

error by comparison with a similar Fourier calculation using the calculated structures for the carbon and hydrogen positions as coefficients. The corrected coordinates are listed in Table 1(b). The simple average of the atomic parameters from the least-squares and Fourier methods is given in Table 1(c). In twelve of the sixteen cases the two methods differ from the average by less than the standard deviation.

### Discussion of the structure

The carbon rings are the bases of a pentagonal prism with ruthenium at its center. The two rings are crystallographically independent, and each contains three independent carbon-carbon bonds. These bonds (Table 2) are within a standard deviation of the average bond distance in all cases except the bonds at C<sub>6</sub>. However, if C<sub>6</sub> be moved one standard deviation in the appropriate direction, then the carbon-carbon bonds are all equal within the standard deviations. The deviations from five equal bonds in each ring are slightly less than those reported for ferrocene (Dunitz, Orgel & Rich, 1956) and somewhat greater than those reported for *bis*-[cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl] (Wilson & Shoemaker, 1957). To our accuracy the bond angles are consistent with the expected five-fold symmetry of the molecule.

The carbon-metal distance of 2.21 Å in ruthenocene as determined by this research is larger than the 2.05 Å reported for ferrocene, as is to be expected. The carbon-carbon distance of 1.43 Å reported here is in agreement with the 1.42 Å found in *bis*-[cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl] and the 1.41 Å found in ferrocene. The average inter-ring distance in ruthenocene is 3.68 Å compared to 3.32 Å in ferrocene.

The packing of the molecules in layers perpendicular to the *b* axis is similar for ruthenocene and ferrocene. However, the stacking of the layers differs in the two compounds. In ruthenocene, Fig. 1, a hydrogen atom from one molecule appears surrounded by a cage of four hydrogens from a neighboring molecule as if the molecules were interlocking gears. The reason for the difference in arrangements may be that the smaller inter-ring distance in ferrocene with stronger carbon-carbon repulsions prevents the molecules from taking the eclipsed configuration required for this interlocking gear arrangement, which presumably is a more favorable packing of the molecules.

We thank Dr Richards for providing the crystals; Mrs Helena W. Ruben for assistance in the laboratory; and Dr Richard P. Dodge, Dr Robert E. Jones, Dr Michael E. Senko and Dr Allan Zalkin for the use of their computer codes.

### References

- DODGE, R. P. (1958). Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley.  
 DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. & RICH, A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 373.  
 HUGHES, E. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.  
 KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1954). *X-Ray Diffraction Procedures*, p. 155. New York: Wiley.  
 PFAB, W. P. & FISCHER, E. O. (1953). *Z. anorg. Chem.* **274**, 317.  
 SENKO, M. E. (1957). Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley.  
 WEISS, E. & FISCHER, E. O. (1955). *Z. anorg. Chem.* **278**, 219.  
 WILSON, F. C. & SHOEMAKER, D. P. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 809.

*Acta Cryst.* (1959). **12**, 32

## Zur Polymorphie von Cäsiumchlorid in Aufdampfschichten

VON K. MEYERHOFF UND J. UNGELENK

*Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Deutschland*

(Eingegangen am 1 Juli 1958)

Thin sheets of CsCl evaporated on an *amorphous* carrier film were shown by electron diffraction to have the NaCl-type structure. As in the deposition of CsCl on a single crystal carrier the NaCl-type structure was obtained only by slow evaporation at room temperature; it transforms by heating to the CsCl-type structure. The lattice constant of the NaCl-type was found to be 6.948 Å, that of the CsCl-type 4.120 Å. (*Note added in proof.*—Die NaCl-Modifikation ist also eine instabile Form, die entsteht, sobald geringere Energiemengen zur Verfügung stehen. Eine Unterlage vom NaCl-Gittertyp ist hingegen nicht Voraussetzung für die Entstehung der instabilen NaCl-Modifikation).

### 1. Problemstellung

Die Cäsium- und Thalliumhalogenide (CsCl, CsBr, CsJ, TlCl, TlBr und TlJ), die normalerweise im CsCl-Gittertyp auftreten, kristallisieren nach Elektroneninterferenz-Untersuchungen von Schulz (1951) beim

Aufdampfen auf Einkristall-Spaltflächen vom NaCl-Typ (LiF, NaCl, KBr) im Gittertyp der Unterlage, sind also polymorph. Lüdemann (1957) hat die Bedingungen für das Auftreten des NaCl-Typs auf solchen Unterlagen genauer untersucht und folgendes

gefunden: Beim Aufdampfen in dünnsten Schichten tritt stets der NaCl-Typ auf, das weitere Wachstum der Schicht ist dagegen von den Aufdampfbedingungen abhängig. Bei Zimmertemperatur und kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten wächst die Schicht im NaCl-Typ weiter. Bei höheren Aufdampfgeschwindigkeiten dagegen tritt der übliche CsCl-Typ auf. Eine im NaCl-Typ aufgewachsene Schicht wandelt sich beim Tempern bis etwa 100 °C. in den CsCl-Typ um (ausgenommen die Kristallite in unmittelbarer Nähe der Unterlage). Lediglich bei der Kombination TiCl auf NaCl, bei der Schulz keine Polymorphie beobachtete, tritt der NaCl-Typ nur in dünnsten Schichten von wenigen Atomlagen auf, während die nachgedampfte Schicht stets, d.h. auch bei kleinsten Aufdampfgeschwindigkeiten, im CsCl-Typ aufwächst.

Diese Ergebnisse, insbesondere die Sonderstellung von TiCl auf NaCl, zeigen, dass die Unterlage einen erheblichen Einfluss auf das Wachstum der aufgedampften Schicht hat. Es erhebt sich daher die Frage, ob die Entstehung des NaCl-Typs durch die von der Unterlage ausgehenden, örtlich veränderlichen periodischen Kräfte, vor allem Coulombkräfte, bedingt ist, oder ob auch beim Fehlen solcher Kräfte, also auf amorphen Unterlagen, der NaCl-Typ auftritt. Diese Fragestellung gab den Anlass zur Untersuchung der Cäsium- und Thalliumhalogenide auf amorphen Unterlagen.

## 2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden in einer Feinstrahl-Elektroneninterferenz-Apparatur (Ehlers, 1956) bei einem Druck von einigen  $10^{-5}$  Torr und einer Strahlspannung von 50 kV. durchgeführt. Als amorphe Unterlagen dienten teils Zaponlackfilme, teils Kohlefilme (Bradley, 1954), die von einem Nickelnetz getragen wurden. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in der Interferenzapparatur aus einer vorher ausgeglühten Spirale aus Wolframdraht verdampft, die vor oder hinter der im Strahlengang befindlichen Trägerfolie etwas seitlich vom Elektronenstrahl angebracht war, so dass das Interferenzbild bereits während des Aufdampfens beobachtet werden konnte. Die Schichten wurden vorwiegend in Durchstrahlung untersucht. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, dass der bei der Kondensation entstehende Gittertyp nicht durch den Elektronenstrahl beeinflusst wurde.

## 3. Ergebnisse

Beim Verdampfen von CsCl entsteht auf amorphen Unterlagen neben dem normalen CsCl-Typ der NaCl-Typ, während bei CsJ, TiCl, TiBr und TiI der NaCl-Typ nicht gefunden wurde. Genauere Untersuchungen über das Auftreten des NaCl-Typs beim CsCl führten zu folgenden Ergebnissen. Bei langsamem Aufdampfen treten zunächst die Ringsysteme beider Gittertypen nebeneinander mit annähernd gleicher Intensität auf. Die aus der Ringbreite ermittelte Kristallitgröße ist

für beide Gitter annähernd gleich und wächst allmählich auf 120 bis 150 Å an (Fig. 1(a)). Mit zunehmender Schichtdicke werden die Ringe des NaCl-Typs gegenüber denjenigen des CsCl-Typs immer schwächer (Fig. 1(b)). Es wird also dann nur noch der CsCl-Typ gebildet. Die Frage, ob der zu Anfang entstandene NaCl-Typ sich gleichzeitig in den CsCl-Typ umwandelt, kann auf Grund dieser Beobachtungen nicht entschieden werden.

Der NaCl-Typ hat eine scharf ausgeprägte [001]-Faserstruktur, die sich auf den Durchstrahlungsaufnahmen darin äussert, dass nur solche Debye-Scherrer-Ringe auftreten, bei denen mindestens einer der drei Indizes gleich 0 ist. Auch der CsCl-Typ zeigt eine [001]-Faserstruktur, doch treten hierbei Verwacklungen der Faserachse gegen die Normale der Schichtebene bis zu etwa  $\pm 20^\circ$  auf, wie man am besten an Reflexionsaufnahmen erkennt, bei denen die Ringe in einzelne Segmente aufgelöst sind.

Der NaCl-Typ tritt neben dem CsCl-Typ nur bei hinreichend langsamem Aufdampfen auf, während bei schnellerem Aufdampfen nur der CsCl-Typ entsteht. Die Aufdampfgeschwindigkeit wurde bei diesen Versuchen durch die Heizung der Wolframspirale variiert. Durch Kontrollversuche mit einer leeren, glühenden Wolframspirale konnte sichergestellt werden, dass für das Auftreten des NaCl-Typs tatsächlich die Aufdampfgeschwindigkeit und nicht etwa die gleichzeitig damit sich ändernde, von der Aufdampfspirale auf das Präparat treffende Strahlung massgebend ist.

Wird eine Schicht, in der beide Gittertypen nebeneinander enthalten sind, bis auf etwa 100 °C. erwärmt, so verschwindet allmählich der NaCl-Typ.

Bei einem Präparat wurde eine relative Messung der Gitterkonstanten beider Gittertypen des CsCl vorgenommen. Als Eichsubstanz, die auf die Rückseite des Trägerfilms aufgedampft und gleichzeitig mit dem CsCl durchstrahlt wurde, diente TiCl (Meyerhoff, 1957), für das der Röntgengitterkonstantenwert  $a = 3,84247$  Å bei 25 °C. (Smakula & Kalnajs, 1955) zugrunde gelegt wurde (Fig. 1(c)). Nach Anbringung aller erforderlichen Korrekturen (Rymer & Butler, 1945) konnten die Gitterkonstanten mit einem mittleren relativen Fehler von  $2 \cdot 10^{-4}$  bestimmt werden. Aus der Ausmessung des TiCl (110)-Ringens (CsCl-Typ) sowie des CsCl (110)-Ringens (CsCl-Typ) und des CsCl (220)-Ringens (NaCl-Typ) ergab sich als Gitterkonstante bei 20 °C. für den CsCl-Typ

$$a = 4,120 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

und für den NaCl-Typ

$$a = 6,948 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Die Kristallitgröße des CsCl-Typs betrug dabei etwa 150 Å, die des NaCl-Typs etwa 120 Å. Die so gewonnenen Gitterkonstantenwerte gelten jedoch nur für die angegebenen Kristallitgrößen, da nach Messungen von Boswell (1951) und eigenen unveröffent-

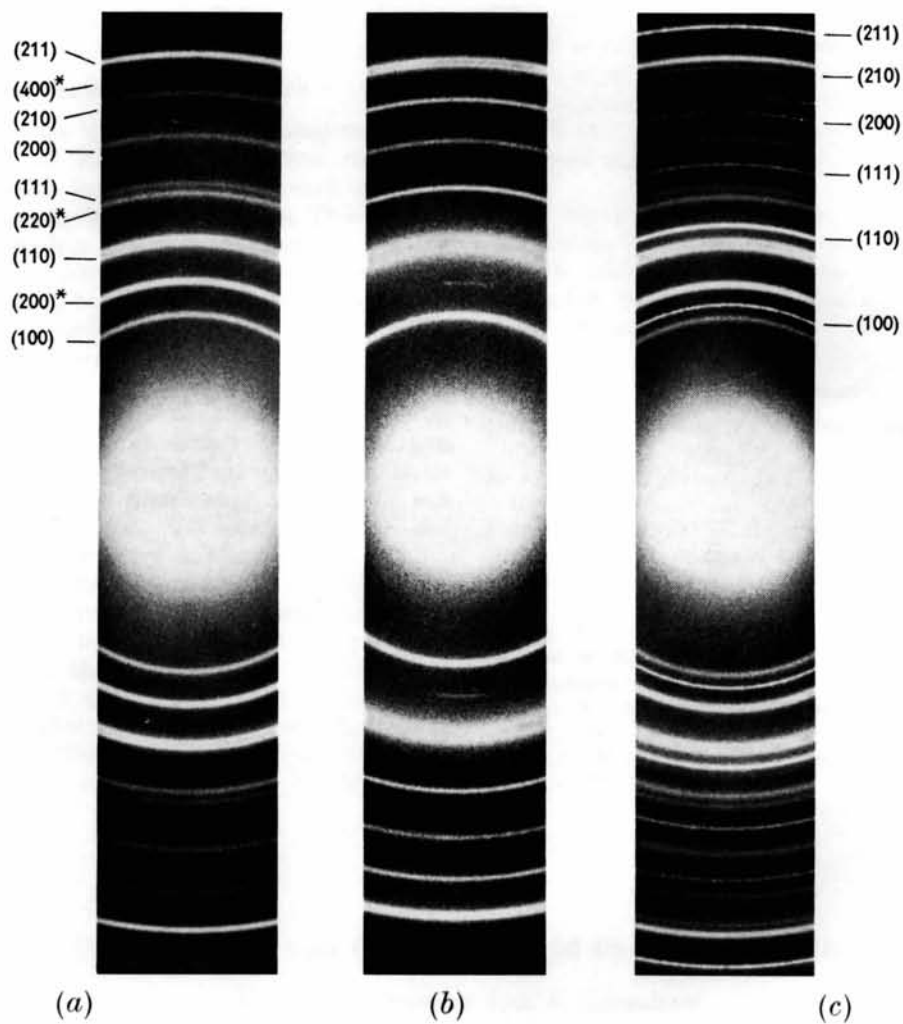


Fig. 1. Elektroneninterferenzsaufnahmen von CsCl Aufdampfschichten auf Kohlefilmen in Durchstrahlung. (a) CsCl-Typ und NaCl-Typ nebeneinander mit etwa gleicher Intensität, Kristallitgröße etwa 150 Å. (b) Dickere Schicht, vom NaCl-Typ ist nur noch der (200)-Ring schwach sichtbar. (c) Wie (a), jedoch mit TiCl als Eichsubstanz. Links Indizierung der CsCl-Ringe (ohne Stern: CsCl-Typ, mit Stern: NaCl-Typ), rechts Indizierung der TiCl-Ringe.

lichten Untersuchungen bei Kristallitgrößen unterhalb von etwa 150 Å die Gitterkonstante von der Kristallitgröße abhängt.

#### 4. Diskussion

Die am CsCl auf amorphen Unterlagen gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den in der Einleitung zitierten Reflexionsuntersuchungen von Lüdemann auf kristallinen Unterlagen überein.

Dies gilt für die Abhängigkeit von der Aufdampfgeschwindigkeit und für die Umwandlung bei Erwärmung. Ein Unterschied gegenüber den Experimenten auf kristallinen Unterlagen besteht darin, dass auf amorphen Unterlagen nicht der NaCl-Typ allein erhalten werden konnte, weder in dünnen Schichten noch durch langsames Aufdampfen. Doch muss hierzu bemerkt werden, dass sehr dünne Schichten bei unseren Durchstrahlungsversuchen nicht erfasst werden können; zudem fehlt für einen Vergleich der Experimente in dieser Hinsicht eine genaue Kenntnis der verwendeten Aufdampfgeschwindigkeiten.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass für das Auftreten des NaCl-Typs der Cäsium- und Thalliumhalogenide in dünnen Aufdampfschichten ein Einfluss periodischer Kräfte von der Unterlage her oder ein Gitter vom NaCl-Typ als Keim nicht notwendig ist. Die Beobachtungen zeigen ferner, dass der NaCl-Typ sich beim Erwärmen in den CsCl-Typ umwandelt und

dass durch schnelles Aufdampfen, bei dem infolge der raschen Bildung von Kristallen eine erhöhte Kondensationsenergie frei wird, die Bildung des CsCl-Typs bevorzugt ist. Dies deutet darauf hin, dass es von der zur Verfügung stehenden Energie abhängt, welcher der beiden Gittertypen gebildet wird. Es stellt also die NaCl-Modifikation eine instabile Phase dar, die bei Zuführung von Energie, entweder in Form einer von aussen zugeführten Wärme oder als Kondensationsenergie, in die stabile CsCl-Modifikation übergeht.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr H. Raether, sind wir für die Förderung der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung verschiedener Geräte.

#### Literatur

- BOSWELL, F. W. C. (1951). *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 465.  
 BRADLEY, D. F. (1954). *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 65.  
 EHLERS, H. (1956). *Z. Naturforsch.* **11a**, 359.  
 LÜDEMANN, H. (1957). *Z. Naturforsch.* **12a**, 226.  
 MEYERHOFF, K. (1957). *Z. Naturforsch.* **12a**, 23.  
 RYMER, T. B. & BUTLER, C. C. (1945). *Phil. Mag.* **36**, 515.  
 SCHULZ, L. G. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 487.  
 SMAKULA, A. & KALNAJS, J. (1955). *Phys. Rev.* **99**, 1737.

*Acta Cryst.* (1959). **12**, 34

## The Thermal Expansion of Solid Bromine

By L. L. HAWES

*University of Tasmania, Hobart, Tasmania, Australia*

(Received 26 June 1958 and in revised form 5 August 1958)

The lattice spacings of bromine have been determined over the temperature range  $-23.5^{\circ}\text{C}$ . to  $-106.0^{\circ}\text{C}$ . by the use of X-ray powder diagrams.

The expansion characteristics are found to be linear over this range and expressions are given for the coefficients of linear and volume expansion, as well as refined values for the lattice constants and density.

### Introduction

Vonnegut & Warren (1936) have determined the lattice constants of a single crystal of bromine to three significant figures at a temperature which they estimated to be about  $-150^{\circ}\text{C}$ . and have shown that bromine has the same structure as iodine. Although the coefficients of linear expansion for iodine are

known, they cannot be applied with great accuracy to the behaviour of bromine because of the slightly different axial ratios and molecular volumes of the two elements.

The present work seeks to refine the values for the lattice constants of bromine and to establish its principal coefficients of expansion.