

similar, it may be assumed that the minimum structure amplitude observable ( $F_m$ ) is the same for both distributions at the same  $\sin \theta/\lambda$ . The absent reflexions then (i) increase  $R$  by a direct contribution  $R'$ , and (ii) increase the value of  $R$  that would otherwise be obtained by a fraction approximately  $R'$ , where

$$R' = \frac{G(F_m)}{\langle |F| \rangle - G(F_m)}, \quad (1)$$

and  $G(F)$  is the function introduced in the preceding communication. In practice  $\phi \equiv F_m/\Sigma^{\frac{1}{2}}$  is usually small compared with unity, so that series expansions for  $R'$  are more convenient than the explicit functions. For an acentric distribution

$$(1) R' = \frac{\operatorname{erf} \phi - 2\pi^{-\frac{1}{2}} \phi \exp(-\phi^2)}{1 + 2\pi^{-\frac{1}{2}} \phi \exp(-\phi^2) - \operatorname{erf} \phi} \\ = \frac{4}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \phi^3 \left[ 1 - \frac{3\phi^2}{5} - \frac{4\phi^3}{3\pi^{\frac{1}{2}}} + \dots \right], \quad (2)$$

and for a centric distribution

$$(\bar{1}) R' = \exp\left(\frac{1}{2}\phi^2\right) - 1 = \frac{1}{2}\phi^2 \left[ 1 + \frac{1}{4}\phi^2 + \dots \right]. \quad (3)$$

In typical problems  $\phi$  is 0.1–0.3, giving a contribution to  $R$  of 0.001–0.02 units for (1) and 0.005–0.05 units for ( $\bar{1}$ ), and the same fractional increases. Both effects give a relatively larger  $R$  for centric distributions.

In general  $\phi$  increases with  $\sin \theta/\lambda$ , though there may be a decrease again for  $\theta$  close to  $\frac{1}{2}\pi$ . The increase in  $R$  through absent reflexions is therefore likely to be noticeable for the higher orders of reflexion, particularly for centric distributions. Further, the high-order reflexions form a larger fraction of the whole  $hkl$  array than of any zone, so that values of  $R$  calculated for all reflexions are

likely to be higher than those calculated for zones. This effect may be overshadowed if a zone is centric but the general reflexions are acentric.

Differences of the order of 0.05 unit between the values of  $R$  for non-centrosymmetric and centrosymmetric projections have in fact been noticed. Fowweather & Hargreaves (1950) found (1) $R=0.13$  and ( $\bar{1}$ ) $R=0.17$  in  $m$ -tolidine dihydrochloride. There is a similar difference between the values of  $R$  calculated from the data of Crowfoot, Bunn, Rogers-Low & Turner-Jones (1949, p. 310) for the (1)0 $kl$  and ( $\bar{1}$ ) $h0l$  zones of sodium benzylpenicillin, though the sparsely populated (1) $hkl$  zone is anomalous, approximating more closely in its statistical parameters to the ( $\bar{1}$ ) $h0l$  zone. Some preliminary work on the intensities of ephedrine hydrochloride (Phillips, unpublished) indicates, however, that the two factors discussed here are insufficient to account in detail for the differences between (1) $R$  and ( $\bar{1}$ ) $R$ , and that the average value of  $||F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{calc.}}||$  is larger for ( $\bar{1}$ ) than for (1). This may perhaps be another manifestation of the greater dispersion of the centric distribution, or due to a greater effect on  $F_{\text{calc.}}$  of errors in the atomic parameters.

### References

- CROWFOOT, D., BUNN, C. W., ROGERS-LOW, B. W. & TURNER-JONES, A. (1949). *The Chemistry of Penicillin*. Princeton: University Press.  
 FOWWEATHER, F. & HARGREAVES, A. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 81.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.  
 WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 397.

*Acta Cryst.* (1950). **3**, 399

### Bemerkungen zur Struktur des Ammoniumtetrametaphosphates. Von K. R. ANDRESS und K. FISCHER, Chemisch-technische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen, Deutschland

(Eingegangen am 5. Juni 1950)

Im Anschluss an die Bearbeitung des Natriumtetrametaphosphates (Andress & Fischer, 1949) wurde die Struktur des höher symmetrischen Ammoniumtetrametaphosphates in Angriff genommen. Bis zum Erscheinen obiger Arbeit wurden unabhängig davon folgende Resultate gewonnen, welche die von MacGillivray & Romers (1949) vollauf bestätigen:

Habitus: rhombisch-holoedrische Bipyramiden.  
 $a = 10,35 \pm 0,02$ ,  $b = 10,85 \pm 0,02$ ,  $c = 12,50 \pm 0,03$  A.  
 $\rho_{\text{exp.}} = 1,77$  (15° C.),  $\rho_x = 1,84$ .  
 $Z = 4$   $(\text{NH}_4)_4[(\text{PO}_3)_4]$ .  
 Raumsystem:  $D_{2h}^{18}$ -*Cmca*.

Struktur:  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Ringe der Eigensymmetrie  $C_{2h}$ .

Besetzte Punktlagen (gleiche Bezeichnung wie in obiger Arbeit (MacGillivray & Romers, 1949)) und deren  $x$ -Parameter:

Atomart	Punktlage	$x$ -Wert
$\text{P}_I$	8f	0
$\text{P}_{II}$	8d	$0,209 \pm 0,003$
$\text{O}_I$	8f	0
$\text{O}_{II}$	8f	0
$\text{O}_{III}$	16g	$0,273 \pm 0,003$
$\text{O}_{IV}$	16g	$0,116 \pm 0,001$
$\text{N}_I$	8f	0
$\text{N}_{II}$	8e	0,250

Als Grundlagen der Punktlagenbesetzung dienten neben Raumerfüllungsbetrachtungen die am Natriumtetrametaphosphat (Andress & Fischer, 1949) gewonnene Erkenntnis, dass es sich beim Anion um einen  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Ring handelt.

Bei der Ermittlung der  $x$ -Parameter wurde wie folgt vorgegangen:

(1)  $\text{O}_{IV}$  ist als Ringglied des Anions in seinem  $x$ -Wert auf Grund des Ionenradius des Sauerstoffions für die Koordinationszahl 2 stark eingeschränkt:

$$0,11 < x(\text{O}_{IV}) < 0,125.$$

(2) Da (12.0.0) zufällig ausgelöscht ist und die  $x$ -Koordinaten von  $\text{P}_I$ ,  $\text{O}_I$ ,  $\text{O}_{II}$ ,  $\text{N}_I$  und  $\text{N}_{II}$  festgelegt sind, muss die Summe der Teilstrukturvektoren von  $\text{P}_{II}$ ,  $\text{O}_{III}$ ,  $\text{O}_{IV}$  gleich dem negativen Wert der Summe der Teilstrukturvektoren der übrigen fünf Atomarten sein. Dies schränkt die Möglichkeiten für  $x(\text{O}_{IV})$  weiter ein:

$$0,116 < x(\text{O}_{IV}) < 0,134.$$

Insgesamt ist also  $x(\text{O}_{IV})$  nur noch zwischen 0,116 und 0,125 variabel.

(3)  $x(\text{O}_{IV})$  wurde nun systematisch variiert, und für jedes  $x(\text{O}_{IV})$  wurde  $x(\text{O}_{III})$  als Funktion von  $x(\text{P}_{II})$  auf-

getragen für die Bedingung  $(12.0.0) = 0$ . Dies lieferte als mögliche Bereiche für  $x(\text{O}_{\text{III}})$  und  $x(\text{P}_{\text{II}})$ :

$$0,202 < x(\text{P}_{\text{II}}) < 0,216, \quad 0,286 < x(\text{P}_{\text{II}}) < 0,298,$$

hierbei jeweils

$$0,285 < x(\text{O}_{\text{III}}) < 0,298 \quad \text{oder} \quad 0,202 < x(\text{O}_{\text{III}}) < 0,215.$$

Davon sind mit Raumerfüllungsbetrachtungen über den Bau des  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Ringes nur verträglich:

$$x(\text{O}_{\text{III}}) \approx 0,28, \quad x(\text{P}_{\text{II}}) \approx 0,2.$$

(4) Mit diesen vorläufig eingegrenzten  $x$ -Parametern wurden theoretische  $\gamma$ -Werte für die  $h00$ -Serie berechnet und mit den experimentell gefundenen (visuell geschätzte Intensitäten) relativen  $\gamma$ -Werten verglichen. Da sich gute Übereinstimmung zeigte, konnten die erhaltenen relativen Intensitäten auf absolute Werte umgerechnet werden.

(5) Nunmehr wurden bei jeweils konstant gehaltenen  $x(\text{O}_{\text{IV}})$  für dessen verschiedene Werte von 0,114, 0,116, 0,118 usf.  $x(\text{O}_{\text{III}})$  als Funktion von  $x(\text{P}_{\text{II}})$  für die verschiedenen  $\gamma$ -Werte der  $h00$ -Serie berechnet. Die graphische Darstellung lieferte für jeden Reflex  $h00$  eine Kurve im  $x(\text{O}_{\text{III}})$ - $x(\text{P}_{\text{II}})$ -Diagramm. Für  $x(\text{O}_{\text{IV}}) = 0,116$  liefen alle diese Kurven durch ein kleines Feld, dem die Parameter

$$x(\text{O}_{\text{III}}) = 0,279 \pm 0,003$$

und

$$x(\text{P}_{\text{II}}) = 0,209 \pm 0,003$$

entsprachen. Gegen geringe Variation von  $x(\text{O}_{\text{IV}})$  war das Zustandekommen dieses kleinen Feldes sehr empfindlich, sodass  $x(\text{O}_{\text{IV}})$  auf

$$x(\text{O}_{\text{IV}}) = 0,116 \pm 0,001$$

eingegrenzt werden konnte.

(6) Zur Kontrolle der ermittelten  $x$ -Parameter wurden die gefundenen  $\gamma$ -Werte mit den theoretisch berechneten für die Reflexe  $h00$  verglichen:

$h00$	$\gamma_{\text{theoretisch}}$	$\gamma_{\text{experimentell}}$
200	34,4	33
400	268,9	224
600	85,9	91
800	158,7	159
10.0.0	163,1	160
12.0.0	13,9	0
14.0.0	113,6	76

### Schrifttum

ANDRESS, K. R. & FISCHER, K. (1949). *Z. anorg. Chem.* **260**, 331.

MACGILLAVRY, C. H. & ROMERS, C. (1949). *Nature, Lond.*, **164**, 960.

## Notes and News

*Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. Copy should be sent direct to the British Co-editor (R. C. Evans, Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England).*

### International Tables: X-ray wavelength values

The Editorial Commission of the *International Tables for X-ray Crystallography* have agreed that the X-ray emission and absorption edge wave-lengths to be used throughout the *Tables* shall be those given in *Tables de Constantes et Données Numériques; Longueurs d'Onde des Émissions X et des Discontinuités d'Absorption X*, by Y. Cauchois and H. Hulubei (Paris: Hermann, 1947). Since, however, the

Cauchois-Hulubei tables are in X. units or in kX. units throughout, the conversion factor, ( $\times 1.00202 \times 10^{-3}$ ) or ( $\times 1.00202$ ) respectively, must be applied to express the given values in Ångström units.

The corrected values for some of the elements Ti-Au are given below and are compared, where possible, with those previously given by W. L. Bragg (*J. Sci. Instrum.* (1947), **24**, 27), and with the latest values kindly communicated by J. A. Bearden (now in the press).

### K emission lines in Ångström units

(C.-H. = Cauchois-Hulubei value.)

	$K\alpha_1$			Difference*			$K\alpha_2$			Difference*			$K\beta_1$		Difference*	
	C.-H.	X		Y	C.-H.		X	Y		C.-H.	X		Y			
Ti	2.74841	—	0	2.75207	—	-2	( $\beta_1, \beta_2$ )	2.51381	—	0						
Va	2.50348	—	-1	2.50729	—	0	( $\beta_1$ )	2.28434	—	-2						
Cr	2.28962	0	0	2.29351	+1	0		2.08480	-1	-1						
Mn	2.10175	-1	0	2.10569	+1	0		1.91015	+1	-1						
Fe	1.93597	0	-1	1.93991	0	-1		1.75653	+1	0						
Co	1.78892	-2	-1	1.79278	+1	0		1.62075	-2	0						
Ni	1.65784	-1	-2	1.66169	-1	0		1.50010	-2	-1						
Cu	1.54051	-1	0	1.54433	+1	0		1.39217	0	+1						
Zn	1.43511	-1	0	1.43894	0	+1		1.29522	-2	0						
Ga	1.34003	—	0	1.34394	—	0		1.20784	—	+1						
Ge	1.25401	—	0	1.25797	—	-1		1.12890	—	0						
Mo	0.70926	0	0	0.71354	0	—		0.63225	0	—						
Rh	0.61325	+1	+1	0.61761	+1	—		0.54559	0	—						
Pd	0.58542	+3	-1	0.58980	+2	—		0.52052	0	—						
Ag	0.55936	+5	+2	0.56378	+3	—		0.49701	0	—						
W	0.208992	—	—	0.213813	—	—		0.184363	—	—						
Pt	0.185504	—	—	0.190372	—	—		0.163664	—	—						
Au	0.180185	—	—	0.185064	—	—		0.158971	—	—						

\* X = Bragg value - Cauchois-Hulubei value.  
Y = Bearden value - Cauchois-Hulubei value.