

Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps, II. Die Difluoride von Mn, Fe, Co, Ni und Zn

VON WERNER H. BAUR

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 27. November 1957)

The atomic parameters of the rutile-type compounds MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 and ZnF_2 have been redetermined. I_{hko} of these crystals were obtained by careful photometry of Weissenberg photographs (Mo $K\alpha$ radiation) and were used for Fourier and ($F_o - F_c$) projections. Results: MnF_2 , $x = 0.305$; FeF_2 , $x = 0.300$; CoF_2 , $x = 0.306$; NiF_2 , $x = 0.302$; ZnF_2 , $x = 0.303$. These results show that in the MF_2 octahedra of all these compounds two of the $M-F$ distances are shorter than the four others. This is most pronounced in FeF_2 , where the difference in bond lengths is more than 6%.

In Fortführung der Untersuchungen an Vertretern des Rutiltyps wurden die freien Parameter x der Fluorpositionen in den Verbindungen MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 und ZnF_2 bestimmt (vgl. Baur, 1957). In der ersten Veröffentlichung (Baur, 1956) waren die Ergebnisse der Messungen an TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 mitgeteilt worden.

Die Verbindungen des Rutiltyps kristallisieren in der Raumgruppe $P4_2/m2_1/n2/m-D_{4h}^{14}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden Metallatome befinden sich auf $2(a)$: $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, die vier Fluoratome auf $4(f)$: $x, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$. Die letzte Bearbeitung dieser Verbindungen erfolgte durch Stout & Reed (1954), dort ist auch weitere Literatur angeführt. Die optische Untersuchung der hier vorliegenden Fluoride bestätigte ihre tetragonale Symmetrie: es wurde sichergestellt, dass sie alle optisch einachsigt positiv sind. Eventuelle Abweichungen von der Symmetrie der Raumgruppe D_{4h}^{14} müssten also immer der tetragonalen Symmetrie genügen. Eine Untersuchung der übrigen für die gefundenen Auslöschungen charakteristischen Raumgruppen und weiterer tetragonaler Untergruppen von D_{4h}^{14} führt jedoch entweder auf die obige Struktur oder ergibt un plausible Atomanordnungen. Eine Verzerrung der Struktur wäre nur möglich, wenn eine Verdoppelung mindestens einer Elementarkantenlänge oder eine Abweichung von den gefundenen Auslöschungen aufträte. Solche Effekte konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Untersucht wurden aus der Schmelze gezogene Kristalle, die freundlicherweise von Herrn Prof. Stout zur Verfügung gestellt worden waren (Stout & Reed, 1954).

Wegen der experimentellen Einzelheiten vgl. Mitteilung I (Baur, 1956). Die I_{hko} wurden durch sorgfältiges Photometrieren von Äquator-Weissenberg-Aufnahmen (multiple Belichtungszeiten, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Reflexe bis zu $\sin \theta/\lambda = 1,39 \text{ \AA}^{-1}$ erhalten. Es wurden Fourier- und ($F_o - F_c$)-Projek-

tionen parallel [001] berechnet. Der mittlere Fehler der gemessenen Strukturformfaktoren F_o wird auf ca. $\pm 5\%$ geschätzt. Für die Berechnung der Strukturformfaktoren F_c wurden folgende Streukurven zugrunde gelegt: Zn und F⁻, Berghuis *et al.* (1955); Mn, Fe, Co und Ni, Viervoll & Ögrim (1949). Diese Streukurven wurden mit isotropen Temperaturfaktoren modifiziert, wobei für Metall und Fluor jeweils verschiedene B -Werte verwendet wurden. Diese individuellen Temperaturfaktoren sind nur angenähert bestimmt worden. Zuerst wurde nach der allgemein üblichen Methode der mittlere Temperaturfaktor ermittelt. Dann wurde von den F_o der Anteil der Metallatome zum F_c abgezogen. Dabei war dieses (F_c)_M mit dem mittleren Temperaturfaktor versehen. Die Differenz [$F_c - (F_o)_M$] entsprach dem Anteil der Fluoratome am F_o und für diese wurde wieder auf die übliche Weise der B -Wert des Temperaturfaktors bestimmt. Die Gegenüberstellung von F_o und F_c findet sich in Tabelle 1. Da diesmal, im Gegensatz zu der ersten Arbeit (Baur, 1956), die Intensitäten der stärksten Reflexe nicht aus Pulveraufnahmen bestimmt worden waren, macht sich der Einfluss der Extinktion bemerkbar. Aus diesem Grunde wurden die ($F_o - F_c$) der stärksten Reflexe bei den Differenzsynthesen nicht verwendet. Somit hat die Extinktion keinen Einfluss auf die Endergebnisse für den Wert des Parameters x . Auch bei der Berechnung des Zuverlässigkeitsindex R blieben diese Reflexe unberücksichtigt.

In der Tabelle 2 sind aufgeführt: 1. die Gitterkonstanten a , c und c/a , die von Stout & Reed (1954) bestimmt worden sind; 2. die jetzt neu gemessenen Parameter x der Fluorpositionen; 3. die Parameterwerte x_1 , die bei Gleichheit aller sechs $M-F$ -Abstände im MF_2 -Koordinationspolyeder gelten würden; 4. die B -Werte der individuellen Temperaturfaktoren für Metall- und Fluoratome; 5. die Werte des Zuverlässigkeitsindex R [$R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$]. Die Strukturformfaktoren der nicht beobachteten Reflexe sind bei

Tabelle 1

hk	MnF ₂		FeF ₂		CoF ₂		NiF ₂		ZnF ₂	
	F _o	F _c								
20	14,6	14,6	15,8	16,6	19,5	19,8	19,0	21,0	25,5	26,0
40	20,7	22,4	23,1	25,1	24,8	25,2	24,2	29,2	29,2	30,7
60	14,2	14,8	15,5	15,8	17,5	13,1	19,5	19,1	20,1	19,1
80	4,8	4,8	7,0	7,2	7,6	6,9	10,2	8,8	8,2	6,8
10,0	5,9	6,3	8,3	8,1	9,3	9,1	11,7	11,4	9,7	8,6
12,0	3,2	2,2	3,4	3,6	4,5	4,2	5,9	5,6	3,6	3,1
11	29,5	41,0	32,4	43,5	33,8	46,4	28,8	47,5	30,5	54,1
21	13,6	13,5	13,5	12,2	12,5	13,3	12,6	12,4	13,3	12,9
31	19,3	20,2	22,2	23,7	23,1	24,2	22,5	27,2	28,9	30,2
41	9,5	-9,9	9,7	-9,6	9,7	-10,2	10,8	-9,9	9,4	-10,1
51	16,6	17,5	19,3	20,0	21,1	21,1	22,0	23,1	23,0	24,0
61	4,5	5,1	4,7	4,8	4,8	4,8	6,7	5,3	4,2	5,1
71	8,3	8,7	10,7	10,2	11,2	11,2	13,4	13,0	12,0	11,5
81	-	-1,1	-	-1,6	-	-1,1	-	-1,9	-	-1,6
91	6,2	5,9	8,2	7,9	8,7	8,4	11,5	10,4	7,9	8,0
10,1	-	-0,5	-	0,0	-	-0,8	-	-0,3	-	-0,4
11,1	4,6	3,6	5,1	5,3	5,9	6,2	8,4	9,2	4,7	5,2
12,1	-	0,7	-	0,4	-	1,1	-	1,0	-	0,9
13,1	2,0	1,7	-	-	3,8	3,6	-	-	-	-
22	33,3	37,8	33,4	40,7	34,4	42,0	29,8	43,0	31,5	39,0
32	3,9	-4,2	5,0	-4,3	4,4	-4,2	6,0	-4,6	4,2	-4,4
42	16,9	16,4	18,0	17,4	19,2	19,8	20,2	21,1	23,0	22,9
52	-	-0,7	-	0,0	-	-0,8	-	-0,3	-	-0,4
62	9,6	9,4	12,1	11,8	12,5	11,8	14,1	14,4	13,3	13,2
72	-	1,9	-	1,2	-	2,2	-	1,8	-	1,8
82	9,6	9,4	11,1	10,9	12,3	12,3	14,7	13,9	11,7	11,9
92	-	-1,4	-	-1,1	-	-1,7	-	-1,8	-	-1,7
10,2	3,0	3,2	5,1	5,0	6,4	5,3	7,5	6,8	3,6	4,4
11,2	-	0,6	-	0,6	-	0,8	-	1,0	-	0,9
12,2	2,6	2,9	4,2	4,6	5,1	5,1	6,3	7,3	4,1	4,4
13,2	-	-0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
33	25,7	26,5	25,4	26,8	27,6	29,8	25,4	31,8	26,2	33,4
43	4,2	3,9	5,0	4,2	3,8	4,0	4,7	4,5	4,5	4,4
53	8,4	7,6	10,4	10,2	10,7	10,2	12,6	12,5	11,0	12,2
63	-	-2,0	-	-2,3	-	-2,1	-	-2,7	-	-2,5
73	10,5	10,7	12,9	12,4	13,2	13,7	13,2	15,4	13,7	14,8
83	-	0,5	-	0,9	-	0,5	-	1,0	-	0,6
93	5,2	5,2	6,4	5,0	7,8	7,9	9,2	9,2	5,9	6,8
10,3	-	0,3	-	0,0	-	0,4	-	0,2	-	0,2
11,3	2,5	2,5	4,4	4,6	4,6	4,4	7,1	6,6	4,5	3,7
12,3	-	-0,3	-	-0,3	-	-0,5	-	-0,5	-	-0,5
13,3	1,9	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-
44	13,1	13,3	15,0	15,8	15,3	16,4	17,4	18,8	17,6	18,6
54	-	0,8	-	0,0	-	1,0	-	0,3	-	0,5
64	10,4	9,5	12,7	11,5	12,8	12,2	14,8	14,3	12,0	12,6
74	-	-2,2	-	-1,6	-	-2,7	-	-2,4	-	-2,4
84	5,4	5,6	7,3	7,4	7,9	8,1	9,6	9,7	8,6	7,3
94	-	1,9	-	1,6	-	2,3	-	2,4	-	2,3
10,4	3,8	4,1	5,7	6,0	6,4	6,5	8,8	8,5	5,4	5,7
11,4	-	-0,8	-	-0,8	-	-1,1	-	-1,4	-	-1,2
12,4	2,3	2,1	3,4	3,5	4,0	4,2	6,1	5,9	2,0	3,1
55	13,4	13,6	15,8	13,4	16,1	16,7	17,3	18,8	16,9	17,5
65	-	-0,5	-	0,0	-	-0,6	-	-0,2	-	-0,3
75	5,4	4,9	7,2	6,5	7,8	7,3	9,2	8,6	7,4	6,4
85	-	0,1	-	0,0	-	0,2	-	0,1	-	0,1
95	4,3	4,3	6,6	6,6	6,8	6,7	9,6	9,0	5,9	6,2
10,5	-	0,1	-	0,0	-	0,1	-	0,0	-	0,0
11,5	2,6	3,0	3,9	4,5	5,5	3,5	6,7	7,3	3,7	4,4
66	7,0	7,4	8,2	8,9	9,8	10,1	11,6	11,8	9,3	9,4
76	-	1,4	-	1,1	-	1,8	-	1,8	-	1,8
86	4,5	3,8	6,6	6,2	6,9	6,0	8,7	8,0	7,0	5,6
96	-	-1,2	-	-1,1	-	-1,6	-	-1,9	-	-1,7
10,6	3,0	3,4	5,1	4,9	6,3	5,8	8,1	7,5	6,0	4,8
11,6	-	0,5	-	0,5	-	0,7	-	-	-	-
77	5,7	5,6	7,7	7,9	8,3	8,3	10,0	10,6	8,6	7,8
87	-	-0,4	-	-0,5	-	-0,5	-	-0,7	-	-0,6
97	3,3	3,1	5,1	4,8	6,2	5,5	8,2	7,0	4,9	4,4
10,7	-	-0,2	-	0,0	-	-0,4	-	-0,1	-	-
11,7	1,5	0,9	-	-	3,0	3,5	-	-	-	-
88	4,6	4,2	5,8	5,8	7,4	7,1	8,8	8,8	5,7	6,0
98	-	0,3	-	0,5	-	0,4	-	0,8	-	0,6
10,8	1,2	1,4	2,3	3,1	2,9	3,2	4,6	4,9	-	-
99	2,2	2,1	2,8	3,7	3,9	4,1	5,0	6,1	3,1	3,2

Tabelle 2

	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂	ZnF ₂
<i>a</i> (Å)	4,873 _{4±2}	4,696 _{6±2}	4,695 _{1±2}	4,650 _{6±2}	4,703 _{4±2}
<i>c</i> (Å)	3,309 _{9±5}	3,309 _{1±1}	3,179 _{6±3}	3,083 _{6±4}	3,133 _{5±3}
<i>c/a</i>	0,678	0,705	0,677	0,664	0,666
<i>x</i>	0,305	0,300	0,306	0,302	0,303
<i>x</i> ₁	0,308	0,312	0,307	0,305	0,306
<i>B_M</i> (Å ²)	0,9	0,55	0,5	0,3	0,7
<i>B_F</i> (Å ²)	1,1	1,1	0,8	0,7	0,8
<i>R</i>	0,056	0,056	0,043	0,059	0,066

der Berechnung von *R* nicht mit berücksichtigt worden.

Der mittlere Fehler von *x* wird auf ±0,002 geschätzt. Die gleiche Genauigkeit wie bei den Parameterbestimmungen im TiO₂ usw. (mittlerer Fehler des *x*: ±0,001) konnte nicht erreicht werden. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Temperaturfaktor der Fluoratome stets höher ist als derjenige der Metallatome. Daher wird bei höheren Ablenkungswinkeln das Verhältnis der Streuvermögen von Fluor- zu Metallatomen laufend ungünstiger und bei den wichtigen äussersten Reflexen trägt das Fluor zum Strukturfaktor nur noch wenig bei und ist dementsprechend schwer zu lokalisieren. Die hier ermittelten Werte

Tabelle 3. *Atomabstände und Koordinationswinkel im MF₆-Koordinationspolyeder*

Atomabstand bzw. Koordinationswinkel	Anzahl der Abstände bzw. Winkel	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂	ZnF ₂
(M-F) ₁ (Å)	4	2,13 _{2±9}	2,12 _{2±9}	2,04 _{6±9}	2,01 _{8±9}	2,04 _{8±9}
(M-F) ₂ (Å)	2	2,10 _{2±13}	1,99 _{3±13}	2,03 _{2±13}	1,98 _{6±13}	2,01 _{5±13}
(F-F) ₁ (Å)	8	2,99 _{4±5}	2,91 _{1±5}	2,88 _{4±5}	2,83 _{2±5}	2,87 _{0±5}
(F-F) ₂ (Å)	2	2,68 _{8±26}	2,65 _{7±26}	2,57 _{6±26}	2,60 _{4±26}	2,62 _{1±26}
(F-F) ₃ = c (Å)	2	3,309 _{9±5}	3,309 _{1±1}	3,179 _{6±3}	3,083 _{6±4}	3,133 _{5±3}
(F-M-F) ₁ (°)	2	78,2	77,5	78,0	80,4	79,8
(F-M-F) ₂ (°)	2	101,8	102,5	102,0	99,6	100,2
(F-M-F) ₃ (°)	8	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

weichen zum Teil deutlich von den von Stout & Reed (1954) angegebenen ab. Doch sind die Parameterwerte dieser Autoren sicher weniger zuverlässig, da sie nur aus dem Intensitätsverhältnis von je zwei Debye-Scherrer-Linien bestimmt wurden.

Die mit den experimentell bestimmten Parametern berechneten Atomabstände und Koordinationswinkel im MF₆-Koordinationspolyeder sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass bei allen diesen Fluoriden, wie auch schon beim MgF₂, die vier koplanaren Abstände (M-F)₁ länger sind als die beiden anderen Abstände, (M-F)₂. Beim CoF₂ ist diese Differenz nur gering und im Rahmen der Fehlergrenzen, beim FeF₂ beträgt sie über 6% und ist damit völlig gesichert, bei den übrigen Substanzen ist sie jedenfalls als wahrscheinlich reell anzusprechen. Auffällig ist, dass die Abweichung bei allen Fluoriden gleichsinnig ist und zwar umgekehrt wie bei den Oxygen TiO₂ und GeO₂. Bei diesen Oxiden sind die Abstände (M-O)₁ kürzer als (M-O)₂.

Ich danke Herrn Prof. Zemann für viele wertvolle Hinweise während dieser Arbeit. Frl. M. Binder danke ich für einen Teil der numerischen Berechnungen, Herrn Prof. Stout (University of Chicago) für die Überlassung des Untersuchungsmaterials und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die dem Institut zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

Literaturverzeichnis

- BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.
 BAUR, W. H. (1957). *Naturwissenschaften*, **44**, 349.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 STOUT, J. W. & REED, A. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5279.
 VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

Acta Cryst. (1958). **11**, 490

The Crystal Structure of Cyanoacetylene

BY F. V. SHALLCROSS AND G. B. CARPENTER

Metcalf Chemical Laboratories, Brown University, Providence 12, Rhode Island, U.S.A.

(Received 21 November 1957)

Crystalline cyanoacetylene at -25 °C. is monoclinic with $a = 6.96$, $b = 6.30$, $c = 3.84$ Å, $\beta = 110.5^\circ$. The probable space group is $P2_1/m$, with two molecules per unit cell. Cyanoacetylene molecules are joined together by C-H...N hydrogen bonds into approximately linear infinite chains parallel to a , which are nearly close-packed. The bond lengths are C≡N = 1.14, C-C = 1.38, C=C = 1.18, C-H = 0.9 and C-H...N = 3.27 Å. The molecules are linear within experimental error.

Introduction

Cyanoacetylene, H-C≡C-C≡N, exhibits a system of conjugated triple bonds similar to that found in diacetylene and cyanogen. The compound has been studied in the vapor from microwave absorption spectra (Westenberg & Wilson, 1950) and in the solid, liquid and vapor from infra-red absorption spectra

(Turrell, Jones & Maki, 1957). Infra-red results indicate the presence of C-H...N hydrogen bonds in the condensed phases, similar to those in hydrogen cyanide. The microwave studies show that the free molecule is linear; they yield a central C-C single bond length of only 1.382 Å, implying resonance with ionic structures such as H-C=C=C=N⁻. The X-ray