

Table 1 (cont.)

<i>hkl</i>	<i>d_c</i> (Å)	<i>d_o</i> (Å)	<i>I_c</i>	<i>I_o</i>
1,0,15	1.283	1.281	4	5
2,0,12	1.280		3	
226	1.278	—	1	—
303	1.277	—	0	—
0,0,16	1.274	—	1	—
2,1,11	1.270	1.270	2	2
305	1.239	1.239	7	5
310	1.233	1.235	9	5
312	1.224	—	0	—
228	1.212	—	1	—
314	1.199	—	1	—
307	1.187	—	0	—
2,0,14	1.166	—	1	—
2,1,13	1.166	—	1	—
316	1.160	1.160	6	5
1,1,16	1.157	1.156	5	5
1,0,17	1.146	1.143	3	10
2,2,10	1.141		10	
0,0,18	1.132	—	0	—
309	1.128	—	0	—
318	1.111	—	1	—
321	1.080	—	1	—
2,1,15	1.072	1.072	7	5
2,2,12	1.070		2	
323	1.068	—	0	—
2,0,16	1.066	1.066	2	2
3,0,11	1.064		1	
3,1,10	1.054	1.055	12	10
1,1,18	1.048	—	0	—
325	1.046	1.046	14	10
1,0,19	1.035	1.034	1	2
0,0,20	1.019	—	1	—
327	1.013	1.014	1	2
2,2,14	1.000	—	1	—
3,0,13	1.000	—	0	—
3,1,12	0.997	0.998	3	5
2,1,17	0.988	0.987	7	5
2,0,18	0.979	—	1	—
329	0.976	—	0	—
400	0.975	0.976	9	5
402	0.970	—	0	—
404	0.957	—	0	—
1,1,20	0.955	—	2	—
411	0.944	—	1	—
1,0,21	0.942	—	2	—
3,1,14	0.941	—	1	—
3,0,15	0.939	0.939	6	5
406	0.937	—	1	—
413	0.937	—	1	—
2,2,16	0.935	0.934	3	5
3,2,11	0.934		4	
0,0,22	0.926	0.926	4	2
415	0.921	0.921	30	15
330	0.919	0.919	10	5
332	0.915	—	0	—
2,1,19	0.914	0.913	2	2
408	0.910		2	
334	0.905	—	2	—

Acta Cryst. (1958), **11**, 55

Berechnung von Madelung'schen Zahlen für den NiAs-Typ. Von J. ZEMANN, *Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 2. August 1957)

Die Madelung'sche Zahl für den NiAs-Typ, welche sich in der bisherigen Literatur nicht findet (vgl. die Zu-

These positions gave satisfactory agreement (Table 1) between calculated and observed relative line intensities and are considered sufficient to identify the structure type. Temperature and absorption factors were not taken into account in the calculations of relative line intensities. No refinement of parameters has been attempted.

The possibility of the existence of related compounds in which treble or quadruple perovskite layers are interleaved with SrO layers was investigated by firing mixtures of the appropriate compositions, i.e. of SrCO₃ and TiO₂ in the molecular proportions 4:3 and 5:4. Examination of the reaction products showed the occurrence of Sr₄Ti₃O₁₀ but not of Sr₅Ti₄O₁₃. In the products from both compositions, Sr₄Ti₃O₁₀ was found associated with SrTiO₃ and Sr₃Ti₂O₇. The proportion of Sr₄Ti₃O₁₀ depended on the firing schedule. The proportions of SrTiO₃ and Sr₃Ti₂O₇ varied, indicating incomplete reaction, with unreacted strontium undetected by the X-ray analysis.

The lattice parameters of the tetragonal unit cell of Sr₄Ti₃O₁₀, which again contains two formula units, are

$$a = 3.90, \quad c = 28.1 \text{ \AA}, \quad c/a = 7.2$$

and the calculated density is 5.10 g.cm.⁻³. This cell has the same space group *I4/mmm* as for Sr₃Ti₂O₇, the proposed atomic positions for Sr₄Ti₃O₁₀ being

- (0, 0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) +
 2 Ti_I in (a) 0, 0, 0.
 4 Ti_{II} in (e) 0, 0, z ; 0, 0, \bar{z} ; with $z = z_3$.
 4 O_I in (c) 0, $\frac{1}{2}$, 0; $\frac{1}{2}$, 0, 0.
 4 O_{II} in (e) with $z = z_1$.
 8 O_{III} in (g) 0, $\frac{1}{2}$, z ; 0, $\frac{1}{2}$, \bar{z} ; $\frac{1}{2}$, 0, z ; $\frac{1}{2}$, 0, \bar{z} ; with $z = z_4$.
 4 O_{IV} in (e) with $z = z_5$.
 4 Sr_I in (e) with $z = \frac{1}{2} - z_2$.
 4 Sr_{II} in (e) with $z = \frac{1}{2} - z_6$.

The z 's are related by $z_6 \simeq z_5 \simeq 3z_1$, $z_4 \simeq z_3 \simeq 2z_1$ and $z_2 \simeq z_1$. We have considered these equalities to hold exactly and taken $z_1 = 0.068_2$, to give $(\frac{1}{2} - 6z_1)/z_1 = 1.33$. The agreement between calculated and observed powder diffraction data is comparable with that for Sr₃Ti₂O₇, all lines with calculated intensities of 5% or more of that of the strongest line being observed.

We should like to express our thanks to Dr T. A. Ingles for preparing the samples and to Mr F. G. Wilde for taking the diffraction photographs. We wish to thank also Dr A. T. Green, Director of the British Ceramic Research Association, for permission to publish this communication.

Reference

- RUDDLESDEN, S. N. & POPPER, P. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 538.

sammenstellungen von Molière (1955) und Hoppe (1956)), wurde nach der Ewald'schen Methode (Ewald, 1921) für

die Achsenverhältnisse $c/a = 1,30$ bis $1,90$ in Intervallen von $0,10$ berechnet. Da eine grössere Genauigkeit als etwa 1% nicht angestrebt wurde, konnte bei einer Wahl von $\delta = a$ und $\eta = \pi/2$ (Nomenklatur nach Ewald (1921, S. 276)) der Potentialanteil $\varphi_i^{(2)}$ vernachlässigt werden. Zur Berechnung der $\varphi_i^{(1)}$ wurden alle Summenglieder mit $h^2 \cdot \delta^2 \leq 16,0$ berücksichtigt, womit die Fehlergrenze ungefähr 1% beträgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergeben sich daraus folgende kristallchemische Konsequenzen: 1. Da α_d für alle Achsenverhältnisse kleiner

Tabelle 1. Potentiale und Madelung'sche Zahlen für NiAs-Typ

c/a	$-(a/e)\varphi_A$	$(a/e)\varphi_B$	α_a	α_d
1,30	2,434 ₄	2,593 ₃	2,513 ₉	1,665 ₆
1,40	2,453 ₂	2,569 ₅	2,511 ₄	1,695 ₆
1,50	2,450 ₁	2,528 ₂	2,489 ₂	1,713 ₇
1,60	2,429 ₇	2,484 ₁	2,456 ₉	1,725 ₈
1,70	2,396 ₃	2,434 ₁	2,415 ₂	1,731 ₅
1,80	2,353 ₈	2,379 ₇	2,366 ₈	1,732 ₅
1,90	2,300 ₂	2,318 ₆	2,309 ₄	1,726 ₆

φ_A, φ_B : Potentiale der Atomarten A bzw. B .

α_a : Madelung'sche Zahl bezogen auf die Gitterkonstante a .

α_d : Madelung'sche Zahl bezogen auf den kleinsten Abstand $A-B$.

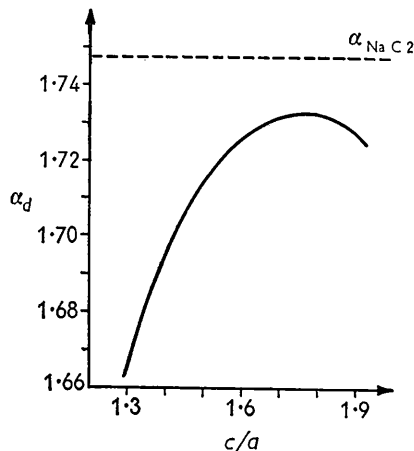


Fig. 1. Änderung der Madelung'schen Zahl α_d des NiAs-Typs mit c/a .

als die Madelung'sche Zahl für den NaCl-Typ ist ($\alpha_{\text{NaCl}} = 1,7476$), so darf der NiAs-Typ bei rein heteropolaren Verbindungen nicht auftreten. 2. Ein heteropolarer Bindungsanteil strebt bei festem Abstand $A-B$ danach, das Gitter von dem 'idealen Achsenverhältnis' $c/a = 1,633$ auf $c/a = \text{ca. } 1,77$ zu deformieren, da α_d dort das Maximum hat (siehe Fig. 1); tatsächlich wurden keine Vertreter mit einem grösseren Achsenverhältnis beschrieben. Andererseits ist (bei konstantem a) eine Kompression von c energetisch sehr günstig; bei grossen 'weichen' B -Partnern ist somit eine Tendenz zur Verkleinerung von c/a auf etwa $1,40$ vorhanden — darunter wird der Effekt klein, weil α_a das Maximum in der Gegend um $c/a = 1,30$ zu haben scheint.

Die Kristallchemie der Vertreter des NiAs-Typs (vgl. z. B. Laves & Wallbaum, 1943; Ehrlich, 1949) geht mit diesen Folgerungen in vielen Zügen konform; so haben bei den Chalkogen-Verbindungen dieses Typs die Sulfide die grössten, die Telluride die kleinsten Achsenverhältnisse. Natürlich müssen andere Untersuchungen herangezogen werden, um Ausmass und Auswirkungen der kovalenten und metallischen Bindungsanteile abzuschätzen (Klemm, 1938 und andere Arbeiten; Schneider & Imhagen, 1957). Schlüsse aus elektrostatischen Gitterenergien sind bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Bindungsarten ja meist kausal nicht eindeutig. Jedenfalls wirken heteropolare Bindungsanteile — unabhängig davon, in welchem Ausmass sie vorhanden sind — im angegebenen Sinn.

Meiner Frau, Dr A. Zemmann, danke ich für Hilfe bei der Rechenarbeit.

Literatur

- EHRlich, P. (1949). *Z. anorg. Chem.* **260**, 19.
 EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys. Lpz.* **64**, 253.
 HOPPE, R. (1956). *Z. anorg. Chem.* **283**, 196.
 KLEMM, W. (1938). *Atti X. Congresso Intern. di Chimica II*, S. 690.
 LAVES, F. & WALLBAUM, H. J. (1943). *Z. angew. Min.* **4**, 17.
 MOLIÈRE, K. (1955) in 'Landolt-Bornstein', 6. Aufl., Bd. 1, Teil 4, S. 534 ff. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer.
 SCHNEIDER, A. & IMHAGEN, K. H. (1957). *Naturwissenschaften*, **44**, 324.

Acta Cryst. (1958). **11**, 56

The crystal structures of three new vanadium oxide minerals.* By HOWARD T. EVANS, JR., and MARY E. MROSE, *U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.*

(Received 23 July 1957)

The vanadium-uranium ores of the Colorado Plateau are characterized by the prevalence of a number of low-valence vanadium oxide minerals, usually occurring as fine-grained mixtures. Extensive mineralogical studies have been fruitful in elucidating the mineral suite (Weeks & Thompson, 1954), but the exact nature of the

oxide phases present has been learned mainly through X-ray diffraction and crystal structure studies. Thus, the primary vanadium oxide mineral montroseite, $\text{VO}(\text{OH})$, was first identified (Evans & Block, 1953), and the mechanism of its oxidation under weathering conditions ascertained (Evans & Mrose, 1955) by crystal-structure studies. Several new oxide minerals have been discovered in a continuation of these studies, three of which are briefly described here.

* Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey.