

method [equation (6), (7) and (3)] for determining one-dimensional phases may be regarded as a generalization of the Σ_1 formulas. Similar formulas for $\cos \varphi_{0\ 2k\ 0}$ and $\cos \varphi_{0\ 0\ 2l}$ may be derived in the same way. These formulas have been found to be useful in confirming Σ_1 indications or in the independent evaluation of one-dimensional phases when the Σ_1 indication is not definitive.

4. Applications

The determination of the values of four one-dimensional phases for 9-t-butyl-9,10-dihydroanthracene and four one-dimensional phases for 9 α -fluorocortisol by means of Σ_1 and the squared-tangent formula are shown in Table 1. Of the eight phases shown, only two are definitely determined by Σ_1 at the 0.95 probability level (as measured by

P_+ , the probability that $E > 0$). However, all eight phases are unambiguously and correctly determined by means of the squared-tangent formula described here.

The authors are indebted to Dr Charles Weeks who wrote the computer program implementing equation (6) and supplied the material for the table, and to the referee for helpful suggestions.

References

- HAUPTMAN, H. (1970). **B26**, 531.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*. Ann Arbor: Edwards Brothers.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2623

Vergleich der elektrostatischen Gitterenergien des kenotetraedrischen Spinell-Typs und des Rutil-Typs.

VON R. FISCHER UND J. ZEMANN, *Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, A-1010 Wien, Dr Karl Lueger-Ring 1, Österreich*

(Eingegangen am 15. März 1972)

Madelung numbers α_d for the completely kenotetrahedral spinel type were computed as a function of the anion parameter x . Comparison with the rutile type shows, in accordance with experience in crystal chemistry, that the latter is considerably more favorable from the point of view of electrostatic forces.

In der Literatur wird zwar über Spinelle mit nur partieller Besetzung der tetraedrisch koordinierten Punktlage berichtet (z.B. 'kenotetraedrischer Magnetit', Kullerud, Donnay & Donnay, 1969), es ist jedoch weder bei den Difluoriden noch bei den Dioxiden die Atomanordnung bekannt, welche einem Spinell mit vollständig unbesetzten Tetraederlücken der Anionenordnung entspricht – dieser hypothetische Strukturtyp soll im Anschluss an Kullerud *et al.* (1969) 'voll kenotetraedrischer Spinell-Typ' genannt werden. Bei den oktaedrisch koordinierten Difluoriden tritt ausschliesslich der tetragonale Rutil-Typ auf (sofern nicht durch den Jahn-Teller-Effekt eine Verzerrung zu niedrigerer Symmetrie erfolgt), bei den entsprechenden Dioxiden immerhin ganz bevorzugt (neben den viel selteneren Typen des Anatas, des Brookits und des rhomb. PbO₂).

Zur Klärung der Frage, ob das elektrostatisch verständlich ist, wurden für folgende Struktur Madelung'sche Zahlen α_d bezogen auf eine Formeleinheit AB₂ und den kleinsten AB-Abstand berechnet [Methode von Bertaut (1952); Rechengenauigkeit 5–6 Stellen]:

Raumgruppe $Fd\bar{3}m-O_h^7$ (Ursprung in $8(a)$ mit Symmetrie $\bar{4}3m$)

16 A²⁺ auf 16(d) $\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$, etc.

32 B⁻ auf 32(e) $x\ x\ x$, etc. $0,375 \leq x \leq 0,420$.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammen mit den kleinsten BB-Abständen in der Struktur dargestellt. Für das Modell mit B⁻ in ideal kubischer Dichtestpackung ($x=0,375$) gilt $\alpha_d=4,3689$; bei $x=0,409 \pm 0,001$ erreicht die Madelung'sche Zahl ihren Maximalwert $\alpha_d=4,7300 \pm 0,0005$. Man sieht unmittelbar, dass die elektrostatischen Kräfte vom Modell mit der idealen kubischen Dichtestpackung von B⁻ auf eine Struktur mit einem grösseren x hinwirken; zugleich werden aber die gemeinsamen Kanten zwischen den AB₆-Polyedern kürzer.

Um mit dem Rutil-Typ (vgl. Bollnow, 1925) vergleichen

zu können, geht man am besten so vor: Man trägt in einem Diagramm sowohl die für obige kenotetraedrische Spinell-Modelle berechneten α_d als Funktion des kleinsten BB-Abstandes (III in Fig. 1), wie die α_d -Werte für den tetragonalen Rutil-Typ (mit sechs gleichen AB-Abständen, Symmetrie des AB₆-Polyeders: *mmm*) als Funktion des kleinsten BB-Abstandes in dessen AB₆-Polyeder auf (Fig. 2). Da die Kurve für den Rutil-Typ durchwegs über jener für den voll kenotetraedrischen Spinell liegt, kann man zu jedem kenotetraedrischen Spinell eine Rutil-Anordnung mit gleichem Minimalabstand BB und günstigerer elektrostatischer Gitterenergie angeben.

Zur qualitativen Abschätzung der nicht Coulomb'schen Abstossung ist zunächst zu berücksichtigen, dass in beiden Fällen durchwegs gleiche AB-Abstände in den AB₆-Polyedern angenommen werden; die entsprechende nicht-Coulombische Abstossungsenergie kann folglich bei Betrachtungen über die relative Stabilität vernachlässigt werden. Im Rutil-Typ tritt der kürzeste BB-Abstand $1 \times$ pro Formeleinheit AB₂ auf, im voll kenotetraedrischen Spinell-Typ jedoch $3 \times$. Ferner gilt in beiden Struktur-Typen im betrachteten Bereich für alle anderen BB-Abstände $BB \geq \sqrt{2}$ (bezogen auf AB=1). Wegen des extrem raschen Abfalles der nicht-Coulomb'schen Abstossung mit der Entfernung spielen deshalb nur die kürzesten BB-Abstände eine entscheidende Rolle. Diese sind aber bei jedem vorgegeben BB für den voll kenotetraedrischen Spinell-Typ wegen der höheren Multiplizität ungünstiger als für den Rutil-Typ.

Damit kann man verstehen, dass der voll kenotetraedrische Spinell-Typ bei ionaren Verbindungen nicht auftritt. Der Unterschied der elektrostatischen Gitterenergie zum Rutil-Typ ist übrigens beträchtlich: für MgF₂ mit den experimentell bestimmten MgF- und FF_{min.}-Abständen (Baur, 1956) ca. 27 kcal/Mol, und auch für Mg-F = 1,99 Å und den kleinsten Kurvenabstand in Fig. 2 immer noch ca. 13 kcal/Mol. Die Befunde dieser Arbeit stehen mit der 3.

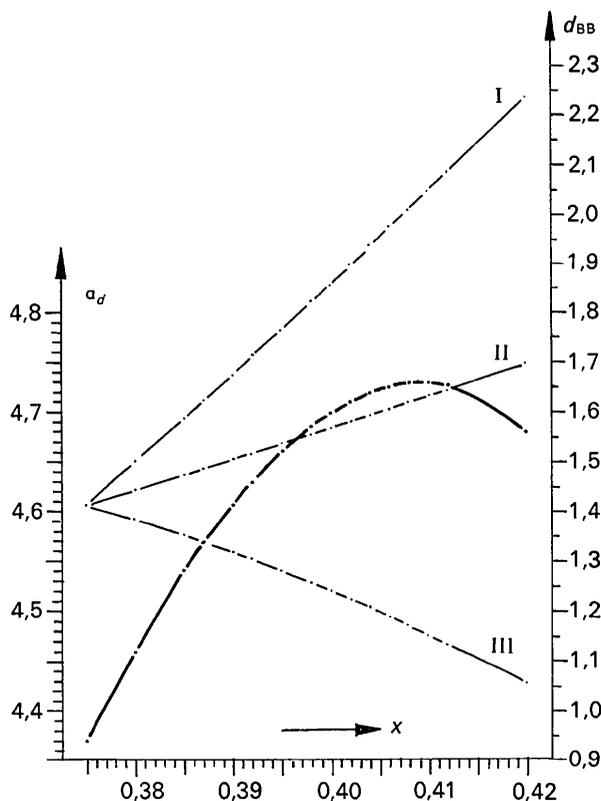


Fig. 1. Madelung'sche Zahlen α_d für den voll kenotetraedrischen Spinell-Typ als Funktion des Ortsparameters x . Die α_d -Werte beziehen sich auf eine Formeleinheit AB_2 und den kleinsten AB-Abstand. Es sind ferner die kleinsten BB-Abstände (bezogen auf $AB=1$) angegeben. I: Um jedes B $3 \times$ auftretender BB-Abstand; dieser gehört keinem AB_6 -Polyeder an. II: Um jedes B $6 \times$ auftretender BB-Abstand; dieser ist zugleich eine einfache Kante in einem AB_6 -Polyeder. III: Um jedes B $3 \times$ auftretender BB-Abstand; dieser ist zugleich eine gemeinsame Kante von zwei AB_6 -Polyedern. Die eingetragenen Punkte entsprechen den berechneten Modellen.

Pauling'schen Regel (Pauling, 1929) in Übereinstimmung, da im voll kenotetraedrischen Spinell-Typ sechs BB-Kanten jedes AB_6 -Polyeders zugleich einem Nachbarpolyeder angehören, im Rutil-Typ jedoch nur zwei.

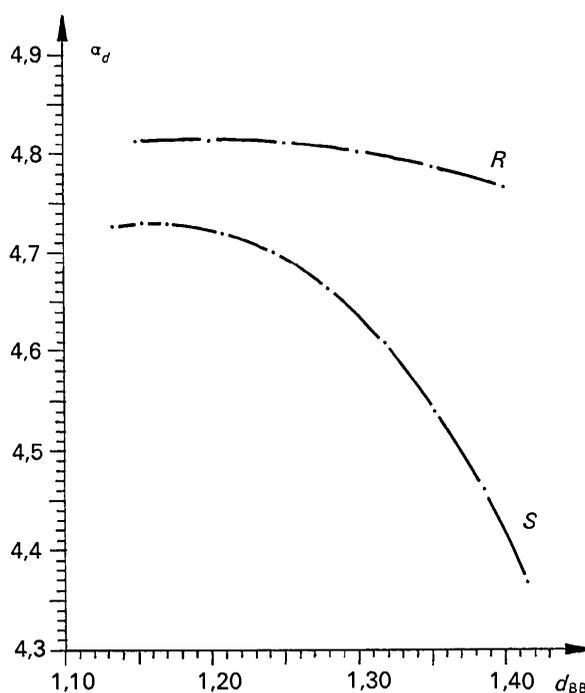


Fig. 2. Vergleich der Madelung'schen Zahlen α_d für den voll kenotetraedrischen Spinell-Typ (S) und den tetragonalen Rutil-Typ mit 6 gleichen AB-Abständen (R). Abszisse ist der kleinste BB-Abstand, bezogen auf $AB=1$. Die Punkte entsprechen berechneten Modellen. Die eingetragenen Punkte entsprechen den berechneten Modellen.

Die Gitterenergie-Berechnungen wurden mit einem Fortran-Programm des einen von uns (R. F.) durchgeführt. Die dafür notwendige Rechenzeit an einer IBM 360/44 wurde vom Rechenzentrum der Universität Wien grosszügig zur Verfügung gestellt.

Literatur

- BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.
 BERTAUT, F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499.
 BOLLNOW, O. F. (1925). *Z. Phys.* **33**, 741.
 KULLERUD, G., DONNAY, G. & DONNAY, J. H. D. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 1.
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010.