

Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2

VON WERNER H. BAUR

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 28. November 1955, wiedereingereicht am 27. Januar 1956)

The lattice constants and atomic parameters of TiO_2 (rutile), SnO_2 , GeO_2 and MgF_2 have been redetermined. I_{hkl} of TiO_2 , SnO_2 and MgF_2 were obtained by careful photometry of Weissenberg photographs ($\text{Mo } K\alpha$ radiation) and were used for Fourier and ($F_o - F_c$) projections. The atomic parameter of GeO_2 was determined from a three-dimensional Fourier section using intensities from powder diagrams, because single crystals were not available. Results:

TiO_2 ,	$a = 4.594 \pm 0.003$, $c = 2.959 \pm 0.002$ Å, $x = 0.306 \pm 0.001$.
SnO_2 ,	$a = 4.737 \pm 0.001$, $c = 3.185 \pm 0.001$ Å, $x = 0.307 \pm 0.001$.
MgF_2 ,	$a = 4.625 \pm 0.002$, $c = 3.052 \pm 0.003$ Å, $x = 0.303 \pm 0.001$.
GeO_2 ,	$a = 4.395 \pm 0.003$, $c = 2.860 \pm 0.003$ Å, $x = 0.307 \pm 0.004$.

In the TiO_6 -octahedra of rutile 4 Ti-O distances are shorter than the two others by 2%. In the other compounds the 6 A-B distances in the AB_6 -octahedra are equal within the limits of accuracy.

Einleitung

Zum Rutiltyp gehören eine ganze Reihe von Oxyden und Fluoriden der Formel AB_2 . Die Struktur des Prototyps dieser Gruppe, des Rutil (TiO_2), wurde von Vegard (1916) bestimmt. Rutil kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/m2_1/n2/m-D_{4h}^{14}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden Ti befinden sich auf $2(a)$: $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; die 4 O auf $4(f)$: $x, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$. Ein Teil der bisherigen Angaben über die Zellabmessungen und den Wert des freien Parameters x beim TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 ist in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei alle Werte von kX. auf metrische Ångström umgerechnet worden sind. (Weitere Zitate siehe bei Legrand & Delville (1953) und im *Strukturbericht*, Band 1.)

Die Schwankungen in diesen Werten sind zu erheblich, als dass eine präzise Aussage über die Atomabstände im Kristallgitter möglich wäre. Zwar deutete Niggli (1921) an, dass man aus dem Vegardschen x -Wert Schlüsse auf die verschiedene Länge der Ti-O-

Abstände im TiO_6 -Oktaeder ziehen könnte; doch wie die späteren x -Bestimmungen zeigten, reichte die experimentelle Grundlage für solche Aussagen bislang nicht aus. Das Gleiche gilt auch für die drei anderen Verbindungen. Ziel dieser Arbeit ist es, durch genaue Bestimmung der Elementarkantenlängen und des freien Parameters x , die Atomabstände so genau festzulegen, dass eventuelle Unterschiede in den Bindungslängen eindeutig feststellbar werden.

Als Untersuchungsmaterial dienten: (a) Rutilnadeln, TiO_2 , aus dem Val Tavetsch, Schweiz. (b) Zinnstein (Nadelzinn), SnO_2 , von Cornwall, England. (c) Sellait, MgF_2 , vom Gébroulaz-Gletscher, Savoyen. (d) GeO_2 -Pulver, nach der hydrothermalen Methode (Laubengayer & Morton, 1932) hergestelltes Präparat.

Gitterkonstantenbestimmung

Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden asymmetrische Pulveraufnahmen ($\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung) nach der Extrapolationsmethode von Bradley & Jay (1932)

Tabelle 1

	a (Å)	c (Å)	x	Autor
TiO_2	4,52 ₉	2,92 ₆	0,310	Vegard (1916)
TiO_2	4,58 ₉	—	0,30	Greenwood (1924)
TiO_2	4,58 ₉	2,95 ₆	0,30 ± 0,01	Huggins (1926)
TiO_2	4,501	2,899	0,333	Tokody (1927)
TiO_2	4,593 ± 0,002	2,959 ± 0,001	—	Legrand & Delville (1953)
SnO_2	4,67 ₉	3,14 ₆	0,313	Vegard (1916)
SnO_2	4,72 ₉	3,17 ₆	—	Bragg & Darbyshire (1932)
MgF_2	4,65 ± 0,02	3,06 ₆	0,31	Ferrari (1925)
MgF_2	4,669	3,078	0,314	Buckley & Vernon (1925)
MgF_2	4,69 ₉	3,08 ₆	0,3125	van Arkel (1925)
GeO_2	4,399 ± 0,006	2,865 ± 0,004	0,32	Goldschmidt (1932)
GeO_2	4,404 ± 0,010	2,857 ± 0,015	0,32 ± 0,02	Laubengayer & Morton (1932)

ausgewertet. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Gitterkonstanten

	$(\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,54050 \text{ \AA})$		
	a (Å)	c (Å)	c/a
TiO ₂	4,594 ± 0,003	2,959 ± 0,002	0,644 ₁
SnO ₂	4,737 ± 0,001	3,185 ± 0,001	0,672 ₁
MgF ₂	4,625 ± 0,002	3,052 ± 0,003	0,659 ₉
GeO ₂	4,395 ± 0,003	2,860 ± 0,003	0,650 ₇

Eine grössere Genauigkeit anzustreben war nicht sinnvoll, solange der Fehler der Parameterbestimmung den Hauptanteil an der Unsicherheit in der Atomabstandsbestimmung ausmacht. Für den Rutil werden die Angaben von Legrand & Delville (1953) bestätigt (vgl. Baur, 1955). Die Gitterkonstanten der anderen Verbindungen weichen zum Teil von den älteren Messungen ab; doch stimmen die mit den neuen Werten berechneten röntgenographischen Dichten mit den pyknometrischen in allen Fällen bis auf einige Promille überein.

Bestimmung der freien Parameter

Für die Untersuchung von TiO₂, SnO₂ und MgF₂ wurden nach der c -Achse gestreckte Kristalle von ca. 1 mm. Länge verwendet. Nachdem sie ungefähr zylinderförmig abgeschliffen worden waren (Brill, Hermann & Peters, 1943; Bond, 1951), hatten sie einen Durchmesser von 0,1 mm. Es waren durchweg gut ausgebildete, klare Exemplare von den oben genannten Fundorten. Mittels Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Folie) konnten die Interferenzen bis zu einem $\sin \theta/\lambda = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst werden. Nach der 'multiple exposure method' wurden Aufnahmereihen mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten von 1,5 bis zu 48 Stunden aufgenommen. Um auch die allerschwächsten Reflexe zu erfassen, wurde jeder Aufnahmereihe eine 48-Stunden-Aufnahme mit ungefilterter Strahlung angeschlossen. Die Schwärzungskurve des verwendeten Filmmaterials wurde zur Kontrolle, unabhängig von der Aufnahmereihe, mittels einer Intensitätsskala bestimmt. Zur Herstellung dieser Skala wurde eine Netzebene in Reflexionsstellung gebracht und der Film, bei ruhender Kamera, mit Zeiten von 10 Sec. bis zu mehreren Minuten, in arithmetischer Reihe, exponiert. Jede Aufnahmereihe wurde gemeinsam in einem Tank entwickelt, um gleiche Entwicklungsbedingungen zu gewährleisten. Der Agfa-Röntgen-Rapid-Entwickler wurde stark verdünnt benutzt und die Entwicklungszeit verlängert, da es sich gezeigt hatte, dass dann die Abhängigkeit der Schwärzung S von der eingefallenen Strahlungsintensität bis zu einem Wert $S \approx 1,7$ vollkommen linear ist. Wird der Entwickler nach Vorschrift verwendet, hört diese Linearität schon bei beträchtlich kleineren S -Werten auf.

Wegen der wechselnden Form der Reflexe (α_1 - α_2 -

Aufspaltung) musste die Intensität über den ganzen Flächenbereich der Interferenzen integriert werden. Die längliche Form und die stets gleichbleibende Länge der Interferenzen erleichterte diese Aufgabe. Zur Photometrierung diente ein Registrieremikrophotometer von Kipp (Delft). Die Länge des Spaltes vor der Photozelle wurde so eingestellt, dass das Bild des Reflexes ihn mit seiner Längsrichtung gerade ausfüllte. Mittels eines Uhrwerks wurde der Reflex langsam an dem Spalt vorbeigezogen und so nacheinander die ganze Fläche ausphotometriert. Die erhaltenen Transparenzkurven wurden punktweise vermessen und auf Schwärzungen umgerechnet. Danach konnten die Intensitätskurven konstruiert und planimetriert werden. Der maximale mittlere Fehler der nach dieser Methode erhaltenen Intensitäten I ist zu etwa $\pm 10\%$ bestimmt worden (bei schwachen Reflexen ist der Fehler natürlich etwas grösser). Da $I \sim F^2$ ist, beträgt der mittlere Fehler der Strukturaktoren F nur $\pm 5\%$. Die Umrechnung von I auf relative F erfolgte nach den üblichen Methoden. Wegen der Härte der verwendeten Strahlung und der Kleinheit der Kristalle brauchte die Absorption nur beim Zinnstein berücksichtigt zu werden. Primäre Extinktion war, nach der starken mechanischen Beanspruchung durch das Abschleifen, nicht zu erwarten. Sekundäre Extinktion machte sich, wie der Vergleich von F_o und F_c lehrte (F_o = experimentelle Strukturaktoren, F_c = berechnete Strukturaktoren), bei den starken Interferenzen störend bemerkbar. Daher wurden an einem möglichst feinen Pulver, das keine Extinktion mehr erwarten lässt, Pulveraufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ausgeführt und diesen Aufnahmen die F -Werte für die starken Interferenzen entnommen.

Vorläufige Berechnungen ergaben als ungefähren Parameterwert bei allen untersuchten Verbindungen $x = 0,305$. Mit diesem x -Wert wurden die Vorzeichen für die F_o von TiO₂, SnO₂ und MgF₂ ermittelt und von allen drei Verbindungen zweidimensionale 3^o-Fouriersynthesen (Projektion auf (001)) ausgeführt. Zur Summation dienten die neuen Beevers-Lipson-Streifen (Beevers, 1952). Die so gefundenen vorläufigen Parameter waren:

$$x(\text{TiO}_2) = 0,306; \quad x(\text{SnO}_2) = 0,306; \quad x(\text{MgF}_2) = 0,303.$$

Der vorläufige Parameterwert für das GeO₂ wurde einem Elektronendichteschnitt diagonal durch die Elementarzelle, parallel (110), entnommen. Die für diesen Schnitt benötigten F_{hkl} waren mit Intensitätsdaten berechnet worden, die nach der oben beschriebenen Methode aus Pulveraufnahmen (Cu $K\alpha$ -Strahlung) photometriert worden waren. Mehrere auftretende Koinzidenzen wurden unter der Annahme $x = 0,305$ auseinandergerechnet. Sowohl das Auftreten von Koinzidenzen, als auch die prinzipielle Schwierigkeit, Debye-Scherrer-Aufnahmen mit derselben Genauigkeit wie Einkristallaufnahmen zu photometrieren, und der geringe erfassbare $\sin \theta/\lambda$ -Bereich ($\sin \theta/\lambda_{\text{max.}} = 0,64 \text{ \AA}^{-1}$) beeinträchtigten die Präzision der Para-

meterbestimmung beim GeO_2 sehr. Das vorläufige Ergebnis war:

$$x(\text{GeO}_2) = 0,305 .$$

Mit den so bestimmten Parametern ergaben sich keine Änderungen in den Vorzeichen der F -Werte. Für die Berechnung der F_c wurden die Streuwerte (f -Werte) von F^- , O^{2-} , Mg^{2+} und Ti^{4+} aus den *Internationalen Tabellen* verwendet. Für höhere $\sin \theta/\lambda$ -Werte wurden sie durch die Angaben von Viervoll & Ögrim (1949) bzw. für das Ti von Qurashi (1954) ergänzt. Die Streukurve des Ge wurde einer Arbeit von Berghuis *et al.* (1955) entnommen. Es zeigte sich, dass die Thomas-Fermi-Streukurve für das Sn, wie sie in den *Internationalen Tabellen* angegeben ist, das Streuvermögen des Sn nur unvollkommen wiedergibt. Die empirische Streukurve, die aus den Intensitätsdaten des SnO_2 gewonnen wurde, stimmte dagegen sehr gut überein mit der theoretischen Sn-Streukurve, wie sie Pauling & Sherman (1932) veröffentlicht haben. Daher wurden die f -Werte der letzteren für die Berechnung der F_c verwendet. Zur Vermeidung unnötiger Abrundungsfehler wurden die dreistelligen $\cos 2\pi x$ - bzw. $\sin 2\pi x$ -Tabellen der *Internationalen Tabellen* für die Berechnung der geometrischen Struktur-faktoren benutzt. Die B -Werte der isotropen Temperaturfaktoren, mit denen die F_c versehen worden sind, sind in Tabelle 3 angegeben. Die Grösse von B ergab sich aus der Steigung von $\ln F_o/F_c$ gegen $\sin^2 \theta/\lambda^2$. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit $\sin^2 \theta/\lambda^2 = 0$ liess sich der Umrechnungsfaktor von relativen auf absolute F_o ermitteln.

Tabelle 3. B -Werte

B (\AA^2)	TiO_2	SnO_2	MgF_2		GeO_2
			Mg	F	
0,7	0,7	0,1	0,7	1,0	0,0

Der Einfluss von Abbrucheffekten wurde durch $(F_o - F_c)$ -Synthesen korrigiert. Dabei änderte sich $x(\text{SnO}_2)$ von 0,306 auf 0,307 und $x(\text{GeO}_2)$ von 0,305 auf 0,307. Die beiden anderen Parameter erfuhren keine Verschiebung.

Fig. 1 zeigt die Fourierprojektion von TiO_2 auf (001). Es ist ein Viertel der Projektionsfläche gezeichnet worden. Die Unsymmetrie des O-Atoms in Richtung auf Ti_{II} ist eine Folge der teilweisen räumlichen Überlagerung dieser beiden Atome. Ti_{II} ist in der Höhe $\frac{1}{2}$, das Sauerstoffatom genau so wie Ti_I in der Höhe 0.

Die mit diesen endgültigen x -Werten berechneten F_c und die F_o sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die F_c beziehen sich auf zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die geringe Verschiebung von $x(\text{SnO}_2)$ um 0,001 machte eine Neuberechnung des Temperaturfaktors und des Umrechnungsfaktors nicht notwendig. Die eingeklammerten F_o -Werte sind nicht beobachtet worden, an ihrer Stelle sind die wahrscheinlichen Werte nach Hamilton (1955) aufgeführt, die man

erhält wenn man $I = \frac{1}{3}I_{\text{min}}$ setzt und daraus das F berechnet (I_{min} = schwächste noch beobachtete Intensität).

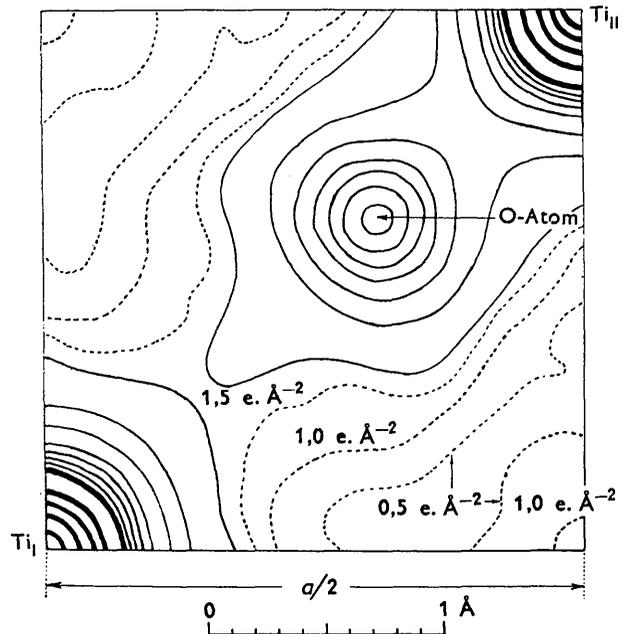


Fig. 1. Fourierprojektion der Elementarzelle von Rutil auf (001). Konvergenzfaktor $B = 1,6 \text{ \AA}^2$. Bis zu 2 e. \AA^{-2} sind die Höhenschichtlinien im Abstände von $0,5$ zu $0,5 \text{ e. \AA}^{-2}$ gestrichelt gezeichnet. Von 2 e. \AA^{-2} bis zu 16 e. \AA^{-2} sind von 2 zu 2 e. \AA^{-2} die Linien dünn ausgezogen. Von 16 e. \AA^{-2} an sind alle 8 e. \AA^{-2} dicke Linien gezeichnet. Am Maximum des O-Atoms sind 15 e. \AA^{-2} , des Ti-Atoms 51 e. \AA^{-2} . An der Stelle geringster Elektronendichte sind $0,04 \text{ e. \AA}^{-2}$.

Es erwies sich bei keiner der untersuchten Verbindungen als sinnvoll einen asymmetrischen Temperaturfaktor einzuführen. Zwar sind die Maxima des Sauerstoffs bzw. Fluors in Richtung senkrecht zu ihrer Verbindungslinie mit dem Metallatom geringfügig ausgelängt, doch ist der Betrag der Asymmetrie so klein, dass es nicht sicher ist, ob es sich tatsächlich um eine asymmetrische Schwingung oder nicht vielmehr um die Auswirkung eines Messfehlers handelt. In den hier betrachteten Fourierprojektionen hängt die Asymmetrie eines Atoms ganz besonders von den Intensitäten der starken Interferenzen mit kleinen Glanzwinkeln ab, deren Bestimmung jedoch mit einem grossen Absolutfehler, z. B. wegen der Extinktion, behaftet ist. Die grösste Auslängung wies das Sauerstoffmaximum der SnO_2 -Projektion auf. Doch selbst hier war die scheinbare Differenz der Temperaturfaktoren zwischen der Richtung grösster und kleinster Schwingung nur $\Delta B = 0,02 \text{ \AA}^2$. Der Zuverlässigkeitsindex ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) für die verschiedenen Strukturen ist in Tabelle 5 angegeben. Bei R_1 blieben die nicht beobachteten Reflexe unberücksichtigt, während sie in die Berechnung von R_2 eingeschlossen worden sind.

Tabelle 4. F_o und F_c Werte

hko	Rutil		Zinnstein		Sellaite		hkl	GeO ₂	
	F_o	F_c	F_o	F_c	F_o	F_c		F_o	F_c
200	13,1	13,0	57,0	59,7	3,2	-2,7	200	33,5	32,6
400	16,9	18,2	51,9	53,8	12,2	12,0	400	39,0	35,0
600	13,5	13,8	46,8	46,7	8,0	7,2	110	52,5	56,3
800	4,3	4,0	30,6	30,9	(0,4)	0,0	210	16,1	11,6
10,0,0	7,4	6,8	32,0	32,5	3,6	3,2	310	33,5	35,2
12,0,0	2,1	2,0	18,9	19,4	(0,3)	0,4	410	17,7	-9,3
110	36,2	34,6	84,5	86,1	20,8	21,3	510	23,7	30,1
210	10,4	11,0	14,7	12,4	12,7	12,7	220	51,1	50,9
310	15,8	17,3	55,7	56,2	8,0	8,4	320	(5,0)	-3,8
410	7,5	-8,1	10,3	-9,5	9,2	-9,4	420	30,8	30,0
510	14,7	15,5	47,7	48,8	9,4	9,9	520	(4,2)	-1,1
610	3,7	4,3	5,4	5,5	4,7	4,3	330	44,5	39,4
710	7,4	8,0	36,6	38,5	2,6	2,6	430	(5,3)	4,0
810	(0,7)	-1,1	(3,0)	-1,4	0,9	-1,3	440	19,3	25,0
910	5,9	5,8	31,9	32,4	2,3	2,1	101	38,0	41,9
10,1,0	(0,7)	-0,8	(3,0)	-1,9	(0,4)	-0,3	301	47,9	48,5
11,1,0	4,8	3,9	25,0	25,1	1,3	1,4	501	16,3	18,8
12,1,0	1,4	1,2	(2,2)	3,2	(0,3)	0,6	111	21,3	-17,6
220	32,7	30,4	69,8	72,5	22,0	24,2	211	45,3	46,8
320	3,0	-3,2	5,0	-3,8	4,2	-4,1	311	8,7	5,4
420	15,2	14,2	50,0	49,7	6,4	6,6	411	29,2	30,9
520	(0,5)	-0,8	(2,3)	-1,1	(0,3)	-0,4	511	(4,2)	1,6
620	7,7	8,5	40,8	39,1	3,0	3,0	221	(4,7)	-6,0
720	1,1	2,1	(2,8)	3,2	1,3	1,6	321	26,4	27,0
820	9,8	9,1	38,1	39,8	5,1	4,5	421	5,8	5,7
920	1,6	-1,7	(3,1)	-3,4	1,0	-1,3	521	24,8	30,4
10,2,0	2,8	2,9	24,8	24,7	(0,4)	0,3	331	(5,5)	-2,1
11,2,0	(0,6)	0,8	(2,7)	1,9	(0,3)	0,6	431	24,3	27,6
12,2,0	3,1	3,1	20,0	21,7	1,4	1,3	002	55,4	54,0
330	21,9	22,2	56,6	58,0	16,0	15,8	202	31,4	27,3
430	3,1	3,3	4,7	4,1	4,2	4,1	402	26,6	29,0
530	6,6	6,9	39,7	37,1	1,5	0,7	112	38,6	39,1
630	1,3	-1,8	(2,7)	-2,6	2,5	-2,1	212	14,2	6,9
730	10,3	10,3	41,9	41,1	5,7	5,0	312	27,7	28,4
830	(0,7)	0,5	(3,1)	0,6	(0,4)	0,6	412	7,6	-7,4
930	5,5	5,2	33,0	31,0	1,4	1,6	222	40,0	38,3
10,3,0	(0,7)	0,4	(2,9)	1,0	(0,3)	0,2	322	2,9	-2,8
11,3,0	2,2	2,3	21,0	20,4	(0,3)	0,6	422	23,4	24,6
12,3,0	-	-	(2,0)	-1,6	(0,2)	-0,3	332	28,3	32,8
440	11,5	12,0	46,4	45,2	6,0	6,0	103	27,7	26,3
540	(0,6)	1,0	(2,6)	1,5	(0,3)	0,4	303	30,0	31,9
640	9,0	8,9	40,8	39,8	4,8	3,8	113	(5,3)	-7,5
740	2,1	-2,7	(3,0)	-4,5	1,7	-1,9	213	30,4	29,5
840	5,5	5,5	33,0	31,9	1,0	1,6	313	2,9	3,1
940	2,2	2,3	3,3	4,6	1,3	1,7	223	3,0	-3,3
10,4,0	4,2	3,8	25,8	25,9	1,5	1,6			
11,4,0	1,4	-1,0	(2,5)	-2,7	0,9	-0,8			
12,4,0	-	-	18,0	19,2	0,3	0,7			
550	13,7	12,9	44,2	45,5	8,0	7,4			
650	(0,7)	-0,6	(2,9)	-1,0	(0,4)	-0,3			
750	4,7	4,6	30,6	31,3	(0,4)	0,5			
850	(0,7)	0,1	(3,1)	0,3	(0,4)	0,1			
950	4,5	4,5	27,8	27,1	1,5	1,7			
10,5,0	(0,6)	0,1	(2,7)	0,3	(0,3)	0,0			
11,5,0	3,7	3,5	21,7	23,6	1,6	1,8			
660	8,0	7,3	33,4	35,8	2,8	2,8			
760	1,6	1,8	(3,1)	3,5	1,4	1,4			
860	4,2	3,6	26,3	26,2	0,7	1,0			
960	1,4	-1,5	(2,8)	-3,5	1,1	-1,2			
10,6,0	4,0	3,7	24,3	24,1	1,7	1,5			
11,6,0	-	-	(1,9)	2,2	0,8	0,6			
770	6,5	5,6	31,3	30,2	2,4	2,5			
870	(0,7)	-0,5	(2,9)	-1,0	0,6	-0,4			
970	3,3	3,1	24,5	23,2	1,3	1,0			
10,7,0	-	-	(2,1)	-1,3	(0,2)	-0,1			
880	5,6	4,6	27,5	26,8	2,5	2,1			
980	-	-	(2,2)	1,0	(0,2)	0,4			
10,8,0	-	-	16,0	15,8	-	-			
990	-	-	17,2	16,7	-	-			

Tabelle 5. R -Werte

	R_1	R_2
TiO ₂	0,066	0,076
SnO ₂	0,034	0,055
MgF ₂	0,078	0,093
GeO ₂	0,092	0,103

Beim GeO₂ gilt R für alle F_{hkl} , bei den drei übrigen Verbindungen nur für F_{hko} . Der relativ hohe R -Wert des Sellaits ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Interferenzen zu schwach war, um photometriert zu werden und nur visuell geschätzt werden konnte. Auch tritt beim Sellaite ein Fall von Umweganregung

auf: die (220)- und die (310)-Reflexion täuschen einen zu starken (530)-Reflex vor. Bei approximativer Berücksichtigung der Umweganregung wird $R_1=0,069$ und $R_2 = 0,086$.

Ergebnisse

In der Tabelle 6 sind die endgültigen Parameterwerte und ihre mittleren Fehler σ_x nach Lipson & Cochran (1953) zusammengestellt. Unter x_1 sind die Parameterwerte aufgeführt, die bei Gleichheit aller 6 $A-B$ -Abstände im AB_6 -Oktaeder gelten würden.

Tabelle 6. *Endgültige Parameterwerte*

	x	σ_x	x_1
TiO ₂	0,306	±0,001	0,302
SnO ₂	0,307	±0,001	0,307
MgF ₂	0,303	±0,001	0,304
GeO ₂	0,307	±0,004	0,303

Die mit den experimentell bestimmten Parametern berechneten Atomabstände und Bindungswinkel sind der Tabelle 7 zu entnehmen. Besonders interessant sind die Längenunterschiede zwischen den Bindungen $(A-B)_1$ und $(A-B)_2$. Bedient man sich der Bezeichnungsweise von Cruickshank (1949) so ist dieser Unterschied beim SnO₂ und beim GeO₂ nur als 'not significant' zu bezeichnen. Beim MgF₂ kann er als 'possibly significant' bezeichnet werden. Beim TiO₂ dagegen ist der Unterschied in der Länge dieser beiden Bindungen deutlich als 'highly significant' gekennzeichnet. Damit ist erstmals eindeutig der experimentelle Beweis erbracht, dass im Rutil parallel der c -Achse Ketten von TiO₂ angedeutet sind. Die Entfernung Ti-O innerhalb einer solchen Kette ist um 2% kürzer als der Ti-O-Abstand zwischen Gitterbausteinen, die verschiedenen Ketten angehören. Dieses Ergebnis bleibt auch dann gültig, wenn man ein grösseres σ_x annimmt, z. B. $\sigma_x = 0,002$. Doch ist ein so grosser Fehler sehr unwahrscheinlich, denn σ_x gibt nach Lipson & Cochran (1953) die obere Grenze des mittleren Fehlers an. Ausserdem ist schon der angegebene Wert von 0,001 nach oben aufgerundet. Nach Theorien (z. B. Lennard-Jones & Dent, 1927), die den freien Parameter von Verbindungen des Rutiltyps unter der Annahme einer rein heteropolaren Bindung zu berechnen versuchten, müsste jedoch das x des Rutils einen kleineren Wert ($\sim 0,302$) besitzen. Im

Hinblick auf das Ergebnis beim Rutil sind diese Theorien erweiterungsbedürftig.

Dass im TiO₂ keine rein ionogene Bindung vorliegen kann, vermuteten schon Ewald, Kratzer & Citron (1920), als sich bei der Deutung des Lauebildes von Rutil Schwierigkeiten ergaben. Auch die Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstanten des Rutils ist nach Eucken & Büchner (1934) nur möglich, wenn man einen stark homöopolaren Bindungsanteil im Rutil annimmt.

Der x -Wert des SnO₂ widerspricht einer rein heteropolaren Auffassung der Struktur nicht. Doch da sich aus den gleichen Bindungslängen allein kein Anhaltspunkt für den Bindungscharakter finden lässt, würde hier nur eine sehr genaue dreidimensionale Elektronendichtebestimmung weiterführen können. — Dass beim MgF₂ $(A-B)_1$ ein wenig kürzer als $(A-B)_2$ zu sein scheint, wäre bei der Annahme einer rein heteropolaren Struktur qualitativ verständlich. Eine durch den kurzen $(B-B)_2$ -Abstand bewirkte Abstossung der starren Fluor-Ionen könnte sich auf diese Weise bemerkbar machen. — Die Ungenauigkeit in der Bestimmung von $x(\text{GeO}_2)$ gestattet es nicht über den Bindungscharakter dieser Verbindung irgend etwas auszusagen.

Zusatz bei der Korrektur, 2. Mai 1956. — Während der Drucklegung erfuhr ich von der Arbeit von Cromer & Herrington (1956). Das Ergebnis dieser Autoren für den Rutil stimmt in den Grenzen der Messgenauigkeit mit dem hier angegebenen überein.

Herrn Prof. Dr J. Zemann danke ich herzlichst für mannigfache Anregungen und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere für viele klärende Diskussionen. Herrn Prof. Dr C. W. Correns gilt mein Dank für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die dem Institut zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

Literaturverzeichnis

ARKEL, A. E. VAN (1925). *Physica*, 5, 162.
 BAUR, W. H. (1955). *Naturwissenschaften*, 42, 295.
 BEEVERS, C. A. (1952). *Acta Cryst.* 5, 670.

Tabelle 7. *Atomabstände und Winkel*

Atomabstand bzw. Bindungswinkel	Anzahl der Abstände bzw. Winkel	TiO ₂	SnO ₂	MgF ₂	GeO ₂
$(A-B)_1$ (Å)	4	1,944±0,004	2,052±0,005	1,997±0,005	1,87 ±0,02
$(A-B)_2$ (Å)	2	1,988±0,006	2,056±0,007	1,982±0,007	1,91 ±0,03
$(B-B)_1$ (Å)	8	2,780±0,002	2,905±0,003	2,814±0,003	2,67 ±0,02
$(B-B)_2$ (Å)	2	2,520±0,012	2,586±0,014	2,577±0,014	2,40 ±0,06
$(B-B)_3 = c$ (Å)	2	2,959±0,002	3,185±0,001	3,052±0,003	2,860±0,003
$(B-A-B)_1$ (°)	2	80,8	78,0	80,4	80
$(B-A-B)_2$ (°)	2	99,2	102,0	99,6	100
$(B-A-B)_3$ (°)	8	90,0	90,0	90,0	90,0

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BOND, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344.
- BRADLEY, A. J. & JAY, A. H. (1932). *Proc. Phys. Soc., Lond.* **44**, 563.
- BRAGG, W. L. & DARBYSHIRE, J. A. (1932). *Trans. Faraday Soc.* **28**, 532.
- BRILL, R., HERMANN, C. & PETERS, C. (1943). *Ann. Phys., Lpz.* (5), **42**, 357.
- BUCKLEY, H. E. & VERNON, W. S. (1925). *Phil. Mag.* (6), **49**, 945.
- CROMER, D. T. & HERRINGTON, K. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4708.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
- EUCKEN, A. & BÜCHNER, A. (1934). *Z. phys. Chem. B*, **27**, 321.
- EWALD, P. P., KRATZER, A. & CITRON, L. (1920). *Verh. dtsh. phys. Ges.* (3), **1**, 33.
- FERRARI, A. (1925). *R. C. Accad. Lincei.* **1**, 664.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1932). *Z. phys. Chem. B*, **17**, 172.
- GREENWOOD, G. (1924). *Phil. Mag.* (6), **48**, 654.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HUGGINS, M. L. (1926). *Phys. Rev.* (2), **27**, 638.
- LAUBENGAYER, A. W. & MORTON, G. S. (1932). *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2303.
- LEGRAND, C. & DELVILLE, J. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 944.
- LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1927). *Phil. Mag.* (7), **3**, 1204.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.
- NIGGLI, P. (1921). *Z. Kristallogr.* **56**, 119.
- PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
- QURASHI, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 310.
- TOKODY, L. (1927). *Math. term. Ért.* **44**, 247.
- VEGARD, L. (1916). *Phil. Mag.* (6), **32**, 65.
- VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

Acta Cryst. (1956). **9**, 520

A Comparison of Various Commercially Available X-ray Films*

(Received 6 February 1956)

The speeds for Cu and Mo radiation, the fog density, the granularity, the absorption of Cu radiation, and the density versus X-ray exposure curve have been determined for forty-one commercially available types of X-ray film. The results are tabulated and a short description is given of the experimental procedure followed.

1. Introduction

Manufacturers of X-ray film describe in their brochures only the properties of their own films; moreover, the information given is usually rather qualitative. Consequently, X-ray crystallographers commonly choose their X-ray film in the absence of reliable information about the relative merits of the various types of film which are commercially available. To the Commission on Crystallographic Apparatus of the International Union of Crystallography it therefore seemed desirable to have the properties of X-ray films of different makes and types compared.

Grants from the UNESCO and the International Union of Crystallography made it possible to realize this project. It has been carried out in the Laboratory of Inorganic and Physical Chemistry of the University of Groningen, The Netherlands, under the supervision of D. W. Smits and E. H. Wiebenga. Most of the experimental work was done by A. A. de Sturler, part of it by W. Drenth. Assistance in the computational work was rendered by A. P. Mosterman and H. Schürer.

Forty-one different types of X-ray film were collected and examined; four of these films were single coated. Some types of film were supplied directly by the manufacturers; others were obtained through the usual commercial channels.

2. Experimental

(a) Intensity scales

Most film samples had an approximate size of 13×18 cm. As shown in Fig. 1, there were printed on each film:

- (i) A set of 35 equally exposed spots, which were made using Mo radiation.
- (ii) Two sets of two identical intensity scales, each scale consisting of 20 circular spots with diameters of 2 mm., of which the exposures formed an arithmetical series. One of the two sets of intensity scales was made with Mo radiation, the other set with Cu radiation.

The equal exposures were obtained in the following way. The film was mounted between two brass plates, one of which was provided with a series of 35 holes.

* This paper describes the results of an investigation sponsored by the Commission on Crystallographic Apparatus of the International Union of Crystallography.