

only the ratios of the constants to be determined. Observations around the 200 and 220 reciprocal points have given the following ratios:

$$c_{12}/c_{11} = 0.43 \pm 0.02, \quad c_{44}/c_{11} = 0.54 \pm 0.02.$$

In order to obtain absolute values, we have followed Ramachandran & Wooster's method, which is to compare the intensity of the diffuse beam with that of the incident beam, using the Bragg integrated reflexion as an intermediate standard. The results are as follows:

$$c_{11} = 9.9 \times 10^{11}, \quad c_{12} = 4.3 \times 10^{11}, \\ c_{44} = 5.4 \times 10^{11} \text{ dyne cm.}^{-2}.$$

The absolute values, which have an accuracy of about 10%, are in good agreement with the results of

Huntingdon (1947), but not with those of Rao (1949), who finds that LiF obeys the Cauchy relation ($c_{12} = c_{44}$).

References

HOERNI, J. & WOOSTER, W. A. In press.
 HUNTINGDON, H. B. (1947). *Phys. Rev.* **72**, 321.
 JAHN, H. A. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **179**, 320.
 LONSDALE, K. & SMITH, H. (1941). *Nature, Lond.* **148**, 628.
 LONSDALE, K. & SMITH, H. (1942). *Nature, Lond.*, **149**, 21.
 RAMACHANDRAN, G. N. & WOOSTER, W. A. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 335.
 RAMACHANDRAN, G. N. & WOOSTER, W. A. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 431.
 RAO, T. S. (1949). *Curr. Sci.* **18**, 436.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1952). **5**, 387

Interprétation simple du facteur de température artificielle employée dans l'analyse de structures. Par E. F. BERTAUT, *Institut Fourier, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France*

(Reçu le 25 septembre 1951)

Afin de rendre les séries de Fourier convergentes et d'éviter les phénomènes de diffraction dus au nombre fini de termes, on utilise souvent l'artifice de multiplier les coefficients de Fourier par le facteur $\exp(-A \sin^2 \theta)$ qui par analogie avec le facteur de Debye correspondrait à l'introduction d'une température 'artificielle'. Nous en donnons ici une interprétation plus quantitative. Envisageons pour la simplicité des calculs le système orthorhombique et intégrons la densité électronique ρ (1) dans le volume soustendu par le parallélépipède ϵ_j (2), d'arêtes parallèles aux axes a_j du cristal et centré sur \mathbf{r}_0 (3).

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_h F_h \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}) \tag{1}$$

$$\epsilon_j = \eta_j \mathbf{a}_j \quad j = 1, 2, 3 \tag{2}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\epsilon} \tag{3}$$

La valeur moyenne de ρ dans ce volume, soit $\langle \rho(\mathbf{r}_0) \rangle_\epsilon$ sera (4):

$$\langle \rho(\mathbf{r}_0) \rangle_\epsilon = \sum F_h \frac{\sin(\pi h_1 \eta_1) \cdot \sin(\pi h_2 \eta_2) \cdot \sin(\pi h_3 \eta_3)}{\pi h_1 \eta_1 \cdot \pi h_2 \eta_2 \cdot \pi h_3 \eta_3} \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}_0). \tag{4}$$

Omettons alors l'indice $0 \cdot \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_\epsilon$ peut être considéré comme une fonction de \mathbf{r} à laquelle nous pouvons encore

appliquer le même procédé de moyenne. La deuxième moyenne dans le même volume et notée $\langle \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_\epsilon \rangle_\epsilon$ sera par conséquent (5):

$$\langle \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_\epsilon \rangle_\epsilon = \sum_h F_h \left(\frac{\sin \pi h_1 \eta_1 \cdot \sin \pi h_2 \eta_2 \cdot \sin \pi h_3 \eta_3}{\pi h_1 \eta_1 \cdot \pi h_2 \eta_2 \cdot \pi h_3 \eta_3} \right)^2 \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}). \tag{5}$$

La fonction $\sin^2(\pi h \eta)/(\pi h \eta)^2$ de décroissance rapide, peut être approchée par une fonction de Gauss de même maximum et aire intégrée telle que $\exp(-\pi h^2 \eta^2)$ de sorte que (5) peut s'écrire (6):

$$\langle \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_\epsilon \rangle_\epsilon = \sum_h F_h \exp(-\pi \sum_j h_j^2 \eta_j^2) \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}). \tag{6}$$

Posons alors $|\epsilon_1| = |\epsilon_2| = |\epsilon_3| = l$ ce qui revient à remplacer le parallélépipède par un cube d'arête l . On montre alors aisément que

$$\sum_j h_j^2 \eta_j^2 = l^2/d^2, \tag{7}$$

où d est la distance réticulaire (8) du plan (h_1, h_2, h_3) .

$$d^{-2} = \sum_j h_j^2 a_j^{-2}. \tag{8}$$

D'après la loi de Bragg le facteur de température

artificielle est maintenant relié au volume d'intégration par (9):

$$\exp(-A \sin^2 \theta) = \exp(-\pi l^2/d^2) = \exp[-(4\pi l^2/\lambda^2) \sin^2 \theta]. \quad (9)$$

L'introduction d'un facteur de température artificielle $\exp(-A \sin^2 \theta)$ équivaut à une double moyenne de la densité électronique dans un volume égal à celui d'un cube d'arête l reliée à la constante A par

$$l = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi}}, \quad (10)$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement utilisé. (Exemple pratique: $\exp(-2 \sin^2 \theta)$, radiation Cu $K\alpha$, correspond à une longueur d'arête de $0.75/(2/3.14) = 0.6 \text{ \AA}$.)

Comme la contribution d'un plan (h_1, h_2, h_3) à la densité électronique se compose de régions alternativement positives et négatives, la double moyenne de volume de

cette contribution peut être faible et négligeable, soit que le volume envisagé, soit que les indices h_j sont suffisamment grands. Cela a lieu lorsque les produits $h_j \eta_j$ sont de l'ordre de l'unité.

On doit ajouter que les opérations de moyenne de volume effectuées sur ρ , donc aussi l'emploi d'un facteur de température artificielle effacent des asymétries éventuellement existantes dans la distribution électronique autour des atomes individuels de sorte que la distribution ainsi obtenue est toujours plus symétrique que la distribution réelle.

Précisons enfin la relation entre l'interprétation donnée ici et l'ancienne où $\exp(-A \sin^2 \theta)$ est assimilé à un facteur de Debye, $A = 8\pi u^2/\lambda^2$, tous les atomes de la structure étant supposés avoir le même déplacement quadratique moyen u^2 . Une simple identification montre que $l^2 = 2\pi u^2$.

L'intérêt de la nouvelle interprétation réside en ce qu'évidemment le paramètre l (10) doit être inférieur au diamètre de l'atome à situer dans la structure. Cela fixe une limite supérieure à la valeur de A encore permise.

Acta Cryst. (1952). **5**, 388

The tetrahedral configuration of paramagnetic complexes of nickel with coordination number 4. By D. H. CURTISS,* F. K. C. LYLE and E. C. LINGAFELTER, *Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Washington, Seattle 5, Wash., U.S.A.*

(Received 22 January 1952)

Although it has usually been assumed that coordination compounds of nickel with C.N. = 4 are tetrahedral when paramagnetic (Pauling, 1944, p. 118), no experimental proof of this arrangement has previously been reported. Recently Calvin & Melchior (1948) have suggested that paramagnetic nickel complexes may have the square, planar configuration which has been shown for several diamagnetic nickel complexes (Mellor, 1943). We have been able to show, however, that the configuration of nickel disalicylaldehyde is almost certainly tetrahedral.

Although we have so far been unable to prepare definitely identifiable single crystals of anhydrous nickel disalicylaldehyde, the dehydration of the dihydrate prepared according to Tyson & Adams (1940) yields a paramagnetic yellow-green anhydrous product giving a fair X-ray powder pattern. Similarly, the dehydration of zinc disalicylaldehyde dihydrate gives a pale yellow product whose X-ray powder pattern is essentially identical with that of the nickel compound.

Since both theoretical arguments and a survey of all reported structures in which zinc has C.N. = 4 lead one to expect the zinc disalicylaldehyde to have the tetrahedral configuration, there seems to be little doubt that the isomorphous nickel disalicylaldehyde has tetrahedral rather than the square configuration.

Copper disalicylaldehyde, which we have shown to have the square configuration from single-crystal X-ray studies (there are found to be only two molecules of copper disalicylaldehyde in the unit cell, with space group $P2_1/a$, whence the molecule must have a center of

symmetry, which is only possible in the *trans*-planar configuration), gives an entirely different powder pattern. The lines observed on the three powder patterns are listed in Table 1.

Table 1. *Interplanar spacings from powder patterns*

Ni(sal) ₂		Zn(sal) ₂		Cu(sal) ₂	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
12.51†	<i>s</i>	13.06†	<i>m</i>	13.53	<i>w</i>
10.87	<i>w</i>	10.96	<i>w</i>	12.39	<i>vs</i>
9.79	<i>vs</i>	9.79	<i>vs</i>	11.29	<i>vs</i>
8.99	<i>s</i>	8.99	<i>vs</i>	7.85	<i>m</i>
8.40	<i>mw</i>	8.32	<i>m</i>	6.11	<i>m</i>
6.34	<i>ms</i>	6.39	<i>ms</i>	5.54	<i>vs</i>
5.80	<i>ms</i>	5.72	<i>ms</i>	4.29	<i>mw</i>
5.25	<i>ms</i>	5.31	<i>ms</i>	4.06	<i>mw</i>
4.85	<i>s</i>	4.87	<i>ms</i>	3.92	<i>mw</i>
4.45	<i>w</i>	4.45	<i>m</i>	3.59	<i>mw</i>
4.06	<i>mw</i>	4.09	<i>mw</i>	3.33	<i>ms</i>
3.67	<i>ms</i>	3.75	<i>s</i>	3.22	<i>s</i>
—	—	3.57†	<i>mw</i>		
3.22	<i>m</i>	3.23	<i>s</i>		

References

- CALVIN, M. & MELCHIOR, N. C. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3270.
 MELLOR, D. P. (1943). *Chem. Rev.* **33**, 137.
 PAULING, L. (1944). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
 TYSON, G. N. & ADAMS, S. C. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1228.

† These lines are probably due to a small amount of the dihydrate remaining in the sample.

* Present address: General Electric Company, Richland, Wash., U.S.A.