665 (1975).
13. O. EVRARD, F. JEANNOT, N. TANNIERES, ET J. AUBRY, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 492 (1976).
14. O. EVRARD, F. JEANNOT, B. MALAMAN, N. TANNIERES, ET J. AUBRY, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **284**, 445 (1977).
15. N. TANNIERES, Thèse Nancy (1978).
16. P. MAIN, M. M. WOOLSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, ET J. P. DECLERQ MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. Université de York, Angleterre et Louvain-La-Neuve, Belgique (1978).
17. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (1962).
18. B. F. DECKER ET J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.* **10**, 332 (1957).