

Acta Cryst. (1967). **23**, 334

Lattice constants and space groups for several trihalide compounds. By GARY L. BRENNEMAN and ROGER D. WILLETT, *Department of Chemistry, Washington State University, Pullman, Washington 99163, U.S.A.*

(Received 14 February 1967)

Data are recorded for ammonium tribromide and five quaternary ammonium tribromides and bromochlorides.

In the search for compounds containing trihalide ions suitable for a structure determination preliminary investigations were carried out for several compounds presumed to contain Br_3^- , Br_2Cl^- , or BrCl_2^- ions. These preliminary investigations consisted of growing single crystals, taking rotation photographs and several layers of Weissenberg photographs to determine lattice constants and possible space groups, and measuring the density to obtain the number of molecules per unit cell.

$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBrCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}_3$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}_2\text{Cl}$ were prepared as described by Chattaway & Hoyle (1923). NH_4Br_3 was prepared as described by Roozeboom (1881). The results are shown in Table 1.

References

- CHATTAWAY, F. D. & HOYLE, G. (1923). *J. Chem. Soc.* **123**, 654.
 ROOZEBOOM, H. W. B. (1881). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **14**, 2398.

Table 1. *Unit cell data for several trihalide compounds*

Figures in parentheses are standard deviations of several measurements.

Compound	Possible space groups	a	b	c	Molecules per unit cell
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}_3$	<i>Pnnm</i> or <i>Pnn2</i>	13.30 Å (0.01)	9.40 Å (0.01)	23.96 Å (0.01)	12
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}_2\text{Cl}$	<i>Pnnm</i> or <i>Pnn2</i>	13.19 (0.02)	9.36 (0.01)	24.42 (0.01)	12
$(\text{CH}_3)_4\text{NBrCl}_2$	<i>Pnnm</i> or <i>Pnn2</i>	12.41 (0.03)	9.99 (0.02)	23.47 (0.05)	12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}_3$	<i>Pbcn</i>	27.81 (0.03)	14.19 (0.05)	14.87 (0.04)	16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}_2\text{Cl}$	<i>Pbcn</i>	27.62 (0.03)	14.08 (0.02)	14.73 (0.03)	16
NH_4Br_3	<i>Pnma</i> or <i>Pn2₁a</i>	9.66 (0.02)	6.27 (0.02)	9.08 (0.02)	4

Acta Cryst. (1967). **23**, 334

The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 . By P. Y. SIMONS* and F. DACHILLE, *Department of Geochemistry and Mineralogy and The Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U.S.A.*

(Received 8 December 1966)

TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 , is shown to be isostructural with $\alpha\text{-PbO}_2$ from powder X-ray techniques. The structural analysis revealed two sets of Ti-O distances in each octahedron, two at 2.05 ± 0.04 Å and four at 1.91 ± 0.07 Å. A Ti-Ti distance of 3.07 ± 0.04 Å is also observed.

A high-pressure phase of TiO_2 was first prepared by Dacheille & Roy (1962) but the powder pattern was not indexed owing to the small number and poor quality of the diffraction lines, and consequently the structure type was not determined. Jamieson (1965), Simons & Dacheille (1966) and Bendeliany, Popova & Vereshchagin (1966) independently suggested that this phase is isostructural with $\alpha\text{-PbO}_2$. It can easily be prepared from the other titanium dioxide polymorphs: anatase, brookite and rutile (Simons & Dacheille, 1966). Table 1 shows the lattice parameters of the high pressure phase determined by the different investigators as a function of different starting materials. TiO_2 II prepared from anatase was always intergrown with a short

range order phase which produced broad diffraction peaks introducing errors into the 2θ measurements. On the other hand, TiO_2 II synthesized from brookite showed sharp diffraction peaks but the starting brookite crystals were chemically impure with up to $\sim 1\%$ impurity, mostly in the form of iron and silicon. The chemical nature of the rutile boule used by Jamieson and rutile powder used by Bendeliany *et al.* is not known. These factors probably account for the variation in lattice parameters. A paper describing the phase relations of TiO_2 is in preparation.

This structure is not new among high pressure phases, since $\alpha\text{-PbO}_2$ (= PbO_2 II; White, Dacheille & Roy, 1962), MnF_2 II (Azzaria & Dacheille, 1961) and ZnF_2 II (Kabalina & Popova, 1963) also have this structure. Young & Schwartz (1962) found that FeVO_4 (rutile type) transformed to an orthorhombic phase under pressure. The lattice parameters, 2θ values and relative intensities they give indicate

* Present address: E. J. du Pont de Nemours & Co. Photo Products Division, Parlin, N. J. 08859, U.S.A.

that the high pressure phase of FeVO₄ has the α -PbO-structure (Roth & Waring, 1964).

Since single crystals could not be prepared, the determination of the structure was made from a powder compact, synthesized from brookite at 40 kbar and 450°C. X-ray measurements were made at atmospheric pressure and room temperature on the quenched TiO₂ II. This phase has persisted metastably at atmospheric conditions in our laboratory for over two years although it will convert to rutile on heating over 600°C at atmospheric pressure for a few hours. A compact geometry and diffractometer settings for maximum diffraction sensitivity were utilized as outlined by Klug & Alexander (1954). Intensities of the 14 observed reflections were collected on a Norelco diffractometer with Ni filtered Cu $K\alpha$ radiation and integrated intensities were measured with a planimeter.

Although a detailed structural analysis is not possible with these limited data, it was thought that a refinement would completely define this structure type and some insight into interatomic distances could be gained.

Table 2 lists the powder diffraction data for TiO₂ II. This phase belongs to the space group *Pbcn* and has four formula units per unit cell. The lattice constants were determined by Debye-Scherrer and slow-scan-diffractometer techniques with the aid of a silicon internal standard and a least-squares refinement of the data. The density was measured by a sink-float technique, using a TiO₂ II chip prepared from brookite, and was found to be 4.318 g.cm⁻³.

The refinement of the structure was carried out with the least-squares program written by Busing, Martin & Levy (1962). Since TiO₂ II is assumed isostructural with α -PbO₂ the positional parameters of this phase, as determined by Zaslavakij & Tolkacev (1952), were used as the initial model. The small set of data did not permit a refinement of the temperature factors so isotropic temperature factors of 0.5 Å² were used for both oxygen and titanium. Full ionization scattering curves were also used. The scale factor and the four atomic coordinates were the only parameters varied in the least-squares analysis.

Titanium atoms are located on the special positions 4(c) 0.000, *y*, 0.250 and oxygen atoms are found on the general equivalent positions 8(*d*). Table 3 gives the final parameters with their standard errors. The reflections give an unweighted discrepancy index *R*, which is $\Sigma |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| / \Sigma |F_{\text{obs}}|$, of 0.061. Table 4 lists the F_{obs} and F_{calc} values.

Interatomic distance calculations give two sets of Ti-O distances, one set of two at 2.05 ± 0.04 Å and the remaining four at 1.91 ± 0.07 Å. As expected, the O-O distances for the shared edges of the octahedra are shorter than the unshared edges. The two shared edges have O-O distances of 2.52 ± 0.04 Å. There are two other sets of O-O distances, two at 3.04 ± 0.04 Å and the remaining eight at 2.79 ± 0.08 Å. The Ti-Ti distance for the shared octahedra is 3.07 ± 0.04 Å.

The authors wish to thank The National Aeronautics and Space Administration for personal support *via* a Predoctoral Traineeship to one of us (P.Y.S.) and the Metallurgy Branch of the Office of Naval Research, Washington D.C. for support of the high pressure laboratory under contract Nonr 656(20).

Table 2. Powder diffractometer data of TiO₂ II

<i>h k l</i>	<i>d</i> obs	<i>d</i> calc	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ calc*	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ obs
1 1 0	3.493	3.489	48	57
1 1 1	2.851	2.850	100	100
0 2 0	2.749	2.749	10	12
0 0 2	2.473	2.470	11	12
0 2 1	2.400	2.402	10	11
1 0 2	2.177	2.167	12	11
1 2 1	2.126	2.120	19	20
1 1 2	2.015	2.016	10	8
2 2 0	1.759	1.745	4	6
1 3 0	1.705	1.698	17	20
2 0 2	1.669	1.666	15	21
2 2 1	1.651	1.645	43	31
1 1 3	1.490	1.489	16	13
3 1 1	1.399	1.393	13 (<i>b</i>)	14

b = broad

* The intensities were calculated from the relationship $I = mL_p F_{hkl}^2$ where *m* is the multiplicity, *L_p* the Lorentz-polarization factor for powders and F_{hkl} is the structure factor.

Table 3. Final positional parameters

Titanium	
<i>x</i>	0.000
<i>y</i>	0.171 ± 0.003
<i>z</i>	0.250
Oxygen	
<i>x</i>	0.286 ± 0.010
<i>y</i>	0.376 ± 0.006
<i>z</i>	0.412 ± 0.006

Table 4. Observed and calculated structure amplitudes

<i>h k l</i>	F_{obs}	F_{calc}
1 1 0	67	67
1 1 1	79	81
0 2 0	57	53
0 0 2	65	63
0 2 1	45	43
1 0 2	49	56
1 2 1	49	52
1 1 2	32	37
2 2 0	49	43
1 3 0	91	87
2 0 2	96	97
2 2 1	97	87
1 1 3	62	70
3 1 1	69	70

Table 1. Lattice parameters of TiO₂ II

	1	2	3	4	5
<i>a</i> (Å)	4.563 ± 0.016	4.515 ± 0.006	4.529	4.531 ± 0.001	4.51
<i>b</i> (Å)	5.469 ± 0.015	5.497 ± 0.005	5.464	5.498 ± 0.001	5.52
<i>c</i> (Å)	4.911 ± 0.019	4.939 ± 0.005	4.905	4.900 ± 0.001	4.79
Density, calc. (g.cm ⁻³)	4.330	4.329	4.37	4.350	4.37

(1) Synthesized from anatase, this study.

(2) Synthesized from brookite, this study.

(3) Synthesized from rutile (Jamieson, 1965).

(4) Synthesized from rutile (Bendeliany *et al.* 1966).

(5) Theoretical estimate using close packing of spheres considerations (Pauling & Sturdivant, 1928).

References

- AZZARIA, L. & DACHILLE, F. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 889.
 BENDELIANY, N. A., POPOVA, S. V. & VERESHCHAGIN, L. F. (1966). *Geokhimiya*, 499.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS—A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 DACHILLE, F. & ROY, R. (1962). *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **41**, 225.
 JAMESON, J. C. (1965). Private communication.
 KABALKINA, S. S. & POPOVA, S. V. (1963). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **153**, 1310.
 KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1954). *X-ray Diffraction Procedures*, New York: John Wiley.
 PAULING, L. & STURDIVANT, J. H. (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 239.
 ROTH, R. S. & WARING, J. L. (1964). *Amer. Min.* **49**, 242.
 SIMONS, P. Y. & DACHILLE, F. (1966). Geol. Soc. Amer., Annual Meeting, San Francisco, Calif.
 WHITE, W. B., DACHILLE, F. & ROY, R. (1961). *J. Amer. Ceram. Soc.* **44**, 170.
 YOUNG, A. P. & SCHWARTZ, G. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1305.
 ZASLAVSKIJ, A. I. & TOLKACEV, S. S. (1952). *Structure Reports*, **16**, 224.

Book Reviews

Works intended for notice in this column should be sent direct to the Editor (A.J.C. Wilson, Department of Physics, The University, Birmingham 15, England). As far as practicable books will be reviewed in a country different from that of publication.

Silicate science. Vol. IV. Hydrothermal silicate systems. By W. EITEL. Pp. xiv+617. New York and London: Academic Press, 1966. Price \$24.

Nach den Teilbänden II (vgl. *Acta Cryst.* **21** (1966), 453), III und V liegt jetzt Teil IV dem Rezensenten zur Besprechung vor. Mit ihm ist das Gesamtwerk abgeschlossen, das nicht nur die 'Silikatwissenschaften' der letzten 10 Jahre referiert, sondern diese im Zusammenhang mit den Nachbargebieten betrachtet. Das Aufzeigen zahlreicher Beziehungen und Verbindungen zu scheinbar abliegenden und andersgearteten Problemkreisen ist ein Charakteristikum des Eitel'schen Werkes, das in dem vorliegenden Band an dem Einarbeiten vor allem petrologischer und geochemischer Fragestellungen deutlich wird. Diese Betrachtungsweise ist für den Benutzer von ausserordentlichem Wert: einerseits wird er auf Veröffentlichungen hingewiesen, die er bei Beschränkung auf das engere Gebiet seiner Arbeit wohl kaum gefunden hätte; andererseits lohnt es, den 'Eitel' auch bei Problemen zu Rate zu ziehen, die auf den ersten Blick kaum etwas mit dem Inhalt zu tun haben. Als Beispiele seien genannt die Angaben über die Fehler bei der Altersbestimmung nach der K-Ar-Methode, welche durch Edelgasdiffusion verursacht werden, sowie die Daten über die Zeolithe als Molekularsiebe.

Der Inhalt dieses Bandes ist in zwei grosse Abschnitte eingeteilt. Der erste behandelt *Silicate Systems with Volatiles* auf über 450 S. Nach allgemeineren Paragraphen, die insbesondere den engen Zusammenhang mit den Problemen und Methoden der Petrologie und Geochemie darstellen, werden Apparaturen, Methoden und Einzelsysteme der Hydrothermalsynthese besprochen. Insgesamt ist die Literaturerfassung wegen der besonderen Aktualität des Themas dieses Bandes bis in die jüngste Zeit durchgeführt: im Text bis 1964, in einem Anhang, auf den im Text an den geeigneten Stellen hingewiesen wird, bis 1965. Der zweite Abschnitt mit 130 S. trägt die Überschrift *Dehydration Behavior of Silicate Hydrates: Zeolites and Related Materials*. Neben allgemeinen Bemerkungen findet man hier Angaben über Tonminerale, über Sorptions- und Austauschereigen-

schaften sowie über das Verhalten von Gelen, die man dem Titel nach nicht ohne weiteres erwarten würde.

Die Benutzbarkeit eines solchen Referenzwerkes ist wesentlich mitbestimmt von der Güte und Ausführlichkeit der Register. Hier wird auf über 50 S. in je einem Autoren-, Sach-, Verbindungs- und Mineralindex alles Wichtige aufgeführt und so die leichte Auffindung auch schwer einzuordnender Sachverhalte ermöglicht. Dies ist notwendig, weil man ein Buch wie das vorliegende nicht lesen, sondern von Fall zu Fall unter geeigneten Schlagworten die gewünschte Information suchen wird. Proben haben ergeben, dass man die gesuchte Information rasch finden kann. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass neben der leichter zugänglichen Literatur auffallend viele schwer zugängliche Stellen zitiert sind, so dass auch der in ein Spezialgebiet Eingearbeitete das Eitelsche Werk mit Vorteil benutzt. Dies betrifft vor allem sonst unbeachtete deutsche und russische Veröffentlichungen. Oft wird es zweckmässig sein, das Zitat als Hinweis auf die Literaturstelle, aber nicht als Ersatz für das Lesen der Originalarbeit anzusehen. Bei der gewaltigen Fülle des verarbeiteten Materials sind Fehler und Irrtümer nicht zu vermeiden und machen sich gelegentlich bemerkbar.

Der vorliegende Band ist für den Silicatwissenschaftler allgemein, insbesondere aber für den Mineralogen und Petrologen wertvoll. Er gibt uns zusammen mit den anderen Bänden des Werkes ein Mittel in die Hand, die auch auf dem Silicatgebiet über uns hereingebrochene Literaturflut zu beherrschen und die von anderen geleistete wissenschaftliche Arbeit zu erfassen. Darüberhinaus steckt er voller Anregungen und enthält viele Ideen des Verfassers, die auch den eigenen Untersuchungen zugute kommen können.

H. WONDRA TSCH EK

*Mineralogisches Institut
 Technische Hochschule
 75 Karlsruhe
 Hertzstr. 16
 Deutschland*