

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1955). 8, 289

Einige Beispiele für die Ortskorrelation der Elektronen in Kristallstrukturen. Von K. SCHUBERT,
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 29. November 1954)

Für die Kristallstruktur des Galliums (Laves, 1933; Bradley, 1935) wurden bislang keine einleuchtenden Strukturargumente angegeben. Insbesondere genügt die Struktur des Elements nicht der sogenannten $n-8$ Regel (Hume-Rothery, 1950). Es wurde jedoch vermutet, dass die Tatsache der gitterartigen Ortskorrelation der Valenzelektronen gestattet, die Struktur besser zu verstehen (Schubert, 1950a, 1953). Unter Ortskorrelation wird dabei die Erscheinung verstanden, dass sich die Elektronen im Elektronengas eines Metalls nicht nur vermöge des Pauli-prinzips, sondern auch wegen elektrostatischer Abstossungsenergie gegenseitig ausweichen. Das Atomgitter nimmt eine solche Kristallstruktur an, die (neben anderen Bedingungen (z. B. Schubert, 1954a)) eine möglichst günstige Korrelation der Elektronen gestattet. Nun wurde für das im periodischen System dem Ga benachbarte Ge eine $A1$ -Korrelation der Valenzelektronen vorgeschlagen (Schubert, 1950b). Andererseits wurde festgestellt, dass sich Ga in Legierungen mit Fe so verhält, als ob seine $3d$ -Elektronen von den Valenzelektronen statistisch unabhängig seien, sodass sie lediglich wie räumliches Potential wirken (Schubert, 1954b). Es liegt daher die Annahme nahe, dass auch im Ga eine gitterartige Ortskorrelation der Valenzelektronen vorliegt. In der Tat ist der folgende Vorschlag möglich. Man errichte aus den Vektoren a, b, c der acht Atome enthaltenden quasi-tetragonalen Elementarzelle des Ga die quasi-kubische Fundamentalkonfiguration mit den Vektoren $a/2, b/2, c/3$ und vervollständige diese durch Zentrierung zu einem $B2$ -Elektronenplatz-Gitter (zwei Spinmöglichkeiten). Dann ist die Zahl der Elektronenplätze je Zelle 24, was zu dem Angebot von 24 Valenzelektronen passt. Man kann dies Gitter in eine geeignete Stellung zum Atomgitter bringen, so dass die an einen Ortskorrelationsvorschlag zu stellenden Anforderungen gut erfüllt sind. Es zeigt sich, dass der Vorschlag gestattet, nicht nur das Achsverhältnis der Struktur, sondern auch die Lage der Atome besser zu verstehen. Mit dem obigen Vorschlag ist nicht ausgesagt, dass die d -Elektronen der Ga Atome keinen Beitrag zum Bindungszustand liefern, sondern nur, dass die Art der Struktur bereits aus der Art der Bewegung der Valenzelektronen besser verstanden werden kann. Es ist zu beachten, dass in dem Vorschlag nicht alle Atome in gleicher Weise von Elektronenplätzen umgeben sind. Diese Eigenschaft möge vorläufig Phasenwechselsecheinung genannt werden. Man begegnet ihr häufig bei der Suche nach einer plausiblen Ortskorrelation.

Eine andere Elementstruktur, die nicht ohne weiteres verständlich erscheint, ist die des schwarzen Phosphors nach Hultgren, Gingrich & Warren (1935). Die Autoren betonen zwar die Ähnlichkeit zur Struktur des Arsens

und weisen auf den nahezu tetraedrischen Winkel der kovalenten Bindungen hin, aber aus diesen Vorstellungen folgt z. B. nicht, warum der kleinste Abstand zwischen zwei 'nicht gebundenen' Atomen gerade 3,9 Å ist. Fragen wir, herkommend von der Elektronengas-Vorstellung nach einer elektrostatisch günstigen Fundamentalkonfiguration, so bietet sich eine $B1$ -Korrelation dar, die aus den Vektoren $b/4+c/10, b/4-c/10$ und $a/2$ aufgebaut werden kann. Sie hat 40 Plätze je Zelle, während die acht P-Atome 40 Valenzelektronen anbieten. Diese Fundamentalkonfiguration der Valenzelektronen wird kubisch, wenn $a:b:c = 1:1,4:3,5$. Das beobachtete Achsverhältnis beträgt 1:1,32:3,2. Eine exakte Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erwarten. Für Ge wurde wie oben erwähnt eine $A1$ -Korrelation der Valenzelektronen gefunden, und man kann die für As vorgeschlagene Korrelation (Schubert, 1953) durch kleine Verrückung der Atomplätze in eine $A1$ -Korrelation überführen, die stellenweise zu einer $B1$ -Korrelation aufgefüllt ist. Nimmt man den kürzesten Abstand zweier Elektronen in der $A1$ -Korrelation als gegebene Größe an, so ist also eine vollständige $B1$ -Korrelation dichter gepackt als eine nur stellenweise aufgefüllte $A1$ -Korrelation. Von diesem Standpunkt aus ist es bemerkenswert, dass die $A17$ Modifikation des Phosphors bei erhöhtem Druck erhalten wird.

Ebenfalls eine $B1$ -Korrelation kann bei der Struktur von SiS (Zintl & Loosen, 1935) angenommen werden. Die Verbindung ist offenbar im Sinne $Si^{4+}S_2^{2-}$ zu verstehen, dennoch weist sie nicht einen Fluorit- oder Rutiltyp auf, den man bei Ionengittern erwarten würde, sondern eine dichteste Packung von S-Anionen in deren Lücken sich Si-Kationen befinden, wobei die Anionenlage in eigentümlicher Weise innerlich verzerrt ist. Man gelangt zu einem den Anforderungen gerecht werdenden Vorschlag, wenn man annimmt, dass nur die äussersten p -Elektronen an einer gitterartigen Ortskorrelation beteiligt sind, d. h. 10 Elektronen je Formeleinheit. Man baut die Fundamentalkonfiguration auf mit den Vektoren $(a \pm b)/4$ und $c/5$. Diese Korrelation erfüllt die Anforderungen und weist außerdem die Phasenwechselerscheinung auf. Die Struktur des SiS_2 wurde von Weiss & Weiss (1953) auch bei einer SiO_2 Modifikation gefunden. Es erscheint somit das $SiO_2(C42)$ als Modifikation mit $B1$ -Korrelation der p -Elektronen; das $SiO_2(C9)$ als Modifikation mit $B2$ -Korrelation der Valenzelektronen (Schubert, 1950b) und das $SiO_2(C8$, Quarz) (Wei, 1935) als eine Modifikation, bei der die gitterartige Ortskorrelation noch tiefer in das Atom hinein durchdringt (Durchdringungskorrelation). Schreibt man in der Tat dem Si-Atom 12 und dem O-Atom 6 Elektronen zu, so werden 72 Elektronen je

Elementarzelle angeboten. Mit den Vektoren $\mathbf{a}_1/3$, $\mathbf{a}_2/3$, $2\mathbf{a}_1/9 + \mathbf{a}_2/9 + \mathbf{c}/9$ baut man eine $B1$ -Fundamentalkonfiguration mit 81 Plätzen je Atomgitterzelle auf. Für idealkubische Fundamentalkonfiguration folgt ein Achsverhältnis von 1,2 während das beobachtete 1,1 beträgt. Legt man nur 8 äquidistante Elektronenplatzebenen senkrecht zur c -Achse in die Zelle, so bekommt man einerseits eine bessere Übereinstimmung des Achsverhältnisses und der Elektronenzahl, dafür aber andererseits die Phasenwechselerscheinung. Die angegebene Ortskorrelation gestattet einige Züge der Struktur des Quarzes besser zu verstehen.

Die Berücksichtigung einer kristallinen Ortskorrelation die verschiedene Gruppen von Elektronen erfasst, bildet nicht nur ein neues Einteilungsprinzip der Kristallstrukturen, sondern gestattet auch, wie anderweitig dargelegt werden soll, eine Erklärung spezieller Eigenschaften der Kristallstrukturen.

Acta Cryst. (1955). **8**, 290

Crystal data for spurrite, $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CO}_2$. By J. V. SMITH, *Department of Mineralogy and Petrology, Cambridge, England*

(Received 7 February 1955)

The minerals spurrite, tilleyite and scawtite together comprise the calcium carbonate-silicate group. All three members are the product of thermal metamorphism in contact zones between hot acid magmas and rocks bearing calcium carbonate. The crystal structure of tilleyite has been determined by Smith (1953). The lattice parameters and other crystal data for scawtite have been measured by McConnell (1955).

Spurrite was first described by Wright (1908) and was later recognized by Tilley (1929) in the well-known contact zone at Scawt Hill, Northern Ireland. The crystals used in the present X-ray investigation were kindly provided by Prof. C. E. Tilley and the optical and physical data are taken from his paper. Results are shown in Table 1.

Table 1. *Crystallographic data for spurrite*

Lattice parameters

$$a = 10.46 \pm 0.05, b = 6.70 \pm 0.03, c = 14.28 \pm 0.07 \text{ \AA}, \beta = 101 \pm 1^\circ$$

Space group

$$P2_1/a$$

Composition

4 (calc. 4.03) units of $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CO}_2$ in the above unit cell

Optical data

$$\alpha = 1.640 \pm 0.003, \beta = 1.674 \pm 0.003, \gamma = 1.679 \pm 0.003$$

$$y = X, z : Z = 33^\circ, 2V = 39^\circ, \text{ negative}$$

Physical data

Specific gravity: 3.01

Cleavages: (001) perfect, (100) poor

Twinnings: (a) parallel to (001), polysynthetic
(b) rare, simple, almost parallel to optic axial plane

The author has measured the intensities of 1300 hkl reflexions from oscillation photographs taken with $\text{MoK}\alpha$ radiation. Five bounded projections of the Patterson synthesis were calculated, the plane of projection being parallel to (010).

Literatur

- BRADLEY, A. J. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 302.
HULTGREN, R., GINGRICH, N. S. & WARREN, B. E. (1935). *J. Chem. Phys.* **3**, 351.
HUME-ROTHERY, W. (1950). *The Structure of Metals and Alloys*, S. 27. London: Institute of Physics.
LAVES, F. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 256.
SCHUBERT, K. (1950a). *Z. Metallk.* **41**, 417.
SCHUBERT, K. (1950b). *Z. Naturforsch.* **5a**, 345.
SCHUBERT, K. (1953). *Z. Metallk.* **44**, 102.
SCHUBERT, K. (1954a). Mitteilung, Kongress der Internationalen Union der Kristallographie.
SCHUBERT, K. (1954b). *Arch. Eisenhüttenw.* Im Druck.
WEI, P. H. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 355.
WEISS, AL. & WEISS, AR. (1953). *Naturwissenschaften*, **41**, 12.
ZINTL, A. & LOOSEN, K. (1935). *Z. Phys. Chem. A*, **174**, 301.

Attempts to solve the crystal structure of spurrite have so far been unsuccessful. The chemical formula may be rewritten $\text{Ca}_5 \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot \text{CO}_3$, which is consistent with the presence of isolated silicon tetrahedra and planar CO_3 groups linked together by Ca ions. The orientation of the tetrahedra is revealed by the direction of the short vectors in the Patterson maps. The bases of the tetrahedra are nearly parallel to (010) and the projection of one of the Si-O vectors on this plane is parallel to the x axis. The bulk of the vector density is contained in an array of peaks which lie close to the pseudo-hexagonal lattice points defined by the intersections of the plane (040) with the lines formed by the mutual intersections of the planes (204), (205) and (401). The spacing of the (040) planes is 1.7 Å and the planes (204), (205) and (401) form an hexagonal array of side 3.1 Å. There are planes of pseudo-symmetry along the mutually perpendicular planes (401) and (001). As the (001) plane is also the preferred twin-plane the crystal structure should have a high pseudo-symmetry across (001). There should also be a plane parallel to (001) which cuts only weak bonds, for this direction is a plane of perfect cleavage. The calcium atoms must form a pseudo-hexagonal array and the oxygen atoms probably fall on a similar hexagonal array which is a sub-multiple of the calcium array. The CO_3 group is probably parallel or sub-parallel to (010), since spurrite is optically negative and the y axis is the acute bisectrix.

I am grateful for the helpful supervision of Dr W. H. Taylor and Dr H. D. Megaw of the Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, where this work was carried out.

References

- MCCONNELL, J. D. C. (1955). *Amer. Min.* In the Press.
SMITH, J. V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 9.
TILLEY, C. E. (1929). *Miner. Mag.* **22**, 77.
WRIGHT, F. E. (1908). *Amer. J. Sci.* (4), **26**, 547.