

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  $\alpha_d$  für alle Achsenverhältnisse kleiner

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

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

$\varphi_A, \varphi_B$ : Potentiale der Atomarten  $A$  bzw.  $B$ .

$\alpha_a$ : Madelung'sche Zahl bezogen auf die Gitterkonstante  $a$ .

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

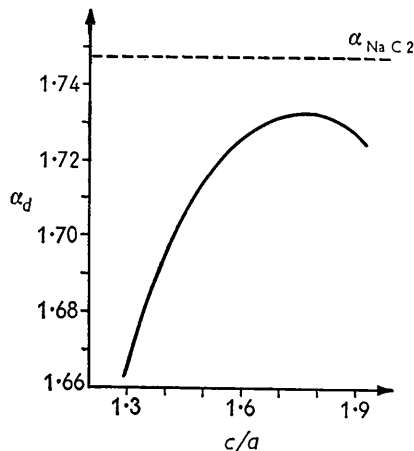


Fig. 1. Änderung der Madelung'schen Zahl  $\alpha_d$  des NiAs-Typs mit  $c/a$ .

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  $\alpha_d$  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  $\alpha_a$  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.

## Häggite

Häggite, named in honor of Gunnar Hägg of the University of Uppsala, Sweden, is a black oxide with the composition  $V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3 H_2O$ , identified by structure study of crystals separated from a sandstone drill core from Carlile, Wyoming. These crystals give double patterns indicating the presence of two oxide phases intergrown on a fine scale in parallel orientation. One, designated phase *A*, is identified as häggite; the other, phase *B*, is closely related to doloresite, which is described below. Since chemical analysis was clearly not feasible, it was necessary to determine the chemical nature of häggite directly by crystal-structure analysis. The monoclinic unit-cell volume is  $173.9 \text{ \AA}^3$ , which will accommodate 10 oxygen atoms of specific volume  $17.4 \text{ \AA}^3$ . The Patterson synthesis made from the intensities of the (*h*0*l*) reflections showed the presence of zigzag  $VO_6$  octahedral chains similar to those found in montroseite (Evans & Block, 1953). A satisfactory agreement of observed and calculated intensities was obtained for a structure in which these chains are joined laterally into sheets, as shown in Fig. 1(a). The crystallographic data and

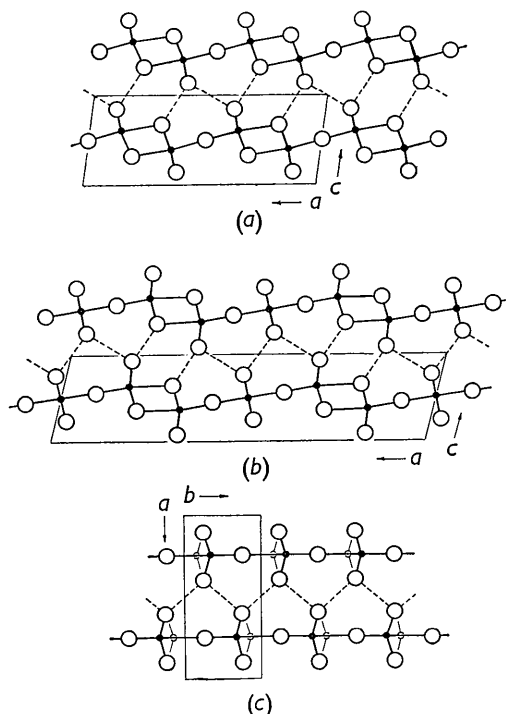


Fig. 1. Crystal structures of (a) häggite, (b) doloresite, and (c) duttonite, viewed along the octahedral chain axes. Broken lines represent hydrogen bonds.

preliminary atomic position parameters, which give a reliability factor of 0.16, are as follows:

Symmetry: monoclinic, space group  $C2/m-C_{2h}^3$ .

$$a = 12.17 \pm 0.05, \quad b = 2.99 \pm 0.01, \quad c = 4.83 \pm 0.02 \text{ \AA}, \\ \beta = 98^\circ 15' \pm 5'.$$

Cell content:  $H_6V_4O_{10}$ .

Parameters:

	<i>x</i>	<i>z</i>
4 V in ( <i>i</i> )	0.138	0.396
2 O <sub>1</sub> in ( <i>c</i> )	0	$\frac{1}{2}$
4 O <sub>2</sub> in ( <i>i</i> )	0.107	0.146
4 O <sub>3</sub> in ( <i>i</i> )	0.307	0.324

This structure leads to a unit-cell content of  $H_nV_4O_{10}$ . The hydrogen atoms can be located indirectly by the measurement of bond lengths. The V–O<sub>1</sub> distance is short, 1.82 Å, indicating that the valency of O<sub>1</sub> is saturated and has no hydrogen associated with it. Six short inter-layer O–O distances, four of 2.68 Å and two of 2.69 Å, indicate the presence of six hydrogen bonds in the unit cell, tying the sheets together. The cell content therefore has  $n = 6$  and the formula may be written  $V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3 H_2O$ , or  $V_2O_2(OH)_3$ .

## Doloresite

Doloresite (Stern, Stieff, Evans & Sherwood, 1957), which has the composition  $3 V_2O_4 \cdot 4 H_2O$ , is a common mineral on the Colorado Plateau. It is almost always intermixed with paramontroseite, from which it is apparently formed under weathering conditions. The crystallography of doloresite was a puzzle until it was found that it could be explained in terms of the unit cell measured for phase *B* of the oxide from Carlile, Wyoming. This cell is monoclinic, but because of imminent sub-microscopic lamellar twinning on (100), the single-crystal patterns of doloresite have a body-centered orthorhombic appearance. The structure of the Carlile phase *B* was readily determined from Patterson syntheses of the (*h*0*l*) intensities, and is shown in Fig. 1(b). The structure is similar to that of häggite, except that the double octahedral chains alternate with single octahedral chains in the sheets. The structure factors for this arrangement give a reliability factor of 0.22 for intensities measured on doloresite from Monument Valley, Arizona. The crystallographic data and parameters are as follows:

Symmetry: monoclinic, space group  $C2/m-C_{2h}^3$ .

$$a = 19.64 \pm 0.06, \quad b = 2.99 \pm 0.01, \quad c = 4.83 \pm 0.02 \text{ \AA}, \\ \beta = 103^\circ 55' \pm 5'.$$

Cell content:  $H_8V_6O_{16}$ .

Parameters (tentative):

	<i>x</i>	<i>z</i>
2 V <sub>1</sub> in ( <i>c</i> )	0	$\frac{1}{2}$
4 V <sub>2</sub> in ( <i>i</i> )	0.172	0.369
4 O <sub>1</sub> in ( <i>i</i> )	0.014	0.738
4 O <sub>2</sub> in ( <i>i</i> )	0.083	0.468
4 O <sub>3</sub> in ( <i>i</i> )	0.171	0.064
4 O <sub>4</sub> in ( <i>i</i> )	0.208	0.660

The unit-cell content is  $H_mV_6O_{16}$ . By structural arguments similar to those applied to häggite,  $m$  cannot be greater than 10. Chemical analysis of the best purified doloresite shows that trivalent vanadium is not present in significant amounts, indicating that  $m$  should be 8. The formula may therefore be written  $3 V_2O_4 \cdot 4 H_2O$ , or  $V_3O_4(OH)_4$ . It is still uncertain whether the Carlile phase *B* has  $m = 10$ , or is identical with doloresite with  $m = 8$ . It is hoped that detailed refinement of the structures will provide a definite answer to this question.

## Duttonite

Duttonite (Thompson, Roach & Meyrowitz, 1956) has the composition  $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ , and is common at the Peanut mine, Montrose County, Colorado. The pale-brown transparent crystals are monoclinic, but show only a slight distortion from a body-centered pseudo-orthorhombic symmetry. A structure was readily determined which is based on single  $VO_6$  octahedral chains, joined into sheets parallel to (100) by sharing vertices (Fig. 1(c)). The crystallographic data and parameters—which give for the ( $hk0$ ) reflections a reliability factor of 0.10—based on the pseudo-space group  $Imcm$ , are as follows:

Symmetry: monoclinic, space group  $I2/c-C_{2h}^6$ .

$$a = 8.80 \pm 0.03, \quad b = 3.95 \pm 0.02, \quad c = 5.96 \pm 0.02 \text{ \AA}, \\ \beta = 90^\circ 40' \pm 5'.$$

Cell content:  $H_8V_4O_{12}$ .

Parameters (in  $Imcm-D_{2h}^{28}$ ):

	$x$	$y$
4 V in (e)	0	0.336
4 O <sub>1</sub> in (e)	0	0.754
8 O <sub>2</sub> in (g)	0.100	$\frac{1}{2}$

In this structure, the vanadium atoms are strongly displaced from the centers of the octahedra, producing a short V—O distance of 1.65 Å. This feature apparently corresponds to the vanadyl ion  $VO^{+2}$ , which is known to exist in aqueous solution. These polarized groups are arranged in alternate directions along the octahedral

chain, thus doubling the normal chain axis repeat unit of 3.0 Å along the  $c$  axis. The oxygen atoms  $O_2$  are hydroxyl groups which are hydrogen bonded into zigzag chains running along the  $b$  axis. The polarity of these chains, when ordered, causes the symmetry to be monoclinic, pseudo-orthorhombic; when the polarity is disordered, as in synthetic preparations, the true symmetry is orthorhombic.

Detailed descriptions of the crystal structure studies of these and other oxide mineral phases and the crystal chemical relationships among them will be published at a later date.

This work is part of a program being conducted by the U.S. Geological Survey on behalf of the Division of Raw Materials of the U.S. Atomic Energy Commission.

## References

- EVANS, H. T., JR. & BLOCK, S. (1953). *Amer. Miner.* **38**, 1242.  
 EVANS, H. T., JR. & MROSE, M. E. (1955). *Amer. Miner.* **40**, 861.  
 STERN, T. W., STIEFF, L., EVANS, H. T., JR. & SHEERWOOD, A. M. (1957). *Amer. Miner.* In the Press.  
 THOMPSON, M. E., ROACH, C. H. & MEYROWITZ, R. (1956). *Science*, **123**, 990.  
 WEEKS, A. D. & THOMPSON, M. E. (1954). *Bull. U.S. Geol. Surv.* 1009-B, 13.

*Acta Cryst.* (1958). **11**, 58

### Elastische Konstanten von Hexamethylentetramin. Von S. HAUSSÜHL, *Mineralogisches Institut der Universität Tübingen, Deutschland*

(Eingegangen am 23. September 1957)

Ramachandran & Wooster (1951) veröffentlichten elastische Konstanten von Hexamethylentetramin, welche sie aus der Messung diffuser Roentgenreflexe bestimmt hatten. Bisher liegen keine Messungen hierüber mit anderen Verfahren vor, sodass es wünschenswert erschien, die Ergebnisse von Ramachandran & Wooster mit den Werten zu vergleichen, die man mit den dynamischen Präzisionsverfahren erhält. Für eine derartige Messung wurde das vom Verfasser (Haussühl, 1956) weiter entwickelte Schaefer-Bergmann-Verfahren benutzt. Hierbei sollte gleichzeitig die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens auch bei dem gegen anisotrope mechanische und thermische Beanspruchung besonders empfindlichen Hexamethylentetramin dargelegt werden.

Die Herstellung der Kristalle erfolgte aus Lösung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei ca. 35° C. Als Lösungsmittel wurde nach einem Vorschlag von J. Gahn ein Wasser-Methanol-Gemisch verwendet. Im Laufe von ca. 8 Wochen konnten so wasserklare Kristalle bester optischer Qualität mit einem Durchmesser von ca. 5 cm. gezüchtet werden. In allen Wachstumsversuchen traten nur Rhombendodekaeder-Flächen auf.

Für das Schaefer-Bergmann-Verfahren müssen die Objekte bekanntlich mit einem optisch einwandfreien Flächenpaar für den Durchgang des zu beugenden Lichtes

versehen werden. Hierzu wurden die Kristalle auf alkohol-festen Pechplatten mit Äthylalkohol als Polierflüssigkeit auf die erforderliche optische Güte poliert. Ausserdem wurde — wie schon bei anderen schwer zu polierenden Kristallen — die Politur an einigen Präparaten durch Aufkitten dicker Glasscheiben (einige mm. dick) von optischer Qualität auf die feingeschliffenen Flächen ersetzt. Als Kitt und optisches Kontaktmedium bewährte sich hierbei zähes Fett. Die so erhaltenen Beugungsaufnahmen stehen den an gewöhnlich polierten Präparaten gewonnenen nicht nach. Eine Beeinträchtigung der Messgenauigkeit durch diese dicken Glasplatten tritt nicht einmal bei sehr dünnen Präparaten ein. Eine Politur der Kristalle für das Schaefer-Bergmann-Verfahren ist damit überhaupt überflüssig geworden. Auch das Aufkitten dünner Deckgläschen als Politurersatz ist nicht mehr empfehlenswert.

Aus der Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den Richtungen [100] und [110] wurden die elastischen Konstanten in bekannter Weise ermittelt. Hierzu war allerdings noch eine Neubestimmung der Dichte von Hexamethylentetramin erforderlich. Die Messungen mit dem Auftriebsverfahren an grossen Kristallen ergaben  $D_{22^\circ C.} = 1,3394 \text{ g.cm.}^{-3}$ . Als Auftriebsflüssigkeit diente mit Hexamethylentetramin