

die an sich schon gegebene Frage nach der Kristallstruktur des Produkts noch dringlicher erscheinen. Obwohl uns z. Zt. die personellen Voraussetzungen für eine eingehende Strukturaufklärung fehlen, übernahmen wir es auf eine Anfrage von Herrn Dr. Fritz hin, an einigen von ihm zur Verfügung gestellten Proben wenigstens die ersten Schritte nach diesem Ziel zu tun.

Diese Versuche hatten die nachfolgenden Ergebnisse: Eine Schwierigkeit für die Röntgenaufnahmen bestand darin, dass die Substanzen einen merklichen, wenn auch kleinen, Dampfdruck besitzen, sodass während der Aufnahmen der freien Luft ausgesetzte Kriställchen innerhalb weniger Stunden wegsублиmiert waren. Dem konnte schliesslich durch Einschluss der Kriställchen in enge (0,3 mm.) Mark-Kapillaren begegnet werden, an deren Innenwandung sie allein durch Oberflächenkräfte genügend fest hafteten.

Substanzproben aus verschiedenen Chargen der Untersuchungen Fritz-Raabe lagen vor. In einer grösseren Zahl von Drehkristallaufnahmen wurden drei sehr ähnliche, jedoch eindeutig verschiedene Kristallgitter festgestellt, A, B und C. Diese Typen fanden sich in den Proben einzeln oder gemischt vor. Nach persönlicher Mitteilung durch Herrn Dr. Fritz hat sich inzwischen bei ihm herausgestellt, dass die Ursache der Typenverschiedenheit in geringen Beimengungen eines Derivates der oben angegebenen Verbindung liegt, in welchem eine CH_3 -Gruppe am Silicium durch H ersetzt ist. Nach Überführung des SiH-haltigen Gemischanteils mittels Hydrolyse in ein höhermolekulares Produkt liess sich die der obigen Formel entsprechende SiH-freie Komponente durch Kristallisation und Sublimation abtrennen. Diese Probe ergab dann im Röntgenbild durchweg dieselbe Type A, diejenige, die auch schon vorher am häufigsten festgestellt worden war. Ihre Daten wurden auch eingehender untersucht als die der beiden andern. Tabelle 1 gibt eine Zusammen-

Tabelle 1. Gitterdaten der Typen A, B und C

Type	a	b	c	γ	Zellvolumen
A	9,0 Å	17,2 Å	9,75 Å	90°	1500 Å ³
B	?	?	9,3	?	?
C	9,2	17,3	9,5	86	1500

stellung der Gitterdaten aller drei Typen, soweit sie ermittelt wurden (monokline Achsen, Ortho-Achse ist c).

Alle drei Typen sind als praktisch pseudotetragonal anzusehen, wenigstens in Bezug auf ihre Projektion in die a-b-Ebene ($a \approx b/2$)*. Bei Type A ist das Gitter innerhalb der Messgenauigkeit orthogonal ($a \perp b$), trotzdem

* In der Fig. ist b im Verhältnis zu a und c irrtümlich zu Klein gezeichnet, wodurch der pseudotetragonale Eindruck verlorengeht.

Acta Cryst. (1958). **11**, 565

Revised lattice constants and powder pattern for YFeO_3 . By S. GELLER, *Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey, U.S.A.*

(Received 5 May 1958)

It has come to our attention that the powder pattern and lattice constants previously given for YFeO_3 (Geller

ist nach Ausweis der Weissenbergaufnahmen höherer Schichtlinien die Symmetrie nicht rhombisch, sondern nur monoklin. Bei Type B ist Abweichung von der Orthogonalität um 4° (Winkel γ) eindeutig sichergestellt. Wahrscheinliche Raumgruppe ist für alle drei Typen $P2/b$ (die b-Gleitebene ist durch die Auslöschungen $hk0$ mit $k = 2n+1$ sichergestellt). Die Zelle enthält zwei Moleküle (Kristalldichte 1,2 g.cm.⁻³), die in zweizähligen Achsen liegen, also auch selbst solche besitzen müssen. Noch freie Parameter für die Moleküle als Ganze sind: Ihre Höhenlage x auf den zweizähligen Achsen und ihre Winkelstellung γ in Bezug auf diese. Fig. 1 gibt eine

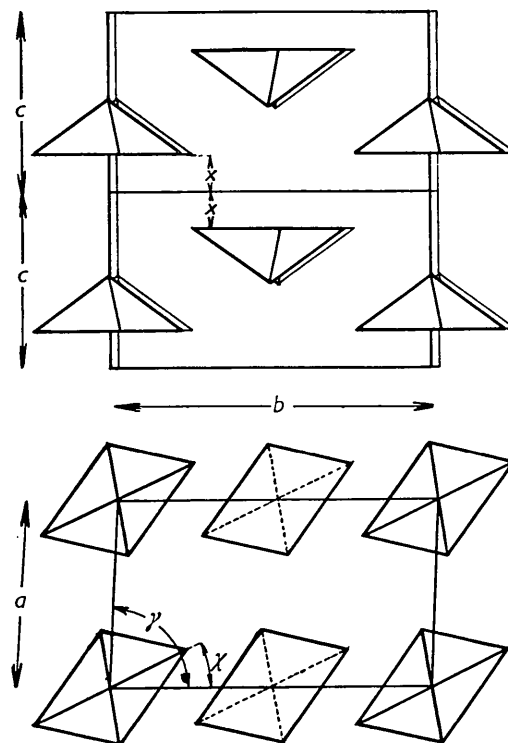


Fig. 1. Wahrscheinliche Molekülanordnung.

Darstellung der hiernach wahrscheinlichen Struktur. Sie wäre mit einer Kettenstruktur des Moleküls kaum vereinbar und bildet sonach eine weitere Stütze für die von Fritz & Raabe angenommene Strukturformel. Die beiden, durch diese nahegelegten Spiegelebenen treten allerdings nicht in Erscheinung.

Literatur

FRITZ, G. & RAABE, B. (1956). *Z. Anorg. Chem.* **286**, 149.

& Wood, 1956) must be revised. Some time ago, a sample of the YFeO_3 which was used in the original work was

heated to its melting point and quenched to room temperature. A change was noticed in the powder photograph, which although not leading to a change in symmetry indicated changes in lattice constants. These were calculated and differed in the following way from the original: *a*- and *c*-axes were each reduced by about 0.02 Å. The treatment had been rather drastic and as the analyses did not indicate an impurity which could have caused this, the change was not clearly understood. More recently, the YFeO₃ was made by J. P. Remeika both by the original method (Remeika, 1956) and by a modification of that method. These gave patterns and lattice constants not like the original, but rather like the melted and quenched sample. Subsequently, a very pure ceramic sample was made by D. W. Mitchell by a co-precipitation technique as has been used by Mitchell to prepare rare earth garnets (see for example Gillo & Geller, 1958). This sample also gives a pattern much the same as the first melted and quenched sample and the more recent specimens made by Remeika.

Table 1. Powder diffraction data for YFeO₃, CrK radiation

Index	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i>	Index	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i>
110)	3.811*	{3.839	<i>vvw</i>	303}	1.443	{1.445	<i>m-s</i>
002)		{3.801		133}		{1.444	
111	3.409	3.427	<i>m-s</i>	232}	1.412	{1.413	
020	2.784	2.796	<i>m</i>	115}		{1.413	<i>vvw</i>
112	2.688	2.701	<i>vs</i>	313}	1.398	{1.399	
200	2.630	2.640	<i>m-s</i>	040}		{1.398	<i>vvw</i>
021	2.616	2.624	<i>w-m</i>	322	1.386	1.387	<i>vvw</i>
211	2.272	2.277	<i>w-m</i>	041	1.374	1.375	<i>w-m</i>
022	2.247	2.252	<i>vw</i>	224	1.350	1.350	<i>s</i>
202	2.162	2.168	<i>w</i>	025	1.3362	1.3356	<i>vvw</i>
113	2.108	2.115	<i>w-m</i>	400	1.3206	1.3199	<i>w-m</i>
122	2.066	2.072	<i>vvw</i>	042	1.3115	1.3120	<i>w</i>
220	1.915	1.919	<i>m-s</i>	215	1.2826	1.2823	<i>vvw</i>
004	1.898	1.900	<i>m</i>	006)	1.2672	{1.2669	<i>w</i>
023	1.875	1.877	<i>w-m</i>	411}		{1.2666	
221	1.856	1.861	<i>m</i>	331	1.2618	1.2619	<i>m-s</i>
213	1.735	1.737	<i>vvw</i>	043	1.2240	1.2240	<i>vw</i>
301)		{1.714		241	1.2195	1.2194	<i>m-s</i>
222)	1.710	{1.713	<i>s</i>	332	1.2126	1.2127	<i>w-m</i>
131)		{1.712		116	1.2031	1.2031	<i>s</i>
311	1.637	1.639	<i>vw</i>	420	1.1936	1.1936	<i>w-m</i>
132	1.594	1.595	<i>m</i>	225	1.1916	1.1918	<i>m-s</i>
024	1.571	1.572	<i>m</i>	421	1.1791	1.1791	<i>m</i>
204	1.541	1.542	<i>m</i>	242	1.1750	1.1749	<i>w-m</i>
312	1.534	1.536	<i>s</i>	305)	1.1502	{1.1505	<i>s</i>
				135}		{1.1498	

* Broad.

The powder pattern reported here (Table 1) is that of the specimen made by Mitchell. The lattice constants are:

$$a = 5.280, b = 5.592, c = 7.602 \text{ all } \pm 0.003 \text{ \AA}.$$

The volume of the unit cell is 224.5 Å³ and the X-ray density, 5.71 g.cm.⁻³. The pseudocell dimensions are:

$$a (= c) = 3.845, b = 3.801, \beta = 93.3^\circ.$$

The 'minimum average interionic distances' (see Geller & Wood, 1956, and Geller, 1957*a*) in YFeO₃ are:

$$Y^{3+}-Y^{3+}=3.828, Y^{3+}-O^{2-}=2.708, Fe^{3+}-O^{2-}=1.914 \text{ \AA}.$$

The effect on the calculated relative ionic sizes (Geller, 1957*b*) is negligible ($\leq 0.001 \text{ \AA}$).

Because the repetition of the original procedure produced crystals with the unit cell and pattern given here, it appears that the presence of lead could not be the cause of the difference.* Furthermore, analysis of the original material did not indicate an impurity of any amount which could cause such a significant difference. We therefore do not really know the cause, but believe that the pattern given in Table 1 is the one which should be used.

Several of the other orthoferrites were prepared again by Remeika's modified method and no differences found between the more recent powder patterns and those given in the paper by Geller & Wood (1956). It is also noteworthy that the new lattice constants allow YFeO₃ to fit better into the scheme of the perovskite-like crystals. For example, the difference in pseudocell axes $|a-b|$ is 0.044 Å with $\beta = 93.3^\circ$ (see Geller, 1957*a*, p. 246).

The author wishes to thank J. P. Remeika and D. W. Mitchell for supplying the YFeO₃ specimens and C. E. Miller for taking and measuring the powder photographs.

References

- GELLER, S. (1957*a*). *Acta Cryst.* **10**, 243.
 GELLER, S. (1957*b*). *Acta Cryst.* **10**, 248.
 GELLER, S. & WOOD, E. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 563.
 GILLO, M. A. & GELLER, S. (1958). *Phys. Rev.* In the press.
 REMEIKA, J. P. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4259.

* We had indicated earlier that the Pb probably did not enter the structure.

Notes and News

Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. Copy should be sent direct to the Editor (P. P. Ewald, Polytechnic Institute of Brooklyn, 333 Jay Street, Brooklyn 1, N.Y., U.S.A.) or to the Technical Editor (R. W. Asmussen, Chemical Laboratory B of the Technical University of Denmark, Solvgade 83, Copenhagen K, Denmark)

International Union of Crystallography

On behalf of the Union the Executive Committee has accepted with gratitude from the Canadian National

Committee the sum of \$2106 representing the balance of the funds in respect of the Fourth General Assembly and International Congress.