

Zur Strukturanalyse zweidimensional fehlgeordneter OD-Strukturen: die Strukturbestimmung des Natriumtetrametaphosphats $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

VON K. DORNBERGER-SCHIFF

Institut für Strukturforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 28. Mai 1962 und wiedereingereicht am 12. März 1963)

X-ray diagrams of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ exhibit sharp reflexions as well as diffuse streaks or spots corresponding to diffuse platelets lying in parallel planes in reciprocal space and indicating two-dimensional disorder. The investigation started from the assumption that the structure may be classified as an OD-structure consisting of equivalent rods, the direction of periodicity of all rods being the same. One groupoid family was found to be consistent with the observed distribution (in reciprocal space) of diffuse planes and sharp points, the systematic absences and the symmetry of the intensity distribution of the sharp reflexions on the one hand, and of the maxima on the diffuse planes on the other hand.

The sharpness of the maxima indicates the presence of regions corresponding to a structure of maximum degree of order. There are two alternative possibilities compatible with the known xy electron density projection and the atomic distances known approximately from other structures: phosphate rings of 4 tetrahedra and phosphate chains periodic after 4 tetrahedra. For each of these alternatives there are again two alternative possibilities for the prevalent structure of maximum degree of order.

It is shown how the values of the intensity maxima on the diffuse platelets may be used to obtain generalized Patterson projections and electron density projections of a hypothetical structure which is closely related to the real structure. Thus a method for distinguishing between the four possibilities quoted and for further refinement of the structure is obtained.

Einleitung

An der von Griffith (1956) als 'Form II' des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bezeichneten Substanz wurden schon von Gryder, Donnay & Ondik (1958) zweidimensionale Fehlordnungerscheinungen beobachtet. Diese sind den beim Artinit (de Wolff, 1952; Jagodzinski, 1959) und beim TiBe_{12} (Raeuchle & Rundle, 1952) gefundenen ziemlich ähnlich. Das $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ wurde im Institut für Strukturforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin näher untersucht und die (geordnete) xy -Projektion bestimmt (Jarchow & Dornberger-Schiff, 1960) (siehe Fig. 1). Wie sich zeigt, ist die Frage, ob ein Polyphosphat mit kettenförmigen oder ein Metaphosphat mit ringförmigen Anionen vorliegt, nicht zu entscheiden, wenn man nur die scharfen Reflexe zur Diskussion heranzieht. Es war dazu vielmehr notwendig, die Intensitäten der auf den diffusen Scheibchen liegenden Maxima zu verwenden. Ohne auf die Einzelheiten der Strukturanalyse einzugehen, die einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben sollen (Jarchow, 1964), seien im Folgenden die dabei verwendeten Methoden und die dazu notwendigen Überlegungen, die von der normalen Strukturbestimmung abweichen, etwas ausführlicher dargestellt (Dornberger-Schiff, 1960). Dies ist die erste zweidimensional fehlgeordnete Struktur, bei der die Fehlordnungerscheinungen selbst wesentlich zur Strukturanalyse herangezogen wurden.

Wir gingen von der Arbeitshypothese aus, dass es sich um eine OD-Struktur (Dornberger-Schiff, 1956;

Dornberger-Schiff & Grell-Nieman, 1961; Dornberger-Schiff, 1964) aus gleichartigen Stäben handelt. Diese Hypothese wurde durch den Erfolg der Strukturanalyse als wenigstens in guter Näherung zutreffend erwiesen. Bei einem unbefriedigenden Ergebnis hätte man als nächste Arbeitshypothese annehmen müssen, dass es sich entweder um eine OD-Struktur aus zwei oder mehr Arten von Stäben handelt, oder dass die hier vorliegende fehlgeordnete Struktur nicht unter den Begriff 'OD-Struktur' fällt.

1. Bestimmung der OD-Gruppoidfamilie; die Raumgruppe der Überlagerungsstruktur

Ziehen wir nach Gryder, Donnay & Ondik (1958) nicht nur die scharfen Reflexe, sondern auch die Maxima der diffusen Scheibchen zur Bestimmung der 'Gitterkonstanten' a, b, c und zur Indizierung (h, k, l) heran und indizieren andererseits die scharfen Reflexe für sich (HKL), so ergeben sich folgende Beziehungen und Auslöschungsregeln:

Für die scharfen Reflexe HKL gilt

$$\begin{aligned} h &= 2H \\ k &= K \\ l &= 2L \end{aligned}$$

($H0L$) nur für $H+L=2n$ vorhanden,

($0KL$) nur für $K=2n$ vorhanden,

für die diffusen reziproken Gitterebenen (ξ, η, l) gilt

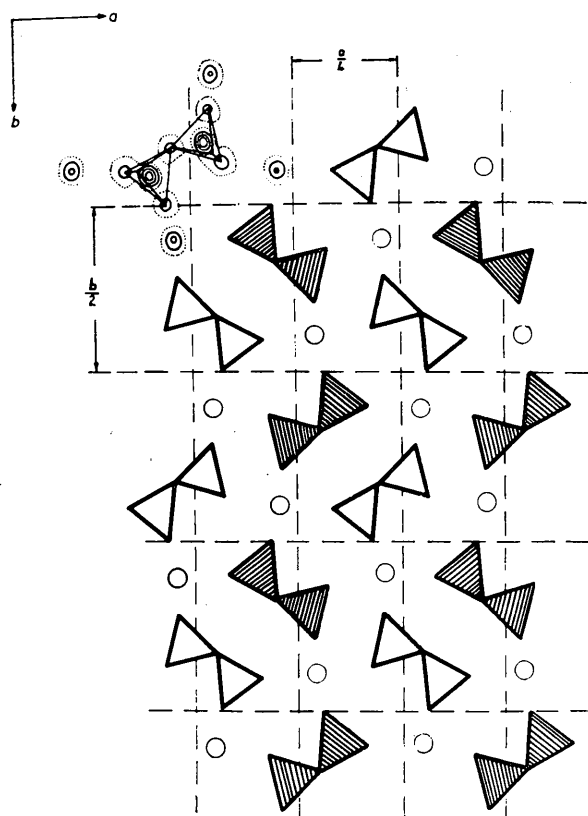


Fig. 1. Projektion der Elektronendichteverteilung $\rho(x, y)$ des $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{PO}_3)_4$. Die Höhenschichtlinien sind nur für eine asymmetrische Einheit eingezeichnet, die weiteren Einheiten sind entsprechend der ebenen Gruppe pgg schematisch angedeutet. Zur Bedeutung der leeren und schraffierten Symbole siehe Fig. 2.

$$l = 2n + 1;$$

für die Maxima der Scheibchen auf diesen Ebenen gilt

$$\begin{aligned} \xi &= h \\ \eta &= k \\ h + l &= 2n. \end{aligned}$$

Dabei sollen ξ, η kontinuierliche Variable und h, k, l, H, K, L, n ganze Zahlen bedeuten. Die Struktur ist demnach nur in einer Richtung — der c -Richtung — periodisch, und zwar mit der Translationsperiode c . Hingegen ist diejenige Struktur, die den scharfen Reflexen für sich betrachtet entspricht — wir wollen sie die *Überlagerungsstruktur* nennen — dreidimensional periodisch, und zwar — entsprechend den Zusammenhängen zwischen h, k, l und H, K, L — mit den Translationsperioden $A = a/2, B = b, C = c/2$. Wie sich leicht zeigen lässt, hängt die Elektronendichteverteilung ρ_0 der Überlagerungsstruktur mit derjenigen der realen Struktur ρ durch folgende Beziehung zusammen:

$$\rho_0(x, y, z) = \frac{1}{2}[\rho(x, y, z) + \rho(x, y, z + \frac{1}{2})].$$

Diese dreidimensional periodische Überlagerungsstruktur besitzt nach Aussage der oben für HKL angegebenen Auslöschungsregeln die Raumgruppe $Pbn2_1 (C_{2v}^9)$ oder $Pbnm (D_{2h}^{16})$. In Fig. 2 ist die Anordnung von asymmetrischen Einheiten in diesen Raumgruppen schematisch dargestellt. Für die Raumgruppe $Pbn2_1$ bedeuten die Dreiecke asymmetrische Einheiten, wobei sich die Z -Koordinaten äquivalenter Punkte* von leeren und von schraffierten Dreiecken um $\frac{1}{2}$ unterscheiden; für die Raumgruppe $Pbnm$ tritt zu jeder dieser asymmetrischen Einheiten eine zweite, an der Ebene $Z=0$ gespiegelte, hinzu.†

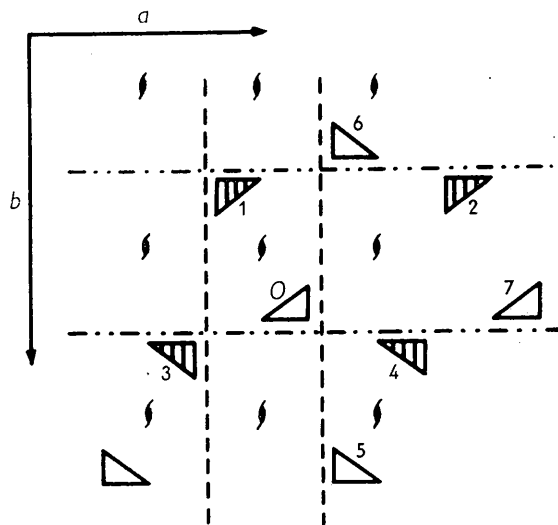


Fig. 2. Schematische Darstellung (XY -Projektion) der asymmetrischen Einheiten in der Raumgruppe $Pbn2_1$ oder $Pbnm$ der Überlagerungsstruktur. Jedes Dreieck entspricht einer asymmetrischen Einheit der Projektion und somit der Projektion eines Stabes. Gleichzeitig ist dies auch eine schematische Darstellung eines Teiles der OD-Struktur, bei welcher den Dreiecken die Koordinaten xyz zuzuschreiben sind.

Leere Dreiecke	$Z=0$	$z=0$ oder $\frac{1}{2}$
Schraffierte Dreiecke	$Z=\frac{1}{2}$	$z=\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$.

Auf die Zahlen neben den Dreiecken wird im Text bezug genommen.

Gehen wir nun von der Überlagerungsstruktur zur tatsächlichen Struktur über, so bleibt zwar die gezeichnete Projektion unverändert, die Translationsperiode in Projektionsrichtung ist aber gegenüber der Überlagerungsstruktur verdoppelt.

Wir wollen nun von der einfachsten Annahme ausgehen; die Periodizität in c -Richtung komme dadurch zustande, dass die Struktur aus gleichartigen, in c -Richtung periodischen Stäben zusammengesetzt ist. Dann folgt, dass die Projektionen der Stäbe die asymmetrischen Einheiten der in Fig. 2 dargestellten

* Äquivalent nennen wir Punkte, deren Umgebungen einander äquivalent — d. h. kongruent oder enantiomorph — sind.

† Der Ursprung wurde so gelegt, dass die Symmetriezentren in $Z = \pm \frac{1}{2}$ liegen.

Projektion sind. Ist die Raumgruppe der Überlagerungsstruktur $Pbn2_1$, so kann die Symmetrie des einzelnen Stabes der Struktur nur $P(1)(1)1$ sein; ist sie $Pbnm$, so kann jeder Stab entweder die Symmetrie $P(1)(1)m$ oder die Symmetrie $P(1)(1)1$ besitzen. In jedem dieser Fälle (Stabsymmetrie $P(1)(1)1$ oder $P(1)(1)m$) ist die Lage eines Stabes durch seine x, y -Projektion (in Fig. 2 symbolisiert durch eines der Dreiecke) und die z -Koordinate eines entsprechend gewählten repräsentativen Punktes des Stabes eindeutig bestimmt. Repräsentative Punkte verschiedener Stäbe sollen einander äquivalent sein, wir wollen für ihre z -Koordinaten $0 \leq z < 1$ annehmen.

Im niedrigersymmetrischen Fall (Stabsymmetrie $P(1)(1)1$) wählen wir als repräsentativen Punkt eines herausgegriffenen Stabes einen Punkt mit $z=0$. Im höhersymmetrischen Fall $P(1)(1)m$ wählen wir den repräsentativen Punkt eines herausgegriffenen Stabes auf einer Spiegelebene und sorgen durch entsprechende Ursprungswahl dafür, dass für diesen $z=0$ wird. Die z -Koordinaten des repräsentativen Punktes werden wir auch kurz als z -Koordinate des betreffenden Stabes bezeichnen.

Da die Gitterkonstante c doppelt so gross ist wie die Translation der Überlagerungsstruktur in dieser Richtung, sind für jeden Stab zwei Lagen, die sich nur in ihrer z -Koordinate — und zwar um $\frac{1}{2}$ — unterscheiden, mit dieser Überlagerungsstruktur verträglich. Von diesen Lagen ist natürlich jeweils nur eine realisiert. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit einer Fehlordnung. Die leeren Dreiecke in Fig. 2 entsprechen demnach Stäben mit $z=0$ oder $z=\frac{1}{2}$, die schraffierten Dreiecke Stäben mit $z=\frac{1}{4}$ oder $z=\frac{3}{4}$. Wenn diese Stäbe Bauteile im Sinne der OD-Theorie (Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961; Dornberger-Schiff, 1964) sein sollen, so muss es möglich sein, zu jedem Stab *nächste Nachbarstäbe* — im folgenden kurz *Nachbarn* oder *benachbart* benannt — so zu definieren, dass die Nachbarschaftsbedingung erfüllt ist. Gemäss der Nachbarschaftsbedingung sollen in diesem Fall Paare benachbarter Stäbe immer dann einander äquivalent sein, wenn die Projektionen der betreffenden Paare auf die (x, y) -Ebene einander äquivalent sind; trotz dieser Äquivalenz der Stabpaare soll die geschilderte Möglichkeit einer zweidimensionalen Fehlordnung erhalten bleiben.

Zur Erläuterung betrachten wir (Fig. 2) das Stabpaar $(S^{(0)}; S^{(1)})$ und die diesem in Projektion äquivalenten Paare, wie z. B. $(S^{(7)}; S^{(2)})$. Für die Differenzen der z -Koordinaten gilt:

$$z^{(0)} - z^{(1)} = \pm \frac{1}{4}; \quad z^{(7)} - z^{(2)} = \pm \frac{1}{4}.$$

Sind beide Differenzen gleich, so sind die beiden Paare translationsäquivalent. Sind sie entgegengesetzt gleich, so kommt das eine Paar mit dem anderen nach Drehung um 180° um eine Achse parallel zu c und Verschiebung um $\pm c/4$ zur Deckung. Wir können demnach die genannten Paare als Paare benachbarter Stäbe im Sinne der OD-Theorie ansehen, da für diese

die Nachbarschaftsbedingung gilt, unabhängig davon, welche der beiden mit der Überlagerungsstruktur verträglichen Lagen ein Stab einnimmt. Zu dem analogen Schluss gelangt man für das Paar $(S^{(0)}; S^{(2)})$ und diejenigen Paare, deren (x, y) -Projektionen der Projektion dieses Paares äquivalent sind (z. B. $S^{(3)}; S^{(5)}$).

Betrachten wir jedoch die Paare $(S^{(3)}; S^{(0)})$ und $(S^{(0)}; S^{(4)})$. Ihre (x, y) -Projektionen sind wieder einander äquivalent. Es gilt

$$z^{(3)} - z^{(0)} = \pm \frac{1}{4}; \quad z^{(0)} - z^{(4)} = \pm \frac{1}{4}.$$

Sind die beiden Differenzen gleich, so führt eine n -Gleitspiegelebene senkrecht zu \mathbf{b} das eine Paar in das andere über. Sind sie jedoch entgegengesetzt gleich, so sind — wenn die Stabsymmetrie $P(1)(1)1$ ist — die entsprechenden Paare nicht einander äquivalent; bei dieser Stabsymmetrie können diese Paare somit nicht Paare benachbarter Stäbe sein. Denn wären sie das, so müssten sie, wenn die Struktur eine OD-Struktur sein soll, entsprechend der Nachbarschaftsbedingung einander äquivalent sein, und dies würde zu einer in a -Richtung periodischen Struktur führen — im Gegensatz zu den Beobachtungen.

Ist die Stabsymmetrie jedoch $P(1)(1)m$, besitzt also jeder Stab eine Spiegelebene senkrecht zu \mathbf{c} , so sind die beiden soeben betrachteten Stabpaare auch im Falle entgegengesetzter gleicher z -Differenzen einander äquivalent und können als Paare benachbarter Stäbe einer OD-Struktur angesehen werden. Sie kommen dann durch eine zweizählige Schraubenachse parallel zu \mathbf{a} miteinander zur Deckung.

Setzen wir voraus, dass es sich um eine OD-Struktur aus *gleichartigen Stäben* handelt, so folgt somit $Pbnm$ als Raumgruppe der Überlagerungsstruktur.

Eine Intensitätsstatistik der scharfen Reflexe wies eindeutig auf ein Symmetriezentrum und damit auf die höhersymmetrische Raumgruppe der Überlagerungsstruktur hin und bestätigte somit unsere Annahme. Sie wurde den weiteren Überlegungen zugrunde gelegt.

Die Menge der partiellen Deckoperationen, (der PDen)* die einen Stab der Struktur mit sich oder einem anderen Stab zur Deckung bringen nennen wir das OD-Gruppoid der Struktur. Mit der Raumgruppe $Pbnm$ der Überlagerungsstruktur und der genannten Zweideutigkeit der z -Koordinate jedes Stabes ist eine ganze Klasse derartiger OD-Gruppoiden verträglich: die OD-Gruppoidfamilie. Zu ihrer Beschreibung geben wir die Anzahl nächster Nachbarn (den Typus) an, sowie die λ - und σ -PDen, die einen Stab in sich selbst, bzw. in einen Nachbarstab überführen. Bevor wir ein Symbol für die OD-Gruppoidfamilie hinschreiben, müssen wir demnach noch feststellen, ob die Beschreibung der Struktur mit den genannten vier nächsten Nachbarn $(S^{(1)}; S^{(2)}; S^{(3)}; S^{(4)})$ eines heraus-

* PDen (im Englischen PO's) nennen wir Deckoperationen, die einen Bauteil (hier: einen Stab) in sich selbst oder einen anderen Bauteil überführen.

Zur Terminologie siehe Dornberger-Schiff (1964).

gegriffenen Stabes ($S^{(0)}$) die einzig mögliche ist. Berücksichtigt man nur drei Stäbe als Nachbarn von $S^{(0)}$, nämlich die Stäbe $S^{(1)}$; $S^{(3)}$; $S^{(4)}$ (nicht aber $S^{(2)}$), so ergibt sich dieselbe Menge von PDen, also dieselbe OD-Gruppoidfamilie und dieselbe Struktur, da die Äquivalenz des Paares ($S^{(0)}$; $S^{(2)}$) mit den in Projektion äquivalenten Paaren aus der Äquivalenz der anderen Paare folgt.*

In diesem Fall wäre das Symbol der OD-Gruppoidfamilie†

$$\Theta_3(6) P(1) (1) m$$

$$\{(1) (1) 2\frac{1}{2}\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

Hingegen kommt der OD-Gruppoidfamilie das Symbol

$$\Theta_4'(4) P(1) (1) m$$

$$\{(1) (1) 2\frac{1}{2}\}$$

$$\{(1) (1) 2\frac{1}{2}\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

zu, wenn wir zu jedem Stab vier Stäbe als nächste Nachbarn ansehen. Dabei haben wir — entsprechend der für eindimensional fehlgeordnete OD-Strukturen eingeführten Konvention — die Gleit- bzw. Schraubungskomponenten auf Einheiten $a'b'c'$ bezogen, die mit den oben erwähnten Gitterkonstanten wie folgt zusammenhängen:

$$a' = A/2 = a/4$$

$$b' = B/4 = b/4$$

$$c' = 2C = c.$$

σ -PDen, welche einen Stab mit einem Nachbarstab verknüpfen, stehen in geschweiften Klammern. Da demnach in dem vorliegenden Fall aufgrund geometrischer Überlegungen nicht zu entscheiden ist, ob der OD-Gruppoidfamilie der Struktur ein Symbol $\Theta_4'(4)$ oder $\Theta_3(6)$ zuzuordnen ist, wird man diese Entscheidung davon abhängig machen, welche Paare

* Wegen der Äquivalenz der beiden Paare ($S^{(0)}$; $S^{(3)}$) und ($S^{(0)}$; $S^{(4)}$) müssen die Stäbe $S^{(3)}$ und $S^{(4)}$ beide als nächste Nachbarn von $S^{(0)}$ angesehen werden. Hingegen könnte $S^{(2)}$ anstelle von $S^{(1)}$ als nächster Nachbar gelten. Diese Mehrdeutigkeit in der Beschreibung der OD-Gruppoidfamilie hängt mit den speziellen Werten der Parameter zusammen. So liesse sich z. B. die analoge OD-Gruppoidfamilie

$$\Theta_4'(4) P(1) (1) m$$

$$\{(1) (1) 2\frac{1}{2}\}$$

$$\{(1) (1) 2\frac{1}{2}\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

$$\{(2_2) (n_{\frac{1}{2},2}) 1\}$$

die sich von der hier vorliegenden nur durch die Werte dieser Parameter unterscheidet, sehr wohl von der entsprechenden Familie mit nur 3 nächsten Nachbarn unterscheiden.

† Zur Symbolik und Terminologie der OD-Gruppoidfamilien aus gleichartigen Stäben, siehe Dornberger-Schiff & Grell-Niemann (in Vorbereitung).

von Stäben physikalisch sinnvoll als nächste Nachbarn anzusehen sind.

Da die (x, y)-Projektion der Struktur bekannt ist (Fig. 1), lässt sich das in diesem Fall leicht entscheiden. In dieser Projektion lassen sich Phosphatbaugruppen aus PO_4 -Tetraedern einerseits und Na-Ionen andererseits erkennen. Zunächst können wir jede der Phosphatbaugruppen einer asymmetrischen Einheit der Projektion und jede Kolonne in Projektion zusammenfallender derartiger Baugruppen einem Stab zuordnen. Die Zuordnung der Na-Ionen zu den Stäben ist dann allerdings nicht eindeutig, weil je zwei Na-Ionen innerhalb einer Translationsperiode in Projektion übereinanderfallen und entweder in z gleich 0 und $\frac{1}{2}$ oder in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ liegen. (Dies folgt aus der Summenformel, aus der Höhe der Maxima in der Elektronendichteprojektion, und aus verallgemeinerten Projektionen). Sie besitzen daher die Periodizität und Symmetrie der Überlagerungsstruktur. Die Projektion einer Na-Ionen-Kolonne ist von vier Projektionen von Sauerstoffen unmittelbar umgeben, die offenbar von einem Koordinationsoktaeder herrühren. Diese vier Sauerstoffatome (genauer: Kolonnen von Sauerstoffatomen) gehören vier in Projektion nicht zusammenfallenden Phosphatbaugruppen, also vier verschiedenen Stäben an. Es erscheint nun physika-

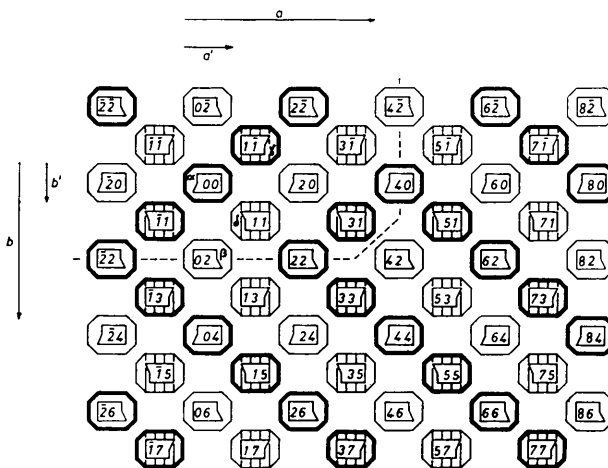


Fig. 3. Schematische Darstellung der Stäbe $S_{r,t}$ in ihren Nachbarschaftsbeziehungen (xy -Projektion): über eine ab-schrägte Ecke zusammenstossende Kästchen symbolisieren benachbarte Stäbe.

	Starke Umrandung	Schwache Umrandung
Leere Kästchen	0	$\frac{1}{2}$
Schraffierte Kästchen	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

Die gestrichelte Linie grenzt zwei geordnete Bereiche von maximalem Ordnungsgrad ($\varphi = \pm 1$, $\varphi = 1$) gegeneinander ab. Die von ihr durchsetzten Kästchen gehören der Grenzschicht an, welche sowohl dem Bauplan des einen wie des anderen geordneten Bereiches entspricht. Die Symmetriebeziehungen zwischen den Projektionen der verschiedenen Stäbe sind aus den in den Kästchen gezeichneten Polygonen zu ersehen. Die Zahlen in diesen Polygonen geben die Indizes (r, t) des betreffenden Stabes an.

lisch sinnvoll, zwei Stäbe genau dann nächste Nachbarn zu nennen, wenn es zwei Na-Ionen-Kolonnen gibt, die zu Sauerstoffen der Phosphatbaugruppen der beiden Stäbe koordiniert sind.

Bei dieser Festlegung besitzt jeder Stab vier nächste Nachbarn. In Fig. 3 ist jeder Stab durch ein Kästchen schematisch dargestellt, und zwar derart, dass Kästchen, welche benachbarte Stäbe symbolisieren, in einer abgeschrägten Ecke zusammenstossen. Diese Kästchen sind so mit zwei Indizes versehen, dass die Nachbarn eines Stabes leicht erkennbar sind: $S_{r,t}$ bezeichnet nur dann einen Stab, wenn $r+t=2n$; seine vier Nachbarn sind $S_{r\pm 1, t\pm 1}$.

Es zeigt sich, dass für jedes OD-Gruppoid die Stäbe $S_{r+2m, t+4n}$ einander translationsäquivalent sind. Dies wurde in Fig. 3 durch Polygone angedeutet, die in die Kästchen eingezeichnet sind. Bei der Aufstellung der allgemeinen Punktlage für ein OD-Gruppoid werden wir zweckmässigerweise jeweils die translationsäquivalenten Stäbe zusammenfassen: dementsprechend haben wir Stäbe $S_{2m, 4n}$, $S_{2m, 4n+2}$, $S_{2m+1, 4n-1}$ und $S_{2m+1, 4n+1}$ zu unterscheiden. Die Zweideutigkeit der z -Koordinaten drücken wir durch Parameter $\alpha_{2m, 4n}$, $\beta_{2m, 4n+2}$, $\gamma_{2m+1, 4n-1}$ bzw. $\delta_{2m+1, 4n+1}$ aus, die, unabhängig voneinander und für jedes Zahlenpaar m, n unabhängig, die Werte 0 oder 1 annehmen können. Jedes System derartiger Parameter charakterisiert ein bestimmtes OD-Gruppoid der Familie.

Tabelle 1. Koordinaten äquivalenter Punkte auf Stäben $S_{r,t}$

			$S_{r,t}$ für $m=n=0$
$x'+2m$	$y'+4n$	$\pm z' + \frac{1}{2}\alpha_{2m, 4n} + p$	$S_{0,0}$
$1-x'+2m$	$y'+2+4n$	$\pm z' + \frac{1}{2}\beta_{2m, 4n+2} + p$	$S_{0,2}$
$2-x'+2m$	$-y'+4n$	$\frac{1}{2}\pm z' + \frac{1}{2}\gamma_{2m+1, 4n-1} + p$	$S_{1,1}$
$1+x'+2m$	$-y'+2+4n$	$\frac{1}{2}\pm z' + \frac{1}{2}\delta_{2m+1, 4n+1} + p$	$S_{1,1}$

Für die allgemeine Punktlage ergeben sich auf diese Weise für jedes Gruppoid dieser Familie die in Tabelle 1 zusammengestellten Koordinaten (in Bruchteilen bzw. Vielfachen der Konstanten a', b', c').

2. OD-Gruppoid von maximalem Ordnungsgrad

Unter den bereits bekannten OD-Strukturen aus gleichartigen Schichten gibt es eine ganze Reihe von Strukturen, die ausgedehnte geordnete Bereiche von maximalem Ordnungsgrad enthalten (Dornberger-Schiff, 1964; Sedlacek & Dornberger-Schiff, in Vorbereitung). Bei diesen Strukturen treten im Röntgendiagramm Maxima auf den diffusen Stäben an denjenigen Stellen des reziproken Raumes auf, an welchen die betreffenden Strukturen von maximalem Ordnungsgrad Reflexe besitzen würden. Die Strukturen der verschiedenen geordneten Bereiche sind dabei einander äquivalent.

In analoger Weise sollen nun Strukturen (und ihnen entsprechend Gruppoid) von maximalem Ordnungs-

grad für OD-Strukturen aus gleichartigen Stäben definiert werden:

Ein Stabtripel (oder kürzer: Tripel) bestehe aus drei Stäben, von denen einer die anderen beiden als nächste Nachbarn besitzt. Von einer Struktur von maximalem Ordnungsgrad verlangen wir — ausser der Nachbarschaftsbedingung, die in jeder OD-Struktur erfüllt sein muss — die Äquivalenz von Stabtripeln, deren Projektionen einander äquivalent sind. Genügt diese Forderung (mit der Angabe der Lage einer hinreichenden Anzahl von Stäben), um die Struktur eindeutig zu bestimmen, so nennen wir diese von maximalem Ordnungsgrad.

Will man feststellen, ob eine gegebene Struktur der hier vorliegenden Familie von maximalem Ordnungsgrad ist, genügt es (wie man leicht sieht), einerseits jene Tripel zu betrachten, die in Projektion dem Tripel $(S_{1,1}; S_{0,0}; S_{1,1})$, andererseits jene, die in Projektion dem Tripel $(S_{0,0}; S_{1,1}; S_{0,2})$ äquivalent sind.

Zu jeder Projektion eines Tripels sind zwei einander nicht äquivalente räumliche Tripel denkbar, die genau diese Projektion ergeben; Die 'äusseren Stäbe' — d. h. $S_{1,1}$ und $S_{1,1}$ für das erste Tripel, $S_{0,0}$ und $S_{0,2}$ für das zweite — können nämlich entweder die gleichen oder sich um $\frac{1}{2}$ unterscheidende z -Koordinaten besitzen. Dementsprechend gibt es je zwei mögliche Bedingungen, welche die z -Koordinaten einerseits von Stäben $S_{r,t}$ mit konstantem t und um 2 differierendem r , andererseits mit konstantem r und um 2 differierendem t verknüpfen, wenn die Struktur von maximalem Ordnungsgrad sein soll. Sie sind in Tabelle 2(a) und 2(b) angegeben.

Wir setzen, wie in diesen Tabellen (mit $n'=2n$ bzw. $2n+1$)

$$\mu_{2m, 2n'} = \alpha_{2m, 2n'} \quad \text{oder} \quad \mu_{2m, 2n'} = \beta_{2m, 2n'}$$

je nach dem, ob n' gerade oder ungerade ist, und analog

$$\nu_{2m+1, 2n'+1} = \gamma_{2m+1, 2n'+1} \quad \text{oder} \quad \nu_{2m+1, 2n'+1} = \delta_{2m+1, 2n'+1}$$

Tabelle 2(a). Beziehung zwischen den z -Koordinaten zweier Stäbe $S_{r,t}$ und $S_{r+2,t}$ eines OD-Gruppoids von maximalem Ordnungsgrad

$z_{r+2, t-2r, t}$	φ
0	0
$\frac{1}{2}$	± 1
$\alpha_{2m+2, 4n} - \alpha_{2m, 4n}$	$= \varphi$
$\beta_{2m+2, 4n+2} - \beta_{2m, 4n+2}$	$= \varphi$
$\gamma_{2m+3, 4n-1} - \gamma_{2m+1, 4n-1}$	$= \varphi$
$\delta_{2m+3, 4n+1} - \delta_{2m+1, 4n+1}$	$= \varphi$

für beliebige m, n .

Diese Beziehungen lassen sich mit

$$\mu = \alpha \quad \text{oder} \quad \beta$$

$$\nu = \gamma \quad \text{oder} \quad \delta$$

wie folgt zusammenfassen:

$$\mu_{r,t} \equiv \mu_0, t + \frac{1}{2}r\varphi \quad (\text{mod } 2)$$

$$\nu_{r,t} \equiv \nu_1, t + \frac{1}{2}(r-1)\varphi \quad (\text{mod } 2)$$

Tabelle 2(b). Beziehungen zwischen den z -Koordinaten zweier Stäbe $S_{r,t}$ und $S_{r,t+2}$ eines OD-Gruppoids von maximalem Ordnungsgrad

$$\begin{aligned} z_{r,t+2} - z_{r,t} &= \psi \\ 0 &= 0 \\ \frac{1}{2} &= \pm 1 \\ \alpha_{2m,4n} - \beta_{2m,4n-2} &= \psi \\ \beta_{2m,4n+2} - \alpha_{2m,4n} &= \psi \\ \gamma_{2m+1,4n-1} - \delta_{2m+1,4n-3} &= \psi \\ \delta_{2m+1,4n+1} - \gamma_{2m+1,4n-1} &= \psi \end{aligned}$$

für beliebige m, n .

Diese Beziehungen lassen sich mit

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha \text{ oder } \beta \\ \nu &= \gamma \text{ oder } \delta \end{aligned}$$

wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \mu_{r,t} &\equiv \mu_{r,0} + \frac{1}{2}t\psi \pmod{2} \\ \nu_{r,t} &\equiv \nu_{r,1} + \frac{1}{2}(t-1)\psi \pmod{2}. \end{aligned}$$

Dann folgt aus den Beziehungen der Tabellen 2(a) und (b)

$$\begin{aligned} \mu_{r,t} &\equiv \mu_0 + \frac{1}{2}[r\varphi + t\psi] \pmod{2} \\ \nu_{r,t} &\equiv \nu_1 + \frac{1}{2}[(r-1)\varphi + (t-1)\psi] \pmod{2} \end{aligned} \quad (1)$$

wobei $\varphi=0$ oder $\varphi=\pm 1$ und $\psi=0$ oder $\psi=\pm 1$ gilt.

Tabelle 3. Raumgruppen und Gitterkonstanten der möglichen Strukturen von maximalem Ordnungsgrad

φ	ψ	Raumgruppe	Gitterkonstanten
0	0	$P 2_1/b$ 1 1	$\frac{1}{2}a$ b c
0	1	$P 2_1/n$ 1 1	$\frac{1}{2}a$ b c
1	0	B 1 $2_1/d$ 1	a b c
1	1	B 1 $2_1/d$ 1	a b c

In Tabelle 3 sind die vier sich durch Kombination der 2 mal 2 möglichen φ - und ψ -Werte ergebenden Fälle angeführt und die Raumgruppen und Gitterkonstanten der betreffenden geordneten Strukturen von maximalem Ordnungsgrad angegeben.

Wie ersichtlich, ergeben die an 3. und 4. Stelle angeführten OD-Gruppoiden mit $\varphi=\pm 1$ — und nur diese — die tatsächlich beobachteten Gitterkonstanten (a, b, c) und die B -Flächenzentrierung, die der beobachteten Regel '(hkl) nur mit $h+l=2n$ vorhanden', entspricht. Da beide OD-Gruppoiden zu derselben Raumgruppe führen, kann man zwischen diesen nicht durch Auslöschungsregeln oder durch Symmetrie der Reflexintensitäten unterscheiden. Eine Entscheidung zwischen ihnen kann nur durch einen Vergleich von berechneten und beobachteten Strukturparametern getroffen werden.

Die beiden Möglichkeiten unterscheiden sich in den partiellen Gleitspiegelebenen senkrecht zu \mathbf{a} , die als Produkt zweier σ -PDen $(1)(1)2_{\frac{1}{2}}$ und $(1)(n_{\frac{1}{2}}, 2)1$ entstehen: im ' b -Fall' verknüpfen b -Gleitspiegelebenen Stäbe $S_{r,t}$ mit gleichem (oder sich um $4n$ unterscheidendem) r , während eine n -Gleitspiegelung Stäbe miteinander zur Deckung bringt, deren r -Werte sich

um 2 (oder um $4n+2$) unterscheiden. Im ' n -Fall' ist es umgekehrt: Es sind n -Gleitspiegelebenen, welche Stäbe mit gleichem (oder sich um $4n$ unterscheidendem) r verknüpfen, während eine b -Gleitspiegelung Stäbe miteinander zur Deckung bringt, deren r -Werte sich um 2 (oder um $4n+2$) unterscheiden.

3. Die Zwillingsbildung; Strukturen von maximalem Ordnungsgrad als geordnete Bereiche einer fehlgeordneten Struktur

Ist die Lage eines Stabes (z. B. $S_{0,0}$), die dreier seiner Nachbarn (z. B. $S_{1,1}, S_{1,\bar{1}}$ und $S_{\bar{1},1}$), sowie die Tatsache bekannt, dass die Struktur von maximalem Ordnungsgrad ist, sind also Tripel mit äquivalenten Projektionen einander äquivalent, so ist dadurch die Lage jedes weiteren Stabes festgelegt. Ist der Charakter der Struktur von maximalem Ordnungsgrad durch Angabe von φ und ψ bestimmt, so ist nur noch die Lage zweier benachbarter Stäbe (z. B. $S_{0,0}$ und $S_{1,1}$) erforderlich, um die Lage aller übrigen Stäbe festzulegen. Entsprechend den in den Tabellen 2(a) und (b) angegebenen Bedingungen folgen nämlich die Lagen aller Stäbe $S_{2n,2n}$ (symbolisiert durch leere Kästchen) aus den Werten φ und ψ und der Lage eines derartigen Stabes; analoges gilt für die Stäbe $S_{2n+1,2n+1}$ (schraffierte Kästchen). Ist also die Äquivalenz der projektionsäquivalenten Tripel nur in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, aber nicht in allen Fällen realisiert, so kommt es zu Übergängen zwischen geordneten Bereichen, innerhalb welcher die in (1) auftretenden Größen μ_0 und ν_1 dieselben Werte annehmen; bei jedem Übergang von einem Bereich zu einem angrenzenden Bereich ändert sich jedoch μ_0 oder ν_1 (oder beide).

Kommen in der Struktur nur wenige geordnete Bereiche dieser Art vor, so werden wir von Zwillings sprechen. Ändert sich entweder μ_0 oder ν_1 , so ergibt sich eine Verzwilligung mit (001) als Zwillings ebene, ändern sich beide, so resultiert eine Parallelverwachsung. Derartige Zwillingsbildungen sind durch den OD-Charakter der Struktur verursacht; es ist daher sinnvoll, auch sie als OD-Zwillingsbildungen zu bezeichnen, obwohl sie sich von OD-Zwillingsbildungen bei OD-Strukturen aus Schichten in folgender Weise unterscheiden: Bei einem OD-Zwilling einer Schichtstruktur ist das Auftreten einer Grenzschicht (*boundary layer*) zu erwarten, welche beiden Zwillingsindividuen gemeinsam ist und mit einer OD-Schicht der Struktur identisch, also 2-dimensional periodisch ist (Dornberger-Schiff, 1959); in den vorliegenden und anderen OD-Strukturen aus Stäben braucht hingegen die den zwei Zwillingsindividuen gemeinsame Grenzschicht nur in einer Richtung (der Stabrichtung) periodisch zu sein, kann aber im übrigen von beliebiger Gestalt sein (Dornberger-Schiff, 1961). Fig. 3 zeigt schematisch eine derartige Struktur des n -Falls aus 2 Zwillingsindividuen.

Treten derartige Verzwilligungen innerhalb einer

Probe mit einheitlicher Überlagerungsstruktur häufig auf, werden wir von Mikrozwillingbildung sprechen; sind die geordneten Bereiche so klein, dass sich die Übergänge in Röntgenbeugungsdiagrammen dadurch zu erkennen geben, dass diejenigen Reflexe, die nicht der Überlagerungsstruktur entsprechen, als Intensitätsmaxima von diffusen Gebieten auftreten, so werden wir die Struktur als fehlgeordnet mit geordneten Bereichen von maximalem Ordnungsgrad beschreiben. Die Übergänge sind naturgemäss fließend.

4. Strukturfaktoren einer fehlgeordneten Struktur mit geordneten Bereichen maximalen Ordnungsgrades. Deutung der verallgemeinerten Patterson-Projektionen

Wir wollen nun den Strukturfaktor $F(\xi\eta l)$ an der Stelle $\xi=h$; $\eta=k$ für eine Struktur berechnen, die aus geordneten Bereichen von maximalem Ordnungsgrad besteht, wobei wir — entsprechend den Überlegungen der Abschnitte 2 und 3 — für φ den Wert ± 1 und für ψ einen konstanten Wert (0 oder 1) annehmen wollen.

Den Ursprung wählen wir so, dass $\alpha_{0,0}=0$ gilt und die Stäbe $S_{0,0}$, $S_{0,2}$, $S_{1,\bar{1}}$ und $S_{1,1}$ demselben Bereich angehören. Wir nennen zur Abkürzung die Fourier-Transformierte des Stabes $S_{0,0}$ an den Stellen hkl des reziproken Raumes (wie sie sich aus den Koordinaten der Tabelle 1 ergibt) $\Phi_\alpha(hkl)$; es gilt

$$\Phi_\alpha(hkl) = \sum_j f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j)] \cos 2\pi lz_j.$$

Für die Stäbe $S_{0,2}$, $S_{1,\bar{1}}$ und $S_{1,1}$ erhält man

$$\Phi_\beta(hkl) \cdot (-1)^{\psi l} = i^h (-1)^k \sum_j f_j \times \exp [2\pi i(-hx_j + ky_j)] \cos 2\pi lz_j (-1)^{\psi l},$$

$$\Phi_\gamma(hkl) \cdot (-1)^{\psi 0 l} = i^l (-1)^h \sum_j f_j \times \exp [-2\pi i(hx_j + ky_j)] \cos 2\pi lz_j (-1)^{\psi 0 l},$$

$$\Phi_\delta(hkl) \cdot (-1)^{(\psi+\psi_0)l} = i^{h+l} (-1)^k \sum_j f_j \times \exp [2\pi i(hx_j - ky_j)] \cos 2\pi lz_j (-1)^{(\psi+\psi_0)l}.$$

Setzen wir weiter $\Phi_\alpha = \Phi_\alpha(hkl)$, sowie $\Phi'_\alpha = \Phi_\alpha(\bar{h}\bar{k}l)$ usw. und beachten, dass $\Phi_\alpha(hkl) = \Phi_\alpha(hkl)$ gilt, so ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \Phi_\beta &= i^h (-1)^k \Phi'_\alpha; & \Phi_\gamma &= (-1)^{\frac{1}{2}(h+l)+k} \tilde{\Phi}'_\beta \\ \Phi_\gamma &= (-1)^h i^l \tilde{\Phi}'_\alpha; & \Phi_\delta &= (-1)^h i^l \tilde{\Phi}'_\beta \\ \Phi_\delta &= (-1)^{\frac{1}{2}(h+l)+k} \tilde{\Phi}'_\alpha; & \Phi_\delta &= i^{-h} (-1)^k \Phi'_\gamma. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun alle Stäbe ein und desselben Bereichs (B). Für Stäbe mit geradzahligem r und t ist dann nach (1)

$$\mu_{r,t} \equiv \mu^{(B)} + \frac{1}{2}[r+tp] \pmod{2},$$

für diejenigen mit ungeradzahligem r und t ist

$$\nu_{r,t} \equiv \nu^{(B)} + \frac{1}{2}[(r-1)+(t-1)\psi] \pmod{2}.$$

Für die Fourier-Transformierte des Bereichs B ergibt sich dann aus den Koordinaten der Tabelle 1

$$F^{(B)} = \sum_m (-1)^{m(h+l)} \{ (-1)^{\mu^{(B)l}} [\Phi_\alpha + (-1)^{\psi l} \Phi_\beta] + (-1)^{\nu^{(B)l}} \cdot [(-1)^{\psi l} \Phi_\gamma + \Phi_\delta] \}.$$

Für die von uns betrachteten Stellen des reziproken Raumes (Intensitätsmaxima der diffusen Scheibchen) gilt l =ungerade und h =ungerade. Die Summen sind demnach dem Volumen des Bereichs B proportional. Nennen wir

$$\begin{aligned} \varepsilon &\text{ den Volumenanteil der Bereiche mit } \mu^{(B)}=1 \\ 1-\varepsilon &\text{ den Volumenanteil der Bereiche mit } \mu^{(B)}=0 \\ \delta &\text{ den Volumenanteil der Bereiche mit } \nu^{(B)}=1 \\ 1-\delta &\text{ den Volumenanteil der Bereiche mit } \nu^{(B)}=0, \end{aligned}$$

so folgt für den Strukturfaktor der fehlgeordneten Struktur $F(hkl)$

$$F(hkl) = (2\varepsilon-1)(\Phi_\alpha + (-1)^\psi \Phi_\beta) + (2\delta-1)(\Phi_\gamma + (-1)^\psi \Phi_\delta)$$

und das Betragsquadrat ergibt sich zu

$$\begin{aligned} |F(hkl)|^2 &= (2\varepsilon-1)^2 (|\Phi_\alpha|^2 + |\Phi_\beta|^2 + (-1)^\psi \widehat{\Phi_\alpha \Phi_\beta}) \\ &+ (2\delta-1)^2 (|\Phi_\gamma|^2 + |\Phi_\delta|^2 + (-1)^\psi \widehat{\Phi_\gamma \Phi_\delta}) \\ &+ (2\varepsilon-1)(2\delta-1) [(\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\gamma} + \widehat{\Phi_\beta \Phi_\delta}) \\ &+ (-1)^\psi (\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\delta} + \widehat{\Phi_\beta \Phi_\gamma})]. \end{aligned}$$

Dabei wurde zur Abkürzung $\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\omega} = \Phi_\alpha \tilde{\Phi}_\omega + \tilde{\Phi}_\alpha \Phi_\omega$ gesetzt.

Mithilfe der oben angegebenen Beziehungen können wir nun diesen Ausdruck in einer Form schreiben, welche die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Summanden erkennen lässt:

$$\begin{array}{r} |F(hkl)|^2 = \frac{1}{2} [(2\varepsilon-1)^2 + (2\delta-1)^2] \cdot \{ [\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\alpha} + \widehat{\Phi'_\alpha \Phi'_\alpha}] \quad \bar{h} \quad \bar{k} \quad \bar{h}\bar{k} \\ + (-1)^\psi \cdot [\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\beta} + \widehat{\Phi'_\alpha \Phi'_\beta}] \quad + \quad + \quad + \\ + (2\varepsilon-1)(2\delta-1) \cdot \{ [\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\gamma} + (-1)^h \widehat{\Phi'_\alpha \Phi'_\gamma}] \quad - \quad + \quad - \\ + (-1)^\psi [\widehat{\Phi_\alpha \Phi_\delta} + (-1)^h \widehat{\Phi'_\alpha \Phi'_\delta}] \quad - \quad + \quad - \end{array}$$

Wie man sich leicht überlegt, bleiben bei Übergang von $|F(hkl)|^2$ zu $|F(\bar{h}\bar{k}l)|^2$ bzw. $|F(h\bar{k}l)|^2$ oder $|F(\bar{h}kl)|^2$ die am rechten Rand in der entsprechenden Spalte mit plus bezeichneten Summanden unverändert, während die mit minus bezeichneten ihr Vorzeichen ändern. Wir haben demnach monokline Symmetrie für die Intensitätsmaxima zu erwarten.

Bisher wurde für die Maxima auf den Scheibchen von Gryder, Donnay & Ondik (1958) tatsächlich monokline Symmetrie beobachtet, während Jarchow (1964) orthorhombische Symmetrie erhielt. In beiden Fällen war demnach die sich aus (2) ergebende monokline Symmetrie erfüllt.

Ob die von Jarchow erhaltene orthorhombische Symmetrie sich durch Summation der $|F|^2$ -Werte inkohärent streuender Mosaikblöckchen mit verschiedenen ε - und δ -Werten ergibt oder darauf schließen lässt, dass für den untersuchten Kristall entweder $\varepsilon \simeq \frac{1}{2}$ oder $\delta \simeq \frac{1}{2}$ gilt, bleibt dabei offen. Auf jeden Fall sind die Werte $|F(hkl)|^2 + |F(\bar{h}kl)|^2$ proportional den Betragsquadraten $|F_{g,r}(hkl)|^2$ der Strukturfaktoren einer fiktiven 'geordneten Teilstruktur', die folgendermassen definiert ist: sie enthält in einem B -flächenzentrierten Gitter mit den Gitterkonstanten a, b, c nur die Stäbe $S_{0,0}, S_{0,2}$ (und die ihnen translationsäquivalenten Stäbe), nicht aber Stäbe $S_{r,t}$ mit r, t ungerade. Sie entsteht somit aus der Struktur eines geordneten Bereichs, wenn die Stäbe $S_{r,t}$ mit r, t ungerade weggelassen und die verbleibende Struktur periodisch fortgesetzt werden. Die (periodisch fortgesetzte) Struktur eines Bereichs von maximalem Ordnungsgrad können wir uns demnach aus zwei derartigen geordneten Teilstrukturen zusammengesetzt denken, von denen die eine nur die Stäbe $S_{r,t}$ mit geradzahigen r und t , die andere nur die mit ungeradzahigen Indizes enthält.

Eine verallgemeinerte Cosinus-Patterson-Projektion

$$P^{(l_0 \cos)}(u, v) = \sum_h \sum_k [|F(hkl_0)|^2 + |F(\bar{h}kl_0)|^2] \times \cos 2\pi(hu + kv) \quad \text{mit } l_0 = 2n + 1$$

enthält demnach nur an solchen Stellen positive oder negative Maxima, welche interatomare Vektoren innerhalb ein und derselben fiktiven geordneten Teilstruktur entsprechen, nicht aber solche, welche Vektoren von einem Atom eines Stabes mit geradzahigen

r, t zu einem Atom eines Stabes mit ungeradzahigen r, t zuzuordnen wären. Die entsprechende verallgemeinerte Sinus-Patterson-Projektion P

$$P^{(l_0 \sin)}(u, v) = \sum_h \sum_k [|F(hkl_0)|^2 - |F(\bar{h}kl_0)|^2] \times \sin 2\pi(hu + kv) \quad \text{mit } l_0 = 2n + 1$$

kann hingegen nur solche Maxima enthalten, welche Vektoren von Atomen der einen fiktiven geordneten Teilstruktur zu Atomen der anderen entsprechen. In Fig. 4 sind die Lagen der Maxima in den beiden verallgemeinerten Projektionen, wie sie sich aus den Phosphor-Lagen der gewöhnlichen Projektion ergeben, angedeutet. Zwischen den ψ -Werten 0 und 1 lässt sich auf Grund des Vorzeichens der Maxima mit $v = \frac{1}{2}$ und $|u| < \frac{1}{4}$ in der verallgemeinerten Cosinus-Patterson-Projektion entscheiden: Dort liegen nämlich die Harker-Maxima, die im b -Fall ($\psi = 0$) positiv, im n -Fall ($\psi = 1$) negativ sein müssen.

Die Entscheidung zwischen Ringen und Ketten ist ebenfalls auf Grund der verallgemeinerten Patterson-Projektionen möglich. Wir betrachten zu diesem Zweck je zwei P-P-Maxima: sie mögen interatomare Vektoren von den beiden, in Projektion nicht zusammenfallenden P-Atomen eines Stabes (P(1) und P(2)) zu irgendeinem P-Atom (P') entsprechen. Derartige Paare von Patterson-Lagen sind in Fig. 4 durch Linien verknüpft. Die in Projektion zusammenfallenden Phosphat-Tetraeder hängen durch 'Brückensauerstoffe' zusammen, welche in Spiegelebenen liegen. Der Abstand d_1 bzw. d_2 der P-Atome dieser Tetraeder von der den entsprechenden Brückensauerstoff enthaltenden Spiegelebene kann nun nach unserer Kennt-

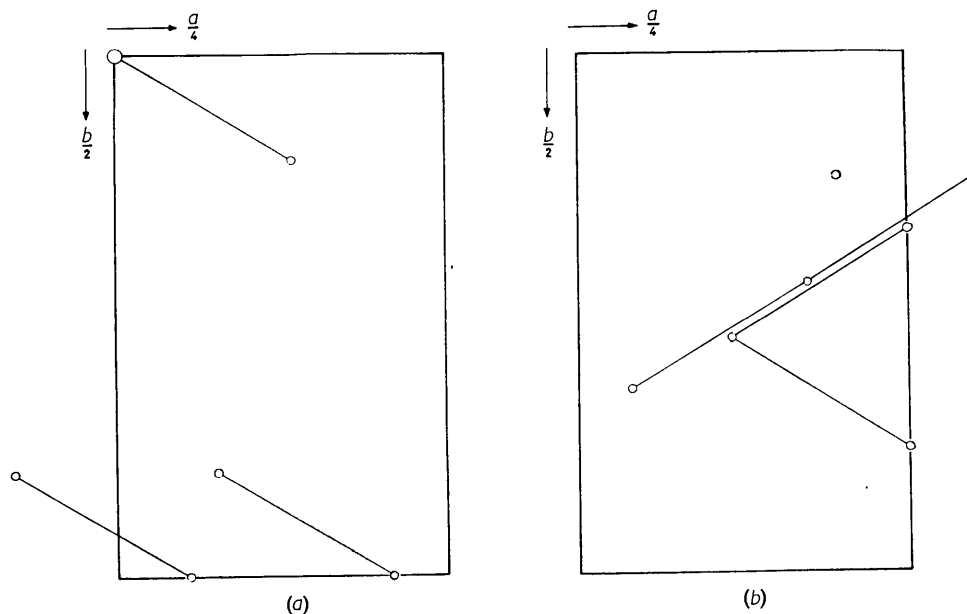


Fig. 4. Schematische Darstellung der Patterson-Lagen, die den P-P-Vektoren entsprechen, in xy -Projektion. (a) Lagen, die in Projektionen $P^{(l_0 \cos)}(u, v)$ zu erwarten sind, (b) Lagen, die in Projektionen $P^{(l_0 \sin)}(u, v)$ zu erwarten sind. Durch dünne Linien wurden Patterson-Lagen verbunden, welche P-P-Vektoren von einem festgehaltenen P-Atom zu zwei in Projektion nicht zusammenfallenden P-Atomen ein und desselben Stabes entsprechen.

nis der Phosphatgruppen nicht kleiner als 1,3 Å und nicht grösser als 1,65 Å sein. Für die z -Koordinaten z_1 und z_2 der P-Atome bezogen auf eine derartige Spiegelebene gilt demnach (siehe Fig. 5)

$$0,14 < z_1 + \omega_1 < 0,235; \quad 0,14 < z_2 + \omega_2 < 0,235$$

wobei ω_j gleich 0 oder $\frac{1}{2}$ ist und für Ringe $\omega_1 = \omega_2$, für Ketten $\omega_1 \neq \omega_2$ gilt.

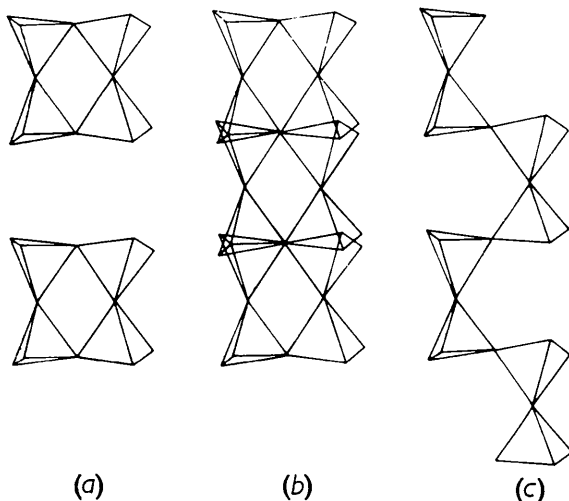


Fig. 5. Struktur des Phosphatanteils eines einzelnen Stabes (schematisch)

- (a) bei Annahme einer Ringstruktur,
 (b) bei Annahme einer Kettenstruktur,
 (c) Teil der Überlagerungsstruktur, die beiden Annahmen entspricht.

Wie aus elementaren trigonometrischen Überlegungen folgt, ist das Verhältnis des Gewichtsfaktors des $P(1)P'$ -Maximums zu dem $P(2)P'$ -Maximum

$$\begin{aligned} \text{wenn Ringe vorliegen, gleich } Q, \\ \text{wenn Ketten vorliegen, gleich } -Q, \end{aligned}$$

wobei $Q = \cos l_0 z_1 / \cos l_0 z_2$ ist. Für $l_0 = 1$ bzw. 3 oder 5 ist $Q > 0$, da $\cos l_0 z_j$ innerhalb des angegebenen Wertebereichs das Vorzeichen nicht wechselt. Somit müssen die in Fig. 4(a) und (b) durch Striche verknüpften Maxima gleiches (verschiedenes) Vorzeichen haben, wenn Ringe (Ketten) vorliegen.

Da die Summen $|F(hkl)|^2 + |F(\bar{h}kl)|^2$ gleich den Relativwerten der Betragsquadrate der Struktur-faktoren einer geordneten Teilstruktur sind, lassen sich ihre Wurzeln verwenden, als wären sie experimentell gefundene Absolutbeträge der Struktur-faktoren einer solchen Teilstruktur: sie können mit Struktur-faktoren, die für eine Teilstruktur berechnet wurden, verglichen werden, und verallgemeinerten Elektronendichteprojektionen zugrundegelegt werden. Über die Ergebnisse der Verwendung dieser Gedankengänge zur Bestimmung der Struktur des Natriumtetrametaphosphats soll gesondert berichtet werden (Jarchow,

1964). Hier sei nur mitgeteilt, dass diese Ergebnisse mit den hier dargelegten Überlegungen in Übereinstimmung sind: In der 3. verallgemeinerten Cosinus-Patterson-Projektion besitzen alle Maxima mit $u = \frac{1}{2}$ und $v < \frac{1}{2}$ dasselbe (nämlich negatives) Vorzeichen. Die prominenten Maxima entsprechen den in Fig. 4(a) gezeigten Lagen; in den dort durch dünne Linien verknüpften Lagen sind Maxima mit dem gleichen Vorzeichen. Verallgemeinerte Elektronendichteprojektionen und R -Faktorberechnungen sind mit den durch diese Cosinus-Patterson-Projektion nahegelegten Schlüssen im Einklang.

Die von Jarchow erhaltenen experimentellen Daten führen somit unter den oben angegebenen Annahmen — OD-Struktur aus gleichartigen Stäben — zu einer Struktur der abgeleiteten OD-Gruppoidfamilie mit geordneten Bereichen von maximalem Ordnungsgrad, welche dem n -Fall entsprechen, und ringförmigen Anionen.

Geringe Abweichungen von der Symmetrie $P(1)(1)m$ der einzelnen Phosphatringe, welche sich in dem Test auf Symmetriezentrum der Überlagerungsstruktur nicht bemerkbar machen würden, lassen sich allerdings bei dem gegenwärtigen Stand der Verfeinerung der Atomparameter noch nicht eindeutig ausschliessen.

Die Verfeinerung wird zudem durch relativ grosse experimentelle Fehler erschwert, die auftreten, weil aus Gründen der Belichtungszeit ein verhältnismässig grosser Kristall gewählt werden musste, so dass die Intensitäten durch Absorption verfälscht sind. Derartige experimentelle Fehler könnten durchaus geringe Abweichungen von der angenommenen Symmetrie maskieren, sodass sie der Beobachtung entgingen. In diesem Falle würde die beobachtete 2-dimensionale Fehlordnung darauf schliessen lassen, dass die den Stäben $S_{0,0}$ und $S_{1,1}$ zugeordneten Phosphatbaugruppen nicht als benachbart anzusehen wären und die Struktur sich nicht als OD-Struktur aus gleichartigen Stäben beschreiben liesse (s. o.). Trotzdem wäre die Struktur als OD-Struktur zu bezeichnen, sofern die Na-Atome auf dem Untergitter mit Periodizität $c/2$ liegen, allerdings als OD-Struktur aus zwei Arten von Stäben: aus Phosphat-Stäben mit der Periode c und Na-Stäben mit der Periode $c/2$. Die wesentlichen Ergebnisse — ringförmige Anionen, vorwiegend geordnete Bereiche von maximalem Ordnungsgrad — würden davon jedoch unberührt bleiben.

5. Zusammenfassung und Schlussbemerkungen

Das Auftreten diffuser Ebenen neben scharfen Punkten im reziproken Raum wies auf das Vorliegen einer 2-dimensionalen Fehlordnung hin und liess vermuten, dass es sich um eine OD-Struktur aus gleichartigen Stäben mit zu einander parallelen Stabachsen handle. Unter dieser Voraussetzung konnte aus den beobachteten Auslöschungsregeln und der Symmetrie der Intensitätsverteilung eindeutig auf die OD-Gruppoid-

familie geschlossen werden. Zu jedem Stab gibt es 4 Stäbe, die als nächste Nachbarn zu bezeichnen sind. Das Auftreten ausgeprägter Maxima liess weiterhin vermuten, dass in der Struktur geordnete Bereiche von maximalem Ordnungsgrad vorliegen, eine Vermutung, die durch die Symmetrie der Intensitätsverteilung in den diffusen Scheibchen eine weitere Stütze findet.

Es wird gezeigt, in welcher Weise die experimentell zugänglichen Intensitäten der Maxima auf den diffusen Scheibchen zur Berechnung von verallgemeinerten Patterson- und Elektronen-Dichteprojektionen herangezogen werden können, wie mit ihrer Hilfe zwischen ketten- und ringförmigen Anionen und zwischen 'b-Fall' und 'n-Fall' unterschieden werden kann.

Meinen Mitarbeitern, Frau H. Grell-Niemann, Frau Ch. Krause und Herrn Dr. P. Sedlacek möchte ich für viele fruchtbare Diskussionen danken.

Acta Cryst. (1964). **17**, 491

A Method for the Determination of Complex Cubic Metal Structures and its Application to the Solution of the Structure of NaCd_2 *

BY STEN SAMSON

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A.

(Received 21 March 1963 and in revised form 17 July 1963)

Structures of intermetallic compounds of certain cubic space groups can be completely surveyed or determined with the use of a single map, the packing map, apparently irrespective of the size of the unit cell and the number of parameters involved. For certain cubic space groups two or perhaps three packing maps will have to be used. Sections through coordination polyhedra represented with transparent templates can be fitted together on the packing map which then guides the search for a reasonable structural motif. This technique is of particular value if the atomic arrangement is such as to render the interpretation of Patterson maps extremely difficult. The structure of NaCd_2 (cube edge $a_0 = 30.56 \text{ \AA}$, space group $Fd\bar{3}m (O_h^7)$) was derived with the use of a single packing map, avoiding the time-consuming construction of three-dimensional models.

Introduction

The method described here utilizes the idea of Bragg & West (1926) to determine all the possible positions of the atoms in the unit cell relative to their symmetry elements through evaluation of the domains of neighbors that must not overlap. It is well known that if a structure is sufficiently simple it can be determined this way by straightforward, completely logical argu-

ments. If a structure is of considerable complexity, however, the purely geometrical reasoning can only serve as a guide in the search for a reasonable structural motif and guesses have to be made as to the structural elements (coordination polyhedra *etc.*) as well as to other features that may be exhibited in the structure. This method of treating structure problems was termed the stochastic method by Pauling (1933, 1955). So far, it has apparently been carried out only with the use of three-dimensional models.

The present method represents a refinement of the stochastic method of treating crystals of complex cubic intermetallic compounds. It differs from the methods described by Bragg & West (1926) and

References

- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 593.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 246.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 999.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1003.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten. Abh. Dtsch. Akad. Wiss.*
 DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. In Vorbereitung.
 GRIFFITH, J. E. (1956). *Phys. inorg. Chem.* **78**, 3867.
 GRZYDER, J. W., DONNAY, G. & ONDIK, H. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 38.
 JAGODZINSKI, H. (1959). *Phy. Bl.* **15**, 500.
 JARCHOW, O. H. (1964). *Acta Cryst.* Im Druck.
 JARCHOW, O. H. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1020.
 RAEUCHLE, R. F. & RUNDLE, R. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 85.
 SEDLACEK, P. & DORNBERGER-SCHIFF, K. In Vorbereitung.
 WOLFF, P. M. DE (1952). *Acta Cryst.* **5**, 286.

* Contribution No. 2951 from the Gates and Crellin Laboratories of Chemistry. The work reported in this paper was carried out under Contract No. Nonr-220(33) between the California Institute of Technology and the Office of Naval Research.