

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR VON SESQUIOXYDEN UND VERBINDUNGEN ABO_3

VON
WILLIAM HOULDER ZACHARIASEN

MED 22 TEXTFIGUREN UND 1 TAFEL

SKRIFTER UTGITT AV DET NORSKE VIDENSKAPS-ÅKADEMI I OSLO
I. MAT.-NATURV. KLASSE. 1928. No. 4

UTGITT FOR FRIDTJOF NANSENS FOND

OSLO
I KOMMISSJON HOS JACOB DYBWAD
1928

Fremlagt i den mat.-naturv. klasses møte den 25. mai 1928 ved prof. dr. V. M. Goldschmidt.

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	7
Spezieller Teil	9
Einleitung	9
Die Struktur der Kristalle mit Korundtypus	15
Die Struktur der C-Kristallart der Sesquioxyde	25
Einleitung	25
Bestimmung der Elementarzelle	26
Ermittlung der Atompositionen	34
Diskussion der Atomanordnung	45
Über die Kristallstruktur von Bixbyit	47
Die Kristallstruktur des Lithiumnitrats	53
Über die Kristallstruktur von Cadmiumkarbonat	56
Strukturuntersuchungen in der Aragonitreihe	59
$PbCO_3$	60
$BaCO_3$	66
$SrCO_3$	68
Über die Kristallstruktur von Silbernitrat	70
Die Kristallstruktur von Rubidiumnitrat	74
Die Kristallstruktur von Kaliumchlorat	82
Die Kristallstruktur des Kaliumbromats	90
Bemerkung über die Struktur von Jodsäure, HJO_3	99
Die Kristallstruktur von Natriumjodat	100
Die Kristallstruktur von Cäsiumjodat	106
Die Kristallstruktur von $SrZrO_3$	109
Die Kristallstruktur von $CdTiO_3$	111
Bemerkungen über unvollendete Strukturuntersuchungen von Verbindungen ABO_3	112
Allgemeiner Teil	114
Einleitung	114
Strukturarten der Sesquioxyde	117
Allgemeine Übersicht der Typen	117
Der Korundtypus	119
Die C-Kristallart	122
Die A-Kristallart	124
Der Arsenolithtypus	126
Strukturarten der Verbindungen ABO_3	127
Allgemeine Übersicht der Typen	127
Klasse I	130
Der Kalkspattypus	130
Der Aragonittypus	134
Der $RbNO_3$ -Typus	135
Klasse II	136
Der $NaClO_3$ -Typus	143
Der $KClO_3$ -Typus	145
Der $KBrO_3$ -Typus	146
Klasse III	147
Klasse IV	149
Der Ilmenittypus	149
Der Perowskittypus	150
Allgemeine Schlußfolgerungen über den Bau der Gittertypen A_2O_3 und ABO_3	155
Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	160

VORWORT

Die vorliegende Arbeit enthält einen experimentellen und einen allgemeinen Teil. Während ich im ersten Teil eine Reihe rein strukturanalytischer Untersuchungen von Verbindungen A_2O_3 und ABO_3 bespreche, versuche ich im zweiten Teil mittels des vorliegenden Materials einige Schlußfolgerungen über den Bau dieser Verbindungen zu ziehen.

Die Arbeit wurde von Oktober 1927 an planmäßig durchgeführt. Einige Untersuchungen gehen jedoch auf frühere Zeit zurück, wie beispielsweise die Strukturermittlung der Sesquioxyde (1925) und des Lithiumnitrats (1926).

Eine schwierige Aufgabe war es, die Grenzen der Arbeit festzulegen. Eine Begrenzung war einerseits durch die Schwierigkeit der Strukturuntersuchungen gegeben. Beispielsweise war eine Ermittlung der Atomanordnung von Verbindungen RPO_3 und $RSiO_3$ wegen des komplizierten Aufbaues mit den zu meiner Verfügung stehenden Mitteln völlig ausgeschlossen. Ferner erschien es am zweckmäßigsten, vorläufig solche Verbindungen zu behandeln, deren Darstellung keine sehr großen Schwierigkeiten darbietet. Schließlich war eine Begrenzung auch durch den Umstand gegeben, daß die meisten Strukturuntersuchungen heute nur dann durchführbar sind, wenn kristallographische Daten der zu untersuchenden Substanzen vorliegen, bzw. wenn man solche durch die Darstellung guter Kristalle schaffen kann.

Unter Anwendung dieser Gesichtspunkte wurden die zweckmäßigsten Verbindungen herausgesucht. Besonderes Gewicht wurde natürlich gleichzeitig darauf gelegt, daß ein hinreichend reichhaltiges Material für die Überlegungen im allgemeinen Teil beschafft werden sollte.

Ich habe in dieser Arbeit den Weg gewählt, reichhaltiges Beobachtungsmaterial zu veröffentlichen. In bezug auf den Text ist die Arbeit so kurz wie möglich gehalten, in der Erwartung, daß dadurch die Schlußfolgerungen doch nicht unverständlich werden.

Die Untersuchung wurde im Mineralogischen Institut der Universität in Oslo ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, der mir während der Arbeit in jeder Weise seine wertvolle Hilfe zu Teil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. Ich habe ihm u. a. dafür zu danken, daß er mir die Hilfsmittel des Institutes, eine große Zahl zum

Teil von ihm selbst dargestellter Präparate und viele auf seine Veranlassung früher hergestellte Röntgenaufnahmen zur Verfügung stellte, und daß er mich bei jeder Gelegenheit mit seinem Rat unterstützte.

Die für meine Untersuchungen benutzten Mineralien wurden mir aus der Sammlung des Mineralogisch-Geologischen Museums durch die Güte des Direktors, Herrn Prof. J. SCHELIG, zur Verfügung gestellt, wofür ich meinen lebhaften Dank ausspreche.

Während eines kurzen Aufenthaltes in Manchester hatte ich Gelegenheit, die in den dortigen physikalischen Laboratorien verwendeten Bearbeitungsmethoden der Röntgenaufnahmen kennen zu lernen. Dies wurde mir durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. W. L. BRAGG und seines Mitarbeiters Herrn Dr. J. WEST möglich gemacht, was dankend zu erwähnen ich nicht unterlassen darf.

Herrn cand. E. BROCH bin ich für die Herstellung zahlreicher Röntgenaufnahmen zu Dank verpflichtet¹. Ebenso schulde ich Dank den Herren Dr. G. LUNDE und cand. H. HARALDSEN, die eine Reihe der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen dargestellt haben².

Die Untersuchungen wurden dadurch ermöglicht, daß mir aus dem „Fridtjof Nansens Fond“ und „Professor Fr. Petersens Fond“ Mittel zur Verfügung gestellt wurden.

¹ Einige Pulveraufnahmen verdanke ich auch den Herren Dr. T. BARTH, K. STENVIK, Dr. F. ULRICH. Die Laueaufnahmen habe ich selbst aufgenommen; ebenfalls einige der Dreh- und Pulverdiagramme.

² Den Herren Dr. F. MACHATSCHKI und stud. geol. H. R. VON GAERTNER bin ich für sprachliche Hilfe zu Dank verpflichtet.

SPEZIELLER TEIL

Einleitung.

Seit den grundlegenden Untersuchungen von LAUE's und der beiden BRAGG hat sich die Röntgenkristallographie in rascher und ungeahnter Weise entwickelt. Besonders haben die letzten 5 Jahre eine Reihe großer Fortschritte dieser Wissenschaft gebracht. Es hat dieses seine Ursache erstens in der Tatsache, daß die Anzahl von Forschern, die sich mit Strukturuntersuchungen beschäftigen, immer größer geworden ist, und daß dadurch ein sehr großes Material beschafft wurde. Zweitens wurde von verschiedenen Forschern eine verbesserte Methodik angewandt, weshalb die Ergebnisse sowohl in bezug auf Eindeutigkeit als auch auf Genauigkeit den früheren ganz überlegen sind. Im Zusammenhang hiermit steht auch die Tatsache, daß unsere Kenntnis der Vorgänge bei der Reflexion der Röntgenstrahlen größer geworden ist, d. h. wir kennen heute viel besser die Faktoren, von denen die Intensität der Reflexe abhängt, und sind daher imstande, ziemlich genaue Intensitätsformeln anzugeben. Ferner sind die Ergebnisse der Raumgruppentheorie systematisch für Strukturuntersuchungen behandelt und in die zweckmäßigste Form gebracht.

Um eine Fülle von zweifelhaften Ergebnissen zu vermeiden, hat es sich als notwendig erwiesen, die Forderungen an eine strukturanalytische Arbeit zu verschärfen. Besonders R. W. G. WYCKOFF hat sich dadurch verdient gemacht, daß er die allgemeinen Regeln für eine eindeutige Strukturbestimmung aufstellte.

Ich habe das LAUE-Verfahren, das Dreh- und Schwenk-Verfahren und die Pulvermethode benutzt. Für die vierte prinzipiell verschiedene Methode, das BRAGG-Verfahren, stand mir keine Apparatur zur Verfügung.

Im allgemeinen gilt es bei allen Strukturermittlungen, möglichst viele Methoden zu verwenden, denn jedes Verfahren hat seine Vorteile. Das Fehlen des Ionisationsverfahrens habe ich stark gefühlt; denn diese Methode ist in ihrer heutigen Form (absolute Intensitäten) zweifellos die einzige, welche die Lösung komplizierter Strukturfragen möglich macht, und außerdem gestattet sie bei einfachen Strukturen genauere Angaben als die übrigen Methoden.

Die Lauemethode. Für die Laueaufnahmen benutzte ich eine Coolidgeöhre mit Wolframantikathode. Die Aufnahmebedingungen waren:

- Abstand Kristall—Platte 5 cm.
- Spannung 69 KV oder 80 KV.
- Stromstärke 2 Milliampère.

Belichtungsdauer schwankte zwischen $1\frac{1}{2}$ Stunde und 6 Stunden, je nach der Dicke und Absorption des benutzten Präparats.

Entsprechend den Vorschriften von WYCKOFF¹ wurden von jeder Substanz eine Reihe Aufnahmen nach verschiedenen kristallographischen Richtungen gemacht. Die Auswertung der Diagramme erfolgte ebenfalls nach WYCKOFFS² Vorschrift, indem gnomonische Projektionen gemacht wurden.

Bekanntlich liegen die Vorteile dieses Verfahrens erstens in der hervortretenden Symmetrie der Aufnahmen, zweitens in der großen Anzahl Reflexe. Ich habe demnach die Lauediagramme zu folgenden Zwecken benutzt:

- I. Festlegung der Symmetrie.
- II. Prüfung der Elementarzelle.
- III. Prüfung der Raumgruppe durch Auslöschungen.
- IV. Für Parameterbestimmung. Dabei muß darauf Bedacht genommen werden, daß nur die Intensitäten von Reflexen mit derselben Wellenlänge und demselben Glanzwinkel verglichen werden.

Die Dreh- und Schwenkmethode. Es wurden die *Cu*- oder *Fe*-Antikathode modifizierter HADDING-SIEGBAHN-Metallröntgenröhren als Strahlenquelle benutzt, die bei einer Spannung von 30—35 KV mit 10 Milliampère betrieben wurden. Ich verwendete zylindrische Kameras mit einem Durchmesser von 90 mm und 56,4 mm. Die Expositionszeit war für Drehaufnahmen mit der großen Kamera 4—8 Stunden, für solche mit der kleinen 2—4 Stunden. Die kleine Kamera war mit Einrichtung für Schwenkung versehen; sie konnte aber erst in Benutzung genommen werden, als meine experimentelle Arbeit fast beendet war. Eine Expositionszeit von 20—60 Minuten war für diese Aufnahmen hinreichend.

Die Orientierung der Kristalle erfolgte mit dem Goniometer. Ausgewertet wurden die Aufnahmen in der üblichen Weise. Wie ich gefunden habe, waren die Drehdiagramme nur schlecht für die Intensitätsermittlung geeignet. Selbst bei Verwendung von kleinen Präparaten spielte nämlich die Absorption eine erhebliche Rolle, je nachdem der reflektierte Strahl durch den Kristall ging oder nicht³. Ich habe deshalb die Intensitäts-

¹ R. W. G. WYCKOFF, *The Structure of Crystals* (New York 1924).

² Amer. Journ. of Sci. 50 (4), 317, 1920.

³ Vgl. A. CLAASSEN, Diss. Amsterdam 1926, S. 11.

verhältnisse der Drehaufnahmen nur dann berücksichtigt, wenn es sich um eine Reihe gesetzmäßiger Auslöschungen handelte.

Die Brauchbarkeit dieser Methode für die Elementarzellenbestimmung ist ja wohlbekannt.

Die Pulvermethode. Die Röntgenröhren und die Aufnahmebedingungen waren wie bei den Drehaufnahmen. Belichtungsdauer: 2—4 Stunden. Die Kameras waren zylindrisch mit den Stäbchen in den Zentren. Der Durchmesser schwankte zwischen 57,40 mm und 58,05 mm. (Es wurden 9 verschiedene Kameras benutzt.)

Was die Auswertung der Diagramme betrifft, will ich auf frühere Mitteilungen aus diesem Institute hinweisen¹.

Die Vorteile dieser Methode liegen erstens in der Genauigkeit, mit der durch Beimengung von Vergleichssubstanzen die Gitterkonstanten ermittelt werden können, zweitens in den sehr zuverlässigen Intensitätsdaten. Jedoch darf man immer nur die Intensitäten nahe beisammenliegender Reflexe, wo der Einfluß einer Reihe nicht berücksichtigter, weniger gut bekannter kontinuierlicher Funktionen gleich groß ist, vergleichen².

Die Intensitäten. Bei dem Bragg'schen Verfahren ist die absolute Intensität durch folgende Formel gegeben³:

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{2\mu} n^2 \lambda^3 / F^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} e^{-B \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

Da ich mittels der benutzten Methoden die Intensitäten nur relativ bestimmen kann, dürfen die konstanten Faktoren vernachlässigt werden. Außerdem habe ich erwähnt, daß wir bei der Laumethode nur Reflexe mit demselben $\frac{\vartheta}{2}$ vergleichen dürfen. Demnach genügt für die Verwendung bei Laueaufnahmen die Formel:

$$\mathfrak{I} \sim \frac{1}{\mu} / F^2$$

Nach den empirischen Befunden der Bragg'schen Schule kann der Faktor μ gleich $\mu_0 + a \mathfrak{I}$ gesetzt werden, wo μ_0 gleich dem linearen Absorptionskoeffizient, a gleich einer für den betreffenden Kristall charakteristischen Konstante ist.

¹ V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Vid.-Akad. Skr. I. M.-N. Kl. No. 2, 1923 (Oslo). S. 6.

T. BARTH u. G. LUNDE, Zs. f. phys. Chemie 121, 78, 1926.

E. BROCH, Zs. f. phys. Chemie 127, 446, 1927.

² Faktoren wie Allgemeinschwärzung, Temperatureinfluß, Absorption.

³ Vgl. W. L. BRAGG and J. WEST, Proc. Roy. Soc. London A. 111, 696, 1926.

Je nach dem Wert dieser Konstante kann die Intensität zwischen $\mathfrak{I} \sim |F|^2$ und $\mathfrak{I} \sim |F|$ schwanken¹.

Im folgenden rechne ich immer mit dem Fall eines ideal unvollkommenen Kristalls ($\mathfrak{I} \sim |F|^2$), obwohl ich mir bewußt bin, daß dies die wirklichen Verhältnisse nur angenähert wiedergibt. Übrigens ist es für die Intensitätsberechnung bei Laueaufnahmen ganz gleichgültig, welche der beiden Formeln benutzt wird, da ja nur qualitative Unterschiede berücksichtigt werden.

Untersuchungen mehrerer Forscher haben gezeigt, daß die störende Einwirkung der „Extinktion“ bei Reflexion von Kristallpulvern klein ist². Demnach setzen wir bei der Pulvermethode $\mathfrak{I} \sim |F|^2$. Außerdem kommt hier noch der Häufigkeitsfaktor f hinzu. Ferner ziehen wir den Lorentzfaktor und den Polarisationsfaktor in Betracht. Es ergibt sich also:

$$\mathfrak{I} \sim \frac{|F|^2}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \cdot f \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos^2 \frac{\theta}{2}}$$

In dem Faktor $|F|$ geht, abgesehen von den Lagen der Atome, das Streuvermögen der verschiedenen Atome ein. Früher war es allgemein üblich, das Streuvermögen als konstant aufzufassen und gleich den Elektronenzahlen zu setzen. Untersuchungen der letzten Zeit, sowohl von theoretischer als experimenteller Art, haben aber ergeben, daß das Streuvermögen stark vom Glanzwinkel abhängig ist³. So wird zum Beispiel 2-wertig negativer Sauerstoff für Glanzwinkel 0° das Streuvermögen 10 (verglichen mit dem eines einzelnen Elektrons) besitzen, für Glanzwinkel 60° (*Cu*-Str.) dagegen nur 1, während Si^{+4} bei Glanzwinkel 0° ebenfalls das Reflexionsvermögen 10 hat, für Glanzwinkel 60° 6,5, also mehr als 6-mal so groß wie das von O^{-2} . Dieses Beispiel dürfte es einleuchtend machen, wie weit von den wirklichen Verhältnissen die Annahme konstanten Streuvermögens entfernt ist.

Bei vielen Strukturermittlungen älterer Zeit gründet sich die Parameterbestimmung auf eine derartige spezielle und unrichtige Annahme betreffs des Streuvermögens; es sollten deshalb diese Bestimmungen mittels F -Kurven nachgeprüft werden. Speziell wird diese Annahme zu sehr großen Abänderungen bei Verbindungen mit leichten negativen Ionen (wie O^{-2} und F^{-1}) neben kleinen hochgeladenen Kationen führen.

¹ BRAGG, JAMES, BOSANQUET, Phil. Mag. 41, 309, 1921, 42, 1, 1921, 44, Sept. 1922. DARWIN, Phil. Mag. 43, 800, 1922. P. P. EWALD, Physik. Zs. 26, 9, 1925.

² DARWIN l. c., I. WALLER, Ann. d. Phys. 79, 261, 1926.

³ Theoretische Arbeiten von A. COMPTON, DEBYE und SCHERRER, HARTREE u. a. Experimentell vor allem die Bragg'sche Schule. Es kann auf zahlreiche Arbeiten in Phil. Mag. und Proc. Roy. Soc. London hingewiesen werden.

Die F -Kurven sind für einige Ionen experimentell ermittelt¹. HARTREE² hat versucht, die F -Kurven theoretisch zu berechnen, unter Zugrundelegung der Dimensionen der Elektronenbahnen, welche aus optischen Daten ermittelt sind. Diese berechneten F -Kurven stimmen gut mit den experimentell ermittelten überein³. Demnach ist es berechtigt, HARTREE's F -Kurven für die Ionen zu benutzen, die sonst nicht auf F -Kurven untersucht sind. Übrigens werden eventuell etwas fehlerhafte F -Kurven bei den vorliegenden qualitativen Methoden keine Rolle spielen. Die folgende Tabelle I zeigt die benutzten F -Kurven. Die meisten habe ich mittels HARTREE's Daten mit STONERS Elektronenverteilung berechnet.

Die benutzten Präparate. Bezüglich der Darstellung der benutzten Präparate kann auf folgende Publikationen hingewiesen werden:

V. M. GOLDSCHMIDT: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV–VIII. Vid.-Akad. Skr. I. M.-N. Kl. Oslo.

IV nr. 5. 1925

V nr. 7. 1925

VI nr. 1. 1926

VII nr. 2. 1926

VIII nr. 8. 1926

G. LUNDE: Zs. f. anorg. Chemie 163, 345, 1927; 164, 341, 1927. Metallwirtschaft Heft 14. April 1928.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Bezeichnungen:

hkl — Millersche Indizes

pqr — Miller-Bravais'sche Indizes im trigonalen Symmetriesystem

abc — Kantenlängen der Elementarzelle

r — Kantenlänge des Elementarrhomboeders

α — Rhomboederwinkel

λ — Wellenlänge $CuK\alpha = 1,539 \text{ \AA}$ $CuK\beta = 1,389 \text{ \AA}$

$FeK\alpha = 1,934 \text{ \AA}$ $FeK\beta = 1,754 \text{ \AA}$

$\frac{\vartheta}{2}$ — Glanzwinkel

\mathfrak{I} — Intensität

st — stark

m — mittelstark

s — schwach

Z — Anzahl Moleküle der Elementarzelle

D — Dichte

$|F|$ — Strukturamplitude

F — Streuvermögen.

¹ Vgl. die Publikationen der Manchesterschule.

² Phil. Mag. 50, 289, 1925.

³ Jedenfalls bei kleinen Glanzwinkeln. Sie fallen nicht so schnell ab wie die experimentellen Kurven.

Tabelle I. *F-Kurven (CuK α), benutzt im speziellen Teil¹.*

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Li+	C+4	N+5	O-2	Na+	Al+3	Cl+5	K+	Sc+3	Ti+4	Fe+3	Ga+3
0,000.....	2	2	2	10	10	10	12	18	18	18	23	28
0,100.....	2	2	2	5	9	9	10	14	14	15	17	25
0,200.....	1,5	2	2	3,5	8	8,5	9,5	11	12	13	14	24,5
0,300.....	1,5	2	2	2,5	7	8	9	10	11	11,5	13	23
0,400.....	1,5	2	2	2	6	7,5	9	9	10	10,5	12	22
0,500.....	1	2	2	1,5	5,5	7	8,5	9	9	9,5	11,5	20,5
0,600.....	1	2	2	1	5	6,5	8,5	8,5	8,5	9	11	19
0,700.....	1	2	2	1	4,5	6	8,5	8,5	8,5	8,7	10,5	18
0,800.....	1	2	2	1	4	5,5	8	8,5	8,5	8,5	10	17

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Br+5	Sr+2	Zr+4	Rh+3	Ag+	Cd+2	J+5	Cs+	Ba+2	Cp+3	Tl+3	Pb+2
0,000.....	30	36	36	42	46	46	48	54	54	68	78	80
0,100.....	27	31	32	37	40	41	42	44	45	61	73	73
0,200.....	25	28	29	33	36	37	39	39	41	57	68	68
0,300.....	24	26	26,5	30	32	33	36	36	37	53	63	64
0,400.....	23	24	25	28	30	30	34	33	35	50	59	60
0,500.....	22,5	23	24	26	28	28	32	31	33	49	56	57
0,600.....	22	22,5	23	25	26	27	30	29	32	48	54	54
0,700.....	21,5	22	22,5	24	24	25	28	27	30	47	52	52
0,800.....	21	21	22	23	23	24	27	25	28	46	50	50

Speziell für die Laueaufnahmen:

- n* — Ordnung der Reflexion
R — Abstand Kristall bis photographische Platte
e — Abstand vom Primärfleck bis zum besprochenen Lauepunkt.

Speziell für die Drehaufnahmen:

- n* — Bezeichnung für die verschiedenen Schichtlinien (*n* = 0, 1, 2, 3 usw.)
2*R* — Kameradurchmesser
2*e* — Abstand entsprechender Schichtlinien
2*d* — Abstand entsprechender Reflexe in derselben Schichtlinie
a — Winkel, charakterisiert durch $\operatorname{tg} \alpha = \frac{2e}{2R}$
k — Empirisches Korrektionsglied für Präparatdicke und Divergenz des Primärstrahls².

Speziell für die Pulvermethode:

- 2*d* — Abstand entsprechender Reflexionslinien
k — Korrektionsglied beim Glanzwinkel²
s — Stäbchendicke (gleich 1,1 mm)
2*R* — Kameradurchmesser
f — Häufigkeitsfaktor der reflektierenden Flächen.

¹ Auswahl des vorliegenden empirischen Materials und berechnet mittels HARTREE'S DATEN.² V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN l. c.

Die Struktur der Kristalle vom Korundtypus.

Es war den Kristallographen schon lange bekannt, daß die Sesquioxyde von Aluminium, Titan, Chrom und Eisen isomorph sind. Sie kristallisieren in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse. Nach GROTH¹ sind die Elemente:

Tabelle II.

Verbindung	Mol.-Gew.	Dichte	Äqui-Vol.	Topische Parameter $\chi = \psi = \omega$	Rhomboederwinkel und Achsenverhältnis
Al_2O_3	101,4	3,99	25,4	2,95	$85^{\circ} 42\frac{3}{4}'$, 1,3652
Cr_2O_3	151,0	5,215	29,0	3,08	$85^{\circ} 22'$, 1,3770
Fe_2O_3	158,6	5,30	29,9	3,11	$85^{\circ} 42'$, 1,3654
Ti_2O_3	143,0	4,60	31,1	3,15	$87^{\circ} 10'$, 1,316

Da sowohl das Al_2O_3 als auch das Fe_2O_3 weitverbreitete Mineralien sind, wurden schon früh Versuche zur Ermittlung der Struktur dieser Oxyde angestellt². Eine vollständige und eindeutige Strukturbestimmung von Hämatit und Korund durchzuführen, gelang aber erst L. PAULING und STERLING B. HENDRICKS³ im Jahre 1925. Die Schwierigkeit der Aufgabe bestand hauptsächlich darin, die korrekte Elementarzelle zu finden, und es ist bezeichnend für die Fähigkeit der LAUE-Methode, daß eben bei Benutzung dieser Methode die richtige Zelle gefunden wurde. (Gleichzeitig von PAULING und HENDRICKS³, und F. ULRICH⁴.)

Die folgende Tabelle enthält die mir bekannten Bestimmungen der Gitterkonstanten von Al_2O_3 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Die unten angegebenen Daten wurden von mir sämtlich auf die richtige Zelle bezogen.

Tabelle III.

Al_2O_3	$r = 5,11 \text{ \AA}$ $a = 55^{\circ} 21'$	$5,12 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 17'$	$5,12 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 17'$	$5,12 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 15'$	$5,130 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 17'$
Cr_2O_3	$r = 5,35 \text{ \AA}$ $a = 54^{\circ} 55'$				
Fe_2O_3	$r = 5,42 \text{ \AA}$ $a = 55^{\circ} 21'$	$5,42 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 17'$			$5,406 \text{ \AA}$ $55^{\circ} 17'$
Beobachter	W. P. DAVEY ⁵	PAULING und HENDRICKS ³	F. ULRICH ⁴	W. H. und W. L. BRAGG ⁶	E. A. HARRINGTON ⁷

¹ Chemische Kristallographie 1. Bd.

² W. H. und W. L. BRAGG, Buch: X-Rays and Crystal Structure. London 1915.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 781, 1925.

⁴ Norsk Geol. Tidsskr. 8, 115, 1925.

⁵ Physic. Rev. 15, 333, 1922, 27, 6, 716, 1923.

⁶ X-Rays and Crystal Structure, London, G. BELL and Sons, 1915, S. 171, 1924, S. 183.

⁷ Amer. Journ. of Sci. (5) 13, 467, 1927.

Tabelle IV. Pulveraufnahme von Al_2O_3 .

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,85$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
27,5	1,5	12,77	489	110	488
33,6	0,5-1	15,80	741	β 211	739
37,2	2,5	17,58	912	211	908
39,8	1	18,86	1045	101	1044
41,1	0,5-1	19,51	1115	β 210	1107
45,45	3,5	21,67	1363	210	1359
49,1	0-0,5	23,47	1586	β 220	1590
53,4	1	25,60	1867	β 321	1876
54,6	1,5	26,19	1948	220	1952
59,6	5	28,67	2302	321	2304
61,5	0,5	29,61	2442	β 310	2441
63,3	0,5-1	30,50	2576	211, 323, β 211	2577, 2588, 2551
68,7	2,5	33,18	2995	310	2997
70,5	3,5	34,08	3140	211	3133
76,6	0,5	37,09	3637	422	3632
79,2	2	38,37	3852	433	3848
82,9	1	40,21	4167	202	4177
85,9	0,5-1	41,69	4423	411, 330, β 420	4392, 4427
86,8	0,5-1	42,14	4502	131	4491
88,6	1	43,03	4656	301	4664
91,0	1-1,5	44,22	4863	424	4892
93,4	1-1,5	45,41	5072	312	5086
97,6	2	47,49	5434	420	5436
100,8	0,5-1	49,07	5708	222	5708
103,5	1,5-2	50,41	5939	532	5936
105,5	0,5-1	51,40	6108	400	6128
110,8	0,5-1	54,02	6548	β 514	6535
113,5	1	55,36	6770	521, 321	6764, 6752
116,5	1	56,85	7010	β 510, β 431	6979
118,7	2,5	57,94	7181	411, 554	7172, 7208
120,4	1,5	58,78	7314	213	7310

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0383 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,0278 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03481 (h^2 + hk + k^2) + 0,00350 l^2$$

$$r = 5,13 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 16'$$

$$a = 4,76 \text{ \AA} \quad c = 13,01 \text{ \AA} \quad c'a = 2,731 = 2 \times 1,3655$$

Tabelle V. Pulveraufnahme von Ti_2O_3 . $2R = 57,85$ mm.

Cu-Strahlung.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,40^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
26,1	2	11,98	423	110	427
35,5	2,5	16,63	819	211	814
37,1	2,5	17,43	897	101	898
42,6	2	20,15	1187	210	1188
45,0	0,5	21,34	1325	200	1325
51,4	2,5	24,51	1721	220	1714
56,5	5	27,03	2066	321	2057
57,5	0,5	27,53	2136	201, β 310	2126, 2123
58,5	1	28,02	2207	211, β 211	2222, 2193
64,0	2	30,75	2614	310	2609
65,1	3	31,30	2699	211	2693
75,4	1,5	36,39	3519	433	3519
76,2	1,5	36,79	3586	202	3590
79,5	1,5	38,42	3861	411, 330	3852
81,1	0,5	39,22	3997	301	4018
85,9	1,5	41,59	4406	312, 442	4405, 4417
89,9	2	43,57	4752	420	4749
96,4	2	46,79	5312	532	5318

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03313 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,02355 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02992 (h^2 + hk + k^2) + 0,00322 l^2$$

$$r = 5,42 \text{ \AA} \quad a = 56^\circ 50'$$

$$a = 5,15 \text{ \AA} \quad c = 13,56 \text{ \AA} \quad c/a = 2,633 = 2 \times 1,3165$$

Tabelle VI. Pulveraufnahme von V_2O_5 . $2R = 57,45$ mm.

Fe-Strahlung.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,50$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
32,9	1	15,36	702	110	704
44,0	2	20,90	1273	211	1281
48,3	2	23,05	1533	101	1535
54,8	1,5	26,29	1962	210	1968
59,6	0,5	28,69	2305	β 220	2315
64,7	1,5	31,23	2688	β 321	2686
66,4	1,5	32,08	2821	220	2815
72,0	5	34,87	3269	321	3266
75,9	0,5	36,82	3591	323, β 310	3588, 3577
84,8	2	41,26	4349	310	4350
87,6	2	42,66	4592	211	4604
95,5	1,5	46,90	5332	433	5319
105,3	1,5	51,59	6140	202	6138

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,05596 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,04153 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,05115 (h^2 + hk + k^2) + 0,00481 l^2$$

$$r = 5,45 \text{ \AA} \quad a = 53^\circ 49'$$

$$a = 4,94 \text{ \AA} \quad c = 13,95 \text{ \AA} \quad c/a = 2,826 = 2 \times 1,413$$

Tabelle VII. Pulveraufnahme von Cr_2O_3 .

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,85$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
26,4	1	12,23	449	110	453
35,7	3	16,83	838	211	839
38,4	3	18,17	972	101	971
43,5	1,5	20,70	1250	210	1261
51,6	1	24,71	1747	β 321	1734
52,7	2	25,25	1820	220	1810
57,3	5	27,53	2136	321	2129
60,7	1	29,21	2382	211	2395
66,0	2	31,84	2783	310	2783
67,8	3,5	32,73	2924	211	2914
75,5	2	36,54	3545	433	3541
79,5	1,5	38,53	3880	202	3886
82,0	1	39,76	4092	411, 330	4072
87,0	1,5	42,24	4519	424	4512
89,2	1,5	43,33	4708	312	4724
92,9	2,5	45,16	5028	420	5044
98,1	2	47,73	5475	532	5485

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03560 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,02595 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03238 (h^2 + hk + k^2) + 0,00322 l^2$$

$$r = 5,35 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 0'$$

$$a = 4,94 \text{ \AA} \quad c = 13,57 \text{ \AA} \quad c/a = 2,748 = 2 \times 1,374$$

Tabelle IX. Pulveraufnahme von Ga_2O_3 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,85$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,60^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
33,7	1,5	15,55	719	110	709
43,5	0,5	20,40	1215	β 101	1239
45,5	3	21,39	1331	211	1331
48,4	3	22,82	1504	101	1507
55,5	0,5	26,34	1969	210	1973
60,5	0,5 - I	28,82	2324	β 220	2335
67,4	2,5 dopp.	32,23	2845	220, β 321	2839, 2773
74,0	5	35,50	3372	321	3372
85,7	4	41,30	4356	310	4346
87,5	4	42,19	4510	211	4522
100,9	2	48,82	5665	433	5682
105,1	2	50,90	6023	202	6029

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,05542 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,03988 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,05024 (h^2 + hk + k^2) + 0,00518 l^2$$

$$r = 5,32 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 47'$$

$$a = 4,98 \text{ \AA} \quad c = 13,44 \text{ \AA} \quad c/a = 2,697 = 2 \times 1,3485$$

Tabelle VIII. Pulveraufnahme von Fe_2O_8 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,60$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,29^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
32,2	1,5	15,28	694	110	691
39,7	1	19,01	1061	β 211	1056
42,5	1	20,41	1216	β 101	1216
43,8	4,5	21,06	1292	211	1285
47,0	4,5	22,65	1483	101	1479
48,5	0,5	23,40	1578	β 210	1583
51,8	0-0,5	25,04	1791	222	1782
53,9	2	26,08	1933	210	1925
57,1	0,5	27,68	2157	200	2170
58,7	0,5-1	28,47	2273	β 220	2273
64,1	1	31,16	2677	β 321	2682
65,2	3	31,71	2764	220	2764
68,3	0-0,5 dopp.	33,23	3003	β 211, β 323	3001, 3011
71,5	5	34,84	3264	321	3261
74,3	1	36,24	3495	201, β 310	3501, 3489
76,2	2	37,18	3652	211, 323, β 211	3649, 3662, 3659
83,1	4	40,62	4238	310	4243
85,4	4	41,76	4436	211	4437
93,5	1	45,79	5137	422	5140
97,1	2,5	47,59	5450	433	5444
102,5	2	50,27	5915	202	5916
106,0	0,5-1	52,02	6213	330, 411	6219
107,7	1	52,86	6355	131, β 420	6362, 6331
110,9	2	54,46	6621	301, 431	6607, 6620
114,8	2,5	56,35	6930	424	6923
118,2	2,5	58,04	7198	312	7201

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,05425 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,03940 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,04930 (h^2 + hk + k^2) + 0,004951 l^2$$

$$r = 5,42 \text{ \AA} \quad a = 55^\circ 14'$$

$$a = 5,03 \text{ \AA} \quad c = 13,74 \text{ \AA} \quad c/a = 2,733 = 2 \times 1,3665$$

Diese rhomboedrische Zelle enthält 2 Moleküle R_2O_8 . Die Raumgruppe ist D^6_{3d} mit:

$$R \text{ in } \begin{pmatrix} \bar{u}\bar{u}\bar{u} \\ uuu \end{pmatrix} \left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u \right) \quad O \text{ in } \begin{pmatrix} v\bar{v}0 \\ \bar{v}0v \\ 0v\bar{v} \end{pmatrix} \left(\frac{1}{2} - v, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \left(v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v \right) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v, v + \frac{1}{2} \right)$$

Die Parameter sind nach P . und H .:

$$Al_2O_8 \quad u = 0,105 \pm 0,001 \quad v = 0,303 \pm 0,003$$

$$Fe_2O_8 \quad u = 0,105 \pm 0,001 \quad v = 0,292 \pm 0,007$$

Die Fehlergrenzen der Parameterwerte dürften doch etwas größer sein, da die Bestimmungen nicht mit genügender Rücksichtnahme auf die F -Kurven ausgeführt wurden.

Tabelle X. Pulveraufnahme von Rh_2O_3 .

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,65 \text{ mm.}$

$2d$ in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,40^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
26,0	I	11,98	431	110	432
31,8	0,5-I	14,87	658	β 211	660
33,7	0,5-I	15,81	742	β 101	748
35,1	2,5	16,51	803	211	810
37,4	2,5	17,65	919	101	918
41,3	0,5	19,59	1124	222	1134
42,5	0,5	20,19	1191	210	1202
45,1	0,5	21,48	1341	200	1350
46,2	0,5	22,03	1407	β 220	1407
50,4	I	24,12	1670	β 321	1671
51,3	2	24,57	1729	220	1728
56,05	5	26,93	2051	321	2052
57,6	0,5	27,70	2160	β 310	2155
58,9	I dopp.	28,35	2255	211, β 211	2268, 2243
64,2	3	30,98	2649	310	2646
65,55	3	31,65	2754	211	2754
66,4	0,5	32,08	2821	β 433	2814
68,6	0,5	33,17	2993	β 202	2989
70,8	0,5	34,27	3171	β 330, β 411	3166
74,3	1,5	36,01	3457	433	3456
75,6	0,5	36,65	3564	β 424	3562
76,9	2	37,30	3672	202	3672
79,5	2	38,59	3891	330, 411, β 420	3888, 3914
82,0	0,5-I	39,84	4106	301	4104
84,5	} 1,5 {	41,08	4319	β 532	4309
85,1		41,38	4370	424	4374
86,4	2	42,03	4481	312	4482
90,1	3,5	43,87	4802	420	4806
92,4	0,5-I	45,01	5002	222	5022
94,0	0,5	45,81	5140	β 411	5145
95,5	3,5	46,55	5270	532	5292
97,1	I	47,35	5410	400	5400
101,6	I	49,58	5796	β 514	5804
103,0	0,5	50,28	5917	321	5940
103,7	0,5	50,63	5976	521	5954
105,6	I	51,57	6137	β 510, β 431	6156
107,45	2,5	52,49	6292	411	6318
109,0	3,5	53,27	6424	213	6426

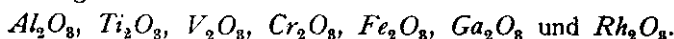
$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03375 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,02430 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0306 (h^2 + hk + k^2) + 0,00315 l^2$$

$$r = 5,43 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 46'$$

$$a = 5,08 \text{ \AA} \quad c = 13,71 \text{ \AA} \quad c/a = 2,699 = 2 \times 1,3495$$

Die Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT¹ über die Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde ergaben, daß die Korundstruktur bei folgenden Verbindungen vertreten war:



Die Auswertung der Röntgenfilme dieser Oxyde wurde mir von Herrn Prof. GOLDSCHMIDT freundlichst überlassen. Die Ähnlichkeit der Pulverdiagramme ist ein sicherer Beweis für das Vorliegen isostruktureller Verbindungen, und wegen der Eindeutigkeit der Untersuchungen von *P.* und *H.* kann deshalb viel Mühe gespart werden. Die Präparate von Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 und Rh_2O_3 waren übrigens so feinkörnig, daß ich nur auf die Pulvermethode angewiesen war.

Die Aufnahmen ließen sich restlos mittels *P.* und *H.*'s Strukturvorschlag indizieren. Die Tabellen IV bis X enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung. Es wurden auch eine Reihe Diagramme mit Steinsalz als Vergleichssubstanz aufgenommen. Die Gitterkonstanten mit den wahrscheinlichen Fehlergrenzen sind in der Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

Verbind.	<i>r</i> in Å	<i>a</i>	Kristallogr. Achsenverh.		Dichte	
			röntg. ermitt.	krist. ermitt.	berech.	gef.
Al_2O_3	$5,13 \pm 0,02$	$55^\circ 16' \pm 5'$	1,366	1,3652 ²	3,96	3,99 ³
Ti_2O_3	$5,42 \pm 0,01$	$55^\circ 50' \pm 5'$	1,317	1,316 ⁴	4,58	4,601 ⁴
V_2O_3	$5,45 \pm 0,03$	$53^\circ 49' \pm 8'$	1,413	-	5,04	4,87 ⁵ 4,72 ⁶
Cr_2O_3	$5,35 \pm 0,03$	$55^\circ 0' \pm 8'$	1,374	1,3770 ⁷	5,25	5,215 ⁸
Fe_2O_3	$5,42 \pm 0,02$	$55^\circ 14' \pm 5'$	1,367	1,3654 ⁹	5,25	5,19—5,30 ³
Ga_2O_3	$5,31 \pm 0,02$	$55^\circ 50' \pm 5'$	1,347	-	6,44	-
Rh_2O_3	$5,45 \pm 0,03$	$55^\circ 43' \pm 8'$	1,351	-	8,20	-

Die beobachteten Reflexe und ihre geschätzten Intensitäten habe ich in Tabelle XII angeführt. Reflexe mit ungerader Indizessumme rühren nur von den Sauerstoffatomen her. Es ist aus der Tabelle XII ersichtlich, daß

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. V. 1925. S. 23, 24, 34, VII. 1926. S. 29. C. W. CARSTENS, Zs. f. Krist. 67, 266, 1928 gibt die Angaben von V. M. GOLDSCHMIDT und G. LUNDE in Geochem. Vert.-Ges. d. El. V, VII, VIII und Zs. f. anorg. Chemie 164 unvollständig wieder. Er zitiert zwar, daß bei Glühen von TiO_2 20 Min. bei 1000° in H_2 ein nicht identifizierbares Produkt erhalten wurde, nicht aber, daß das Ti_2O_3 in anderer Weise dargestellt, und daß seine Kristallstruktur von uns ermittelt wurde.

² MELCZER, Zs. f. Krist. 35, 561, 1902.

³ GROTH, Chemische Krystallographie Bd. I.

⁴ FRIEDEL u. GUÉRIN, C. R. 82, 509, 1876. Ann. chim. phys. 8 (5), 38, 1876.

⁵ PRANDTL u. BLEYER, Zs. f. anorg. Chem. 65, 152, 1910.

⁶ SCHAFARIK 1863.

⁷ STRÜVER, Mem. R. Accad. Linc. Roma 5 (4), 519, 1889.

⁸ WÖHLER u. G. ROSE, Pogg. Ann. d. Phys. 33, 341, 344, 1834. EBELMÉN, Ann. chim. phys. 22 (3), 236, 1847. Recueil d. trav. scient. 1, 150, 1855.

⁹ MELCZER, l. c. nat. Krist.

diese Reflexe mit steigendem Atomgewicht der Metallatome relativ schwächer werden, wegen des verhältnismäßig kleineren Streuvermögens des Sauerstoffes. So ist zum Beispiel der Reflex (210) bei Al_2O_3 einer der stärksten, während er bei Rh_2O_3 nur äußerst schwach vorkommt. Entsprechend dem stärkeren Abfall der F -Kurve beim Sauerstoff ist man berechtigt, die Annahme zu machen, daß die äußeren Linien der Rh_2O_3 -Aufnahme nur dem Rh -Gitter zuzuschreiben sind. Übrigens geht aus dem Verlauf der F -Kurven hervor, daß die Intensitäten der äußeren Linien auch bei Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und Ga_2O_3 nur unwesentlich von den Sauerstoffatomen beeinflusst werden.

Ich will deshalb die äußeren Linien zur Bestimmung des Parameters u benutzen. P . und H 's Bestimmungen bei Al_2O_3 und Fe_2O_3 sind so genau, daß eine Wiederholung keinen Sinn hat.

I. Rh_2O_3 .

Wir erhalten:

$2\bar{2}0 = 330, 411$	$\therefore u = 37^\circ$
$424 > 30\bar{1}$,	$30^\circ < u < 45^\circ$
$3\bar{1}2 = 330, 411$	$u = 36^\circ$
$420 > 3\bar{1}2$	$u < 36^\circ$
$424 > 2\bar{2}2$	$30^\circ < u < 45^\circ$
$532 = 420$	$u = 33,5^\circ$
$400 > 2\bar{2}2$	$u > 30^\circ$
$41\bar{1} \gg 521$	$u \gg 30^\circ$
$3\bar{1}\bar{2} = 532$	$u = 33,5^\circ$

Indem wir nur die Intensitätsunterschiede benutzen, ergibt sich:

$$30^\circ \ll u < 36^\circ$$

Wir setzen demnach $u = 36^\circ \pm 3^\circ$, d. h. $u = 0,100 \pm 0,008$.

II. Ga_2O_3 .

Aus der Aufnahme mit Fe -Strahlung und einer mit Cu -Strahlung ergeben sich die folgenden Intensitätsunterschiede:

$433 = 2\bar{2}0$	$\therefore u = 36^\circ$
$532 > 420$	$34^\circ < u < 44^\circ$
$532 > 3\bar{1}2$	$30^\circ < u < 38^\circ$
$424 > 30\bar{1}$	$30^\circ < u < 45^\circ$
$2\bar{2}0 \cong 330, 411$	$u \cong 37,5^\circ$
$420 = 3\bar{1}2$	$u = 36^\circ$

Also $u = 36^\circ \pm 2^\circ$, d. h. $u = 0,100 \pm 0,006$.

III. Cr_2O_3 .

$420 > 532$	$u < 34^\circ$
$310 < 2\bar{1}\bar{1}$	$u < 34^\circ$
$3\bar{1}2 > 330, 411$	$u > 36^\circ$
$420 > 3\bar{1}2$	$u < 36^\circ$
$u = 36^\circ \pm 4^\circ$	$u = 0,10 \pm 0,01$

IV. V_2O_5 .

$$\begin{array}{ll}
 220 > 323 & 30^\circ < u < 45^\circ \\
 310 = 2\bar{1}\bar{1} & u = 34^\circ \\
 433 = 2\bar{2}0 & u = 36^\circ \\
 u = 36^\circ \pm 4^\circ & u = 0,10 \pm 0,01.
 \end{array}$$

V. Ti_2O_3 .

$$\begin{array}{ll}
 532 = 420 & \text{D: } u = 34^\circ \\
 532 \gg 30\bar{1} & u \gg 30^\circ \\
 411, 330 = 2\bar{2}0 & u = 37,5^\circ \\
 433 = 2\bar{2}0 & u = 36^\circ \\
 433 = 330, 411 & u = 36^\circ \\
 u = 36^\circ \pm 3^\circ & u = 0,10 \pm 0,01.
 \end{array}$$

Tabelle XII. Beobachtete und berechnete Schwärzungen.

pqr	Al_2O_3		Ti_2O_3 beob.	V_2O_5 beob.	Cr_2O_3 beob.	Fe_2O_3		Ga_2O_3		Rh_2O_3			
	beob.	berech.				beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.		
110	1,5	33	2	1	1	1,5	1,1	1,5	0,5	1	0,6		
211	2,5	37	2,5	2	3	4,5	3,5	3	2,6	2,5	2,8		
10 $\bar{1}$	1	13	2,5	2	3	4,5	2,6	3	2,6	2,5	3,1		
222	0	0	0	0	0	0,2	0,3	0	0,4	0,5	0,9		
210	3,5	34	2	1,5	1,5	2	1,2	0,5	0,3	0,5	0,3		
200	0	0	0,5	0	0	0,5	0,2	0	0,2	0,5	0,3		
220	1,5	24	2,5	1,5	2	3	3,2	2,5	2,4	2	2,8		
321	5	50	5	5	5	5	7,2	5	5,4	5	5,5		
2 $\bar{1}\bar{1}$	} 0,5-1 ¹	2	} 1 ¹	} 0,5 ¹	} 1 ¹	} 2 ¹	} 0,6	} 0	} 0,5	} 1 ¹	} 0,6		
323		2										} 0,3	} 0,3
310		2,5											
2 $\bar{1}\bar{1}$	3,5	18	3	2	3,5	4	4,0	4	3,1	3	3,4		
422	0,5	0,2	0	0	0	1	0,2	0	0,2	0	0,2		
433	2	10	1,5	1,5	2	2,5	3,1	2	2,6	1,5	2,7		
202	1	5	1,5	1,5	1,5	2	2,2	2	2,1	2	2,5		
330	} 0,5-1	2	} 1,5	-	} 1	} 0,5-1	} 0,9	} 1,5	} 1,3	} 2 ¹	} 1,3		
411		2										} 1,3	} 1,3
131	0,5-1	1	0	0	0	1	0,1	0	0	0	0		
30 $\bar{1}$	1	2,5	0,5	-	0	} 2	} 0,7	} 1	} 0,5	} 0,5	} 0,6		
431	0	1	0	-	0							} 0,6	} 0,5
424	1	5,5	} 1,5	-	1,5	2,5	2,3	1,5	2,0	1,5 ¹	2,3		
312	1	7		-	1,5	2,5	2,8	1,5	2,5	2	2,9	2,9	
420	2	11	2	-	2,5	-	-	1,5	3,2	3,5	3,4		
222	0,5	1	0	-	0	-	-	0	0,3	0,5	0,3		
532	1,5-2	11	2	-	2	-	-	2	4,0	3,5	4,3		
400	0,5	2,5	-	-	-	-	-	-	-	1	1,2		
321	} 1	0	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,3		
521		1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4	
41 $\bar{1}$	} 2,5	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8		
554		3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	1,2	
213	1,5	9,5	-	-	-	-	-	-	-	3,5	3,8		

¹ Koinzidenz mit β -Linien.

Tabelle XIII. *Atomabstände.*

Verbindung	Abstand Metall bis Sauerstoff			O—O minimal
	I	II	Mittel	
Al_2O_3	1,990	1,845	1,92 Å	2,495 Å
Ti_2O_3	2,06	2,03	2,04 Å	2,68 Å
V_2O_3	2,03	1,97	2,00 Å	2,56 Å
Cr_2O_3	2,01	1,96	1,99 Å	2,57 Å
Fe_2O_3	2,060	1,985	2,02 Å	2,545 Å
Ga_2O_3	2,01	1,97	1,99 Å	2,59 Å
Rh_2O_3	2,07	2,00	2,03 Å	2,66 Å

Bei Rh_2O_3 jedenfalls ist es, wegen der kleinen Einwirkung von O, ganz ausgeschlossen, die Sauerstoffpositionen mit befriedigender Zuverlässigkeit zu bestimmen, und ich muß mich darauf beschränken, die Bestimmung von P. und H.

$v = 0,30$ zu benutzen. Auch bei den übrigen Verbindungen läßt sich eine Abweichung von diesem Wert nicht feststellen. Des kleineren Streuvermögens des Sauerstoffs wegen kann aber der Parameter v ziemlich große Schwankungen um den Wert 0,30 besitzen, ohne daß dabei die Reflexionsintensitäten merkbar verändert würden. Den Wert $v = 0,30$ teile ich deshalb mit großem Vorbehalt in bezug auf die Fehlergrenzen mit.

Die berechneten Intensitäten habe ich in der Tabelle XII zusammengestellt.

Mit den benutzten Parameterwerten berechnet man folgende Atomabstände (siehe Tabelle XIII).

Das Elementarrhomboeder ist in Fig. 1 abgebildet.

PAULING und HENDRICKS haben ausdrücklich betont, daß ein konstanter Abstand Metall bis Sauerstoff mit den Reflexionsintensitäten unverträglich ist. Ein konstanter Abstand O—O ist auch mit den Schwärzungen nicht vereinbar. Die Atome sind demnach in Gittern des Korundtypus nicht kugelsymmetrisch.

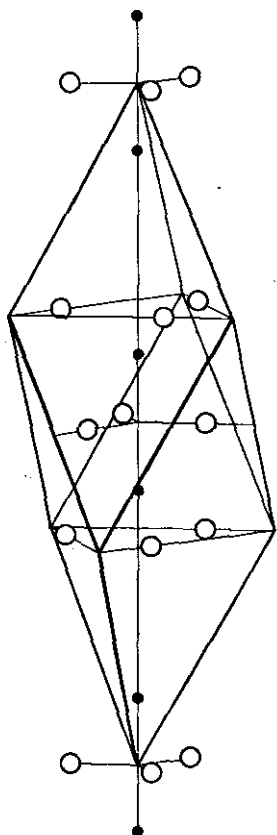


Fig. 1. Elementarrhomboeder der Korundstruktur.

Die Struktur der C-Kristallart der Sesquioxyde.

Einleitung.

Die C-Modifikation ist eine unter den Sesquioxyden sehr verbreitete Kristallart, welche zuerst von V. M. GOLDSCHMIDT¹ bei den Sesquioxyden der seltenen Erdmetalle *Sm* (62) bis *Cp* (71), des *Sc* und *Y*, sowie des *In* und *Tl* beobachtet wurde. Im ganzen ist die C-Kristallart nun bei folgenden Verbindungen bekannt: Sc_2O_3 , Mn_2O_3 ², Y_2O_3 , In_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Cp_2O_3 , Tl_2O_3 , und dem seltenen Mineral Bixbyit².

Die Strukturuntersuchung der C-Modifikation wurde ursprünglich von Prof. GOLDSCHMIDT im Jahre 1924 in Angriff genommen. Er hat die Symmetrie und die Elementarzelle festgestellt und die meisten Gitterkonstanten berechnet. Da sein Interesse aber mehr auf zusammenfassende kristallochemische Arbeiten gerichtet war, schlug er mir vor, seine Untersuchungen zu dem Zwecke fortzusetzen, um möglicherweise eine vollständige Strukturbestimmung durchführen zu können. Schon früher hatte ich, ebenfalls auf einen Vorschlag von Prof. GOLDSCHMIDT hin, die A-Kristallart der Sesquioxyde und die Korundstrukturen zu untersuchen begonnen. Eine ausführliche Mitteilung über meine Strukturermittlung der A-Kristallart wurde schon 1926 veröffentlicht³, während die vollständigen Ergebnisse meiner Untersuchungen über die C-Kristallart und die Korunde aus verschiedenen Gründen erst nun mitgeteilt werden können. Zwar wurde anfangs 1927 eine vorläufige Mitteilung über die Struktur der C-Modifikation veröffentlicht⁴; in dieser wurden aber nur die Ergebnisse kurz erwähnt, ohne die Raumgruppendifkussion zu geben. Die Resultate sind auch zitiert in: V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII und VIII⁵.

Betreffs des angewandten Materials der untersuchten Sesquioxyde kann, mit Ausnahme von Mn_2O_3 und Bixbyit, auf Geochem. Vert.-Ges. d. El. IV und V hingewiesen werden. Das Mn_2O_3 wurde von Herrn Dr. G. LUNDE aus gefälltem MnO_2 durch 5-stündiges Glühen bei Dunkelrotglut dargestellt². Schöne Bixbyitkristalle aus dem einzig bekannten Fundort, Simpson in Utah, verdanke ich Herrn Prof. GOLDSCHMIDT.

Die C-Kristallart ist regulär. A. DUBOIN⁶ hat kubische Kristalle von Y_2O_3 beschrieben. Prof. GOLDSCHMIDT⁷ stellte makroskopische Kristalle

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. IV. Vid.-Akad. Skr. I. M.-N. Kl. no. 5. Oslo 1925.

— — — V. — — — Kl. no. 7. Oslo 1925.

² W. ZACHARIASEN, Zs. f. Krist. 67, 455, 1928.

³ Zs. f. phys. Chemie 123, 134, 1926.

⁴ Norsk Geol. Tidsskr. 9, 310, 1927.

⁵ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII. Vid.-Akad. Skr. I. M.-N. Kl. no. 2. Oslo 1926.

— — — VIII. — — — no. 8. Oslo 1926.

⁶ C. R. 107, 99, 1888.

⁷ Geochem. Vert.-Ges. d. El. IV, S. 10, V, S. 12.

von Sc_2O_3 , rohen Yttererden und Tl_2O_3 dar. Das Thalliumsesequioxyd erhielt er in großen (bis über 1 mm) schwarzen Kristallen. Seine Winkelmessungen ergaben völlige Übereinstimmung mit regulärer Symmetrie. Folgende Formen wurden beobachtet: (100), (111), (211) und untergeordnet (110). Kristalle der Yttererden und des Sc_2O_3 zeigten deutliche oktaedrische Spaltbarkeit und waren völlig isotrop. Der Bixbyit kristallisiert bekanntlich in Würfeln mit (211) und besitzt ebenfalls Spaltbarkeit nach dem Oktaeder¹.

Da die Zugehörigkeit des Bixbyits zu der C-Kristallart erst erkannt wurde, nachdem die Strukturermittlung der künstlichen Oxyde bereits beendet war, und da seine chemische Zusammensetzung als $FeMnO_3$ angeführt wird, erscheint es zweckmäßig, diese Substanz selbständig später zu behandeln.

Bestimmung der Elementarzelle.

Von Tl_2O_3 wurde eine Reihe Lauediagramme \perp (100) aufgenommen. Trotz dem holodrischen Habitus der Kristalle zeigten diese Aufnahmen hemiedrische Symmetrie; der Struktur liegt demnach eine Raumgruppe T_h^n oder T^n zugrunde.

Die Isomorphie von Thalliumsesequioxyd mit den übrigen hier besprochenen Oxyden wird durch die große Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen eindeutig bewiesen. Es genügt uns deshalb, die Raumgruppenbestimmung nur für Tl_2O_3 , als Vertreter der ganzen isomorphen Reihe, durchzuführen. Übrigens soll bemerkt werden, daß die Darstellung von großen, für die Lauemethode brauchbaren Kristallen bei den meisten untersuchten Oxyden völlig ausgeschlossen war, da dem Institute zu kleine Mengen dieser seltenen Präparate zur Verfügung standen.

Die kubische Symmetrie tritt auch in den Pulveraufnahmen deutlich hervor, indem der Abstand aufeinanderfolgender Linien angenähert konstant ist. Diese Verteilung der Reflexionslinien sagt uns ferner, daß das unterliegende Gitter entweder das einfache kubische I' oder das körperzentrierte I'' ist. Zwischen diesen beiden Gittern können wir durch Betrachtung der erhaltenen Sinusquadrate schnell eine Entscheidung treffen. Wegen der regulären Symmetrie besitzen die Werte für $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ einen gemeinsamen Faktor gemäß der Formel:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Durch die Forderung, daß $h^2 + k^2 + l^2$ nicht die Werte 7, 15, 23, 28 usw. besitzen kann, ergibt sich, daß man $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ nur halb so groß wie den größten gemeinsamen Faktor der Sinusquadrate wählen muß; es folgt daraus, daß $h^2 + k^2 + l^2$ immer gerade ist, d. h. daß das zugrundeliegende Gitter körperzentriert, I'' , ist.

¹ PENFIELD u. FOOTE, Zs. f. Krist. 28, 592, 1897.

Die Kantenlänge dieses Würfels finden wir gleich $10,59 \text{ \AA}$ für Tl_2O_3 . Die Richtigkeit dieser Zelle werden wir nun mittels der für diesen Zweck mehr geeigneten Lauemethode prüfen.

In Fig. 2 ist eine gnomonische Projektion einer Laueaufnahme abgebildet. Die benutzte Spannung, 69 KV, entspricht $\lambda_{\min} = 0,18 \text{ \AA}$. Die Tabelle XIV zeigt nun, daß der mittels der Pulveraufnahmen gefundene Elementarwürfel der richtige ist; wir haben nämlich Werte von $n\lambda$ bis

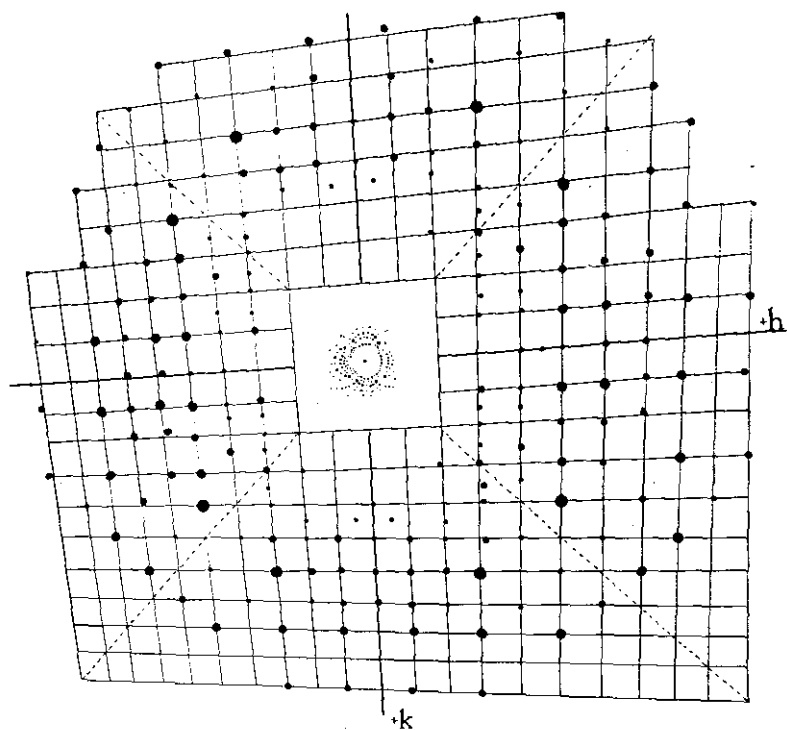


Fig. 2. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von $Tl_2O_3 \perp (100)$.

zu $0,18 \text{ \AA}$ beobachtet, aber keine kleinere als diesen Grenzwert. Kein 1. Ordnungsreflex von Flächen mit ungerader Indizessumme wurde beobachtet. Die Translationsgruppe, I'' , ist demnach auch richtig.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung der Pulveraufnahmen. Ich habe es für unnötig angesehen, das Beobachtungsmaterial für sämtliche 15 Verbindungen zu veröffentlichen; ebenfalls würden die Tabellen für die Steinsalzdiagramme zu viel Platz einnehmen.

Die Tabelle XXII enthält die gefundenen Gitterkonstanten, mit wahrscheinlichen Fehlergrenzen versehen. Die vorliegenden Dichtebestimmungen entsprechen 16 Molekülen R_2O_3 im Elementarwürfel; ein Vergleich zwischen gefundenen und berechneten Dichten ist ebenfalls in der Tabelle XXII zusammengestellt.

Tabelle XIV. Charakteristische Daten aus der Laueaufnahme von Tl_2O_8 .

1. Ordnung				2. Ordnung			
hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in Å	hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in Å
10. 3.1	m	} 0,75	0,19	16.14.4	s	} 1,58	0,19
3. 10.1	m			14.16.4	o		
85I	st	} 0,80	0,22	18. 8.4	o	} 1,60	0,20
58I	st			8.18.4	s		
10. 1.1	s-m	0,88	0,23	16.10.4	m	1,82	0,22
76I	st	} 0,80	0,23	10.16.4	o	} 1,72	0,23
67I	m			14.12.4	o		
94I	s	} 0,90	0,24	12.14.4	m	} 1,85	0,26
49I	o			16. 6.4	s		
83I	st	} 0,85	0,26	6.16.4	o	} 2,05	0,31
38I	st			12.10.4	m		
81I	m-st	0,88	0,28	10.12.4	o		
74I	m	} 0,93	0,30				
47I	s						
12I	m	} 1,00	0,35				
27I	ss						

Tabelle XV. Sc_2O_8 . $2R = 57,65$ mm. Fe-Strahlung.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$		
			α	β	
29,8	1,5	13,98	583 = 6 × 972	12 × 800	
38,0	1,5	19,04	959 =		
41,9	10	19,99	1169 = 12 × 974		
48,4	0,5	23,22	1555 = 16 × 972		
51,3	0,5	24,67	1742 = 18 × 968		22 × 792
57,0	1,5	27,50	2132 = 22 × 969		26 × 820
62,6	2	30,29	2544 = 26 × 978		32 × 795
67,4	0,5	32,67	2914 = 30 × 971		
69,9	10	33,92	3114 = 32 × 973		
72,3	0,5	35,11	3308 = 34 × 973		
74,9	0,75	36,40	3521 = 36 × 978	44 × 800	
77,0	1,5	37,45	3698 = 38 × 973		
81,5	1	39,69	4079 = 42 × 971		
83,9	6	40,88	4284 = 44 × 973		
86,0	1,5	41,93	4465 = 46 × 971		
88,3	0,5	43,07	4664 = 48 × 972		
90,5	0,5	44,17	4854 = 50 × 971		
92,9	0,5	45,36	5063 = 52 × 974		
95,0	1,5	46,40	5245 = 54 × 971		
97,3	0,75	47,53	5444 = 56 × 972		
104,3	0,5	51,03	6045 = 62 × 975	76 × 795	
106,5	1,5	52,12	6229 = 64 × 973		
108,9	1,5	53,32	6431 = 66 × 974		
111,1	0,75	54,41	6613 = 68 × 973		
113,6	0,75	55,66	6819 = 70 × 974		
116,0	0,75	56,85	7010 = 72 × 974		
118,5	1,5	58,09	7205 = 74 × 974		
121,0	5	59,33	7398 = 76 × 973		
126,3	1,5	61,97	7789 = 80 × 974		

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,00973 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 9,80 \text{ Å}$$

Tabelle XVI. Mn_2O_8 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

2 d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$		
			α	β	
30,8	1,5	14,52	629 = 6 × 1048	12 × 849	
39,0	1	18,61	1019 =		
43,5	10	20,85	1267 = 12 × 1056		
50,4	1	24,30	1693 = 16 × 1058		
55,1	0,5	26,64	2011 =		22 × 914
59,5	2	28,84	2327 = 22 × 1058		26 × 895
65,3	3	31,73	2767 = 26 × 1064		32 × 865
73,1	9	35,62	3391 = 32 × 1060		
85,5	2	41,81	4445 = 42 × 1058		
88,0	6	43,05	4660 = 44 × 1059		
90,5	2	44,30	4878 = 46 × 1060		
93,1	1,5	45,60	5105 = 48 × 1063		
100,1	1,5	49,09	5711 = 54 × 1058		
110,2	0,5	54,13	6567 = 62 × 1059	76 × 864	
112,7	1,5	55,38	6773 = 64 × 1058		
115,3	1,5	56,67	6980 = 66 × 1058		
117,7	1,5	57,87	7171 = 68 × 1055		

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,01058 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 9,40 \text{ \AA}$$

Tabelle XVII. Y_2O_8 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

2 d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,45^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$		
			α	β	
27,9	2	12,92	501 = 6 × 835	12 × 685	
35,4	1,5	16,66	822 =		
39,05	10	18,49	1006 = 12 × 838		
40,95	0,25	19,44	1107 =		16 × 690
44,95	2	21,43	1335 = 16 × 834		22 × 685
47,8	0,5	22,85	1508 = 18 × 838		
53,0	0,5	25,44	1845 = 22 × 839		32 × 690
57,8	2	27,84	2181 = 26 × 839		
58,15	2	28,02	2207 =		
62,7	0,5	30,28	2542 = 30 × 847		44 × 691
64,7	10	31,28	2696 = 32 × 843		
69,05	1,5	33,46	3040 = 36 × 844		
71,0	1,5	34,42	3195 = 38 × 841		
75,1	1	36,47	3533 = 42 × 841		
77,2	9	37,52	3709 = 44 × 843	76 × 688	
79,1	1,5	38,46	3868 = 46 × 841		
81,0	1,5	39,51	4048 = 48 × 843	76 × 688	
83,0	0,5	40,51	4219 = 50 × 844		
87,05	1,5	42,44	4552 = 54 × 843		
89,0	0,75	43,40	4721 = 56 × 843		
94,8	1	46,30	5227 = 62 × 843		
96,5	1,5	47,15	5375 = 64 × 840		
98,5	1,5	48,14	5547 = 66 × 840		
100,5	0,75	49,14	5720 = 68 × 841		
102,4	1	50,09	5883 = 70 × 840		
104,4	0,75	51,09	6055 = 72 × 841		
106,45	2	52,11	6228 = 74 × 842		
108,45	5	53,11	6397 = 76 × 842		
112,45	3	55,11	6729 = 80 × 841	76 × 688	
114,5	0,25	56,13	6895 = 82 × 841		
116,5	0,5	57,13	7055 = 84 × 840		
118,7	1,5	58,22	7226 = 86 × 840		

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00841 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 10,55 \text{ \AA}$$

Tabelle XVIII. In_2O_3

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,45 \text{ mm.}$

2 d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,45^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$	
			α	β
23,4	I	10,68	344 =	6×573
29,7	1,5	13,82	571 =	12×476
32,75	10	15,35	701 =	12×584
34,0	0,5	15,96	756 =	16×473
37,65	4	17,79	934 =	16×584
39,95	0,75	18,94	1053 =	18×585
42,0	< 0,25	19,96	1166 =	20×583
43,4	0,25	20,65	1244 =	26×478
44,1	0,5	21,00	1285 =	22×584
48,1	4	23,00	1526 =	26×587
51,7	0,5	24,79	1759 =	30×586
53,5	10	25,69	1879 =	32×587
55,25	0,5	26,57	2001 =	34×589
56,8	1,5	27,34	2110 =	36×586
58,2	0,75	28,04	2210 =	44×502
58,5	I	28,19	2232 =	38×587
59,5	< 0,25	28,69	2305 =	48×480
60,0	< 0,25	28,94	2342 =	40×586
61,7	I	29,78	2467 =	42×587
63,2	10	30,53	2581 =	44×587
64,8	1,5	31,33	2704 =	46×588
66,3	1,5	32,08	2821 =	48×588
67,8	0,75	32,83	2939 =	50×588
69,3	0,5	33,58	3060 =	52×589
70,7	1,5	34,27	3171 =	54×587
72,1	0,5	34,97	3285 =	56×587
76,5	2	37,17	3650 =	62×589
77,8	2	37,82	3759 =	64×587
79,2	2	38,51	3877 =	66×587
80,6	1,5	39,20	3994 =	68×587
82,0	2	39,91	4119 =	70×588
83,3	I	40,56	4228 =	72×587
84,75	2	41,29	4355 =	74×589
86,05	6	41,94	4450 =	76×586
87,75	0,5	42,79	4615 =	96×481
88,7	3,5	43,25	4694 =	80×587
90,0	0,5	43,90	4808 =	82×586
91,4	0,5	44,60	4931 =	84×587
92,9	2	45,35	5061 =	86×589
94,3	0,75	46,05	5184 =	108×480
95,5	2	46,65	5287 =	90×586
98,3	1,5	48,04	5529 =	94×588
99,55	5	48,67	5639 =	96×587
100,9	2	49,34	5755 =	98×587
102,25	1,5	50,02	5871 =	100×587
103,6	0,5	50,69	5986 =	102×587
105,0	3,5	51,39	6106 =	104×587
106,3	0,5	52,03	6215 =	106×586
107,8	6	52,78	6342 =	108×587

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00587 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 10,04 \text{ \AA}$$

Tabelle XIX. Dy_2O_8 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,60$ mm.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,45^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$	
			a	β
27,75	1,5	12,81	492 = 6×820	
35,4	1,5	16,61	817 =	12×681
39,0	10	18,40	996 = 12×830	
40,8	0,5	19,29	1091 =	16×682
42,0	0,25	19,89	1158 = 14×827	
45,0	3	21,38	1330 = 16×831	
47,9	0,75	22,82	1504 = 18×836	
52,4	0,25	25,06	1794 =	26×690
53,0	0,5	25,36	1835 = 22×834	
57,85	1,5	27,78	2172 = 26×835	
58,3	1,5	28,00	2204 =	32×689
62,5	0,5	30,09	2514 = 30×838	
64,6	10	31,13	2673 = 32×833	
66,7	0,5	32,18	2837 = 34×837	
69,1	1,75	33,37	3025 = 36×840	44×687
70,95	1,5	34,29	3175 = 38×836	
72,45	0,25	35,04	3296 =	48×687
73,0	< 0,25	35,31	3341 = 40×835	
75,0	1	36,30	3505 = 42×835	
77,1	10	37,35	3681 = 44×837	
79,05	1,5	38,32	3843 = 46×835	
81,0	2	39,29	4010 = 48×835	
83,0	1	40,28	4180 = 50×836	
83,9	< 0,25	40,73	4257 =	62×687
84,95	0,5	41,26	4349 = 52×836	
85,6	0,25	41,58	4404 =	64×688
86,95	1,5	42,25	4521 = 54×837	
88,8	1	43,17	4680 = 56×836	
90,25	0,25	43,90	4808 =	70×687
93,45	0,25	45,49	5086 =	74×687
94,5	1	46,01	5176 = 62×834	
95,0	0,5	46,25	5219 =	76×688
96,45	2	46,98	5345 = 64×835	
98,4	2,5	47,95	5514 = 66×835	80×689
100,3	1	48,89	5677 = 68×835	
102,15	1,5	49,82	5837 = 70×834	
104,1	1	50,78	6002 = 72×834	
106,0	2,5	51,72	6152 = 74×831	
108,0	6	52,17	6238 = 76×832	
109,15	0,25	53,30	6428 =	94×684
111,0	0,25	54,21	6580 =	96×685
111,95	4	54,69	6659 = 80×832	
114,05	0,75	55,73	6830 = 82×833	
116,0	0,75	56,70	6986 = 84×832	
118,0	2	57,69	7142 = 86×830	
121,1	0,5	59,23	7383 =	108×684
122,45	2	59,91	7488 = 90×832	

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00834 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 10,59 \text{ \AA}$$

Tabelle XX. Cp_2O_3 .

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,60^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda}{4d^2} \cdot 10^4$	
			α	β
28,7	1,5	13,17	520 = 6 × 867	
32,0	0,5	14,82	654 =	
36,4	2	17,01	856 =	12 × 713
40,1	10	18,86	1045 = 12 × 871	
42,0	1	19,81	1148 =	16 × 717
43,4	0,25	20,50	1226 = 14 × 871	
46,3	3,5	21,95	1397 = 16 × 873	
49,2	0,75	23,40	1578 = 18 × 877	
52,0	0,25	24,79	1759 = 20 × 879	
53,6	0,25	25,59	1867 =	26 × 718
54,5	0,5	26,09	1935 = 22 × 880	
57,0	< 0,25	27,29	2103 = 24 × 876	
59,5	2	28,54	2283 = 26 × 878	
59,9	2	28,74	2312 =	32 × 723
64,4	0,5	30,98	2649 = 30 × 883	
66,55	10	32,06	2818 = 32 × 881	
68,9	0,75	33,23	3003 = 34 × 883	
71,1	1,5	34,32	3181 = 36 × 884	44 × 723
73,0	1,5	35,27	3338 = 38 × 878	
74,8	0,25	36,17	3483 =	48 × 726
75,3	0,25	36,42	3524 = 40 × 881	
77,4	1	37,47	3701 = 42 × 881	
79,45	10	38,48	3873 = 44 × 880	
81,5	1,5	39,51	4048 = 46 × 880	
83,5	2	40,51	4219 = 48 × 879	
85,55	0,75	41,54	4397 = 50 × 879	
86,5	0,25	42,01	4479 =	62 × 726
87,8	0,25	42,65	4590 = 52 × 883	
88,3	0,25	42,90	4634 =	64 × 724
89,8	1,5	43,65	4765 = 54 × 882	
91,7	1	44,60	4931 = 56 × 881	
96,6	0,25	47,05	5358 =	74 × 724
97,7	1,5	47,59	5450 = 62 × 879	
98,0	0,5	47,74	5477 =	76 × 721
99,8	2	48,64	5634 = 64 × 880	
101,7	2,5	49,59	5797 = 66 × 878	
103,9	1	50,69	5986 = 68 × 880	
105,9	1,25	51,68	6156 = 70 × 879	
107,9	0,75	52,68	6325 = 72 × 877	
110,0	2,5	53,73	6500 = 74 × 878	
112,1	5	54,78	6674 = 76 × 878	
113,5	0,25	55,48	6784 =	94 × 722
115,2	0,5	56,32	6924 =	96 × 721
116,4	4	56,92	7020 = 80 × 878	
118,8	0,75	58,12	7210 = 82 × 879	
120,9	0,75	59,17	7373 = 84 × 878	
123,0	1,5	60,22	7533 = 86 × 876	
127,9	2,5	62,66	7892 = 90 × 877	

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,00879 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 10,32 \text{ \AA}$$

Tabelle XXI. Tl_2O_8 .

Fe-Strahlung

 $2R = 57,45$ mm.

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,70^\circ$	$10^4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$	
			a	β
28,4	1,5	12,92	301 = 6 × 835	
35,9	2	16,66	822 =	12 × 685
39,5	8	18,46	1003 = 12 × 836	
41,3	0,5	19,36	1099 =	16 × 687
45,5	4	21,45	1338 = 16 × 836	
48,3	0,25	22,85	1508 = 18 × 838	
53,4	0,25	25,39	1839 = 22 × 836	
58,3	1,5	27,84	2181 = 26 × 839	
58,8	1	28,05	2217 =	32 × 693
63,1	0,25	30,23	2535 = 30 × 845	
65,3	8	31,33	2704 = 32 × 845	
67,5	0,25	32,43	2876 = 34 × 846	
69,9	1,5	33,63	3068 = 36 × 850	44 × 697
71,6	1,5	34,47	3203 = 38 × 843	
75,7	1	36,52	3541 = 42 × 843	
77,9	10	37,62	3726 = 44 × 846	
79,9	1,5	38,61	3895 = 46 × 847	
81,9	2,5	39,61	4065 = 48 × 847	
83,8	1	40,56	4228 = 50 × 846	
85,6	0,5	41,46	4383 = 52 × 843	
87,7	1,5	42,50	4564 = 54 × 845	
89,7	1	43,50	4739 = 56 × 846	
94,5	0,5	45,90	5157 =	74 × 697
95,7	2	46,50	5260 = 62 × 847	76 × 692
97,5	2	47,39	5416 = 64 × 846	
99,4	3	48,34	5582 = 66 × 845	80 × 698
101,3	1,5	49,27	5743 = 68 × 844	
103,4	2	50,34	5927 = 70 × 847	
105,3	1,5	51,29	6090 = 72 × 846	
107,4	3	52,33	6265 = 74 × 846	
109,3	6	53,28	6425 = 76 × 845	
113,5	5	55,38	6773 = 80 × 847	
115,4	1	56,32	6924 = 82 × 844	
117,5	1	57,37	7092 = 84 × 844	
119,7	2,5	58,47	7265 = 86 × 845	

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00846 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 10,53 \text{ \AA}$$

Tabelle XXII. Die Gitterkonstanten.

Formel	a in Å	Dichte	
		berech.	gefunden
Sc_2O_3	9,79 ± 0,03	3,89	3,864 ¹
Mn_2O_3	9,41 ± 0,01	5,00	4,32—4,62 ²
Y_2O_3	10,60 ± 0,02	5,00	5,046 ¹ , 4,84 ³
In_2O_3	10,12 ± 0,03	7,07	7,179 ¹
Sm_2O_3	10,85 ± 0,02	7,21	7,43 ³
Eu_2O_3	10,84 ± 0,02	7,30	7,42 ³
Gd_2O_3	10,79 ± 0,02	7,62	7,407 ⁴
Tb_2O_3	10,70 ± 0,02	7,81	—
Dy_2O_3	10,63 ± 0,02	8,20	7,81 ³
Ho_2O_3	10,58 ± 0,02	8,36	—
Er_2O_3	10,54 ± 0,02	8,65	8,640 ¹
Tm_2O_3	10,52 ± 0,02	8,77	—
Yb_2O_3	10,39 ± 0,02	9,28	9,175 ¹
Cp_2O_3	10,37 ± 0,02	9,42	—
Th_2O_3	10,57 ± 0,03	10,11	10,19 ³

Ermittlung der Atompositionen.

Wir haben also gefunden, daß der Elementarwürfel der C-Kristallart körperzentriert ist, mit 16 Molekülen R_2O_3 , ferner, daß nur die Raumgruppen T_h^n und T^n in Frage kommen.

Nur T_h^7 , T_h^5 , T^5 und T^8 liegt ein körperzentriertes Translationsgitter Γ''' zugrunde. Es ist bemerkenswert, daß keine dieser Raumgruppen 32-zählige Positionen enthält; die Metallatome sind deshalb nicht alle strukturell gleichwertig.

Unsere Aufgabe ist es, unter den sämtlichen, raumgruppen-theoretisch möglichen Anordnungen der 32 Metallatome und der 48 Sauerstoffatome, jene zu finden, welche mit den beobachteten Reflexionsintensitäten im Einklang steht.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden wir ein Kombinationsprinzip benutzen: Aus den F -Kurven von T^{+8} und O^{-3} in Tab. I, S. 14 ist ersichtlich, daß die Sauerstoffatome im Gitter des Th_2O_3 praktisch keine Einwirkung auf die Intensitäten besitzen, jedenfalls zu klein, um mittels unserer qualitativen Schätzungsweise entdeckt zu werden. Die Berechnung der Th_2O_3 -Aufnahme wird uns also die Metallpositionen geben. Aus den Reflexionsintensitäten des isostrukturellen Sc_2O_3 , wo die Sauerstoffatome einen erheblichen Einfluß besitzen, werden dann die Positionen der O-Atome berechnet.

Wir werden zuerst das Metallgitter bestimmen.

Die folgende Tabelle XXIII zeigt alle möglichen Anordnungen der 32 Metallatome⁵.

¹ NILSON u. PETTERSON, Ber. chem. Ges. 13, 1459, 1880.

² CLARKE, Const. of Nature. Part I. Wash. 1888.

³ Intern. Critic. Tab. Vol. I. New York 1926.

⁴ BENEDICKS, Zs. anorg. Chemie 22, 397, 1900.

⁵ Bezeichnungen nach WYCKOFF: The Anal. Express. etc. Wash. 1922.

Tabelle XXIII.

T_h^7	I. $24e + 8e$	II. $24e + 8i$	III. $16e + 16e$	IV. $16e + 8e + 8i$
T_h^5	I. $24d + 8e$	II. $24d + 6e + 2a$	III. $16d + 16d$	IV. $16d + 8e + 6e + 2a$
	V. $12a + 12b + 8e$	VI. $12a + 12b + 6e + 2a$	VII. $12a + 12a + 8e$	VIII. $12a + 12a + 6e + 2a$
	IX. $12b + 12b + 8e$	X. $12b + 12b + 6e + 2a$		
T^5	I. $24 + 8b$	II. $12c + 12c + 8b$	III. $8b + 8b + 8b + 8b$	
T^3	I. $24 + 8a$	II. $24 + 6e + 2a$	III. $12a + 12a + 8a$	IV. $12a + 12a + 6e + 2a$
	V. $12b + 12b + 8a$	VI. $12b + 12b + 6e + 2a$	VII. $12a + 12b + 8a$	VIII. $12a + 12b + 6e + 2a$
	IX. $8a + 8a + 8a + 8a$	X. $8a + 8a + 8a + 6e + 2a$		

Die Lauediagramme zeigen hemiedrische Symmetrie, demnach werden T_h^5 III, IV, VII, VIII und T^3 III, IV, IX, X ausgeschlossen. Die Laueaufnahmen ergeben ferner, daß im allgemeinen \mathfrak{J}_{hkl} verschieden von \mathfrak{J}_{khl} ist, sowohl wenn alle Indizes gerade, als auch wenn einer von ihnen gerade, die anderen ungerade sind. T_h^7 I, II, III, IV, T_h^5 IX, X, T^5 III und T^3 V, VI genügen diesen Forderungen nicht, und sind demnach unbrauchbar.

Es verbleiben also für die weitere Prüfung folgende Möglichkeiten:

$$T_h^5 \text{ I, II, V und VI}$$

$$T^5 \text{ I und II}$$

$$T^3 \text{ I, II, VII und VIII}$$

Von diesen ist T_h^5 VI identisch mit T^3 VIII, und T_h^5 V ein Spezialfall von T^3 VII (nämlich wenn der Parameter der Lagen $8a$ 0,25 beträgt).

Wir werden demnach prüfen:

$$T_h^5 \text{ I und II}$$

$$T^5 \text{ I und II}$$

$$T^3 \text{ I, II, VII und VIII}$$

Für die Diskussion dieser Anordnungen ist folgende charakteristische Eigenschaft der Pulveraufnahmen von größter Wichtigkeit: Die weitaus stärksten Linien der Diagramme sind 222, 400, 440, 622, 444, 800, 662, 840 usw., d. h. 2ter Ordnung von 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420 usw. (vgl. Tab.). Bei schwacher Exponierung der Filme treten nur diese Linien auf; sie entsprechen einem flächenzentrierten Gitter mit halber Würfelkante. Da der Elementarwürfel 32 Metallatome enthält, muß jeder Achtelwürfel 4 Thalliumatome enthalten. Das Metallgitter nähert sich demnach außerordentlich stark einer Anordnung, welche einem flächenzentrierten Gitter von halber Kantenlänge entspricht. Die Abweichung von den speziellen Parameterwerten, welche zu 8 flächenzentrierten Gittern führen, muß sehr klein sein, damit wir die geringe Schwärzung der übrigen Reflexe erklären können.

Wir suchen nun unter den verbleibenden Möglichkeiten diejenigen heraus, die dazu imstande sind, das vereinfachte Bild des Metallgitters durch

Spezialisierung der Parameterwerte zu geben. Obwohl die obigen Überlegungen nicht in mathematische Form gekleidet sind, wird es doch einleuchtend sein, daß sie eindeutige und notwendige Bedingungen für die Metallanordnung ergeben. Die Raumgruppendifkussion verliert dabei nichts in bezug auf Eindeutigkeit und Genauigkeit.

- T_h^5 I. Die 8 Metallatome der Lagen $8e$ sind parameterfrei und die angenäherten Positionen der übrigen 24 Atome gemäß unseren Forderungen demnach festgelegt. Es ist aber ersichtlich, daß diese Positionen mit keinen Werten von u und v in $24d$ erhalten werden können.
- II. Hier sind die Lagen $6e + 2a$ ohne Parameter. Mit $u = \frac{1}{4}$ und $v = \frac{1}{4}$ in $24d$ gelangen wir zu 8 flächenzentrierten Gittern mit halber Würfellänge. Diese Anordnung ist also möglich mit $u \sim \frac{1}{4}$, $v \sim \frac{1}{4}$.
- T^5 I. Eine einfache Überlegung ergibt, daß diese Anordnung unbrauchbar ist. Der Parameter in $8b$ muß nämlich gleich 0 oder $\frac{1}{4}$ sein, die übrigen festgelegten Koordinaten können aber durch irgendwelche Werte von xyz der 24-zähligen Lagen nicht erhalten werden.
- II. Hier muß in $8b$ $t = 0$, in $12c$ $u = \frac{1}{4}$, in $12c$ $v = \frac{3}{4}$ oder $t = \frac{1}{4}$, $u = 0$, $v = \frac{1}{2}$ sein. Dieser Fall stellt also auch eine mögliche Anordnung dar.
- T^8 I und II. Wie bei T^5 I, ist es auch hier unmöglich, die Bedingungen zu erfüllen.
- VII. Dies ist wieder eine brauchbare Anordnung mit $(8a)$ $t = \frac{1}{4}$, $(12a)$ $u = \frac{1}{4}$, $(12b)$ $v = \frac{1}{4}$.
- VIII. Dieser Fall gibt nicht Flächenzentrierung der Achtelwürfel.

Es verbleiben demnach folgende Möglichkeiten:

- T_h^5 II. $24d + 6e + 2a$ $u \sim \frac{1}{4}$ $v \sim \frac{1}{4}$
- T^5 II. $8b(t) + 12c(u) + 12c(v)$ $t \sim \frac{1}{4}$ $u \sim 0$ $v \sim \frac{1}{2}$ oder $t \sim 0$ $u \sim \frac{1}{4}$ $v \sim \frac{3}{4}$
Die beiden Fälle dieser Raumgruppe werden durch Verlegen des Origo identisch.
- T^8 VII. $8a(t) + 12a(u) + 12b(v)$ $t \sim \frac{1}{4}$ $u \sim \frac{1}{4}$ $v \sim \frac{1}{4}$

Diese drei obigen Anordnungen sind also die einzigen, welche die Hauptzüge der Beobachtungsergebnisse erklären können. Es ist nun unsere neue Aufgabe, unter diesen drei diejenige Möglichkeit herauszusuchen, die mit unseren verfeinerten Forderungen der Intensitätsverteilungen übereinstimmt.

Zu diesem Zwecke müssen wir den Atomen kleine Verschiebungen aus den oben angeführten speziellen Positionen geben. Die Art dieser

Verschiebungen ist durch die Raumgruppentheorie festgelegt, und sie ist für die drei zu untersuchenden Anordnungen verschieden, entsprechend den verschiedenen Punktlagen.

Durch mühsame und zeitraubende Berechnungen ist es mir gelungen, zwischen den drei Möglichkeiten zu entscheiden.

Ich arbeitete nach dem folgenden Prinzip:

Reihen von 3 und 3 geeigneten Reflexen wurden ausgewählt und für die Parameterbestimmungen zugrundegelegt. Für jede solche Reihe bestimmte ich mittels der Reflexionsintensitäten die Grenzen, welche die Parameterwerte nicht überschreiten können. Es ergab sich nun, daß in T_h^5 II und T^8 VII jede Reihe von 3 Reflexen im allgemeinen zu ganz verschiedenen Parameterwerten führte, während in T^5 II jedes Reflextripel identisches Resultat ergab. D. h. in T_h^5 II und T^8 VII ließen sich keine Parameterwerte finden, die mit den Beobachtungen übereinstimmten. Die einzig mögliche Anordnung ist demnach T^5 II. In dieser Mitteilung will ich nur ein geeignetes Beispiel für die Unbrauchbarkeit von T_h^5 II und T^8 VII geben.

Aus einer Reihe von Reflexen $h^2 + k^2 + l^2 > 120$ ergibt sich:

$$\begin{array}{lll} T_h^5 \text{ II} & 79^\circ < u < 101^\circ & 79^\circ < v < 101^\circ \\ T^8 \text{ VII} & 75^\circ < u < 105^\circ & 75^\circ < v < 105^\circ \end{array}$$

In den Diagrammen beobachtet man nun: $\mathfrak{I}_{222} : \mathfrak{I}_{211} = 10 : 1,5$. Es kann leicht gezeigt werden, daß die obigen Parameterwerte in T_h^5 II und T^8 VII dieses Intensitätsverhältnis nicht erklären können. Wir berechnen nämlich $(\mathfrak{I}_{222})_{\min} : (\mathfrak{I}_{211})_{\max} = 100 : 1$, wonach 211 in den Filmen nicht entdeckt werden sollte. Die erhebliche Stärke des Reflexes 211 trotz den einfachen Indizes wird aber in schönster Weise durch T^5 II begründet.

Der Ausdruck für die Strukturamplitude des Metallgitters $[8b(l) + 12c(u) + 12c(v)]$ ist:

1. h, k und l alle gerade:

$$\begin{aligned} |F| = 4 \left[2e^{\pi i \frac{h+k+l}{2}} + \cos\left(hu + \frac{l\pi}{2}\right) + \cos\left(ku + \frac{h\pi}{2}\right) + \cos\left(lu + \frac{k\pi}{2}\right) + \right. \\ \left. + \cos\left(hv + \frac{l\pi}{2}\right) + \cos\left(kv + \frac{h\pi}{2}\right) + \cos\left(lv + \frac{k\pi}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

2. h gerade, k und l ungerade:

$$\begin{aligned} |F| = 4 \left[\cos\left(hu + \frac{l\pi}{2}\right) + \cos\left(hv + \frac{l\pi}{2}\right) + i \sin\left(ku + \frac{h\pi}{2}\right) + i \sin\left(lu + \frac{k\pi}{2}\right) + \right. \\ \left. + i \sin\left(kv + \frac{h\pi}{2}\right) + i \sin\left(lv + \frac{k\pi}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

In den obigen Formeln ist jedoch $t = \frac{1}{4}$ gewählt. Es ist nämlich ausgeschlossen, mittels der Reflexionsintensitäten einen genaueren Wert von t zu finden. Später wird übrigens die Annahme dieses speziellen Wertes aus der Struktur begründet (vgl. S. 45).

Für die Bestimmung von u und v wollen wir die Reflexe mit $k^2 + k^2 + l^2$ gleich 42, 46 und 48 benutzen. Die photometrischen Registramme¹ ergaben folgende Intensitäten:

$$I_{541} : I_{681} : I_{444} = 1,0 : 1,5 : 2,5$$

Es ist gleich ersichtlich, daß $u > 0$ und $v < 0,50$ unbrauchbar ist. Weiter genügt es, die Werte zu prüfen, wo $u < v - 0,50$, da u und $v - \frac{1}{2}$ vertauscht werden können.

Die folgende Tabelle enthält die berechneten Intensitäten für eine Reihe verschiedener Werte von u und v .

Tabelle XXIV. Zur Parameterbestimmung.

u	v	I_{541}	I_{681}	I_{444}
15°	175°	40	28	107
10°	165°	30	12	90
10°	170°	39	18	117
5°	190°	32	61	135
5°	195°	66	78	107
5°	200°	70	73	76
7,5°	195°	37	51	99
10°	190°	26	48	117
10°	195°	75	114	90
10°	200°	92	103	62
Beobachtet.....		1,0	1,5	2,5

Die beobachteten Intensitäten sind photometrisch gemessen und dürften mit einer Genauigkeit von ± 1 der ersten Dezimale richtig sein. Es ergibt sich also:

$$\begin{aligned} u &= 7,5^\circ \pm 2,5^\circ & v &= 195^\circ \pm 5^\circ \\ u &= 0,021 \pm 0,007 & v &= 0,542 \pm 0,014 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit dieser Parameterwerte wollen wir nun an den übrigen Reflexen prüfen. In der Tabelle XXV sind die Intensitätsunterschiede der Laueaufnahmen zusammengestellt. Diese werden sämtlich durch die obigen Parameterwerte erklärt. Die Reflexe der Lauediagramme sind im allgemeinen äußerst empfindlich für kleine Änderungen der Parameterwerte; die gefundenen Parameter sind deshalb als sehr genau anzusehen.

Die Tabelle XXVII (S. 41—43) zeigt die vorzügliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten der Pulveraufnahme von

¹ Mit einem Registrierphotometer nach MOLL der Firma Kipp en Zonen.

Tl_2O_3 . Die beobachteten Schwärzungen sind teils photometrisch gemessen, teils visuell geschätzt. Nach meiner Erfahrung sind derartige qualitative Intensitätsabschätzungen ziemlich genau. So habe ich zum Beispiel die Schwärzungen derselben Aufnahme zweimal mit einem Zwischenraum von 15 Monaten geschätzt, ohne den geringsten Unterschied zwischen den beiden ganz unabhängigen Ergebnissen zu finden.

In der Tl_2O_3 -Aufnahme sind die Reflexionsintensitäten wegen der F -Kurven eindeutig nur dem Metallgitter zuzuschreiben. Es ist aber auch unsere Aufgabe, die Positionen der Sauerstoffatome zu bestimmen. Wir müssen zu diesem Zwecke andere Verbindungen der C -Kristallart benutzen, in denen die Einwirkung der Sauerstoffatome nicht zu vernachlässigen ist. Es

Tabelle XXV. Intensitätsunterschiede der Laueaufnahme von Tl_2O_3 .

$I_{hkl} : I_{khl}$ beob.		$ F _{hkl}^2 : F _{khl}^2$ berech.
10. 3.1 =	3.10.1	36,1 : 36,4
851 =	581	50,5 : 51,0
761 =	671	62,8 : 47,2
941 =	491	44,8 : 30,9
831 =	381	50,1 : 48,3
741 =	471	38,8 : 30,7
721 =	271	25,2 : 9,7
16.14.4 =	14.16.4	484 : 9
18. 8.4 =	8.18.4	30 : 266
16.10.4 =	10.16.4	400 : 1
14.12.4 =	12.14.4	9 : 484
16. 6.4 =	6.16.4	213 : 18
12.10.4 =	10.12.4	400 : 1
{ 541 } >>> { 451 }		{ 32,6 : 31,6 }
{ 10. 8.2 } >>> { 8.10.2 }		{ 317 : 3 }
{ 631 } <<< { 361 }		{ 48,3 : 48,6 }
{ 6.12.2 } <<< { 6.12.2 }		{ 56 : 272 }

konnten dann Sc_2O_3 , Mn_2O_3 , Y_2O_3 und In_2O_3 in Betracht kommen. Zwar haben wir bei Tl_2O_3 das Metallgitter bestimmt, wir können aber nicht ohne weiteres voraussetzen, daß die Parameter der Metallatome dieselben Werte für sämtliche Strukturen der C -Modifikation besitzen.

In der Tabelle XXVI (S. 40) sind die Schwärzungen der Pulveraufnahmen sämtlicher Verbindungen des C -Typus zusammengestellt, und zwar sind die Verbindungen nach steigender Atomnummer geordnet. Sehr erstaunlich ist es, daß die Reflexionsintensitäten durch die ganze Reihe fast identisch sind. Eine genauere Untersuchung zeigt jedoch, daß die Intensität gewisser Reflexe sich gesetzmäßig mit der Atomnummer ändert. Diese Reflexe sind 400, 440, 444, 800, 840, 844 usw. Diese interessante Eigenschaft der Aufnahmen muß folgendermaßen gedeutet werden: Erstens sind die Metallparameter unverändert in der ganzen Reihe $Sc_2O_3 - Tl_2O_3$. Zweitens können die Sauerstoffatome nur die Intensität von den oben genannten Reflexen beeinflussen.

Tabelle XXVI. Beobachtete Schwärzungen.

(Mittel mehrerer Beobachtungen.)

$k^2 + k'^2 + l^2$	Cu-Strahlung							Fe-Strahlung						
	Sc_2O_3	Y_2O_3	In_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Cp_2O_3	Sc_2O_3	Mn_2O_3	Y_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	Tl_2O_3
6	1	1	1	1	0,5	1	0,5	1,5	1,5	2	1,5	2	2	1
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8
14	0	0	0,25	0	0,25	0	0	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0,25
16	0,5	2	3,5	4	3,5	4	4	0,5	1	2	2,5	3,5	3,5	3,5
18	0,5	0,5	0,75	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0,25	1	3,5	0,75	0,5
20	0	0	0,25	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0
22	1,5	0,5	0,5	0,75	0,5	0,5	1	1	2	0,5	0,75	0,5	0,5	0,25
24	0	?	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,25	0
26	2,5	2,5	3	2	1,5	1,5	2,5	1,5	3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
30	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5
32	10	10	10	10	9	10	9	10	9	10	10	10	10	8
34	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5
36	0,75	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	1,25	0,75	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
38	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0	1,5	1,25	1,5	1,25	1,5
40	0,25	0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0
42	1	1	10	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
44	7	10	10	10	10	10	10	6	6	8	10	10	10	10
46	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
48	0,5	1,5	1,5	2	2	2	2,5	0,25	1,5	1,5	2	2,5	2	2,5
50	0,5	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,25	0	0,25	0,75	1	0,75	0,75
52	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0	0,25	0,5	0,5	0,25	0,25
54	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,75	1,5	1,5
56	0,5	0,75	0,5	0,75	0,75	1	0,75	0,75	0	0,75	1	1	1	1
58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62	1	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5	0,75	1,25	1,5	1,5	1,5
64	2	2	2	2	2	2	2	1,5	1,5	1,5	2	2	2	1,5
66	1,5	2	2	2	2	2	2	1,5	1,5	1,5	2	2,5	2,5	2,5
68	0,75	0,75	1	0,5	1	1	1	0,75	1,5	0,75	0,75	1	1	1
70	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75	-	0,5	1	1,25	1,25	1,25
72	0,75	0,5	0,75	0,5	0,75	0,5	0,75	0,75	-	0,5	0,75	0,75	0,75	0,75
74	1,5	2	2	2	2	2	2	1,5	-	1,5	2	2,5	2,5	2,5
76	4	5	5	5	5	6	5	5	-	5	5	5	5	6
78	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
80	2	3,5	3	4	4	4	4,5	1,5	-	2	3,5	4	4	5
82	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
84	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
86	2	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-	-
88	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
90	2	2,5	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-
94	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-	-
96	4	4,5	5	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-
98	2	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-	-
100	1	1	1,5	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-
102	0,5	0	0,5	0	0,5	0,25	0,25	-	-	-	-	-	-	-
104	4	3	3,5	3	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-
106	0,5	0	0,5	0	0,25	0,25	0,25	-	-	-	-	-	-	-
108	3	4,5	5	6	7	7	5	-	-	-	-	-	-	-
110	3,5	2,5	2	2	2,5	2,5	3	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle XXVII. Strukturamplituden für T^5 II.

$$t = 0,25, u = 0,021, v = 0,542$$

$$x_1 = \frac{1}{8}, y_1 = \frac{1}{8}, z_1 = \frac{3}{8} \quad x_2 = \frac{1}{8}, y_2 = \frac{3}{8}, z_2 = \frac{3}{8}$$

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	Strukturamplitude		Intensität			
		Metall	Sauerstoff	berech. für Metallgitter		beob.	
						Tl_2O_3	Cp_2O_3
6	211	$3,04 + 0,6 i$		38,4	38,4	1	1,5
8	220	4		24	24	0	0
10	310	$-1,4 i$		2,5	2,5	0	0
	130	$+0,32 i$					
12	222	30,08		603	603	10	10
14	321	$3,04 + 1,36 i$		39,0	39	0,25	0,25
	231	$-3,04 - 1,24 i$					
16	400	$+29,48$	-48	326	326	4	3,5
18	330	$-2,16$		3,1	43,4	0,5	0,75
	411	$5,48 + 0,44 i$					
20	420	$3,16$		8,1	8,1	0	<0,25
	240	1,88					
22	332	$3,04 + 0,48 i$		10,4	10,4	0,25	0,5
24	422	$2,52$		6,4	6,4	0	<0,25
26	510	$-1,44 i$		2,2	59,5	1,5	1,5
	150	$+1,60 i$					
30	431	$-5,18 - 1,40 i$		57,3	22,2	0,5	0,5
	341	$+5,48 + 0,32 i$					
32	521	$-3,04 + 2,64 i$		22,2	22,2	0,5	0,5
	251	$-3,04 + 1,52 i$					
34	440	$+26,96$	+48	4,3	28,8	0,5	0,5
	530	$-0,60$					
36	350	$-3,44$		0,3	4,4	1,5 ¹	1,5 ¹
	433	$+5,48 - 2,16 i$					
38	442	$-0,64$		29,8	44,1	1,5	1,25
	600	$-5,16$					
40	611	$+6,84 + 0,60 i$		15,3	12,2	0	0,25
	532	$+3,04 + 2,28 i$					
42	352	$+3,04 + 0,80 i$		37	37	1	1
	620	$+4,52$					
44	260	$+4,52$		356	356	10	10
	541	$+5,48 + 1,60 i$					
46	451	$+5,48 + 1,36 i$		51	51	1,5	1,5
	622	$25,56$					
48	631	$6,84 + 1,24 i$		99	99	2,5	2
	361	$6,84 + 1,36 i$					
50	444	$+24,4$	-48	0,1	0,5	29,8	0,5
	550	$0,68$					
52	710	$-0,80$		29,2	15,2	0,25	0,25
	170	$-1,24$					
54	543	$-5,48 - 0,60 i$		20,9	46,1	1,5	1,5
	453	$-5,48 + 0,60 i$					
56	640	$-2,64$		9,7	23,0	1	1
	460	$-7,68$					
58	633	$+6,84 - 0,48 i$		15,5	23,0	1	1
	552	$-3,04 + 3,56 i$					
60	721	$+3,04 + 4,00 i$		7,04	23,0	1	1
	271	$-3,04 + 0,16 i$					
62	642	$7,04$		0,20	23,0	1	1
	462	$0,20$					

¹ Koinzidenz mit β -Linien.

Tabelle XXVII (fortgesetzt). Strukturamplituden für T^5 II.

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	Strukturamplitude		Intensität			
		Metall	Sauerstoff	berech. für Metallgitter		beob.	
				Tl_2O_3	Cp_2O_5	Tl_2O_3	Cp_2O_5
58	730	-1,56 i		5,3	5,3	0	0
	370	-4,80 i					
62	732	+ 3,04 + 0,12 i		9,0	48,8	1,5	1,5
	372	+ 3,04 + 2,16 i					
	651	- 6,84 + 1,52 i		39,8			
64	561	- 6,84 + 2,64 i			54	1,5	2
	800	24,00	+ 48	54			
66	811	- 6,96 - 0,44 i		17,7	54,1	2,5 ¹	2,5 ¹
	554	+ 5,48 + 0,68 i		17,1			
	741	+ 5,48 + 2,96 i		25,3			
	471	+ 5,48 - 0,80 i					
68	820	- 8,64		22,7	32,1	1	1
	280	+ 7,36		9,4			
	644	- 5,16					
70	653	+ 6,84 + 2,28 i		35,3	35,3	1,25	1,25
	563	- 6,84 - 2,04 i					
72	822	8,00		21,3	21,3	0,75	0,75
	660	0		0			
74	831	- 6,96 + 1,40 i		31,9	61,7	2,5	2,5
	381	+ 6,96 + 0,32 i					
	750	- 2,84 i		2,0			
	570	+ 2,04 i					
	743	+ 5,48 + 4,80 i		27,8			
76	473	+ 5,48 + 1,56 i			140	6	5
	662	+ 21,04		140			
78	752	- 3,04 + 1,40 i		13,7	13,7	0	0
	572	+ 3,04 + 4,92 i					
80	840	+ 21,48	- 48	138	138	5	4
	480	+ 21,48	- 48				
82	910	+ 0,92 i		2,3	18,2	-	0,5
	190	+ 3,84 i					
	833	+ 6,96 - 2,16 i		15,9			
84	842	+ 4,84		17,4	17,4	-	0,5
	482	+ 6,12					
86	921	- 3,04 + 4,88 i		12,0	59,5	-	1,5
	291	- 3,04 - 0,76 i					
	761	+ 6,84 + 4,00 i		30,7			
88	671	- 6,84 + 0,64 i		16,6	1,8	-	0
	655	- 6,84 + 3,56 i		1,8			
90	930	+ 1,68 i		4,7	51,1	-	2
	390	- 5,68 i					
	851	- 6,96 - 1,44 i		27,1			
	581	- 6,96 + 1,60 i					
	754	- 5,48 + 2,84 i		19,3			
94	574	+ 5,48 + 2,04 i		7,1	32,2	-	1,5
	932	+ 3,04 + 0,00 i					
	392	- 3,04 + 3,04 i					
	763	+ 6,84 + 2,16 i		25,1			
96	673	+ 6,84 + 0,12 i		90	90	-	5
	844	+ 18,96	+ 48				
98	941	- 5,48 + 3,84 i		18,5	47,4	-	1,5
	491	- 5,48 + 0,92 i					
	853	+ 6,96 + 0,60 i		26,7			
	583	+ 6,96 + 3,44 i		2,2			
	770	+ 6,20					

¹ Koinzidenz mit β -Linien.

Tabelle XXVII (fortgesetzt). *Strukturamplituden für T^5 II.*

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	Strukturamplitude		Intensität			
		Metall	Sauerstoff	berech. für Metallgitter	beob.		
					Tl_2O_3	Cp_2O_3	
100	10. 0.0	-10,44		6,5	29,5	-	1
	860	-13,16		23,0			
	680	+ 2,84					
102	10. 1.1	- 5,88 + 0,60 i		8,4	12,4	-	0,25
	772	+ 3,04 - 2,76 i		4,0			
	10. 2.0	- 9,80		22,2			
104	2.10.0	- 9,80			61,2		
	862	+ 3,48					
	682	+ 12,52					
106	950	+ 2,96 i		2,0	23,6	-	0,25
	590	+ 2,92 i					
	943	- 5,48 + 5,68 i					
108	493	+ 5,48 + 1,68 i		21,6	111,7	-	5
	10. 2.2	+ 20,28					
	666	+ 16,52					
110	10. 3.1	- 5,88 + 1,24 i		15,8	53,6	-	3
	3.10.1	+ 5,88 + 1,36 i					
	952	- 3,04 + 1,28 i					
	592	- 3,04 + 5,80 i		11,7	26,1		
	765	+ 6,84 + 4,92 i					
	675	- 6,84 + 1,40 i					

Die Sauerstoffatome nehmen dann ganz spezielle Lagen ein. Mit steigender Einwirkung des Sauerstoffgitters (d. h. mit abnehmender Atomnummer des Metalls), werden die Reflexe 400, 444, 840 usw. immer schwächer, die Reflexe 440, 800, 844 usw. dagegen immer stärker. Im ersten Fall wirken die O-Atome also gegen die Metallatome, im zweiten Fall mit den Metallatomen.

Die 48 Sauerstoffatome müssen wir in 24 + 24 gleichwertige teilen und in die 24-zähligen allgemeinen Positionen von T^5 unterbringen. Das Sauerstoffgitter ist demnach durch 6 Parameter charakterisiert: $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$. Die Beobachtungen fordern eindeutig:

$$x_1 \sim \frac{1}{8} \quad y_1 \sim \frac{1}{8} \quad z_1 \sim \frac{3}{8} \quad x_2 \sim \frac{1}{8} \quad y_2 \sim \frac{3}{8} \quad z_2 \sim \frac{3}{8}$$

Die berechneten Schwärzungen einer Sc_2O_3 -Aufnahme mit dieser Anordnung sind in der Tabelle XXVIII aufgeführt, und zwar lassen sich die Intensitätsunterschiede von Tl_2O_3 gut erklären. Es wird natürlich ganz unmöglich sein, genauere Werte für diese 6 Parameter zu finden, wenn wir nur die Reflexionsintensitäten benutzen. Nun geben aber diese Sauerstoffwerte recht verschiedene Abstände Metall-Sauerstoff:

$$1,91 \text{ \AA} \text{ bis } 2,38 \text{ \AA}$$

Es ist möglich, hiervon etwas verschiedene Parameterwerte zu finden, die zu gleichen Abständen Metall-Sauerstoff führen.

Tabelle XXVIII. Die Intensitätsunterschiede in den Pulveraufnahmen in der Reihe $Sc_2O_8 - Th_2O_8$.

$h^2 + k^2 + l^2$	Th_2O_8		Cp_2O_8		Y_2O_8		Sc_2O_8	
	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.
16	260	3,5	244	3,5	174	2	69	0,5
18	43	0,5	43	0,75	43	0,5	43	0,5
32	324	8	338	10	408	10	600	10
44	356	10	356	10	356	8	356	6
46	51	1,5	51	1,5	51	1,5	51	1,5
48	82	2,5	79	2	60	1,5	26	0,5
64	63	1,5	64	2	78	1,5	115	1,5
68	32	1	32	1	32	0,75	32	0,75
70	35	1,25	35	1,25	35	0,75	35	0,75
76	140	6	140	5	140	5	140	5
80	119	5	114	4	92	3	36	1,5

Die folgenden Werte von $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ geben $Sc-O = 2,16 \text{ \AA} - 2,20 \text{ \AA}$:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,125 & y_1 &= 0,135 & z_1 &= 0,395 \\ x_2 &= 0,100 & y_2 &= 0,358 & z_2 &= 0,373 \end{aligned}$$

Sie sind so wenig von den speziellen Werten $\frac{1}{8}$ und $\frac{3}{8}$ verschieden, daß der Unterschied in bezug auf die Schwärzungen vernachlässigt werden kann. In den 2 Fällen ergeben sich also folgende Abstände Metall—Sauerstoff:

- I. $Sc_I - O_I = 2,12 \text{ \AA}$ (3 O-Atome), $Sc_I - O_{II} = 2,12 \text{ \AA}$ (3 O-Atome)
 $Sc_{II} - O_I = 2,06 \text{ \AA}$ (2 O-Atome), $Sc_{II} - O_{II} = 2,25 \text{ \AA}$ (2 O-Atome)
 $2,25 \text{ \AA}$ (2 O-Atome)
 $Sc_{IV} - O_I = 2,38 \text{ \AA}$ (2 O-Atome), $Sc_{IV} - O_{II} = 2,38 \text{ \AA}$ (2 O-Atome)
 $= 1,91 \text{ \AA}$ (2 O-Atome)
 $Sc - O$ im Mittel = $2,19 \text{ \AA}$, $O - O = 2,45 \text{ \AA}$.

- II. $Sc - O = 2,18 \text{ \AA}$, $O - O$ im Mittel $2,45 \text{ \AA}$ ($2,21 \text{ \AA} - 2,62 \text{ \AA}$).

Die Mittelwerte der Atomabstände werden in beiden Fällen dieselben. Im ersten Fall ist der Abstand Sauerstoff—Sauerstoff konstant, im zweiten Fall der Abstand Metall—Sauerstoff. Wahrscheinlich liegen die wahren Werte dazwischen. Übrigens ist dies für unsere Betrachtungen über die Atomabstände gleichgültig. Es zeigt uns aber, daß die Struktur nicht als eine Packung von inkompressiblen Kugeln aufgefaßt werden kann.

Tabelle XXIX. Die Punktlagen der C-Kristallart.

$$\begin{aligned} R \text{ in } 8b: & (t, t, t) \left(\frac{1}{2} - t, t, \bar{t}\right) \left(t + \frac{1}{2}, t + \frac{1}{2}, t + \frac{1}{2}\right) (\bar{t}, \bar{t} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - t) \\ & (t, \bar{t}, \frac{1}{2} - t) (\bar{t}, \frac{1}{2} - t, t) \left(t + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - t, \bar{t}\right) \left(\frac{1}{2} - t, \bar{t}, t + \frac{1}{2}\right) \\ 12c: & (u, 0, \frac{1}{4}) (\bar{u}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) \left(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{2} - u, 0, \frac{3}{4}\right) \\ & \left(\frac{1}{2}, u, 0\right) \left(\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{4}, u + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u, 0\right) \\ & \left(0, \frac{1}{4}, u\right) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{u}\right) \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, u + \frac{1}{2}\right) \left(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - u\right) \end{aligned}$$

$$R \text{ in } 12c: (v, 0, \frac{1}{4}) (\bar{v}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) (v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}) (\frac{1}{2} - v, 0, \frac{3}{4}) \\ (\frac{1}{4}, v, 0) (\frac{1}{4}, \bar{v}, \frac{1}{2}) (\frac{3}{4}, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - v, 0) \\ (0, \frac{1}{4}, v) (\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{v}) (\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, v + \frac{1}{2}) (0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - v)$$

$$O \text{ in } 24 (x_1 y_1 z_1) + 24 (x_2 y_2 z_2)$$

$$(x y z) (x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z) (\frac{1}{2} - x, y, \bar{z}) (\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z) \\ (z x y) (\frac{1}{2} - z, x, \bar{y}) (\bar{z}, \frac{1}{2} - x, y) (z, \bar{x}, \frac{1}{2} - y) \\ (y z x) (\bar{y}, \frac{1}{2} - z, x) (y, \bar{z}, \frac{1}{2} - x) (\frac{1}{2} - y, z, \bar{x}) \\ (x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) (x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}) (\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z) (\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}) \\ (z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}) (\bar{z}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y) (\frac{1}{2} - z, \bar{x}, y + \frac{1}{2}) (z + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \bar{y}) \\ (y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}) (\frac{1}{2} - y, \bar{z}, x + \frac{1}{2}) (y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z, \bar{x}) (\bar{y}, z + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x)$$

Diskussion der Atomanordnung.

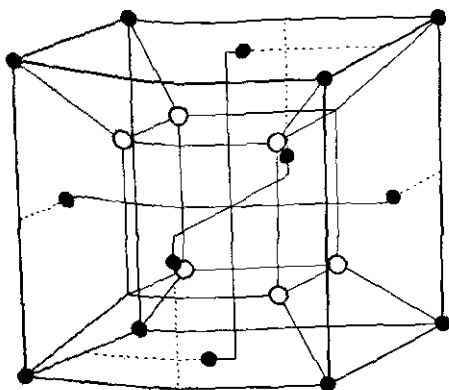
Jedes Metallatom ist von 6 Sauerstoffatomen in fast demselben Abstand umgeben, jedes Sauerstoffatom demnach von 4 Metallatomen. Jedem der 8 Metallatome der Lagen $8b$ kommen 3 O -Atome der ersten Art $(x_1 y_1 z_1)$ und 3 O -Atome der zweiten Art $(x_2 y_2 z_2)$ am nächsten. Jedem der 12 Metallatome erster Art (u) kommen 4 O -Atome erster Art und 2 Atome zweiter Art am nächsten, während die 12 Metallatome zweiter Art (v) von je 2 O -Atomen erster Art und 4 Atomen zweiter Art umgeben sind. Diese Konfigurationsverhältnisse gehen übrigens aus den Figuren am besten hervor.

Die Sauerstoffatome befinden sich angenähert oder genau in 6 der 8 Ecken eines Würfels. Die Metallatome sind teils angenähert, teils genau in der Mitte dieses Würfels. Doch zeigen die Figuren, daß die Metallatome, charakterisiert durch Parameter u und v , aus dem Zentrum in Richtung jener Kubusfläche verschoben sind, welche nur zwei Sauerstoffatome enthält. Die Koordination um die 8 Metallatome der Lagen $8b$ ist symmetrisch, und unsere Annahme, daß der Parameter t genau gleich $\frac{1}{4}$ ist, erhält dabei ihre Begründung.

In Fig. 3 ist ein Achtel-Würfel abgebildet. Wie ersichtlich ist, bilden die Metallatome ein angenähert flächenzentriertes Gitter, also sie nähern sich an die Metallpositionen einer Flußspatstruktur. Die 6 Sauerstoffatome auf der anderen Seite nehmen (genau oder angenähert) 6 der 8 Positionen der Fluoratome ein. Die C -Struktur zeigt demnach eine ausgesprochene Verwandtschaft zur Flußspatstruktur. In Wirklichkeit steht die C -Kristallart zwischen Zinkblendestruktur und Flußspatstruktur, wie die folgende Tabelle XXX zeigt.

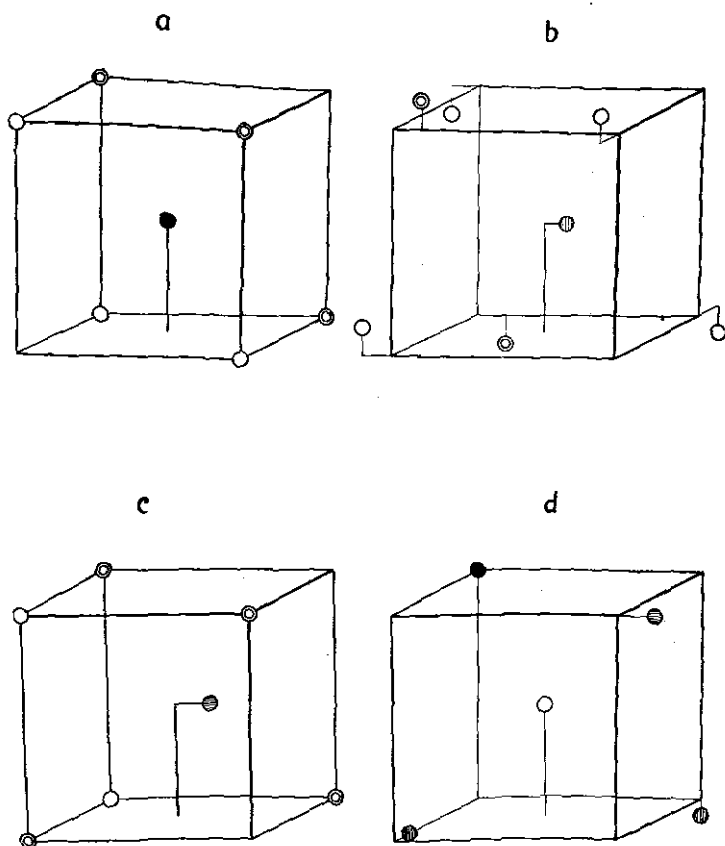
Tabelle XXX.

Formel	Strukturtypen	Atompositionen des flächenzentrierten Gitters	
		Metall	Sauerstoff
AX	Zinkblende	$(0\ 0\ 0) (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0) (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}) (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$
$A_2 X_3$	C -Kristallart	— — — —	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$
AX_2	Flußpat	— — — —	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$



● Sc ○ O

Fig. 3. Reproduktion eines Achtelwürfels der Sc_2O_3 -Struktur.



● $Sc(t)$ ● $Sc(u)$ ● $Sc(v)$ ○ $O(I)$ ⊙ $O(II)$

Fig. 4. Koordinationsverhältnisse in der C-Struktur, Fig. 4 a um Sc_t , Fig. 4 b um Sc_u , Fig. 4 c um Sc_v und Fig. 4 d um ein O-Atom. In den Figuren 4 a, 4 c und 4 d sind die Werte $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{8}$ für die Sauerstoffparameter benutzt, in Fig. 4 b die modifizierten Werte.

Während aber diese kleinen Zellen mit den oben angegebenen Positionen bei Verbindungen AX und AX_2 raumgruppentheoretisch möglich sind, ist dies bei A_2X_3 nicht der Fall. Um eine derartige Anordnung zu erhalten, muß man eine 8mal so große Zelle wählen. Dabei wird aber die Koordination weniger symmetrisch, und dies verursacht, daß die Atome ein wenig aus den speziellen Lagen verschoben sind.

Tabelle XXXI enthält die Atomabstände für sämtliche Sesquioxyde des C-Typus. Auf den von V. M. GOLDSCHMIDT¹ nachgewiesenen Einfluß der Komplettierung der inneren Elektronenschalen in der Lanthanidenreihe auf die Atomabstände will ich nicht eingehen, da dies an anderer Stelle eingehend behandelt ist.

Tabelle XXXI.

R_1O_3	Abstand in Å gemittelt		R_2O_3	Abstand in Å gemittelt	
	R—O	O—O		R—O	O—O
Sc_2O_3	2,18	2,45	Dy_2O_3	2,37	2,66
Mn_2O_3	2,10	2,35	Ho_2O_3	2,36	2,65
Y_2O_3	2,36	2,60	Er_2O_3	2,35	2,64
In_2O_3	2,25	2,53	Tm_2O_3	2,34	2,63
Sm_2O_3	2,42	2,71	Yb_2O_3	2,31	2,60
Eu_2O_3	2,42	2,71	Cp_2O_3	2,31	2,59
Gd_2O_3	2,41	2,70	Tl_2O_3	2,36	2,64
Tb_2O_3	2,39	2,68			

Über die Kristallstruktur von Bixbyit.

Das seltene Mineral Bixbyit wurde von S. L. PENFIELD und H. W. FOOTE² beschrieben. Der einzige Fundort ist bei Simpson in Utah, wo es zusammen mit Topas vorkommt.

PENFIELD und FOOTE geben folgendes über die Eigenschaften von Bixbyit an: Reguläre Kristalle mit den Formen $\{100\}$ und $\{211\}$. Oktaedrische Spaltbarkeit. Härte 6–6,5. Dichte 4,945.

Chemische Zusammensetzung:

		Verhältnis	Ber. für $FeMnO_3$
SiO_2	1,21	0,020	—
Al_2O_3	2,53	0,025	—
Fe_2O_3	47,98	0,300	50,29
TiO_2	1,70	0,022	—
MnO	42,05	0,592	44,67
MgO	0,10	0,002	—
Aktives O	4,38	0,274	5,04
	99,95		

¹ *Geochem. Vert.-Ges. d. El. V.*

² *Zs. f. Krist.* 28, 592. 1897.

Die Analysen entsprechen also ziemlich gut der Formel $FeMnO_8$. Über die Oxydationsstufe von Fe und Mn konnte nichts sicheres gesagt werden. PENFIELD und FOOTE vermuteten, daß Bixbyit mit Perowskit isomorph wäre; die Formel wird demnach in der Literatur $FeMnO_8$ geschrieben. T. BARTH¹ hat zuerst die richtige Struktur von Perowskit gefunden. Das Existenzgebiet des Perowkittypus wurde durch Untersuchungen an einer Reihe von Verbindungen ABX_3 von V. M. GOLDSCHMIDT² festgelegt. Unter Benutzung

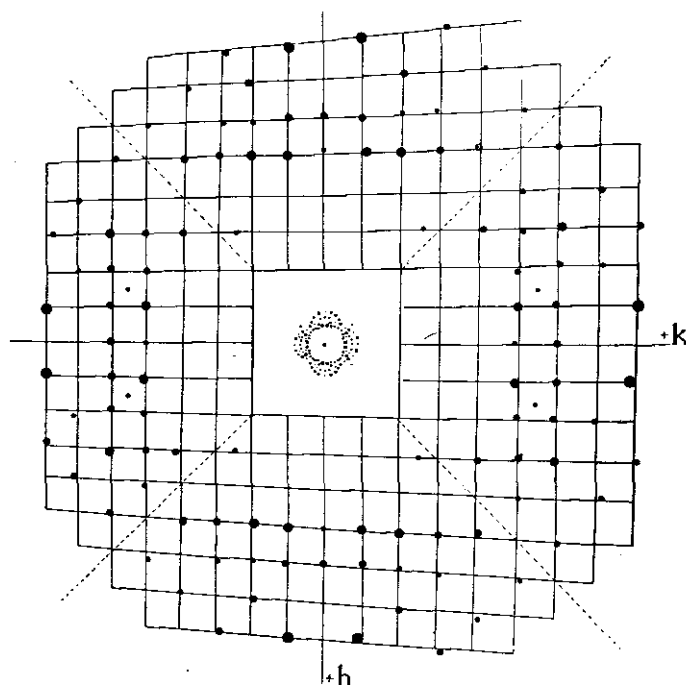


Fig. 5. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von Bixbyit \perp (001).

der oben angegebenen Dichte konnte er dann zeigen, daß die Dichte des Bixbyits mit einer Perowskitstruktur vereinbar wäre. Ein Pulverdiagramm von Bixbyit, das Professor GOLDSCHMIDT später aufnehmen ließ, als Material dieses seltenen Minerals beschafft war, zeigte jedoch keine Verwandtschaft zu den Perowskitaufnahmen. Dies könnte aber wegen des pseudoregulären Charakters vieler Perowskitstrukturen dahin gedeutet werden, daß Bixbyit stark von kubischer Symmetrie abweiche³.

¹ Norsk Geol. Tidsskr. 8, 201. 1925.

² Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, 77. — Videnskaps-Akademiets Skr. Nr. 2, Oslo 1926.

V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, 154. 1927.

Da ich mit Strukturuntersuchungen ähnlicher Verbindungen beschäftigt war, schlug mir Professor GOLDSCHMIDT vor, eine genaue Strukturermittlung des Bixbyits zu unternehmen, und er stellte freundlichst sehr schöne Kristalle, die er für eine solche Untersuchung beschafft hatte, zu meiner Verfügung.

Um eine eventuelle Abweichung von kubischer Symmetrie nachweisen zu können, machte ich Laueaufnahmen nach den drei Würfelkanten. Die Diagramme waren aber völlig identisch, und da sie nur zwei Symmetrieebenen zeigten, konnte die Symmetrie als regulär-hemiedrisch (Raumgruppe T^h oder T_h^n) festgestellt werden. Die vollständige Durchrechnung der Laue- und Pulveraufnahmen ergab einen körperzentrierten Elementarwürfel mit Kantenlänge $9,35 \pm 0,02 \text{ \AA}^1$ und 16 Molekülen $FeMnO_3$. Eine Isomorphie mit Perowskit war demnach ausgeschlossen.

Tabelle XXXII. Pulveraufnahme von Bixbyit.

 $FeK\alpha = 1,934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57,45 mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k=0,40^\circ$	$\sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2}$	hkl
31,1	1,5	14,57	0,0636 = $6 \times 0,01060$	211
39,8	0,5	18,91	1050	β_{222}
43,9	10	20,95	1279 = $12 \times$	222
50,7	1,5	24,35	1700 = $16 \times$	400
60,1	2	29,04	2356 = $22 \times$	332
65,6	2	31,78	2774 = $26 \times$	510, 431
71,0	0,5	34,47	3203 = $30 \times$	521
73,6	10	35,77	3417 = $32 \times$	440
76,4	0,5	37,17	3650 = $34 \times$	503, 433
79,0	0,5	38,46	3868 = $36 \times$	600, 442
81,3	2	39,61	4065 = $38 \times$	611, 532
86,2	2	42,06	4488 = $42 \times$	541
88,8	7	43,35	4712 = $44 \times$	622
91,2	2	44,55	4922 = $46 \times$	631
93,7	2	45,80	5139 = $48 \times$	444
98,5	0,5	48,19	5555 = $52 \times$	640
100,9	2	49,39	5763 = $54 \times$	633, 552, 721
103,3	0,5	50,59	5969 = $56 \times$	642
111,0	0,5	54,43	6616 = $62 \times$	732, 651
113,5	2	55,68	6822 = $64 \times$	800
116,4	2	57,12	7052 = $66 \times$	811, 554, 741
118,9	2	58,37	7249 = $68 \times$	820, 644
121,5	2	59,67	7449 = $70 \times$	653
124,6	1	61,21	7682 = $72 \times$	822, 660
127,6	2	62,71	7899 = $74 \times$	831, 750, 743
130,6	5	64,21	8108 = $76 \times$	662

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,01068 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 9,36 \text{ \AA}$$

¹ Aus einer Aufnahme mit Steinsalz als Vergleichssubstanz.

Tabelle XXXIII. *Symmetrische Laueaufnahme von Bixbyit* \perp (100).

69 KV. 2 Milliampère. 7 Stunden. Abstand Kristall bis Platte 50 mm.

Nr.	Int. beob.	Zentral- distanz in mm	<i>hkl</i>	<i>2d</i>	<i>n_l</i>	<i>n</i>
1	2	17,8	601	3,08	0,52	2
2	1	21,5	501	3,67	0,74	1, 2, 3
3	5	13,0	811	2,31	0,29	1
4	2	17,5	611	3,04	0,51	1, 2
5	3	21,2	511	3,60	0,72	2
6	2	14,5	721	2,54	0,36	1
7	1	17,0	621	2,92	0,47	2
8	3	20,2	521	3,41	0,65	1, 2, 3
9	2	12,5	831	2,17	0,27	1
10	1,5	16,0	631	2,76	0,43	1, 2
11	2	18,7	531	3,16	0,57	2
12	1,5	13,3	741	2,31	0,30	1
13	3	17,0	541	2,89	0,47	1, 2
14	1,5	13,8	651	2,38	0,32	1
15	1,5	28,5	652	2,32	0,60	2
16	2,5	18,0	061	3,08	0,53	2
17	1	22,0	051	3,67	0,76	1, 2, 3
18	5	13,5	181	2,31	0,30	1
19	2,5	18,0	161	3,04	0,52	1, 2
20	2,5	21,3	151	3,60	0,72	2
21	< 1	19,0	3.11.2	1,61	0,29	1
22	< 1	15,0	271	2,54	0,37	1
23	1,5	17,2	261	2,92	0,48	2
24	1	20,3	251	3,41	0,65	1, 2, 3
25	2	12,8	381	2,17	0,27	1
26	2,5	16,0	361	2,76	0,43	1, 2
27	2	18,7	351	3,16	0,57	2
28	< 1	21,7	341	3,67	0,75	1, 2, 3
29	2	13,5	471	2,31	0,30	1
30	< 1	16,8	451	2,89	0,47	1, 2
31	2	14,0	561	2,38	0,32	1

Die Dichte des reinen $FeMnO_8$, berechnet aus den Gitterdimensionen, beträgt 5,13. Unter Berücksichtigung der Analysenresultate ergibt sich etwa 5,0, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert.

Obwohl keine Analogie zu Perowskit und den übrigen Verbindungen ABX_8 nachgewiesen werden konnte, zeigen andererseits die Bixbyitaufnahmen eine nahe Verwandtschaft zu Sesquioxiden. Diagramme von Bixbyit, Sc_2O_8 , Mn_2O_8 und Y_2O_8 , sind, was die Intensitätsverhältnisse betrifft, einander so ähnlich, daß fast keine Unterschiede zu entdecken sind.

Dem Bixbyit kann nicht ohne weiteres die C-Struktur zugeschrieben werden, da die Analysen der Formel $FeMnO_8$ entsprechen.

Der Elementarkubus enthält 16 Moleküle $FeMnO_8$. Für die Metallatome ergeben sich nun folgende Möglichkeiten:

Tabelle XXXIV. Schräge Laueaufnahme von Bixbyit (angenähert $\perp 100$).

69 KV. 2 Milliampere. 4 Stunden. Abstand Kristall bis Platte 50 mm.

Nr.	Int. beob.	Zentral- distanz in mm	hkl	$2d$	$n\lambda$	n
1	1	16,0	601	3,08	0,47	2
2	1	19,5	501	3,67	0,68	1, 2, 3
3	3	11,0	811	2,31	0,25	1
4	2,5	12,0	721	2,54	0,30	1
5	2	12,5	631	2,76	0,34	1
6	2	13,0	541	2,89	0,36	1
7	2	12,8	451	2,89	0,36	1
8	2	12,0	361	2,76	0,32	1
9	1,5	11,0	271	2,54	0,28	1
10	3	9,5	181	2,31	0,22	1
11	2,5	17,8	511	3,60	0,61	2
12	2,5	17,0	151	3,60	0,58	2
13	2	17,0	521	3,41	0,55	1, 2
14	1	15,5	251	3,41	0,51	1, 2
15	0,5	17,8	431	3,67	0,62	1, 2, 3
16	2	17,5	341	3,67	0,61	1, 2, 3
17	1	13,5	161	3,04	0,43	1, 2
18	1	15,2	611	3,04	0,45	1, 2
19	1	14,8	531	3,16	0,45	2
20	1	14,2	351	3,16	0,44	2

 T_h^7 I. Fe (16 e), Mn (16 e)II. Fe (16 e), Mn (8 e + 8 i) oder Fe und Mn vertauscht. T_h^5 I. Fe (16 d), Mn (16 d)II. Fe (16 d), Mn (8 e + 6 e + 2 a) oder Fe und Mn vertauscht. T^5 I. Fe (8 b + 8 b), Mn (8 b + 8 b). T^3 I. Fe (8 a + 8 a), Mn (8 a + 8 a).II. Fe (8 a + 8 a), Mn (8 a + 6 e + 2 a) oder Fe und Mn vertauscht.

Aus den Lauediagrammen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Symmetrie nicht holoedrisch ist. Dadurch wird T_h^5 und T^3 ausgeschlossen. Weiter erhalten wir einwandfrei $10.8.2 \pm 8.10.2$, $12.6.2 \pm 6.12.2$ und $12.10.4 \pm 12.10.4$. Mit diesem Ergebnis stehen die übrigen Raumgruppen im Widerspruch. Nun ist jedoch zu berücksichtigen, daß wir nur das Metallgitter betrachtet haben. Es ist aber aus den F -Werten ersichtlich, daß die Sauerstoffatome bei den vorliegenden Reflexen die Intensitäten so wenig beeinflussen, daß dies mittels unserer qualitativen Schätzungsweise nicht nachgewiesen werden kann.

Keine Raumgruppe ist also unter Annahme der Formel $FeMnO_3$ möglich. Die Grundlagen unserer Schlußfolgerungen können demnach nicht richtig sein.

Es ist denkbar, daß die Elementarzelle noch größere Dimensionen besitzt, ebenfalls daß sie nicht körpermitriert ist. Keine Beobachtungen deuten indessen auf diese Möglichkeiten hin. Am besten läßt sich die Schwierigkeit überwinden, wenn wir für den Bixbyit die Formel $(Fe, Mn)_2O_3$ schreiben.

Tabelle XXXV. Berechnete Intensitäten für die Pulveraufnahme.

$$I \sim \frac{|F|^2}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot f.$$

$h^2 + k^2 + l^2$	Intensität		$h^2 + k^2 + l^2$	Intensität	
	beob.	berech.		beob.	berech.
6	1,5	1,7	42	2	1,7
8	0	1,0	44	7	16
10	0	0,1	46	2	2,3
12	10	27	48	2	2,1
14	0	1,8	50	0	1,3
16	1,5	4,4	52	0,5	0,7
18	0	2,0	54	2	2,1
20	0	0,4	56	0,5	1,0
22	2 ¹	0,5	58	0	0,2
24	0	0,3	62	0,5	2,2
26	2 ¹	2,7	64	2	4
30	0,5	1,0	66	2	2,0
32	10	23	68	2	1,5
34	0,5	1,3	70	2	1,6
36	0,5 ¹	0,2	72	1	1,0
38	2	2,0	74	2	2,8
40	0	0,5	76	5	6,4

Tabelle XXXVI. Berechnete Intensitäten für die Laueaufnahmen.

Intensitäten beobachtet	Intensitäten $ F ^2$ berechnet
12.0.2 = 0.12.2	130 : 160
811 = 181	49 : 49
10.2.2 = 2.10.2	412 : 412
831 = 381	50 : 48
10.6.2 = 6.10.2	250 : 250
741 = 471	39 : 31
721 >> 271	25 : 10
12.4.2 << 4.12.2	78 : 144
651 < 561	49 : 54
12.10.4 >>> 10.12.4	400 : 1
11.3.2 <<< 3.11.2	14 : 41
631 = 361	48 : 49
12.6.2 <<< 6.12.2	56 : 272
541 = 451	33 : 32
10.8.2 >> 8.10.2	317 : 3

Es ist doch merkwürdig, daß ein Verhältnis $Fe : Mn = 1 : 1$ vorliegt, wenn es sich um eine isomorphe Mischung von Fe_2O_3 und Mn_2O_3 handelt.

Für die Auffassung der Formel $(Fe, Mn)_2O_3$ spricht der Umstand, daß der eine Komponent der isomorphen Mischung, Mn_2O_3 , dasselbe Röntgen-diagramm wie Bixbyit liefert. Allenfalls ist es ersichtlich, daß die obige Annahme die einfachste Lösung der Schwierigkeit ist.

¹ Koizidenz mit β -Linien.

Sowohl die Laueaufnahmen als auch die Pulverdiagramme des Bixbyits zeigen dieselben charakteristischen Züge, welche bei der *C*-Kristallart in der Raumgruppendifkussion benutzt wurden. Wir sind deshalb berechtigt, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß der Bixbyit im *C*-Typus kristallisiert. Auch liegt nicht genügend zuverlässiges Material vor für die Annahme von etwas verschiedenen Parameterwerten.

Es ergibt sich: $(Fe, Mn) - O = 2,08 \text{ \AA}$ und $O - O = 2,34 \text{ \AA}$.

Die Kristallstruktur des Lithiumnitrats.

Aus den vorliegenden (doch ziemlich spärlichen) kristallographischen Daten über Lithiumnitrat geht es deutlich hervor, daß $LiNO_3$ isomorph mit $NaNO_3$ ist. TROOST¹ beobachtete Rhomboeder (100) von $LiNO_3$, kombiniert mit den Formen (111) und (10 $\bar{1}$) und einem Polkantenwinkel von $74^\circ 20'$. DES CLOIZEAUX² beschreibt das $LiNO_3$ als Rhomboeder mit starker, negativer Doppelbrechung. RETGERS³ hat auch wasserhelle Rhomboeder dargestellt. Die Dichte beträgt: 2,442 (TROOST), 2,334 (KREMERS⁴) und 2,366 (HAIGH⁵).

Die Kristalle des $LiNO_3$ sind hygroskopisch, und das Pulver wurde deshalb in Kapillaren von *Li*-Glas eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigten die Isomorphie mit $NaNO_3$, indem sie das charakteristische Bild einer Kalkspatstruktur zeigten. Da diese Strukturart so genau untersucht ist, habe ich Laue- und Dreh-Aufnahmen für unnötig angesehen, um so mehr, da der einzige Parameter der Struktur (Sauerstoffparameter) wegen des kleinen Streuvermögens von Li^+ und N^{+5} ziemlich genau mittels der Pulverdiagramme ermittelt werden kann.

Die Tabelle XXXVII enthält die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung einer Pulveraufnahme von $LiNO_3$.

Die Gitterdimensionen ergeben sich daraus zu:

$$r = 5,74 \pm 0,02 \text{ \AA} \qquad a = 48^\circ 3' \pm 10'$$

Bei $NaNO_3$ sind die entsprechenden Zahlen $r = 6,065 \text{ \AA}$, $a = 47^\circ 14'6''$.

Der Mittelwert der Dichtebestimmungen (2,38) gibt $Z = 2,00$.

Die Positionen des Kalkspatgittertypus sind⁷:

$$Li \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right) \quad N(000) \quad \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \quad O(u \bar{u} 0) \quad (\bar{u} 0 u) \quad (0 u \bar{u}) \quad \left(\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \\ \left(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u \right) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2} \right)$$

¹ Ann. chim. phys. (3) 51, 103, 1857.

² Ann. d. mines. (5) 11, 305, 1857.

³ Zs. f. phys. Chemie 4, 617, 1889.

⁴ Pogg. Ann. d. Phys. 99, 443, 1856.

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1137, 1912.

⁶ R. W. G. WYCKOFF, Phys. Rev. 16, 149, 1920.

⁷ Raumgruppe D_3d^6 .

Tabelle XXXVII. Pulveraufnahme von Lithiumnitrat.

Cu-Strahlung.

 $2R = 58,05 \text{ mm.}$

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,25^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
24,0	1,5	11,05	368	$\beta 110$	377
26,7	8	12,38	459	110	463
30,8	1,5	14,41	620	$\beta 211$	628
34,3	7	16,13	772	211	771
37,5	4	17,71	925	222	922
40,3	2	19,10	1071	101, $\beta 210$	1082, 1069
44,8	10	21,32	1322	210	1312
48,5	0,5	23,13	1553	200	1545
50,0	0,5	23,88	1638	$\beta 321$	1632
55,8	2,5	26,75	2025	332, 321	1999, 2004
63,3	2,5	30,45	2568	201	2552
68,2	0,5	32,86	2944	433, 310	2921, 2936
71,4	4	34,44	3198	432, 302	3156, 3166
72,0	1	34,74	3247	211	3247
77,2	0,5	37,30	3672	444	3686
78,5	1,5	37,95	3782	421	3780
83,3	2	40,32	4187	431, 411, 330	4164, 4169
87,6	0,5	42,44	4554	311	4560
90,5	1	43,87	4803	301	4792
94,0	2	45,60	5105	312	5100
100,2	1	48,65	5635	524	5624
103,0	1,5	50,04	5875	222	5875
106,4	1,5	51,72	6162	400	6183
108,4	1	52,70	6328	521	6328

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03864 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,03096 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03608 (h^2 + hk + k^2) + 0,00256 l^2$$

$$r = 5,74 \text{ \AA} \quad \alpha = 48^\circ 3'$$

$$a = 4,68 \text{ \AA} \quad c = 15,21 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 3,251 = 4 \times 0,813$$

Die Struktur wird demnach durch den Wert von u festgelegt.

Im folgenden setze ich Ionen Na^+ , N^{+5} und O^{-2} voraus und benutze die F -Kurven für diese Ionen (berechnet aus HARTREE'S Daten, vgl. Tab. I) Wegen der starken polarisierenden Wirkungen der Zentralpartikel muß die Bindung innerhalb der Gruppe NO_3 mehr einen homöopolaren als einen heteropolaren Charakter besitzen. Es ist aber schwierig, in den F -Kurven die Polarisation der Sauerstoffpartikeln quantitativ zu berücksichtigen. Damit die Parameterbestimmung nicht durch fehlerhafte F -Kurven beeinflusst wird, habe ich den Wert von u mittels Reflexen aus den Sauerstoffionen allein ermittelt.

Alle Reflexe mit ungerader Indizessumme $p + q + r$ stammen nämlich nur von dem Sauerstoffgitter her. Der Ausdruck für die Strukturamplitude ist:

I. $p + q + r$ gerade: $|F| = Li e^{-\pi i \frac{p+q+r}{2}} + N + O [\cos u (p-q) + \cos u (p-r) + \cos u (q-r)]$

II. $p + q + r$ ungerade: $|F| = Oi [\sin u (p-q) + \sin u (r-p) + \sin u (q-r)]$

Bekanntlich haben die Strukturuntersuchungen der Kalkspatstrukturen ergeben, daß u etwa 0,25 beträgt. In der Pulveraufnahme von $LiNO_3$ ist (311) deutlich anwesend, daraus folgt $u \neq 0,25$; die kleine Schwärzung dieses Reflexes fordert jedoch, daß u nicht sehr verschieden von $\frac{1}{4}$ ist.

In der Tabelle XXXVIII habe ich die berechneten Schwärzungen der Sauerstoffreflexe für verschiedene Werte des Parameters zusammengestellt.

Tabelle XXXVIII. Zur Parameterbestimmung.

Fläche	$\int \sim \frac{ F ^2}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \cdot f \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos \frac{\theta}{2}}$						$\int \sim \frac{ F ^2}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \cdot f \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos \frac{\theta}{2}}$						Int. beob.	
	$\mu = 80^\circ$	85°	90°	95°	98°	100°	$\mu = 80^\circ$	85°	90°	95°	98°	100°		
210	10,8	12,0	13,2	14,5	15,0	15,2	9,2	11,2	13,6	16,0	17,4	18,0	10	
201	5,2	5,0	4,8	4,3	3,9	3,6	4,6	4,5	4,0	3,2	2,6	2,8	2,5	
302	3,6	3,5	3,3	3,0	2,7	2,5	3,0	2,8	2,5	2,0	1,6	1,5	} 4	
432	2,6	3,1	3,3	3,5	3,7	3,9	1,7	2,1	2,5	2,9	3,2	3,4		
421	2,8	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9	2,2	2,1	1,9	1,5	1,2	1,0		1,5
311	1,3	0,7	0	0,7	1,0	1,3	0,6	0,2	0	0,2	0,4	0,4		0,5
221	0,7	0,2	0	0,3	0,4	0,5	0,2	0	0	0	0,1	0,1	0	
410	0,7	0,2	0	0,3	0,4	0,5	0,2	0	0	0	0,1	0,1	0	
430	0,7	0,2	0	0,3	0,4	0,5	0,2	0	0	0	0,1	0,1	0	
531	1,1	0,6	0	0,6	0,8	1,1	0,5	0,1	0	0,1	0,3	0,3	0	
524	1,8	1,7	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3	1,1	0,9	0,7	0,7	1	

Tabelle XXXIX. Berechnete Intensitäten.

pqr	Intensität			pqr	Intensität			
	$\int \sim F ^2$	$\int \sim F $	beob.		$\int \sim F ^2$	$\int \sim F $	beob.	
110	30	58	8	442	0,1	1	0	
211	40	52	7	431	0,5	2,5	} 2	
222	33	23	4	330	1,4	3		
101	1	6	2	411	1,4	3	} 0	
210	62	60	10	202	0,1	1		
200	3,4	10	0,5	311	0,5	2		0,5
220	0	0	0	221	0,1	1		0
332	7,6	12	} 2,5	543	0,2	1,5	0	
321	5,3	14		301	1,0	4	1	
201	6,7	15	2,5	532	0	0,5	0	
211	1,0	5	0	312	3,4	7	2	
433	1,0	3	} 0,5	420	0,1	1	0	
310	0,5	3		410	0,1	1	0	
422	0,1	1	0	554	0,3	1,5	0	
432	4,3	11	} 4	542	0,6	3	1	
302	3,3	10		222	1,3	3	1,5	
211	6,3	7,5	1	430	0	0,5	0	
444	2,9	3	0,5	400	2,5	4,5	1,5	
421	2,1	7	1,5	521	2,4	5,7	1	

Legen wir die Intensitätsformel für ideal unvollkommene Kristalle ($\mathfrak{I} \sim /F^2$) zugrunde, so ergibt sich $u = 98^\circ \pm 3^\circ$, d. h.

$$u = 0,272 \pm 0,008$$

Unter Annahme eines ideal vollkommenen Kristalls ($\mathfrak{I} = /F$) erhalten wir dagegen $u = 95^\circ \pm 2^\circ$, d. h.

$$u = 0,264 \pm 0,006$$

Wie aus der Tabelle XXXIX ersichtlich ist, führen die unter Voraussetzung eines unvollkommenen Kristalls berechneten Schwärzungen zu erheblichen Widersprüchen, die wir nicht durch zuverlässige Änderungen des Parameters oder des Streuvermögens erklären können. Berechnen wir dagegen die Intensitäten entsprechend den Forderungen eines vollkommenen Kristalls, erhalten wir vorzügliche Übereinstimmung. Dieser Befund ist sehr interessant, da W. H. BRAGG¹ bei dem isostrukturellen Kalkspat zu demselben Ergebnis gelangte, ebenso W. L. BRAGG² beim Aragonit.

Für den Abstand $N-O$ berechnen wir $1,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (entsprechend $u = 0,264$). R. W. G. WYCKOFF³ fand bei $NaNO_3$ innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert $N-O = 1,22 \text{ \AA}$. $Li-O$ ergibt sich zu $2,15 \text{ \AA}$.

Über die Kristallstruktur von Cadmiumkarbonat.

Das Cadmiumkarbonat, $CdCO_3$, ist zweifellos mit Kalkspat isomorph. Der Rhomboederwinkel beträgt $102^\circ 30' \left(\frac{c}{a} = 0,8363\right)$,⁴ statt $101^\circ 55'$ bei $CaCO_3$.⁵ Die zuverlässigste Dichtebestimmung dürfte SCHULTEN's (l. c.) sein: $D = 4,960$.⁶

Pulveraufnahmen von reinstem $CdCO_3$ (DE HAËN) zeigten gleich das Vorliegen des Kalkspattypus, und sämtliche Interferenzlinien ließen sich ohne Schwierigkeiten entsprechend dieser Annahme indizieren. Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung zweier Filme, von denen der eine ohne Steinsalz, der andere mit Steinsalz als Vergleichssubstanz aufgenommen wurde.

Der Wert $\frac{c}{a} = 0,8363$, gefunden von SCHULTEN⁴, ist zweifellos zu hoch; ich erhielt nämlich als Mittel mehrerer Bestimmungen:

$$r = 6,112 \pm 0,006 \text{ \AA} \qquad \alpha = 47^\circ 24' \pm 5'$$

entsprechend $\frac{c'}{4a'} = 0,827 \pm 0,002$. Berechnete Dichte = 5,02.

¹ Phil. Trans. Roy. Soc. A. 215, 1915.

² Proc. Roy. Soc. London A. 105, 16, 1924. Vgl. EWALD, Physik. Zs. 26, 9, 1925.

³ l. c.

⁴ A. DE SCHULTEN, Bull. soc. fr. min. 20, 196, 1897.

⁵ Vgl. GROTH's Chemische Krystallographie.

⁶ Die übrigen Dichteangaben sind niedriger.

Von den „Sauerstoffreflexen“ wurde nur (210) beobachtet, und zwar mit sehr kleiner Schwärzung. Die große Elektronenzahl des Cd^{+2} -Ions und der relativ schnelle Abfall der F -Kurve von Sauerstoff bewirken, daß eine sehr genaue Ermittlung der Sauerstoffpositionen ausgeschlossen ist.

Tabelle XL. Pulveraufnahme von $CdCO_3$.¹

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ unkorr.	k berech. aus NaCl-Aufn.	$\frac{\theta}{2}$ korr.	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
23,2	0,5	11,03	0,39	10,64	341	β 110	340
25,5	2,3	12,18	0,40	11,78	416	110	—
29,4	1	14,12	0,42	13,70	561	β 211	559
32,5	5	15,67	0,43	15,24	691	211	686
35,0	0,5—1	16,91	0,45	16,46	803	222, β 101	807, 799
38,6	2,5	18,71	0,46	18,25	981	101	981
41,5	0,25	20,16	0,48	19,68	1134	β 200	1139
42,2	0,25	20,51	0,48	20,03	1173	210	1183
45,5	0,25	22,15	0,50	21,65	1361	β 220	1358
46,1	2,5	22,45	0,50	21,95	1397	200	—
47,0	1	22,90	0,51	22,39	1451	β 332, β 321	1435, 1456
50,5	2	24,65	0,55	24,10	1667	220	1667
52,1	} 5	25,44	0,56	24,88	1771	332	1762
52,5		25,64	0,56	25,08	1797	321	1788
54,8	0,5	26,79	0,59	26,20	1949	β 211	1938
57,8	0,5	28,19	0,62	27,57	2142	β 310	2157
60,95	3	29,86	0,64	29,22	2383	211	2380
63,3	1	31,03	0,69	30,34	2551	433	2569
64,55	2,5	31,66	0,70	30,96	2646	310	—
65,7	1—1,5	32,23	0,71	31,52	2733	422	2743
68,4	2	33,58	0,72	32,86	2944	211	2944
69,5	0,5	34,13	0,72	33,41	3032	β { 330 } { 411 } β 431	3054, 3033
71,8	1	35,27	0,73	34,54	3214	444	3228
75,8	1—1,5	37,27	0,74	36,53	3543	424	3550
78,2	2,5 dopp.	38,47	0,75	37,72	3742	{ 330 } { 411 } 431	3750, 3724
79,5	0,5	39,11	0,75	38,36	3850	β 420, β 545	3853, 3844
80,4	1	39,56	0,75	38,81	3928	202	3925
83,8	2	41,26	0,76	40,50	4217	543	—
85,3	1,5	42,01	0,77	41,24	4346	301	4342
87,4	1,5	43,06	0,78	42,28	4526	532	4531
88,5	1,5—2	43,60	0,79	42,81	4619	312	4611
89,8	1,5	44,25	0,80	43,45	4730	420, 545	4732, 4721
99,8	1,5	49,24	0,86	48,38	5589	400	—
100,95	2,5	49,82	0,86	48,94	5686	644, 521	5702, 5687
105,2	1	51,94	0,86	51,08	6054	655	6067
106,55	2	52,61	0,86	51,75	6168	633, 552	6172
108,4	1,5	53,53	0,86	52,67	6323	312	6305
110,3	0,5	54,48	0,86	53,62	6482	514	6494
111,4	1	55,03	0,87	54,16	6572	411	6574
112,9	2	55,78	0,87	54,91	6696	635, 404	6694, 6669
115,0	2	56,82	0,87	55,95	6865	213	6869
117,0	1	57,82	0,88	56,94	7023	646	7048
118,7	1,5	58,67	0,88	57,79	7158	642	—

¹ Die Annahme einer konstanten Divergenzkorrektur kann bei dieser Aufnahme nicht aufrecht gehalten werden. Die Divergenzkorrektur ist deshalb mittels des Steinsalzdiagrammes ermittelt. Die mit kursiv gedruckten Zahlen dienen als Referenzzahlen.

Die kleine Schwärzung von (222) und die verhältnismäßig große Schwärzung von (444) deutet auf den Wert $u = \frac{1}{4}$ hin. Ich werde deshalb im folgenden mit $u = 0,25$ rechnen.

Der geringen Sauerstoffeinwirkung wegen wird die Strukturamplitude der verschiedenen Reflexe nicht sehr verschieden und eine Bestimmung von dem Vollkommenheitsgrad der Kristalle deshalb unmöglich.

Der Wert $u = 0,25$ liefert die folgenden Atomabstände:

$$C-O = 1,23 \text{ \AA} \text{ und } Cd-O = 2,31 \text{ \AA}.$$

Für Kalkspat hat WYCKOFF¹ gefunden $C-O = 1,21 \text{ \AA}$ und $Ca-O = 2,39 \text{ \AA}$.

Tabelle XLI. Cadmiumkarbonat + Steinsalz.

Cu-Strahlung.

2R = 57,45 mm.

2d - 1,1 in mm	S	$\frac{\theta}{2}$ unkorr.	Steinsalz			CdCO ₃			
			hkl	$\frac{\theta}{2}$ theor.	k	$\frac{\theta}{2}$ korr.	10 ⁴ · sin ² $\frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	10 ⁴ · sin ² $\frac{\theta}{2}$ berech.
24,2	m	12,08			0,30	11,78	416	110	417
31,05	st	15,50			0,33	15,17	685	211	686
32,5	m	16,21	200	15,87	0,34				
37,35	m	18,64			0,36	18,28	984	101	981
44,8	m	22,35			0,39	21,96	1398	200	1398
46,4	s	23,15	220	22,75	0,40				
48,95	s	24,43			0,40	24,03	1658	220	1667
50,5	st	25,20			0,40	24,80	1760	332	1762
50,9	st	25,39			0,40	24,99	1785	321	1788
57,45	s	28,67	222	28,27	0,40				
59,45	st	29,67			0,41	29,26	2389	211	2380
61,85	s	30,85			0,42	30,43	2565	433	2569
63,0	m	31,43			0,43	31,00	2652	310	2649
64,2	s	32,03			0,44	31,59	2745	422	2743
66,85	m	33,35			0,46	32,89	2949	211	2944
70,3	s	35,07			0,47	34,60	3224	444	3228
74,35	s-m	37,10			0,48	36,62	3558	424	3550
78,9	s	39,36			0,51	38,85	3935	202	3925
82,2	m	41,01			0,53	40,48	4214	543	4209
83,8	m	41,81			0,54	41,27	4351	301	4342
85,8	m	42,81	(422)	(42,06)	0,55	42,26	4522	532	4531
86,9	m	43,35			0,56	42,79	4615	312	4611
98,2	m	48,99			0,60	48,39	5590	400	5593
105,0	m	52,38			0,63	51,75	6168	633, 552	6172
106,45	m	53,06			0,63	52,43	6282	312	6305
111,75	st	55,77	600, 442	55,12	0,65				
113,6	m	56,68			0,66	56,02	6876	213	6869
117,1	m	58,42			0,69	57,73	7152	642	7153
121,4	st	60,57	620	59,85	0,72				

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03496 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,02823 (pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03271 (h^2 + hk + k^2) + 0,002242 l^2$$

$$r = 6,115 \text{ \AA},$$

$$a = 47^\circ 23'$$

$$a = 4,913 \text{ \AA},$$

$$c = 16,251 \text{ \AA},$$

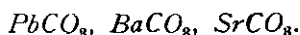
$$\frac{c}{a} = 3,308 = 4 \times 0,8270$$

¹ Amer. Journ. of Sci. 50, 317, 1920.

Tabelle XLII. Berechnete Intensitäten.

<i>pqr</i>	Intensität		<i>pqr</i>	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
110	11,6	2,5	543	18,0	2
211	26,0	5	301	12,6	1,5
222	1,8	0,5-1 ¹	532	16,8	1,5
101	13,7	2,5	312	21,8	1,5-2
210	2,0	0,25	420	16,8	1,5
200	16,0	2,5	545	6,3	
220	13,0	2	400	11,6	1,5
332	19,4	5	644	5,8	2,5
321	32,0		521	18,0	
211	27,4	3	655	9,0	1
433	9,0	1	633	9,0	2
310	23,2	2,5	552	9,0	
422	11,6	1-1,5	312	12,6	1,5
211	14,4	2	514	10,6	0,5
444	6,2	1	411	14,6	1
424	10,2	1-1,5	635	12,6	2
330	7,3	2,5	404	9,6	
411	7,3		213	15,6	2
431	19,2	1	646	6,8	1
202	9,0	1	642	13,6	1,5

Strukturuntersuchungen in der Aragonitreihe.



Die rhombischen Karbonate von *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Pb* sind zweifellos isomorph, wie die folgende aus GROTH: Chemische Krystallographie genommene Tabelle mit aller Deutlichkeit zeigt.

Tabelle XLIII.

Verbindung	Mol.-Gew.	Dichte	Äqu.-Vol.	χ	ψ	ω
$CaCO_3$	100,0	2,94	34,01	2,64	4,23	3,05
$SrCO_3$	147,5	3,7	39,87	2,73	4,49	3,25
$PbCO_3$	266,9	6,6	40,44	2,75	4,51	3,26
$BaCO_3$	197,0	4,3	45,82	2,84	4,70	3,44

Die Struktur des Aragonites ist schon von mehreren Forschern erörtert worden. Eine vollständige Strukturbestimmung hat W. L. BRAGG² ausgeführt. Er ist zu derselben Raumgruppe gelangt, die R. W. G. WYCKOFF³ später als die einzig mögliche nachgewiesen hat. Für die Ermittlung der Atompositionen benutzte BRAGG Spektrometernmessungen an einer Reihe der einfachsten Flächen. Unter Gebrauch von sehr plausiblen Annahmen, deren

¹ Koinzidenz mit β -Linie.² Proc. Roy. Soc. London A. 105, 16, 1924³ Amer. Journ. of Sci. 9 (5), 145, 1925.

Berechtigung begründet wurde, fand er eine Anordnung, welche in allen Punkten gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen gab. Zum Beispiel hat W. L. BRAGG gezeigt, daß sowohl die optischen Eigenschaften¹ als auch die Zwillungsbildung durch die Struktur erklärt werden.

Der Elementarzelle entspricht ein einfaches rhombisches Translationsgitter mit den Abmessungen $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$, $c = 5,72 \text{ \AA}$. 4 Moleküle CaCO_3 sind in dieser Zelle enthalten. Die Raumgruppe ist V_h^{16} . Die Atompositionen sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Ca in } 4c \text{ mit } u = 0 & v = \frac{5}{12} \\ \text{C } " 4c " u = \frac{1}{8} & v = \frac{3}{4} \\ \text{O } " 4c " u = \frac{1}{8} & v = \frac{1}{12} \\ \text{O } " 8d " x = 0,23 & y = \frac{1}{6} \quad z = 0,67 \end{array}$$

Der zweifellosen Isomorphie wegen nehmen wir an, daß die Raumgruppe V_h^{16} auch für SrCO_3 , BaCO_3 und PbCO_3 die richtige ist. Nun läßt sich schon a priori schätzen, daß es bei diesen Verbindungen unmöglich ist, die Anordnung der CO_3 -Gruppen zu finden, wegen des kleinen Streuvermögens der C- und O-Partikel. Bei PbCO_3 ist es somit ganz ausgeschlossen, daß die CO_3 -Gruppen die Schwärzungen merkbar beeinflussen. Wir sind deshalb imstande, die Anordnung der Metallatome sehr genau zu bestimmen ohne störende Einwirkung der C- und O-Atome.

PbCO_3 .

Als Material dienten schönste Cerussitkristalle aus Tzumb, ehemaliges Deutsch S.W. Afrika, welche mir von der Sammlung des Mineralogischen Instituts zur Verfügung gestellt wurden². Es wurden folgende Diagramme aufgenommen:

Lauediagramme $\perp b(010)$,
Schwenkaufnahmen um $[100]$ und $[001]$
Drehaufnahmen um $[001]$
Pulveraufnahmen.

Das Lauediagramm wurde in üblicher Weise in gnomonische Projektion übertragen und entsprechend den kristallographischen Achsenverhältnissen indiziert. Aus dem gnomonischen Netz ergab sich: $a : b : c = 0,62 : 1 : 0,68$. Die Wellenlängen wurden dann berechnet unter Zugrundelegung von den Gitterdimensionen, welche aus den Dreh- und Pulveraufnahmen ermittelt waren.

Die Tabelle XLIV ergibt nun, daß Werte von $n\lambda$ bis zum $0,19 \text{ \AA}$ beobachtet sind, nicht aber unterhalb dieser Grenze. Die 69 KV entspre-

¹ Proc. Roy. Soc. London A. 105, 370, 1924.

² Da ich keine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten beabsichtige, spielt es für mich keine Rolle, daß das Mineral nicht ganz chemisch reines PbCO_3 ist. Vgl. L. J. SPENCER'S Referate in Mineralogical Magazine.

chende kleinste Wellenlänge beträgt eben $0,18 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle ist demnach richtig.

Ein Blick auf die beobachteten Reflexe zeigt uns weiter, daß $h + k$ immer gerade ist. Auf Grund dieser Erscheinung würde wohl im allgemeinen die Schlußfolgerung gezogen werden, daß das Translationsgitter basiszentriert wäre. Wir dürfen aber nur sagen, daß den Metallatomen ein derartiges Gitter zugrunde liegt. Nunmehr sind bei Aragonit Reflexe mit

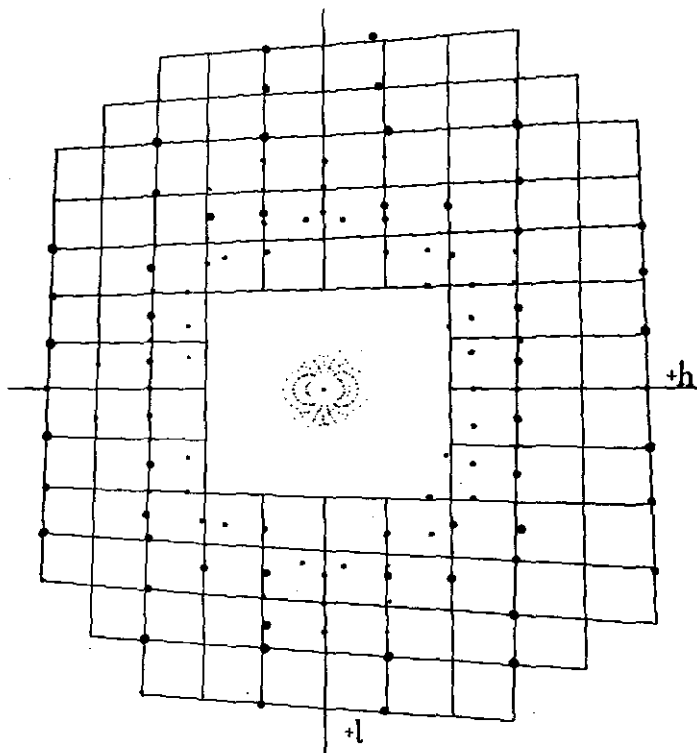


Fig. 6. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von Cerussit $\perp b(010)$.

$h + k$ ungerade beobachtet worden, und wir müssen deshalb annehmen, daß die CO_3 -Gruppen einem einfachen Gitter entsprechen. Indem wir die Isomorphie zwischen Aragonit und Cerussit als bewiesen auffassen, können wir also für $PbCO_3$ die Raumgruppe V_h^{16} wählen.

Wir wollen nun unabhängig von BRAGG die Anordnung der Metallatome bestimmen.

Für die 4 Pb -Atome kommen 3 Möglichkeiten in Betracht, $4a$, $4b$ oder $4c$. Nun wissen wir nach WYCKOFFS¹ Untersuchungen, daß $X = a$, $Y = c$, $Z = b$, wo XYZ die Achsen der analytischen Darstellung der Raumgruppentheorie sind, abc die kristallographischen Achsenrichtungen. Mittels WYCKOFFS¹ Kriterien für allgemeine und spezielle Lagen im rhombischen

¹ l. c.

Tabelle XLIV. *Laueaufnahme von Cerussit.* $\perp b$ (010).

69 KV.

2 Milliamp.

3 Stunden.

 $R = 5$ cm.

<i>hkl</i>	Int. beob.	<i>e</i> in cm	<i>nλ</i> in Å	<i>hkl</i>	Int. beob.	<i>e</i> in cm	<i>nλ</i> in Å
115	st	1,50	0,34	425	s	2,20	0,36
116	m	1,27	0,24	427	m	1,90	0,26
117	m	1,10	0,19	621	s	2,25	0,35
314	m	1,50	0,33	623	m	2,10	0,31
315	st	1,30	0,25	625	s-m	1,85	0,25
316	s	1,15	0,20	821	ss	1,72	0,21
510	s	1,37	0,27	823	sss	1,65	0,19
511	m	1,35	0,26	1.3.10	s	2,30	0,25
512	m	1,32	0,25	338	s	2,75	0,33
513	st	1,25	0,22	3.3.10	s	2,25	0,23
514	ss	1,17	0,20	538	s-m	2,45	0,27
027	s	2,25	0,36	732	ss	2,95	0,36
029	s	1,72	0,22	734	s	2,70	0,31
227	m	2,15	0,33	736	s	2,40	0,26
229	s	1,65	0,20	-	-	-	-

Drehaufnahmen um [001] und [100].

Fe-Strahlung.

 $2R = 56,4$.

Um [001]

<i>n</i>	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	c in Å
1	18,7	0,332	18° 22'	6,11
2	45,5	0,807	38° 54'	6,16

Um [100]

<i>n</i>	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	a in Å
1	23,0	0,408	22° 12'	5,10

Drehaufnahme um [001].

Cu-Strahlung.

 $2R = 90$ mm.Tabelle XLV. *Ermittlung der c-Achse.*

<i>n</i>	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	c in Å
1	23,3	0,259	14° 31'	6,14
2	52,5	0,583	30° 15'	6,11

Tabelle XLVI. Reflexe der o -ten Schichtlinie.

$$l = 0.$$

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,20^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
34,0	m	10,50	33	110, 020	30, 33
49,5	ss	15,38	70	β 200	71
53,0	ss	16,48	80	β 130	80
55,2	m	17,17	87	200	88
58,8	m	18,31	99	130	95
61,0	ss	19,00	106	β 040	107
66,0	s	20,58	124	220	120
68,0	m	21,21	131	040	131
86,0	s	26,87	204	310	205
91,0	m dopp.	28,44	227	150, 240	226, 218
93,8	s	29,33	240	β 060	240
100,8	m	31,53	273	330	271
105,0	st	32,85	294	060	294
108,5	s	33,96	312	β 420, β 260	312, 311
115,5	m	36,16	348	400	350
122,0	st	38,21	383	420, 260	383, 382
126,0	ss	39,47	404	350	401
129,5	m	40,56	423	170	422
140,0	s	43,87	480	440	481
147,5	s-m	46,23	522	080	523
154,0	s	48,28	557	510	556
161,0	s	50,48	595	370	597
163,5	s	51,27	609	280	611
166,2	m	52,12	623	530	621
170,5	m	53,48	646	460	645
178,0	st	55,84	685	190	684
181,0	s	56,77	700	β 390	700
192,0	s-m	60,24	753	550	752
200,0	m	62,76	791	600	788
207,5	m	65,12	823	0.10.0, 620	817, 821
217,0	st	68,11	861	390	859

System ergibt sich, daß $4c$ mit $u = 0$ die richtige Metallanordnung ist. Die 4 Pb-Atome erhalten also die Positionen: $(0v0)$, $(\frac{1}{2}v\frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}-v, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, 0)$.

Die Strukturamplitude des Metallgitters beträgt:

I. hkl ungemischt:

$$|F| = 4Pb \cos kv$$

II. hkl gemischt ($h + k$ gerade):

$$|F| = 4iPb \sin kv.$$

Der Parameter v kann nicht aus dem Lauediagramm mit großer Genauigkeit bestimmt werden, da k in allen Lauereflexen immer sehr klein ist.

Die Drehaufnahmen zeigen folgende Auslöschungen:

$$201, 401, 601$$

$$131, 331, 531$$

$$061, 261, 461$$

Tabelle XLVII. Reflexe der 1-ten Schichtlinie.

$$l = 1.$$

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,20^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
34,5	st	12,73	49	111, 021	46, 48
66,5	s	21,72	137	221	136
69,5	st	22,60	148	041	146
87,2	m	27,89	219	311	221
92,5	st	29,47	242	151, 241	242, 234
124,3	s	39,13	398	421, 261	399, 397
128,5	s	40,40	420	351	417
132,0	m-st	41,46	438	171	438
143,5	s-m	44,96	499	441	497
151,0	s-m	47,25	539	081	538
157,0	s-m	49,08	571	511	571
165,0	m	51,52	613	371	613
167,5	m-st	52,29	626	281	626
197,5	m	61,36	703	191	699
214,0	st	66,29	838	0.10.1, 621	833, 837
229,5	st	70,84	892	481	889

Tabelle XLVIII. Reflexe der 2-ten Schichtlinie.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,20^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
32,7	m	17,72	93	112, 022	92, 95
58,0	m	22,74	150	202	150
61,5	st	23,54	159	132	157
69,2	s	25,37	184	222	182
72,0	s	26,04	193	042	193
92,2	s	31,18	268	312	267
97,5	s-m dopp.	32,55	289	152, 242	288, 280
108,5	m	35,47	337	332	333
113,0	m	36,68	357	062	356
125,5	s	40,05	414	402	412
132,2	st	41,87	445	422, 262	445, 444
136,2	ss	42,95	464	352	463
140,5	s	44,13	485	172	484
153,5	ss	47,68	547	442	543
162,0	s	50,00	587	082	585
170,0	s	52,15	623	512	618
178,5	s-m	54,44	662	372	659
181,5	s-m	55,23	675	282	673
184,5	m	56,03	688	532	683
190,0	m	57,48	711	462	707
199,5	st	59,94	749	192	746

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0219 h^2 + 0,0082 k^2 + 0,0158 l^2$$

$$a = 5,20 \text{ \AA} \quad b = 8,51 \text{ \AA} \quad c = 6,12 \text{ \AA}$$

Tabelle XLIX. Pulveraufnahme, Cerussit.

Lokalität: Tzameb, ehemal. Deutsch Südwest Afrika.

Fe-Strahlung.

2R = 57,40 mm.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k - 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
27,2	ss	12,72	486	110	485
28,2	sss	13,22	524	020	524
30,1	s	14,17	599	β 111	603
33,2	st	15,71	733	111	736
34,1	s	16,16	774	021	775
38,7	s	18,46	1003	002	1004
43,5	ss	20,85	1267	β 022, β 130	1257, 1262
46,0	s	22,10	1415	200	1416
47,3	m	22,75	1496	112	1489
48,0	st	23,10	1539	022, 130	1528, 1534
52,0	ss	25,09	1798	β 221	1785
54,2	s-m	26,19	1948	220	1940
56,1	s	27,14	2081	040, β 132	2098, 2087
57,6	m	27,89	2188	221	2191
58,5	sss	28,34	2254	β 113	2257
59,8	s	28,99	2348	041	2349
60,8	s	29,48	2422	202	2420
62,45	st	30,32	2548	132	2538
65,2	st dopp.	31,68	2759	023, 113	2783, 2744
67,4	s	32,78	2931	222	2944
69,55	s	33,86	3105	042	3102
72,2	s	35,17	3319	310	3316
75,2	m-st	36,67	3567	150, 311, 240	3532, 3567, 3514
77,5	m	37,82	3760	241	3765
79,0	m	38,56	3886	151	3883
82,7	m	40,41	4202	223	4199

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03539 k^2 + 0,01311 l^2 + 0,02510 m^2$$

$$a = 5,14 \text{ \AA}, \quad b = 8,45 \text{ \AA}, \quad c = 6,10 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,609 : 1 : 0,723$$

$$\text{Dichte berech.} = 6,66$$

$$\text{Dichte beob.} = 6,46 - 6,60^1 \text{ (nat.)}$$

$$\text{KOKSCHAROW: } a : b : c = 0,6100 : 1 : 0,7230^1 \text{ (nat.)}$$

Die Auslöschungen 201, 401 und 601 sind charakteristisch für die Raumgruppe V_h^{16} und demnach unabhängig vom Parameterwert. Für 131, 331 und 531 beträgt die Strukturamplitude des Metallgitters $4Pb \cos 3v$ und für 061, 261 und 461 $4iPb \sin 6v$. Es ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \cos 3v &= 0 & v &= (2n_1 + 1) 30^\circ \\ \sin 6v &= 0 & v &= n_2 \cdot 30^\circ \end{aligned}$$

Die Werte $v = 270^\circ$ und $v = 90^\circ$ sind unbrauchbar, da dann nur Reflexe (*iip*) auftreten würden.

¹ C. HINTZE: Handbuch d. Mineralogie.

Die übrigen Werte führen zu identischen Anordnungen, und es ist gleichgültig, welche Werte wir benutzen. In Übereinstimmung mit BRAGG's Angaben wählen wir $v = 150^\circ$; dies ist genau gleich dem von BRAGG angegebenen Wert $v = \frac{5}{1\frac{1}{2}}$. Es dürfte dies als ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Bragg'schen Arbeitsmethode angesehen werden. Wenn wir bedenken, daß W. L. BRAGG gleichzeitig 9 unabhängige Parameter bestimmen mußte, ist es sehr erstaunlich, daß er den Metallparameter mit einer derartigen Genauigkeit ermitteln konnte.

Die Fehlergrenzen ergeben sich zu:

Aus der Pulveraufnahme:

$$\begin{aligned} 220 > 040 & & v > 148^\circ \\ 241 = 151 = 223 & & v = 150^\circ \\ 132 > 202 & & 135^\circ > v > 165^\circ \\ 221 > 041 & & v < 157^\circ \\ & & v = 152^\circ \pm 4^\circ \\ & & v = 0,422 \pm 0,010^1 \end{aligned}$$

Für die CO_3 -Gruppen gibt BRAGG folgende Positionen an:

$$\begin{aligned} C \text{ in } 4c \text{ mit } u &= \frac{1}{6}, v = \frac{3}{4} \\ O \text{ in } 4c \text{ „ } u &= \frac{1}{6}, v = 1\frac{1}{2} \\ O \text{ in } 8d \text{ „ } x &= 0,23, y = \frac{1}{6}, z = 0,67 \end{aligned}$$

Diese Parameterwerte geben sehr plausible Atomabstände bei Aragonit. Strukturuntersuchungen in der Kalkspatreihe haben ergeben, daß der Abstand $C-O$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist, nämlich gleich $1,24 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Mit den obigen Werten erhalten wir aber in Cerussit $C-O$ zu groß. Die folgenden Koordinaten dürften deshalb wahrscheinlicher sein, obwohl sie nicht durch die Reflexionsintensitäten geprüft werden können.

$$\begin{aligned} C \text{ in } 4c \text{ mit } u &= 0,15, v = 0,75 \\ O \text{ — „ — } u &= 0,15, v = 0,90 \\ O \text{ in } 8d \text{ mit } x &= 0,21, y = 0,15, z = 0,68 \end{aligned}$$

Sie entsprechen den Abständen:

$$\begin{aligned} Pb-O &= 2,64 \text{ \AA}, 2,73 \text{ \AA}, 2,55 \text{ \AA}, 2,58 \text{ \AA}, 2,74 \text{ \AA} \\ O-O &= 2,15 \text{ \AA}, 2,16 \text{ \AA} \text{ (in der } CO_3\text{-Gruppe)} \\ C-O &= 1,23 \text{ \AA}, 1,27 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$BaCO_3$.

Auch bei dieser Verbindung kann die Einwirkung der CO_3 -Gruppen nicht gespürt werden, und eine vollständige Bestimmung der Positionen ist demnach ausgeschlossen. Ich habe deshalb nur Pulveraufnahmen benutzt, da diese für die Ermittlung des Metallparameters hinreichend genau sind.

¹ In den Drehaufnahmen tritt der Reflex 191 auf; dies zeigt, daß v verschieden von 150° ist.

Die Gitterdimensionen sind etwas größer als die des Cerussits.

$a = 5,29 \text{ \AA}$, $b = 8,88 \text{ \AA}$, $c = 6,41 \text{ \AA}$. Fehlergrenzen etwa $\pm 0,05 \text{ \AA}$ mit $a : b : c = 0,596 : 1 : 0,721^1$. Dichte ber. $4,33^2$.

Die folgenden Beobachtungen ergeben:

$$311 = 241 \supseteq 151 \supseteq 223$$

$$v = 150^\circ \pm 3^\circ \text{ o: } v = 0,417 \pm 0,010$$

Tabelle L. Pulveraufnahme von $BaCO_3$ (KAHLBAUM).

Cu-Strahlung.

$2R = 57,45 \text{ mm}$.

$2d$ im mm	Int beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
23,4	s	10,82	353	β_{111}, β_{021}	351, 361
25,8	st dopp.	12,02	434	111, 021	431, 444
31,4	ss	14,81	653	012	652
32,7	s dopp.	15,46	710	$\beta_{200} \beta_{022} \beta_{112} \beta_{130}$	$\left\{ \begin{matrix} 689 \\ 704 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 715 \\ 723 \end{matrix} \right\}$
35,7	m-st	16,96	851	200, 112	846, 865
36,4	st	17,31	885	022, 130	878, 888
39,6	ss	18,91	1050	β_{221}	1050
41,4	s	19,82	1149	220	1146
42,2	ss	20,21	1193	040, β_{132}	1202, 1194
43,9	st	21,05	1291	221	1290
44,8	s	21,50	1343	041	1346
46,1	s	22,15	1421	202	1424
46,8	m	22,50	1465	132	1466
48,8	m	23,50	1590	023, 113	1600, 1587
50,9	s	24,55	1727	222	1724
56,8	m	27,49	2131	311	2123
57,8	m	27,89	2188	241	2192
58,3	s-m	28,25	2241	151	2234
61,3	s-m	29,73	2460	223	2446
62,9	st dopp.	30,53	2581	312, 330, 114	2557, 2587, 2597
70,5	st dopp.	34,32	3179	332, 204	3158, 3156
71,7	st	34,92	3277	313, 062	3279, 3281
73,0	st dopp.	35,57	3383	400, 153, 243	3386, 3390, 3348
75,0	st	36,57	3550	044, 401	3512, 3530

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02116 h^2 + 0,00751 k^2 + 0,01444 l^2$$

$$a = 5,29 \text{ \AA}, \quad b = 8,88 \text{ \AA}, \quad c = 6,41 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,596 : 1 : 0,721$$

$$\text{Dichte berech.} = 4,33$$

$$\text{Dichte beob.} = 4,25-4,40 \text{ (nat. Krist.)}^3$$

$$\text{MILLER: } 0,5949 : 1 : 0,7413^1$$

¹ MILLER (GROTH: Chemische Krystallographie) fand an natürlichen Kristallen $a : b : c = 0,5949 : 1 : 0,7413$.

² Nach GROTH l. c. $D = 4,28-4,37$ (nat. Krist.)

³ C. HINTZE: Handbuch d. Mineralogie.

Tabelle LI. *Berechnete Intensitäten.*

<i>hkl</i>	$ F ^2 \cdot f$ $v = 150^2$	Int. beob. Cerussit	Int. beob. $BaCO_3$	<i>hkl</i>	$ F ^2 \cdot f$ $v = 150^2$	Int. beob. Cerussit	Int. beob. $BaCO_3$
110	4	ss	o	202	16	s	s
020	2	sss	o	132	32	st	m
111	24	st	} st	023	12	} st	} m
021	12	s		113	24		
002	8	s	o	222	8	s	s
200	8	s	} m-st	042	4	s	o
112	24	m		310	4	s	o
022	4	} st	} st	150	4	} m-st	} m
130	16			311	24		
131	0	o	o	240	4		
220	4	s-m	s	241	24	m	m
040	2	s	ss	151	24	m	s-m
221	24	m	st	223	24	m	s-m
041	12	s	s				

Der Abstand $Ba-O$ ergibt sich im Mittel zu etwa 2,75 Å, indem wir dieselbe Anordnung der CO_3 -Gruppen wie im Cerussit benutzen.

WILSON¹ fand für chemisch reines $BaCO_3$:

$$a = 5,252 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad b = 8,828 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 6,544 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$SrCO_3$.

Da es ausgeschlossen war, mittels der zu meiner Verfügung stehenden Methoden eine vollständige Strukturbestimmung des $SrCO_3$ durchzuführen, habe ich mich darauf beschränkt, nur den Parameter der Metallatome zu ermitteln, indem ich hoffe, daß bei einer späteren Gelegenheit genauere Angaben mitgeteilt werden können.

Ich habe für die Parameterbestimmung nur die Lauemethode benutzt, da nur sehr schlechte und schwer zu indizierende Pulveraufnahmen erhalten werden konnten.

Als Grundlage für die Auswertung des Lauediagramms dienten folgende Zahlen, die aus der Dichte und den Achsenverhältnissen berechnet wurden²:

$$a = 5,13 \text{ \AA}, \quad b = 8,42 \text{ \AA}, \quad c = 6,10 \text{ \AA}^3$$

Eine genaue Ermittlung des Sr -Parameters erfolgt am besten mittels Laueaufnahmen $\perp a$ (100) oder c (001), da in diesen Diagrammen Reflexe hkl mit großem k auftreten. Ich benutzte Aufnahmen mit dem einfallenden Strahl $\perp c$ (001) eines Strontianitkristalls aus Schottland. Einige charakteristische Daten habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹ Phys. Rev. 31, 305, 1928.

² Nach GROTH l. c. $D = 3,70$, $a : b : c = 0,6090 : 1 : 0,7237$.

³ WILSON l. c. fand: $a = 5,118 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $b = 8,404 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,082 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Tabelle LII.

hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in Å	hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in Å
0.10.1	1	1,25	0,20	511	1—2	1,65	0,32
571	2	1,30	0,20				
481	5	1,30	0,21	912	2	1,80	0,18
621	3	1,35	0,21	792	2	1,80	0,19
391	4	1,30	0,21	5.11.2	1	1,85	0,21
551	5	1,45	0,24	1.13.2	3	1,83	0,22
191	1	1,37	0,24	772	3	2,00	0,23
281	4	1,45	0,26	952	1	1,75	0,23
461	3	1,50	0,27	592	3	2,15	0,27
531	3	1,58	0,29	1.11.2	2	2,12	0,29
081	1	1,50	0,30				

Ich habe keinen Reflex mit $h + k$ ungerade mit Sicherheit feststellen können; es dürfte deshalb berechtigt sein die Einwirkung der CO_3 -Gruppen auf die Reflexionsintensitäten der Laueaufnahmen zu vernachlässigen.

Die Intensitätsunterschiede der obigen Tabelle ergeben $144^\circ < \nu < 150^\circ$. Eine genauere Festlegung des Parameters erfolgt mittels der Reflexe $hk2$, die zu diesem Zwecke dadurch geeignet sind, daß der Einfluß der C- und O-Partikel bei diesen Reflexen wegen der komplizierten Indizes viel geringer ist als bei den Reflexen $hk1$.

In der Tabelle LIII habe ich die Werte der Strukturamplitude $|F|$ für verschiedene Werte von ν zusammengestellt. Daraus ergibt sich:

$$\nu = 145^\circ \pm 2^\circ, \text{ d. h. } \nu = 0,403 \pm 0,006$$

Tabelle LIII. Berechnete Intensitäten.

hkl	$n\lambda$ in Å	Int. beob.	$ F $						
			144°	145°	146°	147°	148°	149°	150°
912	0,18	2	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
792	0,19	2	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0
5.11.2	0,21	1	0,6	0,4	0,2	0	0,1	0,3	0,5
1.13.2	0,22	3	0,9	1,0	1,0	0,9	0,8	0,7	0,5
772	0,23	3	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5
952	0,23	1	0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5
592	0,27	3	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0
1.11.2	0,29	2	0,6	0,4	0,2	0	0,1	0,3	0,5

Über die Kristallstruktur von Silbernitrat.

Silbernitrat, $AgNO_3$, kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch-bisphenoidisch mit:

$$a:b:c = 0,9430:1:1,3697 \text{ (BROOKE}^1\text{)}.$$

Die Dichte beträgt $4,352^2$.

Die Doppelbrechung ist positiv ($\alpha = 1,729$, $\gamma = 1,788$)³.

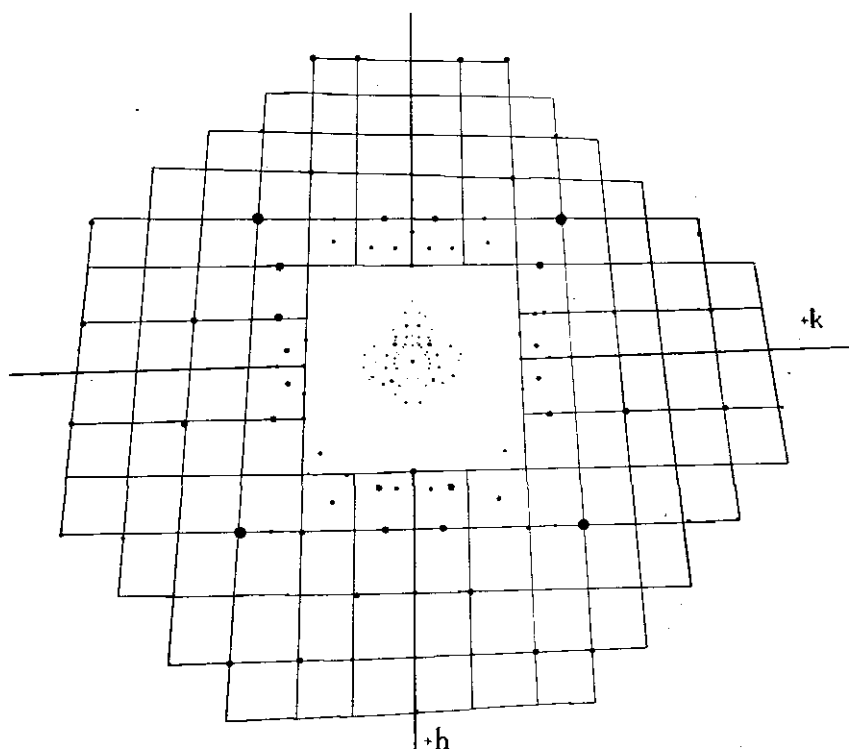


Fig. 7. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von $AgNO_3 \perp (001)$.

Ich habe das Silbernitrat nach den drei Methoden untersucht, nämlich: Drehdiagramm um $[100]$, Laueaufnahme $\perp (001)$, und Pulveraufnahmen.

Aus der Drehaufnahme erhielt ich den Identitätsabstand $a = 6,97 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. LVI). Wir setzen nun voraus, daß die kristallographischen Achsenverhältnisse den feinbaulichen entsprechen, und indizieren die Laueaufnahmen nach dieser Aufstellung. Eine gnomonische Projektion des Lauediagramms ist in Fig. 7 abgebildet. Die benutzte Spannung 69 KV entspricht $\lambda_{\min} = 0,18 \text{ \AA}$.

¹ Annals of Philos. 23, 162, 1824.

² RETGERS, Zs. f. phys. Chemie 4, 617, 1889.

³ DES CLOIZEAUX, Nouv. Rech. 41 (Mém. Sav. Étrang. Acad. Paris 18, 551, 1867).

Die rhombische Zelle $a = 7,0 \text{ \AA}$ und $a:b:c = 0,94:1:1,37$ ist eine mögliche Elementarzelle, da kein Wert von $n\lambda$ unterhalb der minimalen Wellenlänge beobachtet ist. Wir werden aber versuchen, ob eine kleinere Zelle mit den Laueaufnahmen vereinbar ist. Die a -Achse, die aus dem Drehdiagramm bestimmt wurde, kann nicht kleiner sein. Die Zellen, welche in Betracht kommen, sind demnach:

$$\text{I. } a' = a \quad b' = b \quad c' = \frac{c}{2}$$

$$\text{II. } a' = a \quad b' = \frac{b}{2} \quad c' = c$$

$$\text{III. } a' = a \quad b' = \frac{b}{2} \quad c' = \frac{c}{2}$$

Aus Tabelle LV ist ersichtlich, daß die Elementarzelle jedenfalls nicht kleiner als die gefundene ($a = 7,0 \text{ \AA}$, $a:b:c = 0,94:1:1,37$) ist. Da nun keine Beobachtungen auf eine noch größere Zelle hindeuten, schließen wir, daß diese die richtige ist.

In den folgenden Tabellen habe ich die Drehaufnahme durchindiziert und finde für die Gitterkonstanten:

$$a = 6,97 \text{ \AA} \quad b = 7,34 \text{ \AA} \quad c = 10,14 \text{ \AA} \quad \text{Fehlergrenzen } \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$a:b:c = 0,949:1:1,381$$

Diese Zahlen entsprechen $Z = 8,05 \sim 8$, bei der angenommenen Dichte.

Tabelle LIV. Charakteristische Daten der Laueaufnahme.

Spannung: 69 KV. Stromstärke: 2 Milliamp. Exp.zeit: 4 St. $R = 5 \text{ cm}$.

hkl	Int.	e in cm	$n\lambda$ in \AA	hkl	Int.	e in cm	$n\lambda$ in \AA
161	s	1,20	0,27	511	ss	1,25	0,34
171	s	1,00	0,21	521	m	1,20	0,30
652	s	1,80	0,32	531	m	1,10	0,26
351	s	1,20	0,28	601	s	1,05	0,24
361	s	1,05	0,21	711	ss	1,20	0,23
				721	ss	1,15	0,22

Tabelle LV. Zur Elementarzellenermittlung.

Zelle: $a b c$		I. Zelle: $a b \frac{c}{2}$		II. Zelle: $a \frac{b}{2} c$		III. Zelle: $a \frac{b}{2} \frac{c}{2}$	
hkl	$n\lambda$	$h'k'l'$	$n\lambda$	$h'k'l'$	$n\lambda$	$h'k'l'$	$n\lambda$
36I	0,21	6.12.I	0,11	33I	0,22	66I	0,14
35I	0,28	6.10.I	0,14	652	0,14	65I	0,15

Drehaufnahme von Ag_2VO_3 um [100]

Fe-Strahlung.

 $2R = 90$ mm.Tabelle LVI. Ermittlung der a -Achse.

n	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	a	$a = \frac{n\lambda}{\sin \alpha} \text{ \AA}$
1	26,0	0,289	$16^\circ 7'$	6,97
2	60,0	0,664	$33^\circ 12'$	6,97

Tabelle LVII. Reflexe der o -ten Schichtlinie.Bedingung $h = 0$

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k=0,3^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
51	s	15,8	74	020, 021	69, 78
65	m	20,2	119	β 004	119
72	stst	22,4	145	004	145
89	s	27,7	216	024	215
102	s	31,8	278	040	278
111	s	34,6	322	006	327
129,5	s	40,5	422	044	423
139,5	s	43,6	476	036, 052	483, 470
145,5	s	45,5	509	045, 053, 037	505, 515, 515
149,5	s	46,8	531	β 028	535
158	m	49,4	577	054, 008	579, 581
167	s	52,3	626	060	625
171	st	53,5	646	028	651
182,5	s	57,1	705	063	706
195,5	m	61,2	768	064	770
217,5	st	68,2	862	071, 048	859, 859

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,01735 k^2 + 0,0091 l^2$$

$$b = 7,34 \text{ \AA} \quad c = 10,14 \text{ \AA}$$

Tabelle LVIII. Reflexe der 1-sten Schichtlinie.

Bedingung $h = 1$.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,3^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
36,5	st	13,6	55	102	55
62	s	20,6	124	122	124
79	s	25,5	185	131	184
96,5	st	30,7	261	115, 133	263, 257
113,5	st	35,8	342	106	346
127,5	st	40,1	415	126	415
140	st	43,8	479	117	482
162,5	s	50,6	597	108, 154	600, 598
167	st	52,0	621	146, 137, 118	623, 621, 617
178	m	55,3	676	162, 155	680, 680
198,5	m	61,4	771	119	772

Tabelle LIX. Reflexe der 2-ten Schichtlinie.

Bedingung $h = 2$.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,3^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
24	s	18,0	96	210	94
31,5	m	19,0	106	211	103
52,5	s	22,6	148	220	146
63	st	24,8	176	213	176
77	s	28,0	220	204	222
83,5	m	29,5	243	231	242
103	st	34,4	319	215	321
135	s	42,6	458	235	460
147	s	45,8	514	250, 251	511, 520
152	st	47,1	537	217	540
163	s	49,9	585	245	582
178,5	s	53,9	653	254	656
184	m	55,3	677	246, 237, 218	681, 679, 675
198,5	m-st	59,0	735	262, 255	738, 738

Wegen der großen Elementarzelle sind die Pulveraufnahmen außerordentlich linienreich, und eine eindeutige Indizierung läßt sich nur für die inneren Linien durchführen. Aus den Pulverfilmen geht wie aus der Laueaufnahme deutlich hervor, daß das zugrundeliegende Gitter das einfache rhombische T_0 ist, indem Reflexe mit ungeradem $h+k+l$, $h+k$, $h+l$ und $k+l$ beobachtet sind.

Demgemäß kommen nur die Raumgruppen V^1 , V^2 , V^8 und V^4 in Betracht, zwischen denen wir mittels der Reflexe $(h00)$, $(0k0)$ und $(00l)$ entscheiden können¹. Das vorliegende Material gestattet aber eine derartige Entscheidung nicht. Allerdings ist es ersichtlich, daß die Parameteranzahl wahrscheinlich gleich 30 ist. Eine Strukturbestimmung ist deshalb ausgeschlossen, und weitere Untersuchungen wurden eingestellt.

¹ R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression etc. Wash. 1922. — Kriterien für rhombische Raumgruppen. Amer. Journ. of Sci. 9, 145, 1925.

Die Kristallstruktur von Rubidiumnitrat.

Über das Rubidiumnitrat, $RbNO_3$, liegt in der Literatur eine Reihe von kristallographischen Mitteilungen vor; die Ergebnisse weichen aber voneinander ab. BUNSEN¹ beschreibt die Kristalle von $RbNO_3$ als dihexagonal-bipyramidale. Später fand EAKLE², daß die Kristallklasse ditrigonal-skalenodrisch war. Er gibt an $\frac{c}{a} = 1,2360$. Von F. M. JAEGER³ wurde das $RbNO_3$ noch einmal eingehend untersucht. Seine Ergebnisse kann man kurz so zusammenfassen: Die früheren Angaben über die schwache positive Doppelbrechung wurden bestätigt. Er fand aber, daß die Kristalle zweiachsig waren, obwohl mit sehr kleinem Achsenwinkel. Trotzdem die gemessenen Winkel gut mit der trigonalen Aufstellung von EAKLE übereinstimmten, nahm JAEGER wegen der Zweiachsigkeit an, daß $RbNO_3$ rhombisch kristallisierte. Die rhombischen Elemente sind:

$$a : b : c = 1,7366 : 1 : 0,7108.$$

Achsenenebene ist (010). c -Achse i. Mittellinie.

$$\alpha = 1,51, \beta = 1,52, \gamma = 1,524.$$

Die optische Zweiachsigkeit des $RbNO_3$ wurde von RETGERS⁴ bestätigt. Bei dem isomorphen $CsNO_3$ (vgl. BUNSEN¹) hat RETGERS ebenfalls den zweiachsigen Charakter nachgewiesen; auch bei Cäsiumnitrat kommt die Abweichung von trigonaler Symmetrie in den gemessenen Winkeln nicht zum Ausdruck.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Ausbildung der Kristalle zu trigonaler Symmetrie führt, die optischen Eigenschaften dagegen zu rhombischer Symmetrie.

Schöne Kristalle von Rubidiumnitrat erhielt ich durch langsame Verdunstung wässriger Lösungen im Exsikkator über Schwefelsäure. Das $RbNO_3$ ist hygroskopisch, und die Kristalle wurden deshalb für die Röntgenaufnahmen in Kapillaren von Li-Glas eingeschmolzen. Die Kristalle waren langprismatisch nach der trigonalen Achse und besaßen zweifellos trigonale Flächenentwicklung. Die am besten ausgebildeten Flächen waren:

$$a (11\bar{2}0), \quad m (10\bar{1}0), \quad o (11\bar{2}3)$$

Die Winkelmessungen stimmten sehr gut mit EAKLES Elementen überein.

Die optischen Untersuchungen ergaben schwache positive Doppelbrechung und deutliche Zweiachsigkeit.

Bevor wir zur Ermittlung der Kristallstruktur übergehen können, muß das Symmetriesystem festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Laueaufnahmen angefertigt, und zwar von verschiedenen Individuen.

¹ KIRCHHOFF u. BUNSEN, Pogg. Ann. d. Phys. 113, 349, 1861.

² Zs. f. Krist. 26, 584, 1896.

³ Zs. f. Krist. 43, 588, 1907.

Zs. f. phys. Chemie 4, 617, 1889.

Alle Diagramme senkrecht zu der trigonalen Achse waren völlig identisch und zeigten eine dreizählige Symmetrieachse und drei Symmetrieebenen. Ebenfalls waren die Aufnahmen senkrecht zu dem Prisma zweiter Stellung identisch. (Auch $\perp 11\bar{2}0$ und $\perp 2\bar{1}10$ desselben Individuums.) Die letzteren Diagramme besaßen nur eine 2-zählige Symmetrieachse. Da das hexagonale Prisma nach JAEGER rhombischen Pinakoiden und Prismen entspricht, ist es ersichtlich, daß die Annahme von rhombischer Symmetrie mit den Laueaufnahmen unverträglich ist. Auf die Möglichkeit, daß die $RbNO_3$ -Kristalle als Zwillingbildungen monokliner Individuen aufgefaßt werden können, komme ich später zurück. (Vgl. S. 134.)

Wir nehmen also an, daß die Zweiachsigkeit eine optische Anomalie ist, und gelangen dann eindeutig zu den folgenden Symmetrieklassen: ditrigonal-skalenoedrisch, trigonal-trapezoedrisch, ditrigonal-pyramidal (Raumgruppen D_{3d}^n , $D_{3'}^n$, C_{3v}^n).

Die Bestimmung der Elementarzelle von $RbNO_3$ zeigt, welche Vorsicht notwendig ist, wenn man nur mit der Pulver- oder Dreh-Methode arbeitet¹.

Wäre uns die Symmetrie des $RbNO_3$ ganz unbekannt, würden die Pulveraufnahmen zu folgenden Ergebnissen führen: $RbNO_3$ kristallisiert kubisch. Der Elementarwürfel hat die Kantenlänge $a = 4,26 \text{ \AA}$ und enthält 1 Molekül $RbNO_3$.² Die einzig mögliche Struktur ist dann die Perowskit-Anordnung. Für den kleinsten Abstand $N-O$ ergibt sich $2,13 \text{ \AA}$, was höchst unwahrscheinlich ist³.

Setzen wir nun aber voraus, daß die Symmetrie trigonal ist, so würde man sowohl aus den Pulveraufnahmen als aus den Drehaufnahmen finden, daß die Elementarzelle ein Rhomboeder mit $\alpha = 90^\circ$ und $r = 4,26 \text{ \AA}$ ist. Das wäre die kubische Zelle als trigonal aufgefaßt. Es würde dann möglich sein, plausible Atomabstände zu erhalten; aber die Anordnung der NO_3 -Gruppen mit ihrer Ebene senkrecht zur trigonalen Achse wäre mit der beobachteten schwachen positiven Doppelbrechung unvereinbar, da man eine negative Doppelbrechung von Größe des $NaNO_3$ zu erwarten hätte.

Das Lauediagramm $\perp (0001)$ würde mit einer derartigen Zelle übereinstimmen; die Durchrechnung der Laueaufnahmen $\perp (11\bar{2}0)$ zeigt aber eindeutig, daß man eine größere Zelle wählen muß. Die kleinste Zelle, die mit diesen Aufnahmen vereinbar ist, entspricht einem Rhomboeder mit $r = 7,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 109^\circ 28'$ und 4 Molekülen $RbNO_3$.

Im folgenden habe ich deshalb die Reflexe aller Aufnahmen auf dieses Elementarrhomboeder bezogen, und benutze die MILLER-BRAVAIS'schen Indizes pqr .

¹ Vgl. WYCKOFF's Darlegungen über die erforderliche Vorsicht.

² F. WALLERANT, Bull. soc. min. fr. 28, 311, 1905, beschreibt die gewöhnliche Modifikation des $RbNO_3$ und des $CsNO_3$ als rhomboedrisch und pseudokubisch.

³ Aus $LiNO_3$ und $NaNO_3$ ergibt sich $N-O = 1,25 \text{ \AA}$. Außerdem gibt die obige Struktur keine NO_3 -Gruppen.

Fig. 8 zeigt die gnomonische Projektion der Laueaufnahme $\perp (10\bar{1})$. Die Tabellen LX und LXI enthalten einige charakteristische Lauedaten. Das auffällige Ergebnis, daß die Laueaufnahme $\perp (111)$ mit einer kleineren Zelle als die Elementarzelle verträglich ist, will ich später begründen.

Die Pulveraufnahmen, die Drehdiagramme und die Laueaufnahme $\perp (111)$ zeigen nur Reflexe mit ungemischten Indizes pqr . Aus den F -Kurven ist ersichtlich, daß die Reflexionsintensitäten hauptsächlich vom Rb -Gitter herrühren. Die obigen Aufnahmen führen demnach zu einer flächenzentrierten

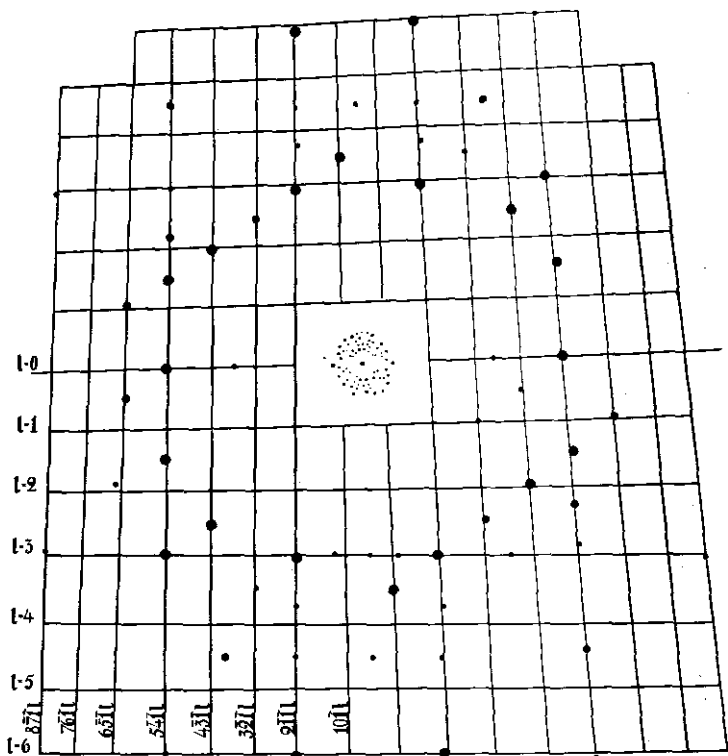


Fig. 8. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von $RbNO_3 \perp (10\bar{1})$.

Anordnung der Rubidiumatome. Reflexe mit ungemischten Indizes sind auch überwiegend in der Laueaufnahme $\perp (10\bar{1})$ vorhanden. Es ist naheliegend, die Annahme zu machen, daß die beobachteten Reflexe mit gemischten Indizes von den NO_3 -Gruppen stammen. Dies kann aber sicher nicht der Fall sein. Erstens wäre es dann unverständlich, daß derartige Reflexe nicht in der Aufnahme $\perp (111)$ auftraten, zweitens verursacht der starke Abfall des Streuvermögens von Sauerstoff, daß Reflexe aus dem Sauerstoffgitter in bezug auf Intensität keine Rolle spielen können gegenüber denen des Rb -Gitters.

Wir müssen demnach die Ergebnisse folgendermaßen deuten:

Tabelle LX. *Laueaufnahme* \perp (111).80 KV. 2 MA. 2 Stunden. $R = 5$ cm.

pqr	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA	pqr	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA
9 $\bar{1}\bar{7}$	s	1,40	0,20	7 $\bar{1}\bar{7}$	s-m	1,62	0,26
9 $\bar{3}\bar{5}$	s	1,40	0,22	5 $\bar{3}\bar{7}$	m	1,75	0,32

Tabelle LXI. *Laueaufnahme* \perp (10 $\bar{1}$).80 KV. 2 MA. $2\frac{1}{2}$ Stunde. $R = 5$ cm.

pqr	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA	pqr	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA
915	s	1,55	0,16	513	s	1,30	0,20
19 $\bar{1}$	m	1,20	0,16	723	ss	2,05	0,22
11 $\bar{9}$	s	1,70	0,17	312	st	0,95	0,22
614	s	1,20	0,18	513	m	1,55	0,28
413	s-m	0,85	0,19	573	s-m	1,65	0,30
432	s	1,30	0,20				

Drehaufnahme von $RbNO_3$ um [111].

Cu-Strahlung.

 $2R = 90$ mm.Tabelle LXII. *Ermittlung des Identitätsabstandes.*

n	$2e$	$\frac{2e}{2R}$	α	e in \AA
1	19,3	0,214	$12^\circ 5'$	7,36
2	41,0	0,456	$34^\circ 31'$	7,42
3	71,5	0,794	$38^\circ 27'$	7,42

Tabelle LXIII. *Reflexe der o-ten Schichtlinie.* $p + q + r = 0$.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,8^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
44	m	13,05	51	β 20 $\bar{2}$	52
49	stst	14,62	64	20 $\bar{2}$	64
76	ss	23,13	154	β 42 $\bar{2}$	156
84,5	m	25,80	190	42 $\bar{2}$	192
88	ss	26,90	205	β 40 $\bar{4}$	208
98,5	m	30,20	253	40 $\bar{4}$	256
120,5	ss	37,14	365	β 42 $\bar{6}$	364
136	m	42,01	448	42 $\bar{6}$	447
159	m	49,25	574	60 $\bar{6}$	575
197,5	m	61,37	770	44 $\bar{8}$	767
212,5	st	66,10	836	62 $\bar{8}$	841

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,00533 (h^2 + hk + k^2)$$

$$a = 12,18 \text{\AA}$$

Tabelle LXIV. Reflexe der 1-ten Schichtlinie.

$$p + q + r = 1$$

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,60^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
28,5	sss	10,13	31	111	32
56,5	m-st	18,04	96	311	96
75	m-st	23,59	160	313	160
104,5	m-st	32,58	290	513	288
117	ss	36,57	355	335	352
129,5	s	40,25	417	515	416
153,5	s	47,64	546	733	544
165,5	s	51,34	610	715	608
178,5	s	55,34	677	537	672
206,5	s	63,69	804	717	800

Tabelle LXV. Reflexe der 2-ten Schichtlinie.

$$p + q + r = 2$$

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,50^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
28,5	st	14,42	62	200	65
58	st	20,94	128	222	129
77,5	m-st	26,04	193	402	193
108	st	34,52	321	424	321
121,5	ss	38,35	385	622	385
134,5	m	42,08	449	640	449
160	s	49,39	576	446	576
174	s	53,39	644	626	640
188	s	57,34	709	842	704
220,5	m	66,17	837	806	832

Tabelle LXVI. Reflexe der 3-ten Schichtlinie.

$$p + q + r = 3$$

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,40^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
50	m	23,55	160	311	162
93	s-m	32,49	289	511, 333	290
109,5	s-m	36,39	352	513	354
155,5	m	47,70	547	535, 731	545
187,5	m	55,44	676	715	673

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,00533 (h^2 + hk + k^2) + 0,0108 l^2$$

$$a = 12,18 \text{ \AA} \quad c = 7,40 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 0,608$$

$$r = 7,45 \text{ \AA} \quad \alpha = 109^\circ 37'$$

Tabelle LXVII. *Pulveraufnahme von $RbNO_3$.*

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
19,9	ss	9,38	266	β 111	267
22,0	s	10,43	329	111	328
28,2	s	13,52	547	β 200, β 20 $\bar{2}$	534
31,0	stst	14,92	663	200, 20 $\bar{2}$	656
37,8	m	18,31	987	111, 311	984
39,0	ss	18,91	1050	β 2 $\bar{2}$ 2	1068
43,7	st	21,25	1314	2 $\bar{2}$ 2	1312
49,0	st	23,90	1641	311, 31 $\bar{3}$	1640
54,0	st	26,39	1976	202, 40 $\bar{2}$, 4 $\bar{2}$ $\bar{2}$	1968
56,3	sss	27,54	2138	β 400, β 404	2137
59,8	ss-s	29,29	2394	β (511, 3 $\bar{3}$ 3, 311, 513)	2404
63,0	m	30,88	2634	400, 404	2624
66,8	st	32,78	2931	511, 3 $\bar{3}$ 3, 311, 513	2952
71,0	st	34,88	3271	4 $\bar{2}$ $\bar{2}$, 4 $\bar{2}$ 4	3280
74,9	m	36,82	3591	331, 513, 335	3608
76,6	ss	37,67	3734	β (420, 06 $\bar{2}$, 604, 4 $\bar{2}$ $\bar{6}$)	3740
78,9	ss-s	38,81	3928	222, 6 $\bar{2}$ $\bar{2}$	3936
82,7	s-m	40,71	4254	151, 515	4264
84,5	s	41,61	4410	(411, 330, 336)?	4428
86,5	st-stst	42,61	4584	420, 06 $\bar{2}$, 604, 4 $\bar{2}$ $\bar{6}$	4592
93,7	ss	46,20	5210	444	5248
97,8	st	48,24	5564	{ 133, 331, 533 }	5576
101,5	st	50,09	5883	535, 713	5904
105,5	m	52,09	6224	44 $\bar{2}$, 600, 624, 446	6232
109,4	m	54,03	6550	151, 171, 715	6560
113,4	m	56,03	6878	62 $\bar{2}$, 626	6888
117,5	m	58,07	7202	531, 713, 175, 357	7216
				422, 82 $\bar{2}$, 284	

$$\text{Kubisch indiziert: } \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03280 (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = 4,25 \text{ \AA}$$

$$\text{Rhomboedrisch indiziert: } \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0164 (\rho^2 + q^2 + r^2) + 0,0164 (\rho q + pr + qr)$$

$$r = 7,36 \text{ \AA} \quad \alpha = 109^\circ 28'$$

$$D_{\text{ber}} = 3,17 \quad D_{\text{exp}} = 3,0955', 3,116', 3,131'$$

Die Rubidiumatome bilden ein angenähert flächenzentriertes Gitter. Die Annäherung ist außerordentlich stark. In der Laueaufnahme \perp (111) ist die Indizessumme $p + q + r$ sehr klein (= Ordnung der Reflexion), in der Aufnahme \perp (101) dagegen sehr hoch. Die Abweichung von einem genau flächenzentrierten Gitter nimmt also mit steigender Indizessumme zu.

¹ BELLATI, FINAZZI, Atti. R. Ist. Ven. 69, 2, 1151, 1909/10.

² B. GOSSNER, Zs. f. Krist. 44, 463, 1908.

³ RETGERS, Zs. f. phys. Chemie 4, 597, 1889.

Mit der Symmetrie der Lauediagramme und einem rhomboedrischen Translationsgitter sind folgende Raumgruppen vereinbar:

$$C_{8v}^5, C_{8v}^6, D_8^7, D_{8d}^5 \text{ und } D_{8d}^6.$$

Von diesen kommen aber C_{8v}^6 und D_{8d}^6 nicht in Betracht. Die 4 Metallatome müßten nämlich in beiden Raumgruppen derartige Positionen einnehmen, daß sie nur Reflexionen von Flächen mit gerader Indizessumme gäben. Mögliche Raumgruppen sind deshalb nur: C_{8v}^5 , D_8^7 und D_{8d}^5 . Die folgenden Positionen kommen in Frage, da wir fordern, daß die Anordnung angenähert flächenzentriert ist¹.

$$\begin{array}{ll} \underline{C_{8v}^5} & Rb \text{ in } 1a (ttt) + 3b (uuv) (uvu) (vuu) \\ & t = 0 \quad u \sim \frac{1}{2} \quad v \sim 0 \\ \underline{D_8^7} & Rb \text{ in } 1a (000) + 3d (u\bar{u}o) (\bar{u}0u) (0u\bar{u}) \\ & u \sim \frac{1}{2} \\ \underline{D_{8d}^5} & Rb \text{ in } 1a (000) + 3e (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \end{array}$$

D_{8d}^5 muß aufgegeben werden, da ein genau flächenzentriertes Gitter dabei erhalten wird.

Nun haben wir oben gefunden, daß die Abweichung von den speziellen Positionen eines flächenzentrierten Gitters mit steigender Indizessumme immer merkbarer wird. Diese Forderung ist erfüllt in der Raumgruppe C_{8v}^5 , nicht aber in D_8^7 . Wir schließen deshalb, daß C_{8v}^5 die richtige Raumgruppe ist:

Also:

$$Rb \text{ in } 1a (000) + 3b (uuv) (vuu) (uvu) \quad u \sim \frac{1}{2} \quad v \sim 0$$

wo u und v nur sehr wenig verschieden von 0,50 und 0 sind.

Für kleine Glanzwinkel darf die Einwirkung der NO_3 -Gruppen nicht vernachlässigt werden. Doch sind in den Pulver- oder Dreh-Aufnahmen keine Reflexe vorhanden, die nur diesen Partikeln zugeschrieben werden können. Es dürfte deshalb berechtigt sein, die Voraussetzung zu machen, daß auch die NO_3 -Gruppen angenähert flächenzentriert angeordnet sind, und zwar ist es dann auf Grund unserer Kenntnis zu den Atomabständen naheliegend, den N -Atomen folgende Positionen zu geben:

$$\begin{array}{l} 1a (ttt) + 3b (uuv) (uvu) (vuu) \\ t \sim \frac{1}{2} \quad u \sim 0 \quad v \sim \frac{1}{2} \end{array}$$

Entsprechend den Ergebnissen von den Strukturuntersuchungen anderer Nitrate müssen wir annehmen, daß je 3 O -Atome ein (gleichseitiges) Dreieck um jedes N -Atom bilden. Die äußerst kleine Doppelbrechung des $RbNO_3$ sagt uns weiter, daß die Ebenen der NO_3 -Gruppen nicht alle \perp [111] orientiert sind.

¹ Bezeichnung nach WYCKOFF, *The Anal. Expr. etc.*

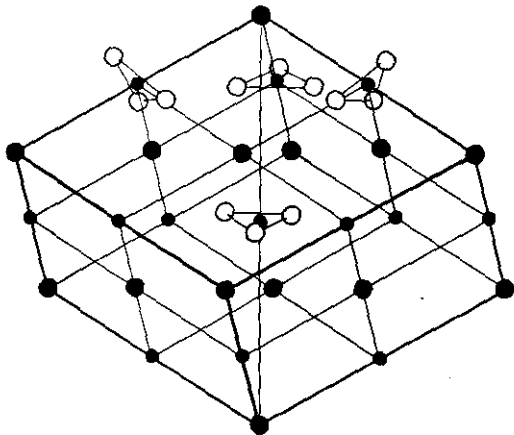


Fig. 9. Elementarrhomboeder von $RbNO_3$. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur einige der Sauerstoffatome eingezeichnet. Das Sauerstoffdreieck um die N -Partikel in der Lage $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ steht senkrecht zu der trigonalen Symmetrieachse.

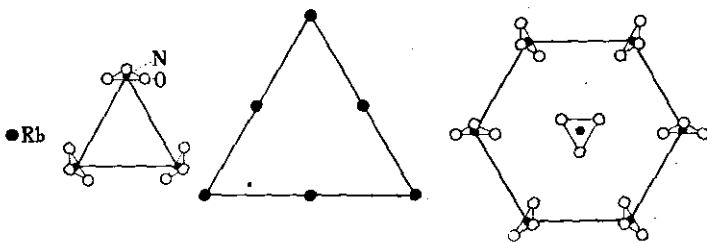


Fig. 10. Verschiedene Schnitte des Elementarrhomboeders senkrecht zu der trigonalen Achse.

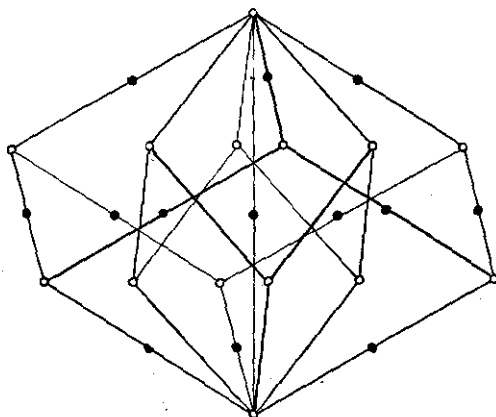


Fig. 11. Zusammenhang zwischen dem $NaCl$ -ähnlichen und dem $CsCl$ -ähnlichen Rhomboeder.

Eine sehr schöne Anordnung der NO_3 -Partikeln erhält man mit: O in $3b + 3b + 6c$.

Es lassen sich leicht Parameterwerte finden, die sehr plausible Atomabstände geben. Da ihre Richtigkeit aber mittels der Reflexionsintensitäten nicht geprüft werden kann, beschränke ich mich darauf, auf die Figuren hinzuweisen, ohne die Parameterwerte genauer anzugeben.

In den Figuren habe ich der Übersichtlichkeit wegen nur einige der Sauerstoffatome eingezeichnet. Wahrscheinlich ist jedes Rubidiumatom von 9 Sauerstoffatomen umgeben.

Aus Fig. 11 geht deutlich hervor, daß $RbNO_3$ sowohl mit $NaCl$ als auch mit $CsCl$ verwandt ist. (Vgl. $KBrO_3$ S. 97.)

Die Kristallstruktur von Kaliumchlorat.

Das Kaliumchlorat, $KClO_3$, ist mehrmals kristallographisch untersucht worden. Die Symmetrie ist monoklin-prismatisch; in der üblichen Aufstellung sind nach RIES¹ die Achsenverhältnisse:

$$a : b : c = 0,8331 : 1 : 1,2673 \quad \beta = 109^\circ 42'.$$

Die Dichte beträgt 2,325 (2,325², 2,325³, 2,326⁴, 2,350⁵, 2,246—2,364⁶).

Die Kristalle sind ausgesprochen pseudotrigonal und zeigen eine enge Verwandtschaft zu Kalkspat. Die gewöhnliche Kombination $c(001) m(110)$ entspricht dem Spaltrhomboeder von Kalkspat, indem $(001) \wedge (110) = 74^\circ 37'$ und $(110) \wedge (1\bar{1}0) = 76^\circ 13'$, während bei Kalkspat $(100) \wedge (010) = 74^\circ 55'$ beträgt. Das $KClO_3$ spaltet ebenfalls ausgezeichnet nach dem Pseudorhomboeder cm . Würde man die Einheitsfläche von Kalkspat auf monokline Achsen umrechnen, so ergeben sich die Werte:

$$a : b : c = 0,8110 : 1 : 1,2875 \quad \beta = 107^\circ 46'$$

also nur wenig verschieden von den Elementen des $KClO_3$. Die Verwandtschaft mit Kalkspat muß sehr eng sein, da auch die optischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. $KClO_3$ besitzt nämlich starke negative Doppelbrechung; der Achsenwinkel ist klein und die 1. Mittellinie bildet einen Winkel von nur $58'$ mit der pseudotrigonalen Achse⁷. Für die Brechungsindizes wird angegeben:

$$\begin{array}{lll} \alpha = 1,408 & \beta = 1,517 & \gamma = 1,523^8 \\ \alpha = 1,440 & \beta = 1,515 & \gamma = 1,525^9 \end{array}$$

¹ Zs. f. Krist. 41, 250, 1905.

² RIES in GROTH: Chemische Krystallographie II. Bd., S. 90.

³ BUIGNET — — —

⁴ PLAYFAIR u. JOULE — — —

⁵ KREMERS — — —

⁶ SCHRÖDER — — —

⁷ MILLER, Trans. Cambridge, Phil. Soc. 7, 214, 1842.

⁸ P. FISCHER, Neu. Jahrb. f. Min. 32, 1, 1911.

⁹ Int. Crit. Tabl. New York 1926. Bd. I S. 154, 169.

Die Kristalle von $KClO_3$ für meine Untersuchungen erhielt ich durch monatlange Verdunstung wässriger Lösungen. Sie waren tafelförmig nach $c(001)$ und zeigten folgende Formen: $c(001)$, $m(110)$, $r(10\bar{1})$, $a(100)$, $q(011)$, $o(11\bar{1})$.

Schon die ersten orientierenden Pulveraufnahmen zeigten die Verwandtschaft mit Kalkspat; die Linien waren aber deutlich aufgespalten und im äußeren Teil des Films war deshalb die Linienanzahl so groß, daß die einzelnen Linien voneinander nicht mehr getrennt werden konnten. Ich war demnach auf die Laue- und Dreh-Methoden angewiesen.

Eine große Anzahl Laue- und Drehdiagramme von $KClO_3$ wurde aufgenommen.

Lauediagramme genau und angenähert \perp (001) und \perp (101) (d. h. nach der pseudotrigonalen Achse).

Dreh- und Schwenk-Aufnahmen um $[100]$, $[010]$ und $[110]$.

Im folgenden werden die Ermittlungen der Identitätsabstände aus den Drehaufnahmen mitgeteilt.

I. Drehung um $[100]$

Fe-Strahlung. $2R = 90$ mm.

n	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	a in Å
1	41,3	0,459	$24^\circ 39'$	4,64

Cu-Strahlung. $2R = 56,4$ mm.

n	$2e$	$\frac{2e}{2R}$	α	a in Å
1	20	0,355	$19^\circ 33'$	4,60
2	49,5	0,878	$41^\circ 17'$	4,67

} 4,64

II. Drehung um $[010]$

Cu-Strahlung. $2R = 90$ mm.

n	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	b in Å
1	26,0	0,289	$16^\circ 7'$	5,54
2	59,0	0,656	$33^\circ 16'$	5,61

} 5,58

Cu-Strahlung. $2R = 56,4$ mm.

n	$2e$	$\frac{2e}{2R}$	α	b in Å
1	16,1	0,285	$15^\circ 54'$	5,62
2	37,7	0,668	$33^\circ 45'$	5,54

} 5,58

III. Drehung um [110]

Cu-Strahlung.

 $2R = 90 \text{ mm}$

n	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	$\sqrt{a^2 + b^2}$	$\sqrt{a^2 + b^2}$	berech.
1	19,5	0,217	$12^\circ 14'$	7,26	} 7,25	7,26
2	42,2	0,469	$25^\circ 8'$	7,25		
3	74,3	0,826	$39^\circ 33'$	7,25		

Cu-Strahlung.

 $2R = 56,4 \text{ mm.}$

n	$2e$	$\frac{2e}{2R}$	α	$\sqrt{a^2 + b^2}$	$\sqrt{a^2 + b^2}$	berech.
1	12,0	0,213	$12^\circ 1'$	7,39	} 7,33	7,26
2	26,0	0,461	$24^\circ 45'$	7,35		
3	46,5	0,824	$39^\circ 29'$	7,26		

Es ergibt sich also:

$$a = 4,64 \text{ \AA} \quad b = 5,58 \text{ \AA} \quad \text{entsprechend } a : b = 0,832 : 1$$

Nach den Elementen von RIES (l. c.) berechnet man $c = 7,07 \text{ \AA}$, falls die feinbaulichen Achsen den kristallographischen entsprechen. Die Richtigkeit dieser Zelle: $a = 4,64 \text{ \AA}$, $b = 5,58 \text{ \AA}$, $c = 7,07 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 42'$ kann nun mittels der Laueaufnahmen geprüft werden.

In der Figur 12 ist die gnomonische Projektion der Laueaufnahme $\perp (001)$ abgebildet, während die Tabellen LXVIII und LXIX die charakteristischen Daten enthalten.

Wie ersichtlich ist, liegt kein Wert von $n\lambda$ kleiner als $0,18 \text{ \AA}$, die minimale Wellenlänge des Primärstrahlenbündels, vor. Ich schliesse deshalb, daß diese Zelle eine mögliche Elementarzelle ist, und zwar ist sie die kleinste mögliche Zelle mit dieser Aufstellung der Kristalle.

Die Molekülanzahl ergibt sich zu:

$$Z = \frac{abc \sin \beta \cdot L \cdot D}{M} = 2,02 \sim 2$$

Da es unmöglich ist, eine Zelle zu finden, die nur 1 Molekül enthält und die mit den Laueaufnahmen übereinstimmt, kann angenommen werden, daß die obige Zelle eine richtige Elementarzelle ist¹.

Der Umstand, daß der Kristall pseudotrigonal ist, macht eine eindeutige Indizierung der Drehaufnahmen sehr schwierig. Im allgemeinen setzt sich nämlich jeder Reflexpunkt aus einer Reihe verschiedener Reflexe zusammen.

Ich will deshalb im folgenden nur eine kleine Auswahl des Beobachtungsmaterials geben, hauptsächlich um genauere Werte der Gitterkonstanten zu erhalten.

¹ Bei monoklinen Strukturen gibt es bekanntlich unendlich viele gleichberechtigte Zellen.

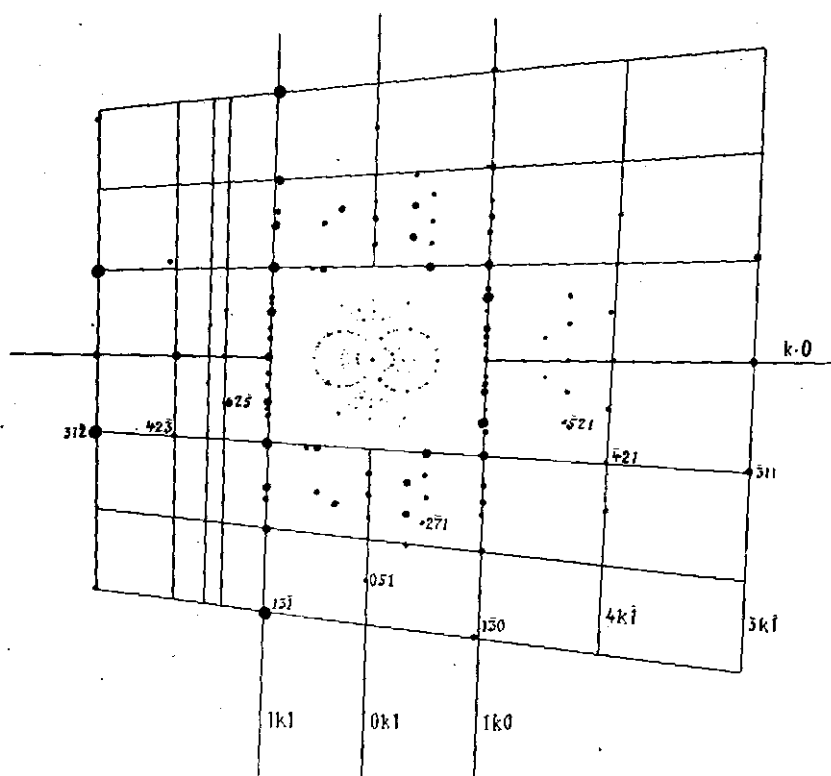


Fig. 12. Gnomonische Projektion einer Laueaufnahme von $KClO_3 \perp c$ (001).

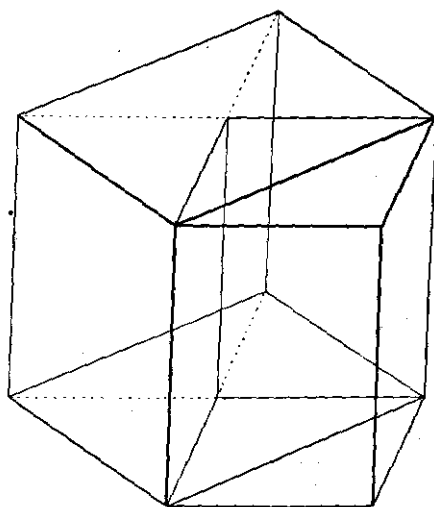


Fig. 13. Die Ableitung der Elementarzelle des $KClO_3$ aus dem Spaltrhomboeder des Kalkspats.

Es ergibt sich:

$$a = 4,66 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA} \quad b = 5,59 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 7,11 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad \beta = 109^\circ 41'$$

entsprechend $a:b:c = 0,834 : 1 : 1,272$.

Die Relation zwischen dem Kalkspatrhomboeder und dieser Zelle geht aus Fig. 13 hervor.

Tabelle LXVIII. *Laueaufnahme* $\perp c$ (001).

69 KV. 2 Milliamp. $1\frac{1}{2}$ Stunde. $R = 5$ cm.

hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA	hkl	Int. beob.	e in cm	$n\lambda$ in \AA
151	$\frac{1}{2}$	0,90	0,19	322	$\frac{1}{2}$	1,23	0,32
332	$1\frac{1}{2}$	1,08	0,26	511	1	2,00	0,33
431	1	1,40	0,27	501	1	2,02	0,34
311	$2\frac{1}{2}$	0,98	0,29	350	1	2,10	0,35
271	1	2,37	0,30	411	$1\frac{1}{2}$	1,62	0,35
301	$2\frac{1}{2}$	1,02	0,31	625	$1\frac{1}{2}$	2,60	0,35
421	1	1,52	0,31	161	1	2,13	0,36
521	$1\frac{1}{2}$	1,95	0,32	701	$1\frac{1}{2}$	1,62	0,36
611	$0\frac{1}{2}$	2,30	0,32	051	1	1,80	0,36

Tabelle LXIX. *Laueaufnahme* \perp (101).

69 KV. 2 Milliamp. 2 St. $R = 5$ cm.

hkl	\mathcal{J}	e in cm	$n\lambda$ in cm	Fehlende Reflexe
327	1	1,25	0,22	337 $n\lambda = 0,20 \text{ \AA}$
317	2	1,30	0,24	
307	1	1,35	0,25	
235	5	1,40	0,30	245 $n\lambda = 0,24 \text{ \AA}$
318	1	2,20	0,35	
308	$\frac{1}{2}$	2,25	0,36	348 $n\lambda = 0,24 \text{ \AA}$
338	1	2,00	0,29	328 $n\lambda = 0,32 \text{ \AA}$
153	$1\frac{1}{2}$	1,15	0,23	
143	2	1,40	0,32	
256	2	1,90	0,29	276 $n\lambda = 0,20 \text{ \AA}$
359	$\frac{1}{2}$	2,35	0,28	
164	4	1,88	0,33	174 $n\lambda = 0,25 \text{ \AA}$
051	1	1,15	0,25	
072	$1\frac{1}{2}$	1,70	0,25	
073	< 1	2,55	0,35	083 $n\lambda = 0,27 \text{ \AA}$
151	$2\frac{1}{2}$	1,05	0,23	
141	$2\frac{1}{2}$	1,30	0,34	
455	1	2,25	0,32	465 $n\lambda = 0,27 \text{ \AA}$
243	2	1,00	0,22	
233	5	1,15	0,31	
436	1	1,55	0,25	
416	$1\frac{1}{2}$	1,70	0,30	
305	$1\frac{1}{2}$	0,95	0,23	
325	2	0,85	0,19	315 $n\lambda = 0,21 \text{ \AA}$

Tabelle LXX. Drehaufnahme um [100].

Fe-Strahlung.

0-te Schichtlinie, $h = 0$. $2R = 90$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,3^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech.
27	ss	8,2	20	001	21
49	m	15,1	68	β 002	69
54,5	st-st	16,9	85	002	84
65,5	ss	20,3	120	020	120
82,5	ss	25,7	188	003	188
89,5	m	27,8	218	013	218
106	s	33,1	298	β 014	300
118,5	st	37,0	362	014	364
130,5	ss	40,8	427	β 005	430
135	ss-s	42,2	451	024, β 015	454, 455
147,5	m	46,1	519	005	523
153	st	47,9	551	015	553
162,5	m	50,9	602	034	604
191,5	m	60,0	750	006	752
198	st	62,0	780	016	782
200	st	62,7	790	035	793
211,5	s	66,2	837	052	834
220	m	69,0	872	026	872

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4b^2} \cdot k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} l^2$$

$$\frac{\lambda^2}{4b^2} = 0,0300$$

$$b = 5,58 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda}{4c^2 \sin^2 \beta} = 0,0209$$

$$c \sin \beta = 6,69 \text{ \AA}$$

Da Reflexe sowohl mit $h + k$ als auch mit $k + l$ ungerade beobachtet sind, muß das unterliegende Gitter das einfache monokline sein. Entsprechend der holoedrischen Symmetrie kommen demnach nur die Raumgruppen C_{2h}^1 , C_{2h}^2 , C_{2h}^4 und C_{2h}^5 in Betracht.

Reflexe $h0l$ treten auf, wenn sowohl h als auch l ungerade ist. Demnach sind die Raumgruppen C_{2h}^4 und C_{2h}^5 unbrauchbar.

Da ferner kein Reflex $0k0$ mit ungeradem k festgestellt ist, wird man auf die Raumgruppe C_{2h}^2 geführt¹.

Die Punktlagen von C_{2h}^2 sind:

$$\begin{array}{ll} 2a \left(00 \frac{1}{4}\right) \left(00 \frac{3}{4}\right) & 2d \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}\right) \\ 2b \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}\right) \left(0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}\right) & 2e (uv0) (\bar{u}\bar{v} \frac{1}{2}) \\ 2c \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}\right) & \\ 4f (xyz), (\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}) (xy\bar{z}) (\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z) & \end{array}$$

Die beiden Kaliumatome und die beiden Chloratome müssen untereinander gleichwertig sein, während die 6 Sauerstoffatome entweder in $2 + 2 + 2$ oder in $4 + 2$ geteilt werden müssen.

¹ Vgl. R. W. G. WYCKOFF, Amer. Journ. of Sci. 9, 379, 1925. — Anal. Expr. etc. Wash. 1922.

Drehaufnahme um $[1\bar{1}0]$.

Cu-Strahlung.

 $2R = 90$ mm.Tabelle LXXI. *o*-te Schichtlinie.

$$h - k = 0.$$

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,25^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beob.
37,5	sss	11,55	40	$\beta(110, 1\bar{1}\bar{1})$	40
39,0	ss	12,02	43	$\beta 002$	43
41,5	m	12,81	49	110, 11 $\bar{1}$	50, 49
43,2	st	13,34	53	002	53
52,0	s	16,12	77	11 $\bar{2}$, 111	75, 76
67,8	s	21,10	130	11 $\bar{2}$, 11 $\bar{3}$	129, 128
81,5	ss	25,40	184	22 $\bar{1}$	184
93,6	ss	29,21	238	22 $\bar{1}$, 22 $\bar{3}$	238, 236
111,8	s	34,95	328	005	330
129,1	s	40,39	420	33 $\bar{1}$	418
133,5	s-m	41,79	444	11 $\bar{6}$, 330, 33 $\bar{3}$, 115	444, 446, 443, 447
139,2	ss-s	43,56	475	006	475
170,8	ss	53,52	647	007	647
189,0	s	59,24	738	44 $\bar{2}$	737
198,8	s	62,33	784	11 $\bar{8}$	786
200,6	m	62,89	792	440, 11 $\bar{7}$	792, 791
204,5	ss	64,13	810	33 $\bar{7}$	809
208,5	s	65,39	827	22 $\bar{8}$	827
213,0	s	66,80	845	008, 44 $\bar{3}$	845, 849

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \cdot h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} l^2 - \frac{\lambda^2 2 \cos \beta}{4ac \sin^3 \beta} \cdot h l$$

$$\frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} + \frac{\lambda^2}{4b^2} = 0,0495$$

$$\frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} = 0,0132 \quad c \sin \beta = 6,70 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda^2 2 \cos \beta}{4ac \sin^3 \beta} = -0,0135$$

Der Hauptteil der Reflexionsintensität von Flächen mit komplizierten Indizes muß den *K*- und *Cl*-Atomen zugeschrieben werden, da die *F*-Kurve von Sauerstoff so schnell abfällt. Da Flächen *hkl* mit ungeradem *k* ebenso stark wie die übrigen reflektieren, ist es ersichtlich, daß *K* und *Cl* in den Positionen $2e$ untergebracht sind.

Die sehr enge Verwandtschaft zwischen Kalkspat und Kaliumchlorat ist eine Folge der Ähnlichkeit in den Atomanordnungen. Leider ist es mittels der benutzten Methoden völlig ausgeschlossen, eine genaue Bestimmung der Atompositionen durchzuführen, da so viele (9) unabhängige Parameter vorkommen. Ich will mich deshalb an dieser Stelle darauf beschränken, die Hauptzüge der Atomanordnung anzugeben.

Die Positionen der Atome sind:

$$K(u_1 v_1 0), (\bar{u}_1 \bar{v}_1 \frac{1}{2}) \quad Cl(u_2 v_2 0), (\bar{u}_2 \bar{v}_2 \frac{1}{2}) \quad O(u_3 v_3 0), (\bar{u}_3 \bar{v}_3 \frac{1}{2}) \\ O(xy z), (\bar{x} \bar{y}, z + \frac{1}{2}), (xy \bar{z}), (\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z)$$

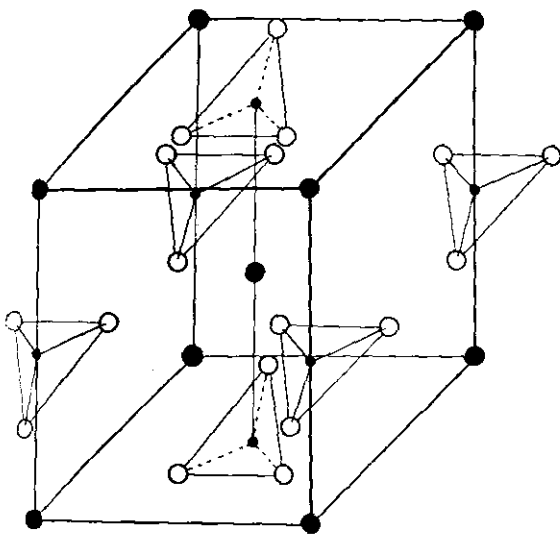


Fig. 14. Die Elementarzelle des $KClO_3$.

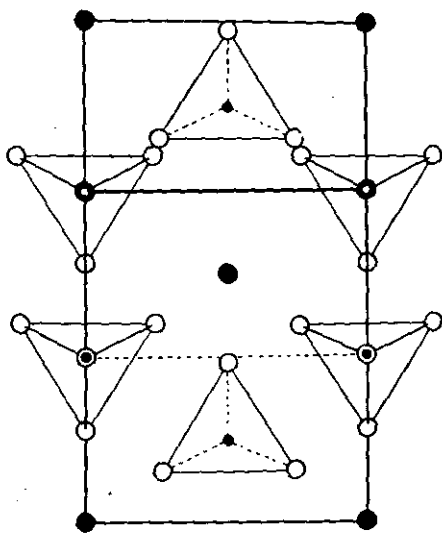


Fig. 15. Die Elementarzelle des $KClO_3$ gesehen in Richtung der pseudotrigonalen Achse (Projiziert auf (101)).

Tabelle LXXII. 3-te Schichtlinie.

$$h - k = 3.$$

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\beta}{2}$ $k = 0,15^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2}$ gef.	hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\beta}{2}$ berech.
29,8	st	21,25	131	$1\bar{2}1, 2\bar{1}1, 1\bar{2}\bar{2}$	133, 127, 132
55,6	s	25,15	181	$2\bar{1}1, 0\bar{3}1, 2\bar{1}\bar{3}$	181, 184, 179
57,7	s	25,54	186	$1\bar{2}2, 1\bar{2}\bar{3}$	186, 185
71,3	m-st	28,20	223	$0\bar{3}2$	224
84,5	st	31,02	266	$1\bar{2}3, 1\bar{2}\bar{4}$	266, 264
89,7	ss	32,18	284	$0\bar{3}3, 300$	290, 275
104,5	s	35,59	339	$2\bar{1}3, 2\bar{1}\bar{5}$	341, 336
113,2	s	37,65	373	$1\bar{2}4, 1\bar{2}\bar{5}$	372, 370
115,5	m	38,20	382	$0\bar{3}4$	382
133,5	s	42,35	457	$2\bar{1}4, 2\bar{1}\bar{6}$	460, 454
145,0	m-st	45,35	506	$0\bar{3}5, 1\bar{2}5, 1\bar{2}6, 306$	501, 504, 501, 507

$$\sin^2 \frac{\beta}{2} = 0,0305 h^2 + 0,0190 k^2 + 0,0132 l^2 + 0,0135 hl$$

$$a \sin \beta = 4,41 \text{ \AA}$$

$$b = 5,60 \text{ \AA}$$

$$c \sin \beta = 6,70 \text{ \AA}$$

$$a = \frac{4,41}{\sin \beta} \text{ \AA} = 4,68 \text{ \AA}$$

$$\cos \beta = -\frac{0,0135 \cdot 4 \cdot a \sin \beta \cdot c \sin \beta}{2 \lambda^2}$$

$$\beta = 109^\circ 41'$$

$$c = \frac{6,70 \text{ \AA}}{\sin \beta} = 7,12 \text{ \AA}$$

Es soll nun untersucht werden, ob es möglich ist, eine kalkspatähnliche Anordnung zu finden.

Wird $u_1 = u_2 = v_1 = \frac{1}{4}$ und $v_2 = \frac{3}{4}$ gewählt, so ergibt sich durch Verlegung des Origo $K(000)$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), $Cl(00\frac{1}{2})$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$). Diese Anordnung entspricht genau den Positionen von Ca und C im Kalkspatgitter. Es geht jedoch aus den Beobachtungen hervor, daß die obigen Parameterwerte nur als angenähert anzusehen sind. Zwar überwiegen die Reflexe mit $h+k+l$ gerade in den Laueaufnahmen, aber es treten auch viele Reflexe mit ungerader Indizessumme auf.

Die Größe der Doppelbrechung sagt uns, daß die ClO_3 -Gruppen ähnlich gebaut sind wie die CO_3 -Gruppen. Es dürfte doch anzunehmen sein daß die Cl -Atome nicht in der Ebene der Sauerstoffpartikeln liegen. (Vgl. Die Strukturuntersuchung des $KBrO_3$ und des $NaClO_3$, $NaBrO_3$).

Werte von u_3 , v_3 , x , y , z , die mit der Doppelbrechung und unserer Kenntnis der Atomabstände übereinstimmen, lassen sich restlos finden. Da ich aber diese Werte mittels der Reflexionsintensitäten nicht prüfen kann, scheint es mir nicht zweckmäßig, derartige zweifelhafte Zahlen in die Literatur einzuführen.

Durch die Figuren 14 und 15 werden die Hauptzüge des Strukturvorschlags anschaulich gemacht.

Die Kristallstruktur des Kaliumbromats.

Kaliumbromat, $KBrO_3$, kristallisiert ditrigonal-pyramidal. Die Symmetrieklasse wird durch folgende Überlegung sichergestellt. Lauediagramme $\perp(111)$ von $KBrO_3$, welche ich aufgenommen habe, sind mit den ditrigonal-skalenoedrischen, trigonal-trapezoedrischen und ditrigonal-pyramidalen Symmetrieklassen vereinbar. Die beiden ersten Klassen sind durch die polare Ausbildung und die pyroelektrischen Eigenschaften des $KBrO_3$ ausgeschlossen. Auch die Ätzversuche führen zu der letzten Symmetrieklasse.

Die ausgesprochen pseudoregulären Kristalle wurden zuerst für kubisch angesehen; genauere Untersuchungen stellten die Abweichung von kubischer Symmetrie fest. Der Rhomboederwinkel beträgt etwa 86° . TRAUBE¹ fand $\alpha = 86^\circ 6'$ (1,3523), MARIGNAC² $\alpha = 86^\circ 2'$ ($\frac{c}{a} = 1,3542$) und RIES³ $\alpha = 85^\circ 57'$ ($\frac{c}{a} = 1,3572$).

Die Kristalle sind nach RIES (l. c.) optisch einachsig mit negativer Doppelbrechung. Bestimmungen der Brechungsindizes liegen mir nicht vor.

Die Dichte gibt TOPSÖE⁴ mit 3,218 an, CLARKE⁵ mit 3,323 und KREMERS⁶ mit 3,271.

¹ Zs. f. Krist. 23, 577, 1894.

² Ann. d. Min. (5), 12, 52, 1857.

³ Zs. f. Krist. 41, 250, 1905.

⁴ Bull. soc. chim. Paris 19, 246.

⁵ Const. of Nature. I. Table sp. Grav. Washington 1888. S. 72.

⁶ Pogg. Ann. Phys. Chemie 99, 443, 1856.

Schöne Kristalle von $KBrO_8$ erhielt ich durch langsame Verdunstung wässriger Lösungen. Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Kaliumbromat von KAHLBAUM.

Folgende Formen ließen sich durch Winkelmessungen feststellen: o ($\bar{1}00$), m ($10\bar{1}$), e (101), r (100).

Die Kristalle bestanden meistens aus hohlen Skeletten, was übrigens auch RIES (l. c.) beobachtete.

Von der Substanz wurden Lauediagramme \perp (111), ein Drehdiagramm um $[100]$ (Rhomboiderkante) und Pulverdiagramme aufgenommen.

Die übliche Bestimmungsmethode mittels Laue- und Dreh-Diagramme ergab eine rhomboedrische Elementarzelle mit $r = 4,40 \text{ \AA}$ und $\alpha \approx 86^\circ 0'$.

In den folgenden Tabellen beziehen sich die MILLER-BRAVAIS'schen Indizes pqr auf diesen Rhomboeder.

Drehaufnahme um $[001]$.

Fe-Strahlung.

$2R = 56,2 \text{ mm}$.

Tabelle LXXIII. *Der Identitätsabstand.*

n	$2e$ in mm	$\frac{2e}{2R}$	α	r in \AA
1	27,5	0,489	$26^\circ 4'$	4,40

Tabelle LXXIV. *Reflexe der o-ten Schichtlinie.*

Bedingung: $r = 0$.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,70^\circ$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berech. aus NaCl-Aufn.
26,0	s	12,55	47	100	49
32,5	s	15,87	75	β 110	75
35,7	st	17,50	90	110	91
38,7	s	19,03	106	110	104
47,5	s	23,46	159	β 200	160
52,6	st	26,11	194	200	195
57,7	s	28,71	231	210	231
61,2	s	30,50	258	210	256
74,5	m	37,28	367	220	364
76,5	s	38,30	384	β 310	382
80,5	s	40,33	419	220	415
82,8	s	41,51	439	300	438
86,2	st	43,24	469	310	468
90,7	m	45,54	510	310	506
101,0	s	50,78	600	320	595
106,0	s	53,33	643	β 400	641
110,0	s	55,37	677	320	671
120,7	s	60,83	763	β 420	759
123,5	st	62,25	783	400	779
126,5	s-m	63,78	805	410	802
129,3	st	65,21	824	330	819

Tabelle LXXV. Reflexe der 1-ten Schichtlinie.

Bedingung $r = 1$.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,7^{\circ}$	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech. aus NaCl-Aufn.
26,7	st	17,8	94	101	91
30,7	s	19,1	107	101	104
57,5	st	30,3	255	211	260
64,0	st	33,25	301	211	298
65,7	s	34,0	313	211	311
85,5	m	43,0	465	301, 221	468, 463
88,2	s	44,25	487	311	491
91,0	m	45,55	510	301	506
95,2	s	47,5	544	311	542
104,2	st	51,6	614	611	612
113,0	stst	55,5	679	321	675
118,0	m	57,8	716	321	713
120,4	m	58,9	733	321	726
132,1	s	63,9	807	401	803
134,8	m	65,0	821	411	819
137,0	m	65,9	833	331	830

Es ergibt sich demnach:

$$r = 4,403 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad \alpha = 86^{\circ} 0' \pm 5' \left(\frac{c}{a} = 1,355 \right)$$

Die Dichteangaben entsprechen 1 Molekül $KBrO_3$ in diesem Rhomboeder. Die theoretische Dichte beträgt 3,249.

Nun wurde schon oben mittels der Symmetrie der Kristalle und der Lauediagramme festgestellt, daß die Raumgruppe des $KBrO_3$ der Klasse C_{3v}^n angehören muß¹. Sowohl der Raumgruppe C_{3v}^5 wie C_{3v}^6 liegt ein rhomboedrisches Translationsgitter zugrunde; da aber C_{3v}^6 Positionen mit Zähligkeit 2 und 6 und keine 1-zählige enthält, kommt nur C_{3v}^5 in Betracht.

In C_{3v}^5 kommen 1-zählige, 3-zählige und 6-zählige Lagen vor, mit 1 bzw. 2 oder 3 Freiheitsgraden. Kalium und Brom müssen wir notwendigerweise in 1-zählige Positionen unterbringen, während die drei Sauerstoffatome entweder alle strukturell gleichwertig sind (Lagen 3b), oder alle ungleichwertig (Lagen 1a + 1a + 1a).

Nach der letzten Annahme befinden sich sämtliche Atome auf der trigonalen Achse; eine derartige Anordnung ist aber aus verschiedenen Gründen unmöglich. Diese Struktur ist mit unserer Kenntnis der Atomabstände unvereinbar, ferner stimmt sie nicht mit der gefundenen negativen Doppelbrechung. Endlich werde ich noch zeigen, daß die beobachteten Reflexionsintensitäten mit ihr nicht erklärt werden können. Für die Reflexe pqr, wo $p + q + r = 0$ ist (d. h. die Prismenreflexe), beträgt die Strukturamplitude $|F| = K + Br + 3O$; (K, Br bzw. O bedeuten das Streuvermögen

¹ Bezeichnungen nach WYCKOFF: The Anal. Expr. etc., Washington 1922.

Tabelle LXXVI. Pulveraufnahme von $KBrO_3$.

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,60$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	pqr	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
19,8	1	9,00	245	β 100	249
21,9	3,5	10,05	304	100	305
26,6	2,5	12,39	460	β 101	466
28,4	1	13,28	528	β 107	530
29,5	10	13,83	571	101	572
31,4	5	14,77	650	107	651
34,5	1	16,31	788	111	798
38,6	1,5	18,35	991	β 200	996
42,9	7	20,49	1225	200	1223
44,5	0,5 dopp.	21,28	1318	β 201, β 211	1333
46,7	1	22,38	1450	210	1449
47,9	1	22,98	1524	β 211	1527
49,1	5	23,57	1598	201	1609
49,6		23,82	1631	211	1637
53,2	6	25,61	1868	211	1875
54,5	2	26,26	1957	211	1954
56,9	0,5	27,46	2126	β 202	2121
59,0	2,5	28,50	2277	202	2288
60,7	1	29,34	2401	212, β 310	2434, 2394
63,4	4	30,68	2603	202, β 301	2605, 2587
65,3	0,5	31,63	2751	300, 221	2752
67,55	5	32,75	2927	310, 221	2940, 2921
69,5	0,5	33,72	3082	311	3085
70,6	4	34,27	3171	222, 301	3192, 3177
73,5	1	35,71	3407	311	3403
77,4	1	37,65	3731	302	3737
78,55	5	38,22	3827	321, 222	3843, 3829
83,5	4	40,68	4249	302, 312	4214, 4242
86,2	2,5	42,03	4482	312	4480
87,0	2,5	42,43	4551	322, 213	4562, 4559
91,0	1	44,42	4898	400	4894
92,5	0,5	45,16	5028	410	5039
94,0	2,5	45,91	5159	411, 330	5146
96,4	1	47,10	5366	401, 322	5357
98,7	2	48,25	5565	411	5545
100,2	0,25	48,99	5695	313	5691
101,4	2,5	49,59	5798	420, 411	5797, 5783
102,5	2,5	50,14	5892	323, 421, 303	5850, 5865, 5862

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,03059 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,00399 (pq + pr + qr)$$

$$r = 4,42 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 86^\circ 0'$$

Tabelle LXXVII. Kaliumbromat + Steinsalz.

Cu-Strahlung.

2R = 57,45 mm.

2d-1,1 in mm	S	$\frac{\vartheta}{2}$ unkorr.	Steinsalz		k	KBrO ₃			
			hkl	$\frac{\vartheta}{2}$ theor.		$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	10 ⁴ · sin ² $\frac{\vartheta}{2}$ gef.	pqr	10 ⁴ · sin ² $\frac{\vartheta}{2}$ berech.
21,2	m	10,58			0,45	10,13	309	100	308
28,9	st	14,42			0,50	13,92	579	101	576
29,7	ss	14,82	β 200	14,31	0,51				
30,8	st	15,37			0,52	14,85	657	101	657
32,9	m	16,41	200	15,87	0,54				
42,45	st	21,18			0,62	20,56	1233	200	1232
46,9	m	23,40	220	22,75	0,65				
53,0	m-st	26,44			0,66	25,78	1892	211	1889
58,0	s	28,94	222	28,27	0,67				
58,95	s-m	29,42			0,69	28,73	2311	202	2305
63,35	m-st	31,61			0,73	30,88	2634	202	2626
65,2	s	32,53			0,75	31,78	2774	300	2774
70,7	st	35,27			0,82	34,45	3200	301	3202
77,35	m	38,60	420	37,70	0,90				
86,35	st	43,09			0,90	42,19	4510	312	4515
91,2	ss	45,50			0,90	44,60	4931	400	4931
98,8	m	49,29			0,90	48,39	5590	411	5588
108,2	ss	53,98			0,89	53,09	6393	421	6392
109,4	m	54,58			0,89	53,69	6493	402	6485
112,25	m	56,01	600, 442	55,12	0,89				

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,03082 (p^2 + q^2 + r^2) - 0,004014(pq + pr + qr)$$

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,02188 (h^2 + hk + k^2) + 0,008935 l^2$$

$$r = 4,403 \text{ \AA} \quad \alpha = 86^\circ 0,3'$$

$$a = 6,006 \text{ \AA}, \quad c = 8,141 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,355$$

der betreffenden Atome). Wir beobachten aber, daß 202 trotz dem größeren $\frac{\vartheta}{2}$ bedeutend stärker als 211 reflektiert, was mit dem obigen Ausdruck von $|F|$ unvereinbar ist.

Die Sauerstoffatome sind also strukturell gleichwertig und müssen in den Lagen 3b untergebracht werden. Wir wählen den Nullpunkt unseres Koordinatensystems in einem K-Atom und erhalten:

$$K(000), Br(ttt), O(uuv) (uvu) (vuu)$$

Die Struktur ist demnach durch 3 Freiheitsgrade charakterisiert. Die Werte von t, u und v muß man mittels der Reflexionsintensitäten bestimmen.

Wir sehen aus den Diagrammen, daß sämtliche Reflexe mit p + q + r ungerade sehr schwach sind, Reflexe mit gerader Indizessumme dagegen stark. Da das Intensitätsverhältnis dieser beiden Arten von Reflexen im

ganzen Winkelraum dasselbe ist, und da das Verhältnis $\frac{F_B}{F_K}$ ebenfalls angenähert konstant ist, müssen wir $t = \frac{1}{2}$ wählen.

Mittels der Reflexe $41\bar{1}$ und $31\bar{3}$ lassen sich die Fehlergrenzen ziemlich genau bestimmen. Es ergibt sich:

$$t = 0,500 \pm 0,015$$

Wegen des kleineren Streuvermögens von Sauerstoff können wir die Parameter u und v nicht mit derselben Genauigkeit ermitteln.

Für Prismenreflexe berechnen wir die folgenden Amplituden:

$$|F|_{10\bar{1}} = K + Br + O[1 + 2 \cos(u - v)]$$

$$|F|_{2\bar{1}\bar{1}} = K + Br + O[2 \cos(u - v) + \cos 2(u - v) + i 2 \sin(u - v) - i \sin 2(u - v)]$$

$$|F|_{20\bar{2}} = K + Br + O[1 + 2 \cos 2(u - v)]$$

Beobachtet wurde $|F|_{20\bar{2}} \gg |F|_{2\bar{1}\bar{1}}$, $|F|_{20\bar{2}} \gg |F|_{10\bar{1}}$. Dies fordert $u - v \sim 180^\circ$.

In den Pulveraufnahmen wurde der Reflex $(1\bar{1}1)$ trotz sehr langer Exponierung nicht entdeckt, während (111) mit viel kleinerer Flächenzahl gut sichtbar ist. Mittels dieser Erscheinung erhalten wir:

$$|F|_{111} \gg |F|_{1\bar{1}1} \sim 0$$

$$|F|_{111} = K - Br + 3O[\cos(2u + v) + i \sin(2u + v)]$$

$$|F|_{1\bar{1}1} = K - Br + O[2 \cos v + \cos(2u - v) + i(2 \sin u + \sin(2u - v))]$$

Es ergibt sich also, da der rein imaginäre Teil der Strukturamplitude nur eine untergeordnete Rolle spielt:

- I. $2 \cos v + \cos(2u - v) = \frac{Br - K}{O} \sim 2,5$
- II. $\cos(2u + v) < 0$
- III. $u - v \sim 180^\circ$

Aus II. ergibt sich:

$$630^\circ > 2u + v > 450^\circ$$

Indem wir $u - v = 180^\circ \pm 30^\circ$ setzen, führt II. und III. zu:

$$280^\circ > u > 200^\circ, \quad 130^\circ > v > -10^\circ.$$

Mittels dieser Bedingungen können wir nun I. prüfen:

Tabelle LXXVIII.

u	v	$2 \cos v + \cos (2u - v)$
270°	60°	0,5
"	90°	0
"	120°	-0,5
240°	30°	1,7
"	45°	1,7
"	60°	1,5
"	96°	0,9
210°	0°	2,5
"	30°	2,6
"	45°	2,4
"	60°	2,0

In Betracht kommt demnach $u \sim 210^\circ$ und $0^\circ < v < 60^\circ$. Durch mühsame Berechnungen habe ich gefunden, daß die Werte $u = 210^\circ$, $v = 45^\circ$ mit den beobachteten Schwärzungen am besten stimmen. Die Fehlergrenzen sind schätzungsweise 10° .

$$u = 0,58 \pm 0,03 \quad v = 0,125 \pm 0,03$$

Die beobachteten und berechneten Schwärzungen sind in der Tabelle LXXIX zum Vergleich zusammengestellt. (Die F -Kurven aus der Tabelle I S. 14.)

Die gute Übereinstimmung der beiden Werte der Tabelle ist ein Beweis für die Genauigkeit der Strukturberechnung.

Fig. 16 zeigt eine Zeichnung des Elementarrhomboiders, Fig. 17 eine Projektion senkrecht (111). Die Kaliumatome befinden sich in den Ecken, die Bromatome im Mittelpunkt des würfelförmlichen Rhomboiders; die Sauerstoffatome bilden gleichseitige Dreiecke um die trigonale Achse. Die Ebene desselben enthält das Br -Atom nicht.

Die gefundenen Parameterwerte geben uns folgende Atomabstände:

$$K-O = 2,67 \text{ \AA}, 3,11 \text{ \AA}.$$

$$O-O = 2,76 \text{ \AA} \text{ in derselben } BrO_3\text{-Gruppe und}$$

$$= 3,22 \text{ \AA}, 3,25 \text{ \AA} \text{ zwischen } O\text{-Atomen verschiedener Gruppen.}$$

$$Br-O = 1,68 \text{ \AA}.$$

$$K-K = 4,40 \text{ \AA}.$$

$$K-Br = 3,69 \text{ \AA}, 4,07 \text{ \AA}.$$

Diese Atomabstände sind recht wahrscheinlich; nach GOLDSCHMIDTS Radien¹ erhält man $K-O = 2,65 \text{ \AA}$ und $O-O = 2,64 \text{ \AA}$. Diese Werte beziehen sich jedoch auf den Steinsalztypus, wo die Koordination eine

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII.

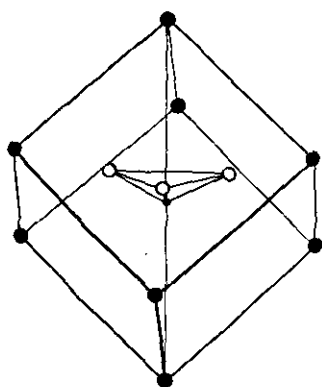
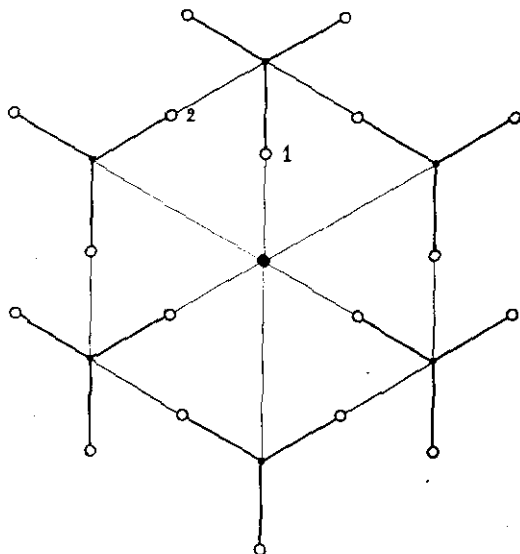
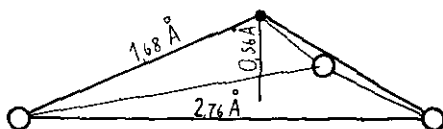

 Fig. 16. Elementarrhomboeder von $KBrO_3$.

 Fig. 17. Projektion der Struktur auf (111) .

 Fig. 18. Die BrO_3 -Gruppe.

Tabelle LXXIX. Berechnete Intensitäten.

pqr	Intens. berech.	Intens. beob.	pqr	Intens. berech.	Intens. beob.
100	4,2	3,5	321	22,0	} 5
101	24,0	10	222	11,0	
10 $\bar{1}$	14,0	5	30 $\bar{2}$	7,2	} 4
111	1,0	1	312	20,0	
1 $\bar{1}$ 1	0	0	31 $\bar{2}$	20,0	} 2,5
200	20,0	7	322	1,4	
210	3,0	1	21 $\bar{3}$	17,0	} 2,5
20 $\bar{1}$	10,0	} 5	400	7,3	
211	16,0		6	410	3,0
2 $\bar{1}$ 1	22,0	2	411	12,0	
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	10,0	2,5	330	9,0	} 2,5
202	8,0	1	313	1,7	
212	3,0	4	40 $\bar{1}$	2,9	} 1
20 $\bar{2}$	17,0	0,5	32 $\bar{2}$	3,9	
300	2,6	5	41 $\bar{1}$	19,2	} 2
310	26,0	0,5	22 $\bar{3}$	1,7	
2 $\bar{2}$ 1	6,5	4	313	2,6	} 0,25
311	5,5	0,5	420	19,2	
222	2,3	4	41 $\bar{1}$	9,6	} 2,5
30 $\bar{1}$	21,0	1	323	9,6	
31 $\bar{1}$	4,8	0	421	3,4	} 2,5
31 $\bar{1}$	1,5	1	30 $\bar{3}$	9,6	
320	3,0				

andere ist. In $KBrO_3$ ist jedes Kaliumatom von drei Sauerstoffatomen im Abstand $2,67 \text{ \AA}$ umgeben und von sechs im Abstand $3,11 \text{ \AA}$.

Dieser Unterschied, $2,67 \text{ \AA}$ und $3,11 \text{ \AA}$, steht zweifellos mit der von V. M. GOLDSCHMIDT¹ nachgewiesenen Vergrößerung der Atomabstände mit steigender Koordinationszahl im Zusammenhang.

Der Bau des BrO_3 -Radikals ist folgender: (vgl. Fig. 18) Die Sauerstoffatome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit dem Abstand $O-O = 2,76 \text{ \AA}$. Das Bromatom liegt nicht in dessen Schwerpunkt, sondern auf der Achse des Dreiecks, $0,56 \text{ \AA}$ über der Sauerstoffebene. Der Abstand $Br-O = 1,68 \text{ \AA}$, den ich gefunden habe, läßt sich auch gut mit folgender Überlegung vereinigen: Cl^{+5} und Si^{+4} dürften etwa gleich groß sein, demnach auch Br^{+5} und Ge^{+4} . $Si-O$ beträgt ungefähr $1,60 \text{ \AA}^2$ und nach meinen Untersuchungen über GeO_3 , $Ge-O$ etwa $1,7 \text{ \AA}^3$.

Über den Bau von BrO_3 liegen einige Angaben aus den Strukturermittlungen des $NaBrO_3$ vor. Diese Struktur enthält 5 Freiheitsgrade, und es ist deshalb durchaus verständlich, daß verschiedene Forscher zu abweichenden Resultaten gekommen sind.

KOLKMEIJER, BIJVOET und KARSEN² fanden $Br-O = 0,95 \text{ \AA}$ und $O-O = 1,60 \text{ \AA}$.

DICKINSON und GOODHUE³ $Br-O = 1,54 \text{ \AA}$ und $O-O = 2,47 \text{ \AA}$.

VEGARD⁴ $1,84 \text{ \AA}$ für $Br-O$ und $1,20 \text{ \AA}$ für $O-O$.

Das Kaliumbromat können wir als eine binäre Verbindung $K^+(BrO_3)^{-}$ auffassen, und es wäre deshalb naheliegend, die Struktur mit den Gittertypen AX zu vergleichen.

Es ist nun gleich ersichtlich, daß die $KBrO_3$ -Struktur eine Variante des $CsCl$ -Gitters ist, indem K^+ die Cs -Ionen ersetzt und $(BrO_3)^{-}$ die Cl -Ionen. Der Winkel des $CsCl$ entsprechenden Rhomboeders ist 86° statt 90° .

Wir können aber durch Benutzung eines größeren Rhomboeders mit 4 Molekülen $KBrO_3$ auch eine Beziehung zum $NaCl$ -Typus finden. Die Ableitung dieser Zelle geht aus Fig. 11 hervor. Der Winkel dieses dem Steinsalz entsprechenden Rhomboeders beträgt $107^\circ 30'$. Die Koordinaten der K - und BrO_3 -Partikeln sind genau die des Na und Cl im Steinsalz.

Die Erscheinung, daß $KBrO_3$ sowohl mit der $NaCl$ -Struktur wie mit der $CsCl$ -Struktur verwandt ist, dürfte als ein Ausdruck für den kleinen

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII.

² R. W. G. WYCKOFF, Amer. Journ. of Sci. 9, 448, 1925.

—, Zs. f. Krist. 62, 189, 1925.

—, Amer. Journ. of Sci. 11, 101, 1926.

R. E. GIBBS, Proc. Roy. Soc. London A. 110, 443, 1926.

³ Zs. f. Krist. 67, 226, 1928.

⁴ Proc. Roy. Acad. Amsterdam 27, 644. 1920, Zs. f. Phys. 14, 291, 1923.

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2045, 1921.

⁶ Zs. f. Phys. 12, 289, 1922, Vid.-Akad. Skr. Oslo I. Kl. nr. 16. 1922.

Unterschied in den Gitterenergien vom $NaCl$ - und $CsCl$ -Typus angesehen werden¹.

Man hat bis jetzt behauptet, daß die Kalkspatstruktur als ein deformiertes Steinsalzgitter aufgefaßt werden kann; nach dem oben gesagten ist es aber gleichberechtigt, sie als deformiertes $CsCl$ -Gitter zu betrachten. Ähnliches gilt auch für $RbNO_3$ ².

Tabelle LXXX.

Substanz	Rhomboederwinkel	
	4 Moleküle <i>NaCl</i> -Variante	1 Molekül <i>CsCl</i> -Variante
<i>CaCO</i> ₃	101° 55'	76° 7'
<i>RbNO</i> ₃	109° 28'	90° 0'
<i>KBrO</i> ₃	107° 30'	86° 0'

Bemerkung über die Struktur von Jodsäure, HJO_3 .

Nach SCHABUS³ und MARIGNAC⁴ kristallisiert die gewöhnliche Modifikation des HJO_3 rhombisch-bisphenoidisch mit den Elementen:

$$a : b : c = 0,9388 : 1 : 1,3181$$

Die Dichte beträgt 4,629⁵.

Die ersten orientierenden Pulveraufnahmen waren so linienreich, daß eine große Elementarzelle zugrunde liegen mußte.

Es ergab sich bald unter Benutzung der kristallographischen Angaben, daß die Debye-Scherrer-Aufnahmen in einfachster Weise durch die folgende Zelle erklärt werden konnten:

$$a = 5,53 \text{ \AA}, \quad b = 5,92 \text{ \AA}, \quad c = 7,75 \text{ \AA}. \quad \text{Fehlergrenzen } \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,933 : 1 : 1,309$$

Die Molekülanzahl berechnet sich zu: $Z = 4,05 \sim 4$.

Das unterliegende Gitter ist das einfache rhombische, da sowohl $h+k+l$, $h+k$, $h+l$ und $k+l$ ungerade sein können.

Da die Auslöschungen in den Pinakoidreflexen nicht eindeutig aus den Pulverdiagrammen bestimmt werden können, muß ich von einer Raumgruppenbestimmung absehen. Es kann nur angegeben werden, daß eine der Raumgruppen V^1 , V^2 , V^3 oder V^4 die richtige ist.

Die Parameterzahl ist sehr groß, wahrscheinlich 15.

¹ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 781, 1927.

² Vgl. S. 82 dieser Abhandlung.

³ SCHABUS, Best. d. Krystallgestalten. Preisschr. Akad. Wien 1885, S. 34.

⁴ Ann. Minn. (5), 9, 32, 1856, (5) 12, 66, 1857. Œuvres, 1, 459, 542.

⁵ DITTE, Thèse, Paris 1870.

In Tabelle LXXXI habe ich die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung einer Pulveraufnahme von HfO_3 mitgeteilt, doch sind hier nur die inneren Linien mitgenommen, wo die Indizierung zweifellos ist.

Der komplizierten Anordnung wegen wurde die Untersuchung hiermit eingestellt.

Tabelle LXXXI. Pulveraufnahme von HfO_3 .

Cu-Strahlung.

$2R = 57,45$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,40^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
21,5	s	9,78	289	011, 101	268, 293
23,9	st	10,98	362	110	363
26,5	s	12,27	452	111	462
27,1	ss	12,57	474	β 102	479
29,5	s	13,77	567	012	563
30,0	st	14,02	587	102	588
34,3	st dopp.	16,16	774	200, 021, 112	775, 776, 757
37,8	s	17,91	946	210	944
38,5	m	18,26	982	121	970
39,8	ss	18,91	1050	211, 013	1043, 1056
40,5	s	19,26	1088	022, 103	1071, 1081
43,9	m	20,95	1279	122, 113	1265, 1250
45,0	st	21,50	1343	212	1340
46,8	s	22,40	1452	220	1452

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0194 h^2 + 0,0169 k^2 + 0,0099 l^2$$

$$a = 5,53 \text{ \AA} \quad b = 5,92 \text{ \AA} \quad c = 7,75 \text{ \AA}$$

Die Kristallstruktur von Natriumjodat.

Das Natriumjodat, $NaJO_3$, bildet nach EAKLE¹ rhombisch-bipyramidale Kristalle, tafelförmige nach c (001), mit m (110), o (111), r (101). Die kristallographischen Elemente bestimmte er zu:

$$a:b:c = 0,9046:1:1,2815$$

KREMERS² fand die Dichte 4,277, DITTE³ 4,252.

Ich benutzte für meine Untersuchungen reines $NaJO_3$ von KAHLBAUM und DE HAËN. Da die Substanz leicht Hydrate bildet, wurde das getrocknete Pulver in Kapillaren von Li-Glas eingeschmolzen. Die Darstellung von brauchbaren Kristallen für Laue- und Dreh-Aufnahmen war mit Schwierigkeiten verbunden (vgl. EAKLE l. c.) und deshalb wurde nur mit der Pulvermethode gearbeitet. Mikroskopisch stellte ich fest, daß die vorliegende Kristallart identisch mit der von EAKLE untersuchten war. Für die Indizierungsversuche wurde eine Reihe Diagramme mit Steinsalz als Vergleichssubstanz aufgenommen um sehr genaue Sinusquadrate zu erhalten.

¹ Zs. f. Krist. 26, 565, 1896.

² Pogg. Ann. d. Phys. 99, 435, 1856.

³ Thèse, Paris 1870.

Es gelang mir bald, unter Benutzung der kristallographischen Achsenverhältnisse und der Dichte sämtliche auftretende Linien in eine rhombisch-quadratische Form einzuordnen¹. Um einfachere Indizes zu erhalten, wurde die c -Achse nur halb so groß wie $EAKLES$ gewählt.

Die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung zweier Filme, ein mit und ein ohne Steinsalz, sind in den Tabellen LXXXII und LXXXIII mitgeteilt. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Sinusquadraten kann als ein Kriterium für richtige Indizierung angesehen werden.

Für die Dimensionen der Elementarzelle erhalten wir:

$$a = 5,75 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 6,37 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 4,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

entsprechend $a:b:c = 0,903:1:0,636$.

Aus der Dichte berechnete ich $Z = 1,94 \sim 2$, umgekehrt ergeben zwei Moleküle $NaJO_8$ die Dichte 4,40.

2 Atome Na , 2 Atome J und 6 Atome O sollen also in der obigen rhombischen Zelle untergebracht werden.

Tabelle LXXXII. *Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme*

Cu-Strahlung.

von Natriumjodat.

$2R = 57,65$ mm.

$2d$ in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
22,6	2,5	10,40	326	110	325
23,8	1	10,99	363	001	361
29,1	0,5	13,63	555	β 111	558
29,6	1	13,88	575	020	584
32,1	5	15,10	679	111	685
33,0	1	15,57	720	200	717
37,6	2	17,85	940	021	944
40,1	2	19,09	1070	201	1077
44,3	2,5	21,18	1306	220	1301
46,5	1,5	22,28	1438	002	1442
47,5	0,5	22,78	1500	130	1493
50,1	1	24,07	1663	221	1661
51,6	1,5	24,82	1762	310, 112	1759, 1767
52,95	3	25,49	1852	131	1853
55,5	1	26,76	2027	022	2026
57,05	3,5 dopp.	27,53	2136	311, 202	2119, 2159
59,6	0,25	28,80	2321	040	2336
65,1	1,5	31,53	2735	222	2743
67,5	1,5 dopp.	32,72	2922	400, 330, 132	2868, 2927, 2935
69,0	0,5	33,47	3041	240	3053
71,2	1,5	34,56	3218	312, 401, 003	3201, 3228, 3245
72,1	1,5	35,01	3292	331	3287
73,5	1	35,71	3407	241	3413
74,0	0,5	35,95	3447	420	3452
75,5	1,5	36,70	3588	113	3570
78,5	1,5 dopp.	38,19	3822	{ 042, 150 } { 023, 421 }	{ 3778, 3829 } { 3829, 3812 }

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,01793 h^2 + 0,01460 k^2 + 0,03605 l^2$$

$$a = 5,75 \text{ \AA} \quad b = 6,37 \text{ \AA} \quad c = 4,05 \text{ \AA}$$

¹ Vgl. W. ZACHARIASEN, Zs. f. phys. Chemie 128, 421, 1927.

Tabelle LXXXIII. Natriumjodat mit Steinsalz.

Fe-Strahlung.

2R = 57,45 mm.

2d-1,1 in mm	g	$\frac{\theta}{2}$ unkorr.	Steinsalz		k	NaJO ₃			
			hkl	$\frac{\theta}{2}$ theor.		$\frac{\theta}{2}$ korr.	10 ⁴ · sin ² $\frac{\theta}{2}$ gef.	hkl	10 ⁴ · sin ² $\frac{\theta}{2}$ berech.
26,95	st	13,45			0,40	13,05	510	110	514
28,4	s	14,17			0,41	13,76	566	001	570
39,4	stst	19,66			0,45	19,21	1083	111	1083
40,35	s	20,14			0,46	19,68	1134	200	1132
41,2	st	20,56	200	20,10	0,46				
46,4	m	23,15			0,48	22,67	1486	021	1492
49,6	m	24,75			0,50	24,25	1687	201	1702
54,95	m	27,42			0,53	26,89	2046	220	2054
58,2	s	29,04			0,55	28,49	2276	002	2278
59,4	st	29,64	220	29,08	0,56				
62,8	s	31,33			0,56	30,77	2620	221	2624
66,7	st	33,28			0,57	32,71	2921	131	2928
70,2	s	35,02			0,57	34,45	3200	022	3200
74,35	m	37,10	222	36,53	0,57				
83,8	m	41,81			0,61	41,20	4339	222	4332
88,3	s	44,05	400	43,42	0,63				
98,9	st	49,34			0,71	48,63	5632	113	5640
102,1	st	50,94	420	50,21	0,73				

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02830 h^2 + 0,02306 k^2 + 0,05696 l^2$$

$$a = 5,748 \text{ \AA}, \quad b = 6,368 \text{ \AA}, \quad c = 4,052 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,903 : 1 : 0,636$$

Die beobachteten Werte von hkl genügen alle der Bedingung $h + k$ gerade; der Struktur liegt demnach ein basiszentriertes Translationsgitter I_0' zugrunde. Reflexe mit ungeradem $h + k$ ließen sich nicht feststellen.

Andere gesetzmäßige Auslöschungen sind nicht vorhanden, weshalb wir die Raumgruppe V_h^{19} voraussetzen müssen¹. Übrigens kann bemerkt werden, daß wir auch zu dieser Raumgruppe durch eine andere Betrachtungsweise geführt werden. Die Zelle enthält ja zwei Moleküle $NaJO_3$; eine mögliche Raumgruppe muß deshalb 2-zählige Lagen besitzen. Unter den basiszentrierten Raumgruppen ist dies nun nur bei V_h^{19} der Fall.

In V_h^{19} sind vier 2-zählige Punktlagen ohne Freiheitsgrad und acht 4-zähligen. Als einzige Möglichkeit ergibt sich demnach:

- 2 Na-Atome in 2-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad
- 2 J-Atome in 2-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad
- 2 O-Atome in 2-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad
- 4 O-Atome in einer der 4-zähligen Punktlagen.

¹ R. W. G. WYCKOFF, Kriterien für rhombische Raumgruppen, Amer. Journ. of Sci. 9 (5), 145, 1925. Nomenklatur entsprechend WYCKOFF: The Anal. Expres. etc. Washington 1922.

Den Nullpunkt unseres Koordinatensystems wählen wir in einem Na -Atom, also Na in $2a$ (000) ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$).

Betrachten wir die äußeren Reflexe der Filme, wo die Einwirkung der Sauerstoffatome mehr in den Hintergrund tritt, so ist ersichtlich, daß die Reflexe mit ungemischten Indizes immer die stärksten sind. Diese Erscheinung können wir nur unter Annahme J in $2c$ ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$) ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) erklären.

Dieser Befund, daß die Lagen $2b$ und $2d$ unbrauchbar für die J -Atome sind, stimmt mit der Annahme von Ionen Na^+ und J^{5-} überein, denn es wäre ja höchst unwahrscheinlich, daß diese beiden positiven Ionen nur einen Abstand von $2,87 \text{ \AA}$ ($2b$) oder $2,02 \text{ \AA}$ ($2d$) hätten. Mit J in $2c$ beträgt $Na-J$ $3,52 \text{ \AA}$ und $3,77 \text{ \AA}$.

Ich werde nun zeigen, daß die 4 gleichwertigen Sauerstoffatome nicht in 4-zähligen Lagen mit Freiheitsgrad untergebracht sind. Vorläufig wissen wir, daß die 2 gleichwertigen O -Atome die Lagen $2b$ oder $2d$ besitzen.

Aus den Diagrammen erhalten wir $I_{220} = 2,5$ und $I_{022} = 1$, also $|F|_{220} \gg |F|_{022}$.

Es ergibt sich aber:

Tabelle LXXXIV.

Positionen für die 4 O -Atome	Strukturamplitude $ F $ für	
	220	022
$4g$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$	$Na + J + 3O$
$4h$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$	$Na + J + 3O$
$4i$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$
$4j$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$	$Na + J + O(1 + 2 \cos 2u)$

Das heißt, wir erhalten das Gegenteil der Beobachtung: $|F|_{220} \leq |F|_{022}$. Auch die Lagen $4k$ und $4l$ können nicht in Betracht kommen; es ergibt sich nämlich auch aus den Filmen $|F|_{002} \gg |F|_{200} = |F|_{020}$.

Wir berechnen aber $|F|_{200} = |F|_{020} \geq |F|_{002}$.

Für die Sauerstoffanordnung erhalten wir also folgende Kombinationsmöglichkeiten:

- I. $4e + 2b$
- II. $4e + 2d$
- III. $4f + 2b$
- IV. $4f + 2d$

Die Tabellen LXXXV und LXXXVI zeigen nun, daß nur Fall II den beobachteten Schwärzungen entspricht.

Tabelle LXXXV.

Fläche	Strukturamplitude $ F $				Intensität				Schwärzung beob.
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
110	$Na-J-O$	$Na-J+O$	$Na-J-O$	$Na-J+O$	4	2	2	1	2,5 1
001	$Na-J+3O$	$Na-J+O$	$Na-J-O$	$Na-J-3O$	0,1	1	1	3	

Tabelle LXXXVI.

Fläche	Strukturamplitude $ F $		Intensität		Schwärzung beob.
	II	III	II	III	
200	$Na+J-O$	$Na+J-O$	3	6	1
021	$Na-J-3O$	$Na-J+3O$	6	1	2
201	$Na-J-3O$	$Na-J+3O$	5	1	2

Das $NaJO_3$ hat demnach folgende Struktur:

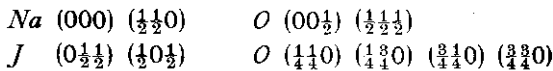


Tabelle LXXXVII zeigt, daß wir mit dieser Anordnung vorzügliche Übereinstimmung mit den beobachteten Schwärzungen erhalten (F -Kurven nach Tabelle I, S. 14).

Tabelle LXXXVII.

hkl	Intensität		hkl	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
110	2,4	2,5	041	0,2	0
001	1,2	1	222	1,9	1,5
020	1,9	1	400	0,4	1,5
111	6,0	5	330	0,2	
200	1,4	1	132	0,4	0,5
021	3,0	2	240	0,5	
201	2,6	2	312	0,4	1,5
220	3,4	2,5	401	0,2	
002	1,4	1,5	003	0,1	1,5
130	0,4	0,5	331	0,8	
221	0,8	1	241	0,8	1
310	0,4	1,5	420	0,4	0,5
112	0,7		113	0,8	1,5
131	1,6	3	042	0,7	1,5
022	0,7	1	421	0,8	
311	1,4	3,5	023	0,4	1,5
202	0,6		150	0,2	
040	0,2	0,25			

In Fig. 19 ist die Struktur abgebildet. Die Koordinations- und Abstandsverhältnisse sind:

Jedes Na-Atom hat 4 O-Atome im Abstand $\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2} = 2,15 \text{ \AA}$	
und 2 O-Atome	$\frac{c}{2} = 2,03 \text{ \AA}$
Jedes J-Atom hat 8 O-Atome.....	$\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + 4c^2} = 2,95 \text{ \AA}$
2 O-Atome.....	$\frac{a}{2} = 2,87 \text{ \AA}$
und 2 O-Atome.....	$\frac{b}{2} = 3,18 \text{ \AA}$

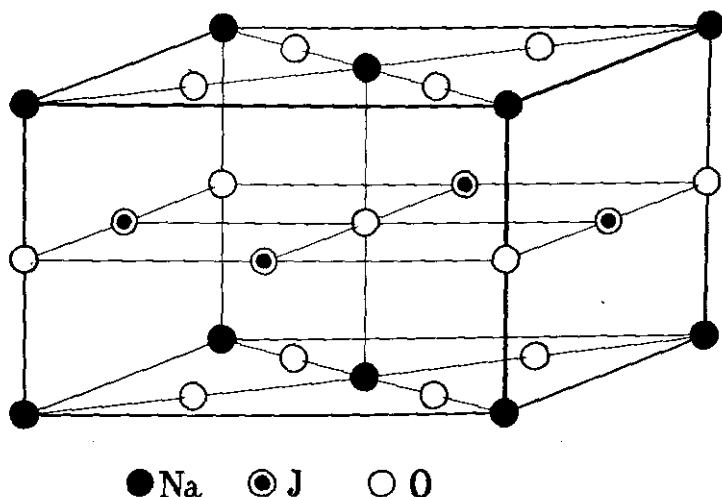


Fig. 19. Die Elementarzelle von $NaJO_3$.

Im Mittel ergibt sich also:

$$Na-O = 2,11 \text{ \AA}, \quad J-O = 2,98 \text{ \AA}$$

Die Koordinationszahlen um Na und J sind idealisiert 6 und 12.

Das $NaJO_3$ -Gitter ist nahe verwandt mit den Perowskit-Strukturen, obwohl die pseudokubische Symmetrie von $NaJO_3$ nicht so ausgesprochen ist wie bei den „echten“ Perowskiten. Statt der kubischen Werte $a:b:c = 1:1:1\frac{1}{2}\sqrt{2}$ haben wir gefunden 0,903:1:0,636.

Die Jodate von K, Rb und Cs¹ (zweifellos auch NH_4JO_3)² sind typische Vertreter der Perowskitstruktur ohne jede Aufspaltung der Pulverlinien. In diesen Strukturen besitzt das Alkaliatom die Koordinationszahl 12 und

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII. Für $CsJO_3$ vgl. S. 106 vorliegender Abhandlung.

² EAKLE l. c.

J die Zahl 6, also ganz umgekehrt wie in $NaJO_3$, wo die höchstgeladenen Kationen die größte Koordinationszahl haben. Demnach charakterisieren wir das $NaJO_3$ -Gitter als eine deformierte Antiperowskitstruktur.

Nach Angaben von EAKLE¹ vermag NH_4JO_3 eine nicht unbeträchtliche Menge von $NaJO_3$ isomorph aufzunehmen. In diesen Mischkristallen dürfte das Na die Ammoniumatome ersetzen. Da Ammoniumjodat zweifellos ein gewöhnlicher Perowskit ist, kann eine lückenlose Mischbarkeit nicht auftreten. Es wäre interessant, falls diese Annahme durch direkte Versuche geprüft würde.

Der Wert $Na-O = 2,11 \text{ \AA}$, statt $2,30 \text{ \AA}$ berechnet aus GOLDSCHMIDTS Radien für Steinsalz-Gitter, ist durchaus nicht unwahrscheinlich². Die Gitterabstände in Sechserkoordination des Perowskittypus sind nämlich zweifellos kleiner als in Steinsalzgittern. Der gefundene Abstand $J-O = 2,98 \text{ \AA}$ ist natürlich wegen der größeren Koordinationsanzahl größer als in gewöhnlichen Perowskiten.

Die Kristallstruktur von Cäsiumjodat.

KJO_3 , $RbJO_3$, $CsJO_3$ und NH_4JO_3 sind nach den kristallographischen Angaben, zweifellos isomorph³. Die Kristalle sind ausgesprochen pseudoregulär und zwar wahrscheinlich monoklin. Das KJO_3 und das $RbJO_3$ sind bereits röntgenographisch untersucht⁴. Sie sind typische Vertreter der Perowskitstruktur ohne jede Aufspaltung der Reflexionslinien der Pulverdiagramme. Auf kubische Achsen bezogen sind die Gitterkonstanten: KJO_3 $a = 4,46 \text{ \AA}$, $RbJO_3$ $a = 4,52 \text{ \AA}$.

Das $CsJO_3$ stellte ich aus wasserfreiem Cs_2CO_3 (KAHLBAUM) und kristallisiertem HJO_3 dar. Durch langsame Verdunstung der wässrigen Lösung erhielt ich Kristalle von Cäsiumjodat, die trotz ihres kubischen Aussehens starke Doppelbrechung besaßen.

Die Pulveraufnahmen zeigten das typische Bild einer Perowskitstruktur mit scharfen Reflexionslinien ohne jede Andeutung einer Aufspaltung.

Der Einfachheit wegen werde ich im folgenden das $CsJO_3$ als kubisch ansehen, indem ich im allgemeinen Teil auf die interessanten Symmetrieverhältnisse der Perowskite zurückkomme.

Die Tabellen LXXXVIII und LXXXIX enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung der Pulveraufnahmen.

¹ l. c. S. 564.

² In den Perowskitstrukturen ist der Abstand vom Kation mit Koordinationszahl 6 zum nächsten Anion etwa 5% kleiner als der entsprechende Abstand in Gittern vom $NaCl$ -Typus. Vgl. S. 150 dieser Abhandlung.

³ Vgl. GROTH's Chemische Krystallographie.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII.

Die Gitterkonstante beträgt:

$$a = 4,662 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Mit 1 Molekül berechnet man $D = 4,99$, während $4,831^1$ angegeben wird.

Die kubische Raumgruppe der Perowskite ist O_h^1 , mit Cs in 1a, J in 1b und O in 3a. Die beobachteten und berechneten Schwärzungen stimmen gut überein. (Vgl. Tabelle XC.)

Die Atomabstände ergeben sich zu: $Cs-O = 3,296 \text{ \AA}$, $J-O = 2,331 \text{ \AA}$. Zum Vergleich haben wir in KJO_3 $J-O = 2,23 \text{ \AA}$, in $RbJO_3$ $J-O = 2,26 \text{ \AA}$.

Tabelle LXXXVIII. Pulveraufnahme von $CsJO_3$.

Cu-Strahlung.

$2R = 57,45$ mm.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$			hkl
			gef.	α	β	
26,0	1	12,12	442 =		2×2210	
28,7	7	13,47	543 =	2×2715		110
36,4	0,5	17,31	885 =		4×2213	
40,1	2,5	19,16	1078 =	4×2695		200
44,5	1,5	21,35	1326 =		6×2210	
49,5	7	23,85	1635 =	6×2725		211
51,6	1	24,90	1773 =		8×2216	
57,5	4	27,84	2181 =	8×2726		220
64,9	7	31,53	2735 =	10×2735		310
69,5	2	33,83	3100 =		14×2214	
71,5	2	34,82	3260 =	12×2717		222
78,2	8	38,17	3819 =	14×2728		321
80,3	1	39,21	3996 =		18×2220	
84,5	1,5	41,31	4358 =	16×2724		400
90,9	6	44,50	4913 =	18×2730		330, 411
95,8	0,5	46,95	5341 =		24×2225	
97,0	4	47,54	5442 =	20×2721		420
100,8	1,5	49,44	5772 =		26×2220	
103,4	4	50,74	5995 =	22×2725		332
109,9	3	53,98	6542 =	24×2726		422
111,2	0,5	54,63	6649 =		30×2216	
116,8	10	57,42	7100 =	26×2731		431, 510

$$\frac{\lambda \alpha^2}{4a^2} = 0,027250: \quad \alpha = 4,662 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda \beta^2}{4a^2} = 0,022190: \quad \alpha = 4,662 \text{ \AA}$$

¹ BARKER, Proc. Chem. Soc. 27, 305, 1908.

Tabelle LXXXIX. $Cs_2JO_8 + Steinsalz$.

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,40$ mm.

$2d-1,1$ in mm	\mathfrak{J}	$\frac{\vartheta}{2}$ unkorr.	Steinsalz		k	$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	Cs_2JO_8	
			hkl	$\frac{\vartheta}{2}$ theor.			$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^5$	
35,1	st	17,51			0,47	17,04	859 =	2×4295
41,25	m-st	20,59	200	20,10	0,49			
50,15	m-st	25,03			0,52	24,51	1721 =	4×4303
59,35	st	29,62	220	29,08	0,54			
62,3	st	31,08			0,55	30,53	2581 =	6×4302
73,1	m	36,47			0,57	35,90	3438 =	8×4298
74,35	m	37,10	222	36,53	0,57			
83,35	st	41,59			0,58	41,01	4307 =	10×4307
88,2	s	44,00	400	43,42	0,58			
93,15	s	46,48			0,60	45,88	5153 =	12×4294
101,9	m	50,84	420	50,21	0,63			
103,4	st	51,59			0,65	50,94	6030 =	14×4307
116,5	st	58,07	422	57,33	0,74			

Nach E. BROCHS Verfahren¹ berechnet:

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = 0,04302$$

$$a = 4,662 \pm 0,002 \text{ \AA.}$$

Tabelle XC. Berechnete Intensitäten (F-Kurven aus Tab. I S. 14).

hkl	Intensität		hkl	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
100	0	0	400	3,0	1,5
110	9,1	7	410	0	0
111	0	0	322	0	0
200	6,4	2,5	330	4,4	6
210	0	0	411	8,9	
211	14,6	7	331	0	0
220	9,2	4	420	10,1	4
300	0	0	421	0	0
221	0	0	332	8,2	4
310	12,0	7	422	8,9	3
311	0	0	500	0	0
222	4,9	2	430	0	0
320	0	0	510	7,2	10
321	20,2	8	431	14,4	

¹ Zs. f. phys. Chemie 127, 446, 1927.

Die Struktur von $SrZrO_8$.

Wie V. M. GOLDSCHMIDT gefunden hat, kristallisiert $CaZrO_8$ mit Perowskitstruktur; die Pulverlinien waren deutlich aufgespalten¹. Das $SrZrO_8$ wurde von Herrn H. HARALDSEN nach Prof. GOLDSCHMIDTS Angaben in folgender Weise dargestellt: Die abgewogenen Oxydmengen wurden zusammengerieben und in Pastillen gepreßt und 3 St. bei 1000° geglüht. Darauf wurden sie in Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen.

Die Pulveraufnahmen zeigten gleich das Vorliegen der Perowskitstruktur, und im Gegensatz zu $CaZrO_8$ waren die Reflexionslinien sehr scharf und keine Abweichung von kubischer Symmetrie nachweisbar. Wie bei $CsJO_8$ werden kubische Achsen zugrundegelegt.

Wir erhalten:

$$a = 4,094 \pm 0,003 \text{ \AA.}$$

Ein Molekül in diesem Würfel entspricht der Dichte 5,44.

Gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Schwärzungen ergibt sich aus Tabelle XCI.

Wir berechnen die Atomabstände $Sr-O = 2,894 \text{ \AA}$ (Koordinationszahl 12) und $Zr-O = 2,047 \text{ \AA}$ (— „ — 6)

Zum Vergleich soll angeführt werden $Zr-O = 2,00 \text{ \AA}$ ($CaZrO_8$), aus ZrO_2 (8-Koordination) $Zr-O = 2,208 \text{ \AA}$.

Nähere Besprechungen werden im allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit gegeben.

Tabelle XCI. Berechnete Intensitäten.

hkl	Intensität		hkl	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
100	0,1	0	300	0	} 0
110	4,2	5	221	0,1	
111	0,4	0	310	5,3	5
200	3,7	4	311	0,1	0
210	0,1	0	222	2,4	2
211	6,2	7	320	0	0
220	4,8	4	321	9,7	10

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII.

Tabelle XCII. Pulveraufnahme von $SrZrO_3$.

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,45$ mm.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0,35^2$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^6$		hkl
			α	β	
37,2	1	17,66	920 =	2×4600	
41,0	5	19,56	1121 =	2×5605	110
52,7	1	25,39	1839 =	4×4598	
58,45	4	28,27	2244 =	4×5610	200
65,4	1,5	31,73	2767 =	6×4612	
72,9	7	35,47	3367 =	6×5612	211
76,8	1	37,42	3692 =	8×4615	
86,05	4	42,04	4484 =	8×5605	220
87,5	1	42,76	4609 =	10×4609	
99,0	5	48,49	5608 =	10×5608	310
109,0	2	53,48	6459 =	14×4614	
112,3	2	55,13	6732 =	12×5610	222
126,9	10	62,41	7856 =	14×5611	321

$$\frac{\lambda \alpha^2}{4a^2} = 0,05609 \text{ d: } a = 4,083 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda \beta^2}{4a^2} = 0,04610 \text{ o: } a = 4,082 \text{ \AA}$$

Tabelle XCIII. $SrZrO_3$ + Steinsalz.

Fe-Strahlung.

 $2R = 57,60$ mm.

2d-1,1 in mm	S	$\frac{\vartheta}{2}$ unkorr.	Steinsalz		k	$SrZrO_3$	
			hkl	$\frac{\vartheta}{2}$ theor.		$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^6$
39,9	m	19,84			0,33	19,51	1115 = 2×5575
41,1	m	20,44	200	20,10	0,34		
57,45	m	28,58			0,43	28,15	2226 = 4×5565
59,35	m	29,52	220	29,08	0,44		
72,0	st	35,81			0,47	35,34	3346 = 6×5577
74,4	s	37,00	222	36,53	0,47		
85,35	m	42,46			0,53	41,93	4465 = 8×5581
88,4	s	43,97	400	43,42	0,55		
98,3	st	48,89			0,57	48,32	5578 = 10×5578
102,1	m	50,78	420	50,21	0,57		
111,7	m	55,56			0,59	54,97	6705 = 12×5587
116,45	m	57,93	422	57,33	0,60		
126,1	st	62,72			0,62	62,10	7811 = 14×5580

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = 0,05580 \quad a = 4,094 \pm 0,001 \text{ \AA (Fehlergrenzen nach E. BROCH¹⁾).$$

¹ Zs. f. phys. Chemie 127, 446, 1927.

Die Struktur von $CdTiO_8$.

Das $CdTiO_8$ wurde für meine Untersuchungen von Prof. GOLDSCHMIDT dargestellt, durch Schmelzen einer Pastille in Acetylen-Sauerstoff-Gebläse¹.

Aus den Filmen war trotz Linienaufspaltung der Perowskittypus erkennbar. Das $CdTiO_8$ ist also sicher nicht kubisch; da die Symmetrie uns aber unbekannt ist, werden wir im folgenden von der Aufspaltung absehen.

Wir finden: $a = 3,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

In Tabelle XCV sind die unter Annahme von gewöhnlicher Perowskitstruktur (Cd (1 a), Ti (1 b), O (3 a)) berechneten Intensitäten angeführt, und zwar werden die Hauptzüge der Intensitätsverteilung in den Pulveraufnahmen dabei erklärt.

Es ergibt sich:

$$Cd-O = \text{etwa } 2,66 \text{ \AA}$$

$$Ti-O = \text{etwa } 1,88 \text{ \AA}$$

In $CaTiO_3$ beträgt $Ti-O$ 1,90 \AA .

Tabelle XCIV. Pulveraufnahmen von $CdTiO_8$.

Cu-Strahlung.

 $2R = 57,45 \text{ mm}$.

2d in mm	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$ $k = 0,30^\circ$	$10^4 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot 10^4$		hkl
			α	β	
25,4	ss	11,82	420 = 1 × 420		100
32,0	s	15,12	681 =	2 × 341	
35,3	st	16,76	831 = 2 × 416		110
43,2	ss	20,70	1250 = 3 × 417		111
43,7	ss	20,95	1279 = 3 × 426		
45,2	s	21,70	1367 =	4 × 342	
50,1	st	24,15	1674 = 4 × 419		200
51,6	s	24,90	1773 = 4 × 443		
55,4	ss	26,79	2032 =	6 × 339	
56,2	s	27,19	2088 = 5 × 418		210
57,5	s	27,84	2181 = 5 × 436		
61,6	st	29,88	2482 = 6 × 415		211
62,5	st	30,33	2550 = 6 × 425		
64,8	ss	31,48	2727 =	8 × 341	
68,45	s-m	33,31	3016 =	?	
72,5	m	35,32	3342 = 8 × 418		220
73,4	s	35,77	3416 =	10 × 341	
82,8	st	40,46	4210 = 10 × 421		310
83,3	s	40,71	4254 = 10 × 425		

$$\frac{\lambda a^2}{4a^3} = 0,0420 \quad a = 3,75 \text{ \AA}, \quad \frac{\lambda \beta^2}{4a^2} = 0,0341 \quad a = 3,76 \text{ \AA}.$$

¹ Verfahren wie bei $SrZrO_8$. Glühen 3 St: bei 600° C .

Tabelle XCV. *Berechnete Intensitäten.*

<i>hkl</i>	Intensität		<i>hkl</i>	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
100	2,2	ss	211	7,8	st, st
110	15,0	st	220	3,8	m
111	3,9	ss, ss	221	0,9	} o
200	6,0	st, ss	300	0,2	
210	1,9	s, s	310	3,5	st, s

Bemerkungen über unvollendete Strukturuntersuchungen von Verbindungen ABO_3 .

Außer den in den vorigen Kapiteln besprochenen Strukturermittlungen von Verbindungen ABO_3 habe ich eine Reihe in Angriff genommen, die z. T. noch nicht abgeschlossen sind, z. T. wegen dem Schwierigkeitsgrad und Mangel an kristallographischen Daten vorläufig eingestellt sind.

Der letzten Klasse gehören u. a. folgende Verbindungen an: $LiPO_3$, $NaPO_3$, KPO_3 , $AlBO_3$, $SrSiO_3$, $ZnTiO_3$, $RbNbO_3$, $CsNbO_3$.

Über die Strukturuntersuchungen von KNO_3 , $AgClO_3$ und $AgBrO_3$, $MgTiO_3$ und $LiNbO_3$, sowie von Braunit hoffe ich in selbständigen Publikationen mitteilen zu können.

An dieser Stelle werde ich nur ganz kurz einige vorläufige Ergebnisse erwähnen.

KNO_3 .

Das Kaliumnitrat besitzt zweifellos Aragonitstruktur. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 5,40 \text{ \AA} \quad b = 9,14 \text{ \AA} \quad c = 6,41 \text{ \AA}$$

Ich bin noch nicht imstande, die genauen Parameterwerte anzugeben, wenn auch mitgeteilt werden kann, daß sie nicht sehr verschieden von denen von W. L. BRAGG¹ bei Aragonit angeführten sind.

$AgClO_3$ und $AgBrO_3$.

Diese Untersuchung wurde im Frühjahr 1927 von Herrn E. BROCH und mir in Angriff genommen. Wir haben bei diesen Substanzen 4 prinzipiell verschiedene Methoden benutzt, nämlich: das Bragg-², Laue-, Dreh- und Pulververfahren.

Vor kurzem hat L. HARANG³ einige unvollständige Strukturdaten über $AgClO_3$ und $AgBrO_3$ veröffentlicht. Seine Ergebnisse in bezug auf die

¹ Proc. Roy. Soc. London A. 105, 16, 1924.

² Während eines Aufenthaltes im Institute von W. L. BRAGG in Manchester.

Zs. f. Krist. 66, 399, 1928.

Gitterdimensionen können wir bestätigen, ebenfalls in den Hauptzügen seine Platzierung der *Ag*- und *Cl*-, bzw. *Br*-Atome. Die von ihm vorgeschlagenen Positionen dieser Atome sind aber nach unseren Untersuchungen nur als Annäherungswerte zu betrachten. Deshalb ist die Raumgruppe wahrscheinlich V_d^{11} und nicht D_{4h}^{17} , die HARANG anführt.

Als Diverbindung $Ag(ClO_3)$ bzw. $Ag(BrO_3)$ aufgefaßt, zeigt die Anordnung eine Verwandtschaft zu der *CsCl*-Struktur.

Die körperzentrierte Elementarzelle, die 8 Moleküle enthält, hat die Dimensionen:

$$AgClO_3 \quad a = 8,475 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad c = 7,90 \pm 0,01 \text{ \AA}^1$$

Genauere Angaben werden in einer Publikation gemeinsam mit Herrn E. BROCH gegeben.

MgTiO₈ und *LiNbO₈*.

Die beiden Verbindungen kristallisieren in der mit dem Korundtypus nahe verwandten Ilmenitstruktur. Die rhomboedrische Elementarzelle enthält 2 Moleküle und besitzt die Dimensionen:

$$\begin{array}{ll} MgTiO_8 & r = 5,40 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad a = 55^\circ 1' \\ LiNbO_3 & r = 5,47 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad a = 55^\circ 43' \end{array}$$

Die Raumgruppe ist C_3i^2 mit den Positionen:

$$\begin{array}{ll} Mg(Li) & \text{in } 2c \text{ (} uuu \text{) (} \bar{u}\bar{u}\bar{u} \text{)} \\ Ti(Nb) & \text{in } 2c \text{ (} vvv \text{) (} \bar{v}\bar{v}\bar{v} \text{)} \\ O & \text{in } 6f \text{ (} xyz \text{) (} vzx \text{) (} zxy \text{)} \\ & \text{(} \bar{x}\bar{y}\bar{z} \text{) (} \bar{y}\bar{z}\bar{x} \text{) (} z\bar{x}\bar{y} \text{)} \end{array}$$

Die große Anzahl von Parametern verursacht, daß eine eingehende Untersuchung notwendig ist, um die Anordnung mit befriedigender Genauigkeit bestimmen zu können.

¹ A. FERRARI und C. G. FONTANA, Rend. Accad. Naz. d. Linc. Cl. fis. mat. nat. 6 (6) 312, 1927. Sie fanden $a = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$.

Die von diesen Forschern angegebene Analogie zu Perowskit können wir nicht bestätigen.

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung.

Das Ziel der reinen Strukturanalyse ist, die Anordnung der Atome in den Kristallgittern festzulegen. An und für sich sind derartige Untersuchungen allein schon sehr interessant, aber die immer weiterstrebende wissenschaftliche Forschung erblickt gleich neue Ziele, wenn das eine erreicht ist. Deshalb ist es, seit den grundlegenden Arbeiten der beiden BRAGG, immer versucht worden, aus den erhaltenen strukturanalytischen Ergebnissen weitere Schlussfolgerungen über die Probleme des Kristallbaues zu ziehen. Die Röntgenkristallographie hat auf diese Weise Fortschritte in vielen Gebieten der Chemie und Physik ermöglicht. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die zahlreichen Probleme einzugehen, die im Zusammenhang mit den Kristallgittern stehen. Ich will nur die neuesten Ergebnisse im Gebiete der Kristallochemie etwas näher erörtern, da die Überlegungen im allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit daran anschließen.

Durch die Strukturermittlungen werden die Schwerpunktslagen der Atome im Kristallgitter bestimmt¹. Die Folgerungen aus dem strukturanalytischen Material betreffen demnach gewisse Eigenschaften der Atome, indessen nur solche Eigenschaften die das betreffende Atom unter dem Einfluß der umgebenden Atomsysteme besitzt. Z. B. zeigt sich dabei, daß es unmöglich ist, einem Atom einen Radius zuzuschreiben, der von diesem Einfluß unabhängig ist. Um dem Atom an sich einen bestimmten Radius zu geben, muß man also Art und Anzahl der umgebenden Atomsysteme irgendwie berücksichtigen². Es sei auch hier erwähnt, daß es nach der neuesten Entwicklung der Atomtheorie überhaupt nicht möglich scheint, dem Radius eines isolierten Atoms im landläufigen Sinne zu definieren, weil die Wellenmechanik einerseits einem Atom eine stetige Elektrizitätsverteilung zuschreibt, während BOHR³ andererseits hervorgehoben hat, daß die Eigenschaften isolierter Atome der Erfahrung unzugänglich sind. Der Einfluß des Milieus auf die Eigenschaften der Atome tritt vielleicht in den Atomradien (Ionenradien)⁴ am deutlichsten hervor. In den Kristallgittern ist es jedoch berechtigt von endlichen Atomradien (Ionenradien) zu sprechen, die zwar nicht konstant sind, sondern von Art und Anzahl der umgebenden Atome abhängen.

¹ Richtiger die Mittelpunkte der Elektronendichten der Atome.

² Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Vert.-Ges. d. El. VIII*, S. 67. — *Zs. f. phys. Chemie* 133, 397, 1928.

³ N. BOHR, *Nature* CXXI, 580, 1928.

⁴ L. PAULING, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49, 765, 1927, hat den Ausdruck *Kristallradius* eingeführt.

Die speziellen Ergebnisse der letzten Jahre, welche in besonderem Grade berücksichtigt werden sollen, sind:

- I. Die Atomabstände
- II. Die Stabilität der Gittertypen.

I. Die Atomabstände.

Die beiden BRAGG haben in ihren klassischen Arbeiten die Strukturen durch den alten Begriff von Kugelpackungen anschaulich gemacht. Die Atome wurden von ihnen also als starre Kugeln mit konstanten Radien aufgefaßt. Obwohl diese Auffassung durch eine Reihe Beobachtungen gestützt wurde, standen viele Strukturen mit den BRAGG'schen Radien im Widerspruch, wie R. W. G. WYCKOFF¹ in seinem Buch stark hervorhebt. Die Radien von W. L. BRAGG wurden auf die Weise berechnet, daß der Abstand zweier gleichartigen Atome halbiert wurde, z. B. im Gitter des *Fe*. Durch Verminderung um diesen Wert vom Abstand *Fe—S* im Schwefelkies ergab sich dann der Schwefelradius, usw. Dabei wird aber vorausgesetzt, daß die Atomabstände prinzipiell verschiedener Strukturtypen direkt kommensurabel sind was nach H. G. GRIMM unzulässig ist². Die neueren Ergebnisse von V. M. GOLDSCHMIDT³ beweisen, daß diese Annahme der Kommensurabilität nicht richtig ist.

Unter Zuhilfenahme von optischen Daten hat J. A. WASASTJERNA⁴ für eine Reihe der gewöhnlichsten Ionen die Radien berechnet, und zwar für den Gittertyp des Steinsalzes. Unter Zugrundelegung von WASASTJERNAS Zahlen für F^{-1} und O^{-2} wurde von V. M. GOLDSCHMIDT⁵ mittels eines sehr reichhaltigen Materials von Strukturdaten die Radien der meisten Atome in verschiedenen Ionisationsstufen berechnet. GOLDSCHMIDT zeigte weiter, daß die Atomabstände der verschiedenen Strukturtypen nicht direkt vergleichbar sind. Diese Erscheinung wurde von ihm erstens auf verschiedene Bindungsarten, zweitens auf die Art und Anzahl der das betreffende Atom in erster Sphäre umgebenden Partikeln zurückgeführt. Nach seinem Befunde steigt der Atomabstand mit steigender Koordinationszahl. So sind z. B. die Atomabstände des *CsCl*-Typus (Koordinationszahl 8) etwa 3% größer als die des *NaCl*-Typus (Koordinationszahl 6).

Vom Standpunkte der Wellenmechanik hat L. PAULING⁶ die Radien von WASASTJERNA und GOLDSCHMIDT theoretisch begründet. Ferner setzt er die Änderung des Atomabstandes durch die Koordinationszahlen mit dem Energiegehalt der verschiedenen Gittertypen in Zusammenhang. PAULINGS⁷ letzte Arbeit, worin er mittels SCHRÖDINGERS Störungstheorie die Abweichungen

¹ The Structure of Crystals, New York 1924, S. 399.

² In GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik. Bd. 22, 501, 1926.

³ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII.

⁴ Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys. Math. I, 38, 22, 1923.

⁵ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 765, 1927.

⁷ —, —, 50, 1036, 1928. — Zs. f. Krist. 67, 377, 1928.

von Additivität in den Atomabständen der Alkalihalogenide des *NaCl*-Typus ableitet, verspricht viel für die künftige Verwendung der wellenmechanischen Prinzipien auf kristallochemische Fragen.

II. Die Stabilität der Gittertypen.

Auf rein empirischem Wege gelang es V. M. GOLDSCHMIDT¹ nachzuweisen, daß der Übergang von einem Strukturtypus in einen anderen vom Wert des Radienverhältnisses $\frac{R_A}{R_X}$ (bei binären Verbindungen A_mX_n) bedingt ist. Er

untersuchte eine große Anzahl Verbindungen AX_2 . Die beiden wichtigsten Strukturarten dieses Formeltypus sind die Rutilstruktur und die Flußspatstruktur. Es ergab sich nun, daß die mit Rutil isomorphen Verbindungen durch einen Wert $\frac{R_A}{R_X} < 0,67$ charakterisiert sind, während für die Fluß-

spatstruktur $\frac{R_A}{R_X} > 0,67$ ist. Diese Grenzquotienten setzte GOLDSCHMIDT

mit der Gittergeometrie in Zusammenhang. Im Flußspatgitter ist jedes Atom A von je 8 Atomen X umgeben, die die Ecken eines Würfels bilden. In der Rutilstruktur ist die Koordinationszahl um A gleich 6. Wird nun vorausgesetzt, daß sich die Atome wie starre Kugeln verhalten, und daß die Atome A und X sich einander berühren, so ergibt sich, daß die Flußspatstruktur nur möglich ist für $\frac{R_A}{R_X} > 0,732 = (\sqrt{3}-1)$.

Die alten BRAGG'schen Kugelpackungen werden dadurch wieder aktuell.

Natürlich besitzt diese Betrachtungsweise, wie GOLDSCHMIDT selbst ausdrücklich betont, nur einen approximativen Charakter; sie ist aber dadurch wertvoll, daß die komplizierten Verhältnisse des Kristallbaues in einfache, anschauliche Form gekleidet werden können. Die Größenverhältnisse der Kristallbausteine sind, wie GOLDSCHMIDT hervorhebt, nur in solchen Fällen alleinbestimmend für den Kristallbau eines gegebenen Stoffes, in denen die Eigenschaften der Kristallbausteine mit genügender Genauigkeit durch das Bild inkompressibler elektrisch geladener Kugeln dargestellt werden können.

Die tiefer liegende Ursache der Stabilität eines Gitters ist ja die Gitterenergie. Indem aber die symmetrische Atomverteilung einem energetischen Minimum entsprechen, kommt die Energie in der Gittergeometrie zum Ausdruck.

BORN² und seine Schüler haben Methoden zur Berechnung der Gesamtenergie der Kristallgitter entwickelt. Ihre Verwendung auf Probleme des

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VI. A. E. VAN ARKEL hatte bereits den Unterschied der Kationenröße als Ursache des Unterschiedes zwischen Rutilstruktur und Fluoritstruktur angesprochen, *Physica*, 4, 286, 1924.

² Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 13, 1919, „Atomtheorie des festen Zustandes“. Teubner 1923.

Kristallbaues führte zu interessanten Ergebnissen. (Vgl. F. HUND¹, BOLLNOW², HYLLEAAS³.)

PAULING⁴ hat die BORN'sche Theorie mit spezieller Rücksichtnahme auf die wellenmechanischen Vorstellungen benutzt, um GOLDSCHMIDTS empirischen Radienquotienten eine theoretische Begründung zu geben, und vorzügliche Übereinstimmung mit den Beobachtungen gefunden. Beispielsweise erklärt er bei den Verbindungen AX_2 das tatsächlich beobachtete Unterschreiten des geometrischen Grenzwertes $\sqrt{3}-1$.

Sobald die Eigenschaften der Kristallbausteine von dem Bilde starrer Kugeln wesentlich abweichen, sobald also die Änderung der Ladungsverteilung im einzelnen Bausteine durch den Einfluß seiner Nachbarn in Betracht gezogen werden muß, wird es erforderlich, neben den Größenverhältnissen der Kristallbausteine auch die Polarisierungseigenschaften derselben als gleichberechtigten Faktor zu betrachten⁵.

Im folgenden will ich die vorliegenden Strukturermittlungen der Verbindungen ABO_3 und A_2O_3 etwas näher erörtern, indem die oben erwähnten neuesten Ergebnisse zugrundegelegt werden. Ich beschränke mich auf die Strukturarten, deren Aufbau genau oder für meinen Zweck hinreichend angenähert bekannt sind. Gelegentlich wird das zur Verfügung stehende Material durch kristallographische Beobachtungen ergänzt, in welcher Hinsicht auf GROTH's bekannte „Chemische Krystallographie“ hingewiesen werden kann.

Strukturarten der Sesquioxyde.

Allgemeine Übersicht der Typen.

Unter den Sesquioxyden ist eine Reihe von verschiedenen Kristallarten bekannt:

- I. Die Korundkristallart Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Rh_2O_3
- II. β - Al_2O_3 -Modifikation Al_2O_3
- III. γ - Al_2O_3 — Al_2O_3 , Fe_2O_3 ⁶

¹ Zs. f. Phys. 34, 833, 1925.

² Zs. f. Phys. 33, 741, 1925. BORN und BOLLNOW, Naturw. 13, 559, 1925. Göttinger Nachr. 1925, 18.

³ Phys. Zs. 26, 811, 1925. Zs. f. Phys. 36, 859, 1926, 44, 871, 1927. Zs. f. Krist. 65, 469, 1927.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 765, 1927.

⁵ Der Einfluß der Polarisierbarkeit der Kristallbausteine wurde erstmalig durch F. HUND gezeigt, Zs. f. Phys. 34, 833, 1925. Die Bedingtheit des Kristallbaues durch Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisierungseigenschaften wurde von V. M. GOLDSCHMIDT dargetan, Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII u. VIII, zusammenfassend in Ber. d. D. chem. Ges. 60, 1263, 1927.

⁶ Das ferromagnetische Fe_2O_3 besitzt nach V. M. GOLDSCHMIDT (Privatmitteilung) den Kristallbau des γ - Al_2O_3 .

Tabelle XCVI. Übersicht der Kristallarten der Sesquioxyde.

Ion A^{+3}	Al	Ga	Cr	V	As	Fe	Rh	Ti	Mn	Sc	In	Sb	Cp	Yb	Tm	Er	Tl	Ho	Y	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La	
Ionenradius ¹ RA	0,60	0,67	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73	0,81	0,88	0,90	0,94	0,95	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	1,02	1,04	1,04	1,05	1,07	1,08	1,10	1,12	
$\frac{RA}{RO}$	0,45	0,51	0,51	0,52	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,61	0,67	0,68	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	0,75	0,75	0,76	0,77	0,78	0,78	0,79	0,81	0,82	0,83	0,85	
Typus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X																			
	x	x	x	x		x	x	x																					
	x					x																							
		x																											
									x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
					x							x																	
					x							x																	
												x																	
												x																	

¹ Die Ionenradien sind auf den Korundgittertypus umgerechnet. Ich kann nicht beweisen, daß die Atomabstände in diesem Typus denen im Steinsalztypus direkt vergleichbar sind.

IV. β - Ga_2O_3	—	Ga_2O_3
V. Die C-Kristallart		Sc_2O_3 , Mn_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Cp_2O_3 , Tl_2O_3
VI. Die B-Kristallarten		Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3
VII. Die A-Kristallart		La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3
VIII. Die Arsenolith-Modifikation		As_2O_3 , Sb_2O_3
IX. Die Claudetit	—	As_2O_3
X. Die Valentinit	—	Sb_2O_3
XI. Kristallarten des		Bi_2O_3 .

Vollständige Strukturermittlungen liegen nur bei den Typen I, V, VII und VIII vor.

Es ist unsere erste Aufgabe, zu prüfen, ob das Auftreten dieser Strukturarten durch den Wert von $\frac{R_A}{R_O}$ bedingt wird. In der folgenden Tabelle XCVI sind deshalb die Kationen nach steigendem Ionenradius geordnet.

Die Tabelle XCVI zeigt, daß der Übergang zwischen Korundstruktur und C-Struktur, C- und B-, B- und A-Struktur scheinbar bei bestimmten Grenzwerten des Radienquotienten stattfindet, während der Übergang von Arsenolithstruktur (auch von Claudetit- und Valentinitstruktur) in einer der anderen Strukturarten nicht durch den Kationenradius allein bedingt wird. Es steht dies zweifellos damit in Zusammenhang, daß die Arsenolithstruktur ein ausgesprochenes Molekülgitter ist¹, während in den Korund-, C- und A-Kristallgittern keine Grundlage einer derartigen Annahme vorliegt. Der Grund für das Auftreten des Arsenolithtypus (Claudetit-, Valentinit-Typus) dürfte demnach im Bau des Kations stecken.

Die Sesquioxyde der beiden kleinsten Ionen, Al_2O_3 und Ga_2O_3 , sind polymorph; dies ist wohl dahin zu deuten, daß man sich nahe der unteren Grenze des Stabilitätsgebietes der Korundkristallart befindet. Das Sesquioxyd des noch kleineren Bors kristallin herzustellen, gelang nicht².

Der Korundtypus.

Das Verhältnis $\frac{R_A}{R_O}$ schwankt bei diesem Gitter zwischen 0,43 und 0,55, wenn man sich auf die GOLDSCHMIDT'schen Ionenradien für Steinsalzgitter bezieht.

Die Koordinationszahlen um A und O sind idealisiert 6 und 4. Die 6 Sauerstoffatome besetzen ungefähr die Ecken eines Oktaeders. Eine genaue

¹ BOZORTH, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1621, 1923.

² V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII, S. 95.

Oktaederkoordination (starre Kugeln) setzt voraus, daß $\frac{R_A}{R_O} > 0,414 = (\sqrt{2}-1)$

ist. Wir haben tatsächlich Werte von $\frac{R_A}{R_O}$ bis herab zu 0,43 beobachtet.

Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes läßt sich also durch diese grobe Überlegungen begründen. Solange uns kein Material über die Gitterenergien von den verschiedenen Strukturarten der Sesquioxide vorliegt, können wir die tiefgreifende Ursache der Stabilität nicht in Rechnung setzen und müssen zufrieden sein, wenn wir das Auftreten der Kristallarten durch Kugelpackungen anschaulich machen können.

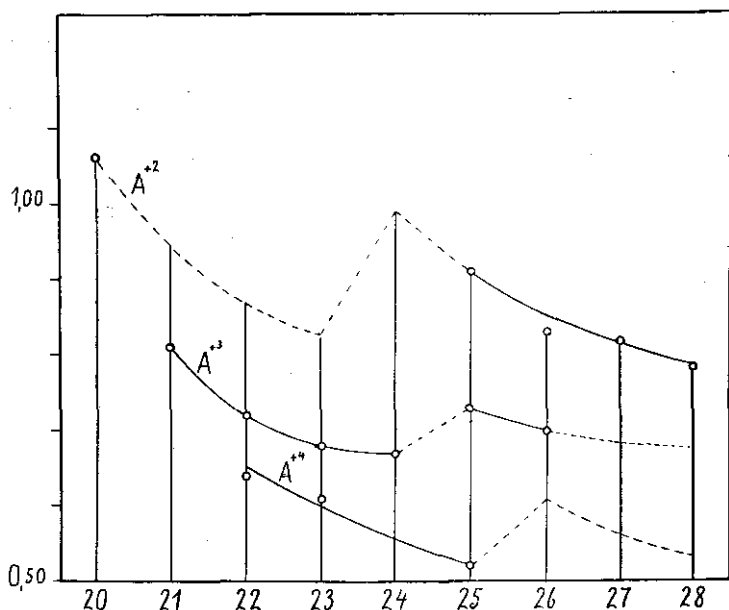


Fig. 20. Ionenradien in der Reihe Ca—Ni. Das Atomnummer dient als Abscisse, der Ionenradius als Ordinate.

Die Mittelwerte der Atomabstände in den Korundstrukturen sind:

$Al-O = 1,92 \text{ \AA}^1$	$Fe-O = 2,02 \text{ \AA}^1$
$Ti-O = 2,04 \text{ \AA}^2$	$Ga-O = 1,99 \text{ \AA}^2$
$V-O = 2,00 \text{ \AA}^2$	$Rh-O = 2,03 \text{ \AA}^2$
$Cr-O = 1,99 \text{ \AA}^2$	

Verglichen mit den Atomabständen des $NaCl$ -Gitters, dürfte der Abstand $A-O$ in den Korundstrukturen vielleicht kleiner sein als die Summe der beiden Ionenradien auf den $NaCl$ -Typus bezogen. Es fehlt mir aber an genügend zuverlässigem Material, um diese Annahme beweisen zu können.

¹ PAULING u. HENDRICKS l. c.

² Vgl. S. 24 dieser Abhandlung.

Interessant sind die Atomabstände¹ in der Reihe $Sc^{+3}-Fe^{+3}$. Von Sc^{+3} an sinkt der Atomabstand bis zum Cr^{+3} , dann tritt ein plötzlicher Sprung auf, indem das Mn^{+3} sogar größer als Ti^{+3} ist. Das Fe^{+3} befindet sich auf einem mit Mn^{+3} beginnenden abnehmenden Zweig. Vgl. Fig. 20. Die Kontraktion von Sc^{+3} bis Cr^{+3} ist eine direkte Folge der Komplettierung der inneren Elektronenschalen, ähnlich der von V. M. GOLDSCHMIDT² entdeckten Lanthanidenkontraktion. Der Sprung zwischen Cr^{+3} und Mn^{+3} deutet darauf hin, daß bei Mn^{+3} eine Umordnung der Elektronenbahnen in eine stabilere Konfiguration stattfindet. Zum Vergleich führe ich die Radien der bekannten 2- und 4-wertigen Ionen dieser Reihe an. Vgl. Fig. 20. Die Lage des sprunghaften Übergangs läßt sich bei diesen Ionen nicht feststellen. Entsprechend der Anzahl von Elektronen dürfte er aber bei den hypothetischen Ionen Cr^{+2} und Fe^{+4} liegen. Daß die Ionenradien von K bis Cu oder von Rb bis Ag im allgemeinen mit steigender Ordnungszahl kleiner werden, wurde bereits von P. NIGGLI³ erkannt und von ihm als „Rekurrenz“ bezeichnet.

Es ist vor kurzem versucht worden, mittels der BORN'schen Energieberechnungen einige Eigenschaften der Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Strukturen abzuleiten⁴. Diese Strukturart ist aber so kompliziert⁵ und die Grundlagen derartiger Berechnungen heute noch so ungenau, daß es durchaus verständlich ist, wenn die erhaltenen Ergebnisse der aufgewandten Arbeit nicht ganz entsprechen. Wie PAULING und HENDRICKS in ihrer bekannten Strukturermittlung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 beweisen, kann den Atomen in diesem Gitter keine Kugelform zugeschrieben werden. Die BORN'schen Berechnungen setzen aber nur einen Abstand $A-O$ voraus.

Unter Zugrundelegung des experimentell gefundenen Mittelwertes $A-O$ wurde das Achsenverhältnis energetisch begründet. Dies gilt aber nur für Fe_2O_3 und Al_2O_3 ; es scheint mir, daß die Achsenverhältnisse bei den anderen Sesquioxiden des Korundtypus nicht durch diese Berechnungen erklärt werden können. Beim Kalkspattypus z. B. sinkt das Achsenverhältnis (Rhomboiderwinkel) gesetzmäßig mit steigendem Wert des Metallradius, und diese Änderung läßt sich aus der Gitterenergie ableiten⁶. Beim Korundtypus aber kann ein Zusammenhang zwischen Achsenverhältnis und Metallradius (Radienquotient) nicht festgestellt werden. Dies zeigt, daß bei Energieberechnungen auch der Bau der Ionen mitberücksichtigt werden muß⁷.

¹ Der Radius von Sc^{+3} und Mn^{+3} ergibt sich aus der C-Kristallart.

² Geochem. Vert.-Ges. d. El. V.

³ P. NIGGLI, Zs. f. Krist. 56, 12 u. 167, 1925.

⁴ V. SCHMAELING, Zs. f. Krist. 67, 1, 1928.

⁵ Für derartige Berechnungen.

⁶ W. L. BRAGG und S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London. A. 106, 369, 1924.

S. CHAPMAN, J. TOPPING, J. MORRELL, Proc. Roy. Soc. London. A. 111, 25, 1926. Phil. mag. VII, 3, 1204, 1927.

⁷ Der in den Erscheinungen der Polarisation zum Ausdruck gelangen muß.

Die C-Kristallart.

Man gelangt von der Korundkristallart zu der C-Kristallart durch Vergrößerung des Radienquotienten. Im allgemeinen ist eine Vergrößerung des Radienquotienten mit einer Zunahme der Koordinationszahlen verbunden, wie die folgenden, aus Geochem. Vert.-Ges. d. El. VIII genommenen Zahlen zeigen:

$\frac{R_A}{R_X}$	Verbindungen AX_2	
	Strukturtypus	Koordinationszahlen
4,45	Fluoritstruktur	8,4
0,73	Rutilstruktur	6,3
0,41	SiO_2 -Strukturen	4,2
0,22	CO_2 -Strukturen	2,1

Die Koordinationszahlen bleiben aber beim Übergang von der Korundstruktur in die C-Struktur unverändert 6 und 4. Die C-Struktur muß aber in irgendeiner Weise bei einem bestimmten Grenzwert des Radienquotienten gegenüber der Korundstruktur bevorzugt werden. Dies läßt sich auch qualitativ aus den Gittern ableiten, wenn auch der Grenzwert des Verhältnisses nicht durch gittergeometrische Überlegungen ermittelt werden kann.

Die 6 Sauerstoffatome um jedes Metallatom bildeten in der Korundstruktur angenähert ein Oktaeder, in der C-Struktur dagegen besetzen sie 6 der 8 Ecken eines Würfels. Während im ersteren Fall die Anordnung, als Kugelpackung aufgefaßt, $\frac{R_A}{R_O} > \sqrt{2}-1$ voraussetzt, entspricht der zweite Fall $\frac{R_A}{R_O} > \sqrt{3}-1$, also demselben Grenzwert wie für eine 8-Koordination. Den Atomlagen nach, nicht aber der Anzahl nach, ist also eine Annäherung an 8-Koordination vorhanden.

Entsprechend den Ergebnissen von V. M. GOLDSCHMIDT ist deshalb zu erwarten, daß die Partikelabstände in der C-Struktur verglichen mit denen in der Korundstruktur größer sind. Er fand bei dem Übergang von 8- zur 6-Koordination eine Abstandsverminderung von 3%¹. PAULING gibt 2,7% an². Nun muß jedoch erinnert werden, daß, wie die Strukturuntersuchungen zeigen, weder in der Korundstruktur noch im C-Gitter der Abstand $A-O$ konstant ist. Wir vergleichen demnach nur die mittleren Atomabstände.

Ich fand: $Mn-O = 2,096 \text{ \AA}$ (aus Mn_2O_3) und $(Fe, Mn)-O = 2,082 \text{ \AA}$ (aus Bixbyit)³. Daraus ergibt sich, daß der Abstand $Fe-O$ im Gitter der

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VIII, S. 69.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 765, 1927.

Vgl. S. 53 dieser Abhandlung.

C-Kristallart 2,068 Å betragen würde. Im Eisenglanz fanden PAULING und HENDRICKS $Fe-O$ gleich 2,023 Å.

Die Abstände in der C-Kristallart sind demnach 2,2% größer als im Gitter des Korundtypus. Also eine Zunahme fast gleich groß wie die von GOLDSCHMIDT und PAULING beim Übergang von der 6- zur 8-Koordination gefundene.

Die C-Struktur kann nur ganz approximativ als Kugelpackung aufgefaßt werden; dies zeigt sich am besten im Abstand $O-O$. Der 2%-igen Zunahme nach sollte unter Annahme kugelförmiger Atome der Abstand $O-O$ nicht kleiner als 2,70 Å sein; beobachtet ist aber 2,34 Å (bei Bixbyit). Von vornherein ist indessen diese Abweichung von der Kugelpackung schon zu erwarten. Denn der Größe der elektrostatischen Kräfte nach muß vorausgesetzt werden, daß die Ionen sowohl in C- wie in Korund-Struktur erheblich deformiert sind, während z. B. im Gitter der Alkalihalogenide derartige Deformationen infolge der kleinen Ionenladungen nur unbedeutend sind.

Die Anordnung der 6 Sauerstoffatome ist in der C-Struktur symmetrisch nur um jenes Metallatom, das durch den Parameter t charakterisiert ist. (Vgl. Fig. 4 S. 46.) Symmetrisch bedeutet hier, daß sich das Metallatom im Schwerpunkt der 6 Sauerstoffatome befindet. Die Koordination um die Metallatome, charakterisiert durch die Parameter u und v , ist aber im obigen Sinne unsymmetrisch. Die Figuren 4 a, b, c, d zeigen, daß das Metallatom aus dem Zentrum des Sauerstoffwürfels verschoben ist, und zwar in der Richtung jener Kubusfläche, die nur 2 Sauerstoffatome enthält, derart, daß der Abstand vom Metallatom zu diesen 2 Sauerstoffatomen kleiner ist als zu den 4 übrigen. Offenbar ist diese Verschiebung ein Ausdruck für die Bestrebung nach energetischem Gleichgewicht, und sie entspricht dem Befunde, daß die Partikelabstände mit abnehmender Koordinationszahl kleiner werden. Dieselbe Erscheinung habe ich auch bei der unsymmetrischen Koordination um die K-Atome im Gitter des $KBrO_3$ (vgl. S. 98) beobachtet, und es dürfte sich deshalb um einen allgemeingültigen Effekt handeln. Qualitativ kann das Resultat im folgenden Satz formuliert werden:

Ist ein Kation von $n_1 + n_2$ Anionen in erster Sphäre umgeben, wobei sich n_1 im Abstand a_1 und n_2 im Abstand a_2 befinden, und liegen die n_1 Anionen auf der einen Seite einer durch das Kation gelegten Ebene, die n_2 Anionen auf der anderen Seite, so ist $a_1 < a_2$, wenn $n_1 < n_2$.

Ich habe schon erwähnt, daß die C-Struktur starke Abweichung von einer Kugelpackung zeigt. Statt der geometrischen unteren Grenze des Stabilitätsgebietes $\frac{R_A}{R_O} = \sqrt{3} - 1$ ergibt sich empirisch $\frac{R_A}{R_O} = 0,55$. Die obere Grenze des gefundenen Stabilitätsgebietes liegt bei 0,80. Steigt der Radienquotient über 0,80, gelangt man erst zu den B-Kristallarten und dann zu

¹ Über die Deformationserscheinungen von Ionen unter der Einwirkung der Felder von Nachbar-Ionen vergleiche man zahlreiche wichtige Untersuchungen von K. FAJANS und dessen Mitarbeitern, z. B. Zs. f. Krist. 61, 18, 1925.

der *A*-Kristallart. Die Reihenfolge der Kristalltypen: Korund—C—B—A als Funktion des Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ wurde bereits von GOLDSCHMIDT¹ erkannt; er gibt als Grenzen für den Korundtypus 0,40 u. 0,60 an, für den C-Typus 0,60 u. 0,88.

Die Stellung der C-Kristallart als ein Zwischenglied zwischen den Strukturtypen *AX* und *AX₂* habe ich bereits erwähnt (S. 45), ebenso sind die Gitterdimensionen der C-Kristallart von V. M. GOLDSCHMIDT² eingehend erörtert worden.

Die *A*-Kristallart.

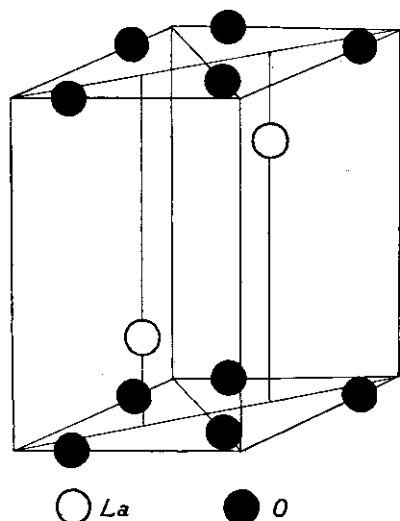


Fig. 21. Elementarzelle von La_2O_3 .

Die *A*-Modifikation der Sesquioxide ist ein Vertreter der Schichtengitter, und zwar der Anti-Schichtengitter im Sinne V. M. GOLDSCHMIDTS. Denn die Kationen als besonders polarisierbare Bestandteile des Gitters sind zu beiden Seiten des Sauerstoffnetzes angeordnet³.

Das Auftreten der Schichtengitter ist von F. HUND⁴ energetisch erörtert, während V. M. GOLDSCHMIDT⁵ empirisch die Vorbedingungen für die Entstehung eines solchen untersucht hat.

Ausgezeichnete Beispiele der Schichtengitter sind CdJ_2 , $Mg(OH)_2$, MoS_2 usw. Im CdJ_2 und MoS_2 sind die *J*- bzw. *S*-Partikeln wegen ihres großen Radius unter dem Einfluß

der elektrischen Felder der Kationen leicht deformierbar. Die Deformation können wir als eine Dipolbildung auffassen. Im $Mg(OH)_2$ ist das $(OH)^-$ ein natürlicher Dipol.

Entsprechend der Tatsache, daß die Polarisierbarkeit der Partikeln mit steigendem Radius zunimmt, treten Schichtengitter bei besonders niedrigen (Iso-Schichtengitter) oder bei besonders hohen Werten (Anti-Schichtengitter) des Radienquotienten auf. Sie können aber auch bei mittleren Werten des Radienquotienten stabil sein, beispielsweise wenn natürliche Dipole vorliegen, oder wenn das polarisierende Vermögen der Kationen wegen des inneren Baues besonders groß ist. \

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII, 76.

² Geochem. Vert.-Ges. d. El. V.

³ Vgl. meine Arbeit: Zs. f. phys. Chemie, 123, 134, 1926.

⁴ Zs. f. Phys. 34, 833, 1925.

⁵ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VI, VII, VIII.

Während die Iso-Schichtengitter ziemlich weitverbreitete Strukturtypen sind, ist die *A*-Kristallart der einzige, ganz sichere Vertreter der Anti-Schichtengitter¹.

Trotzdem die Verbindungen des *A*-Typus die höchsten Radienquotienten der Sesquioxyde zeigen, beträgt die Größe des Verhältnisses $\frac{R_A}{R_O}$ nur 0,80, und es ist ziemlich unverständlich, daß ein Anti-Schichtengitter bei einem derartigen niedrigen Wert des Radienquotienten entstehen kann². Es muß aber zugegeben werden, daß unsere Kenntnis von den Polarisationserscheinungen noch zu klein und das empirische Material zu gering ist, um derartige Probleme mit Erfolg erörtern zu können.

Die Koordinationszahlen (einseitige Koordination) sind in der *A*-Kristallart 3 und 2. Der Abstand $La-O$ beträgt 2,15 Å, während die Summe der Steinsalzzradien gleich 2,44 Å³ ist; es liegt also eine Abstandsverminderung von 12% vor. Diese große Kontraktion nur dem Koordinations-einfluß zuzuschreiben scheint mir nicht plausibel. Offenbar spielen auch andere Faktoren, deren Natur uns unbekannt ist, ein. Im Zusammenhang hiermit ist der kleine Abstand $O-O$ bemerkenswert.

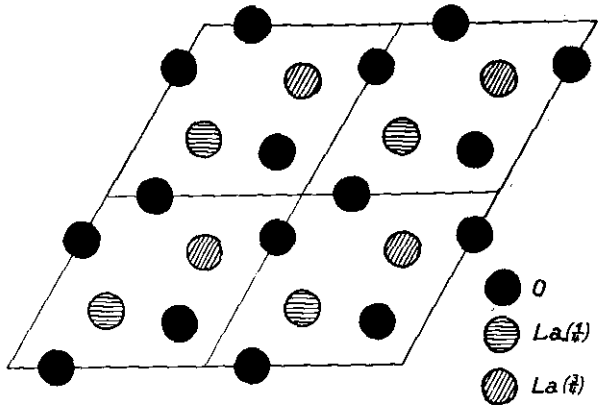


Fig. 22. Projektion der *A*-Struktur auf der Basisfläche.

Die Sauerstoffatome sind nämlich zu drei und drei sehr eng zusammengekoppelt, mit einem Abstand von nur 1,70 Å. Der Abstand zweier Sauerstoffatome, die verschiedenen Komplexen angehören, ist aber normal, gleich 2,60 Å. Ein Analogon ergibt sich in der Pyritstruktur, wo der Abstand $S-S$ nur etwa 2,0 Å beträgt, statt 3,48 Å berechnet aus dem Steinsalzzradius. Daß die Bindung innerhalb derartiger Komplexe nicht von gewöhnlicher, heteropolarer Art ist, darf wohl nicht bezweifelt werden.

Die Bindung zwischen den Schichten gleichartiger Atome in den Schichtengittern kann auch nicht mit gewöhnlicher Ionenbindung verglichen werden.

Bemerkenswert ist es, daß bei allen bisher bekannten Schichtengittern die stark polarisierbaren Ionen fast reguläre Tetraeder bilden. Diese Tendenz

¹ Möglicherweise gehören die Oxyde SrO , PbO , PdO und HgO den Anti-Schichtengittern an.

² Falls der Ionenbau keine Polarisationsphänomene hervorruft.

³ Extrapoliert aus den *C*-Kristallarten und reduziert um 2,2%, vgl. S. 22.

zur Tetraederbildung steht vielleicht mit der Bindungsart der Schichtengitter im Zusammenhang¹.

In den Iso-Schichtengittern entspricht der kürzeste Abstand Anion—Anion dem doppelten Anionenradius, dagegen ist in der *A*-Kristallart der Abstand Kation—Kation mit dem doppelten Metallradius (neutrales Atom) vergleichbar².

Der Arsenolithtypus.

Die Struktur der kubischen Oxyde As_2O_3 und Sb_2O_3 wurde von R. M. BOZORTH³ ermittelt. Sie läßt sich am besten als ein Diamantgitter bezeichnen, wo die Positionen der *C*-Atome von Komplexen As_4O_6 und Sb_4O_6 eingenommen werden. Da die Partikelabstände innerhalb jedes solchen Komplexes bedeutend kleiner sind als die Abstände zwischen Partikeln, die verschiedenen Komplexen angehören, muß das Gitter als ein Molekülgitter aufgefaßt werden. Die Moleküle As_4O_6 und Sb_4O_6 existieren bekanntlich auch in Dampfform.

Innerhalb jedes Moleküls sind die Koordinationszahlen (einseitige Koordination) 3 und 2. Da die Radien der 3-wertig positiven Ionen As^{+3} und Sb^{+3} unbekannt sind, können wir die Atomabstände des Arsenolithtypus nicht mit denen anderer Strukturtypen vergleichen. Nach BOZORTH sind die Abstände:

	Zwischen Partikeln desselben Moleküls	Zwischen Partikeln verschiedener Moleküle
$As-O$	2,01 Å	2,78 Å
$Sb-O$	2,22 Å	2,61 Å

Die 6 Sauerstoffpartikeln eines Moleküls bilden die Ecken eines Oktaeders. Die 4 *As*- bzw. *Sb*-Atome bilden ein Tetraeder derart, daß jedes *As*(*Sb*)-Atom von 3 Sauerstoffatomen im gleichen Abstand umgeben ist. Die *As*(*Sb*)-Atome liegen jedoch nicht im Schwerpunkt des Sauerstoffdreiecks, sondern auf dem Lot des Dreiecks, 0,67 (0,75) Å über der Ebene der Sauerstoffatome.

Im Gegensatz zu den Strukturtypen: Korund, *C* und *A*, ist die Entstehung des Arsenolithtypus nicht durch den Radienquotienten allein bedingt. Die speziellen Vorbedingungen für die Stabilität dieser Strukturart liegen deshalb im Bau der Kationen.

¹ Man könnte im Zusammenhang hiermit an LEWIS' Arbeiten denken. H. G. GRIMM hat darauf hingewiesen, daß die Bindungsart innerhalb der „Schichten“ im Schichtengitter diamantartig sein könne, GEIGER-SCHEELS Handbuch d. Phys. 24, 548, 1927.

² Z. B. aus Ce_2O_3 ergibt sich $Ce-Ce = 3,78$ Å und 3,88 Å. Aus dem Gitter des metallischen *Ce* erhält man $Ce-Ce = 3,65$ Å. In TiS_2 beträgt $S-S = 3,40$ Å und 3,46 Å, während der doppelte Steinsalzradius für S^{-2} gleich 3,48 Å ist.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1621, 1923.

Dem Bohrschen Atombild nach sind die Ionen As^{+3} und Sb^{+3} nicht ganz auf die 18-ner Schalen abgebaut, da sie imstande sind, unter Bildung von 5-wertig positiven Ionen noch 2 Elektronen abzuspalten. Ähnlich gebaut sind die Ionen Cf^{+5} und Br^{+5} .

Ich habe nun empirisch feststellen können, daß derartig gebaute Ionen immer nur von drei Sauerstoffatomen in erster Sphäre umgeben sind. (Vgl. S. 136—142.)

Dem Radienquotienten nach wäre es zu erwarten, daß As_2O_3 mit Korundtypus, Sb_2O_3 mit C-Typus kristallisierten. In beiden diesen Typen ist die Koordinationszahl um das Ion A gleich 6.

Trotzdem die Kationen das Bestreben besitzen, sich mit so vielen Anionen wie möglich zu umgeben, wird die Arsenolithstruktur bei As_2O_3 und Sb_2O_3 gegenüber den Korund- und C-Typen bevorzugt. Wie ich später zeigen werde (S. 142), läßt sich diese Erscheinung nur erklären unter der Annahme, daß der charakteristische Ionenbau des As^{+3} und Sb^{+3} eine große Polarisierbarkeit dieser Ionen hervorruft. Gleichzeitig wird dadurch auch die unsymmetrische Konfigurationsart plausibel gemacht.

Die Einwirkung der Polarisierung ist bei As_2O_3 und Sb_2O_3 so groß, daß der Einfluß des Radienquotienten in den Hintergrund tritt.

Die übrigen Kristallarten des As_2O_3 und Sb_2O_3 (wohl auch die Strukturen von P_2O_3 und Bi_2O_3) besitzen wahrscheinlich ähnliche Eigenschaften.

Strukturarten der Verbindungen ABO_3 .

Allgemeine Übersicht über die Strukturtypen der Verbindungen ABO_3 .

Bei den Sesquioxiden ergab sich, daß der Radienquotient $\frac{R_A}{R_O}$ am zweckmäßigsten als Grundlage für eine Klassifikation der verschiedenen Strukturtypen benutzt werden kann. Die Energie der verschiedenen Strukturtypen (und demnach auch die Stabilität) ist eine Funktion des Radienquotienten, und dieser stellt deshalb eine wichtige Größe bei kristallochemischen Überlegungen dar. Die Bedeutung des Radienquotienten wurde bekanntlich zuerst von V. M. GOLDSCHMIDT klargestellt. Jedoch ist die Energie nicht durch den Radienquotienten allein bestimmt; denn die Polarisierungseigenschaften, deren Bedeutung von ihm ebenfalls betont wurde, können auch bei den Sesquioxiden einen erheblichen Einfluß besitzen; dieser kann sogar so groß werden, daß die Abhängigkeit der Energie vom Radienverhältnis in den Hintergrund tritt (wie es z. B. bei der Arsenolithstruktur der Fall war).

Der im folgenden gegebenen Klassifikation der Strukturtypen ABO_3 lege ich hauptsächlich die Radienquotienten zugrunde. Im Gegensatz zu

den binären Verbindungen A_mX_n müssen hier zwei¹ verschiedene Radienquotienten berücksichtigt werden, $\frac{R_A}{R_O}$ und $\frac{R_B}{R_O}$. Dieser Umstand macht freilich die kristallochemischen Beziehungen weniger übersichtlich. Gleichzeitig mit den Werten der Radienquotienten müssen ja auch die Polarisationsphänomene in Betracht gezogen werden.

Da die Erörterungen in den folgenden Kapiteln direkt an Strukturermittlungen schließen, will ich mich hauptsächlich mit den bekannten Strukturtypen beschäftigen und nur ausnahmsweise die noch nicht ermittelten Strukturarten erwähnen. Ich bin mir wohl bewußt, daß das vorliegende Material von Strukturdaten über Verbindungen ABO_3 noch zu unvollständig ist, um eine erschöpfende Erörterung zu gestatten; es scheint mir jedoch, daß eine systematische kristallochemische Behandlung des existierenden Materials von Interesse sein dürfte, da hierdurch Beiträge zu wichtigen Problemen des Kristallbaues geliefert werden.

Der Übersichtlichkeit wegen habe ich die Verbindungen ABO_3 in verschiedene Klassen eingeteilt; dabei wurden folgende Prinzipien verwendet:

- I. Die Koordinationszahl um das Ion B .
- II. Die Polarisations-eigenschaften des Ions B .

Die Koordinationszahl um das Ion B läuft im allgemeinen dem Radienquotienten $\frac{R_B}{R_O}$ parallel. Je größer diese Koordinationszahl ist, desto größer ist nämlich das Verhältnis $\frac{R_B}{R_O}$. Wenn Abweichungen von dieser empirischen Regel auftreten, müssen diese den speziellen Polarisations-eigenschaften des Ions B zugeschrieben werden.

Daß ich lieber den Quotienten $\frac{R_B}{R_O}$ statt $\frac{R_A}{R_O}$ für die Klassifizierung der Strukturtypen benutzt habe, beruht auf folgender Überlegung: Das Ion B ist das kleinste Kation, und deshalb werden die Koordinationsverhältnisse um das Ion B sehr wenig von den Ionen A beeinflusst². Ein Beispiel möge dies erläutern.

In den Kalkspatstrukturen, z. B. $CaCO_3$, ist jedes C^{+4} -Ion (= Ion B) symmetrisch von drei O^{-2} -Ionen umgeben, jedes Ca^{+2} -Ion (= Ion A) von 6 O^{-2} -Ionen. Die 6 O^{-2} -Ionen um jedes Ca^{+2} haben das Bestreben, die symmetrische Oktaederkoordination zu bilden. Die 3 O^{-2} -Ionen um das C^{+4} besitzen die Tendenz, die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks einzunehmen. Diese beiden Bestrebungen der Sauerstoffionen existieren gleichzeitig; die Attraktion zwischen C^{+4} (Ion B) und O^{-2} ist aber die

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII, 99.

² In einer Verbindung ABO_3 wird das kleinste Kation durch B bezeichnet.

stärkste, und deshalb wird die Koordination um das C^{+4} -Ion symmetrischer als um das Ca^{+2} -Ion. Während also die Konfiguration um das Ion A erheblich durch die Anwesenheit der Ionen B beeinflusst wird, läßt sich keine Einwirkung der Ionen A auf die Koordination um die kleineren (und höher geladenen) Ionen B nachweisen.

Es genügt für meinen Zweck, 4 verschiedene Klassen aufzustellen. Die Strukturarten jeder Klasse besitzen charakteristische Koordinationseigenschaften. Eine Isomorphie zwischen zwei Verbindungen, die verschiedenen Klassen angehören, ist deshalb ausgeschlossen.

Klasse I.

Charakteristische Eigenschaften: Koordinationszahl um das Ion B gleich 3, mit dem Ion B in derselben Ebene wie die 3 Sauerstoffionen.

$$\frac{R_B}{R_O} < 0,2$$

Ionen $B = N^{+5}, C^{+4}, (B^{+3?})$.

Klasse II.

Charakteristische Eigenschaften: Koordinationszahl um das Ion B gleich 3; das Ion B liegt nicht in derselben Ebene wie die 3 Sauerstoffionen. Außerdem besitzen die Ionen B spezielle Polarisierungseigenschaften. Vorbedingung für die Zugehörigkeit zu dieser Klasse ist, daß die Ionen B eine komplettierte Neon- oder Cu^+ -Schale (mitunter auch Ag^+ -Schale?) und außerdem 2 Elektronen in einer äußeren Schale besitzen.

Ionen $B = C^{+5}, (S^{+4}), (P^{+3}), Br^{+5}, (Se^{+4}), As^{+3}, (Sb^{+3})$.

Klasse III.

Charakteristische Eigenschaften: Koordinationszahl um das Ion B gleich 4 (tetraedrisch).

$$0,2 < \frac{R_B}{R_O} < 0,4$$

Ionen $B = P^{+5}, Si^{+4}, As^{+5}, Ge^{+4}, (V^{+5}), (B^{+3??})$.

Klasse IV.

Charakteristische Eigenschaften: Koordinationszahl um das Ion B gleich 6 oder mehr.

$$\frac{R_B}{R_O} > 0,4$$

Ionen $B = Al^{+3}, Ti^{+4}, Mn^{+4}, Nb^{+5}, Zr^{+4}, Sn^{+4}, J^{+5}$, usw.

Die Stellung der Ionen, welche eingeklammert sind, kann ich nicht beweisen, und deshalb ist es möglich, daß künftige Strukturuntersuchungen meine Klasseneinteilung etwas abändern können. Ferner wäre vielleicht

eine verfeinerte Definition der Verbindungen von Klasse IV erwünscht. Ich mache ausdrücklich darauf aufmerksam, daß die Einführung der Klassen der Übersichtlichkeit wegen geschehen ist; jedoch besitzt sie eine strukturanalytische Grundlage.

Ich werde nun die kristallochemischen Beziehungen zwischen den Strukturarten innerhalb jeder Klasse erörtern. Es sollen aber auch die Faktoren diskutiert werden, die abgeändert werden müssen, um einen Übergang zu anderen Klassen zu ermöglichen.

Klasse I.

Zu dieser Klasse gehören sicher die Nitrate und Karbonate. Jedoch ist es nur bei den Strukturen mit Kalkspattypus bewiesen, daß N^{+5} bzw. C^{+4} in der Ebene der 3 Sauerstoffionen liegen. Ich halte es aber für höchst wahrscheinlich, daß die Anordnung auch für die anderen Strukturtypen charakteristisch ist (allenfalls mit sehr großer Annäherung).

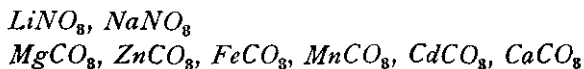
Es ist noch fraglich, ob die Borate ebenfalls dieser Klasse angehören. Zwar deutet die kristallographische Ähnlichkeit zwischen Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ und dem seltenen Mineral Nordenskiöldin $CaSn(BO_3)_2$ darauf hin; aber andererseits sprechen viele Erscheinungen zugunsten einer Zugehörigkeit der Borate zur Klasse III (vgl. S. 148).

Die drei (mehr oder weniger gut bekannten) Haupt-Strukturtypen der Klasse I sind: Kalkspattypus, Aragonittypus und $RbNO_3$ -Typus. Die Reihenfolge der Typen nach steigenden Werten des Verhältnisses $\frac{R_A}{R_O}$ ist die obige.

Außer diesen drei Typen existieren noch eine Reihe anderer, wie die kristallographischen Angaben zeigen. Zwar lassen sich auch für diese kristallochemische Beziehungen angeben; sie beruhen jedoch auf einer so unsicheren Grundlage (weil keine Strukturdaten vorliegen), daß eine Erörterung zwecklos ist.

Der Kalkspattypus.

Dieser Strukturtypus ist mehrmals sehr eingehend erörtert worden, und die Atomanordnung dürfte deshalb allgemein bekannt sein. Strukturuntersuchungen über folgende Verbindungen mit Kalkspatstruktur sind ausgeführt:



Kristallographischen Angaben nach besitzen auch $AgNO_3$ und KNO_3 (beide bei höherer Temperatur), $CoCO_3$ und $NiCO_3$ Kalkspatstruktur¹.

Diese Strukturart ist demnach charakteristisch für die Verbindungen, welche die kleinsten Ionen A enthalten. Ich glaube jedoch, daß das

¹ GROTH: Chemische Krystallographie.

Existenzgebiet durch einen Minimalwert des Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ begrenzt ist.

Jedes Ion A ist nämlich von 6 O^{2-} -Ionen umgeben, die angenähert ein Oktaeder bilden. Wie V. M. GOLDSCHMIDTS empirische Untersuchungen zeigen, liegt niemals erhebliche Unterschreitung des Grenzquotienten bei Sechser-Koordination vor. Da der theoretische Grenzwert (Kugelpackung) des Verhältnisses $\frac{R_A}{R_O} \sqrt{2} - 1$ beträgt, dürfte deshalb die untere Grenze des

Stabilitätsgebietes des Kalkspattypus um $\frac{R_A}{R_O} = 0,4$ liegen. Das einzige

Nitrat oder Karbonat, das ein Verhältnis $\frac{R_A}{R_O}$ kleiner als 0,4 zeigt, ist das kristallographisch unbekanntes $BeCO_3$. Diese Verbindung dürfte deshalb in einem Strukturtypus kristallisieren, wo die Koordination um das Metallatom tetraedrisch statt oktaedrisch ist.

Im Strukturtypus des Kalkspates nehmen die A - und B -Partikeln spezielle Lagen ein, während die O -Partikeln Positionen mit einem Freiheitsgrad besitzen. Der Parameter der Sauerstoffionen läßt sich bei den meisten Vertretern der Kalkspatanordnung mittels Reflexionen aus dem Sauerstoffgitter allein bestimmen und ist deshalb nicht mit Fehlern behaftet, die von ungenauen F -Kurven herrühren. Sämtliche Ermittlungen führen zu Abständen $C-O$ und $N-O = 1,23 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ¹. W. L. BRAGG² hat einen Versuch gemacht, den Abstand $C-O$ bzw. $N-O$ mittels optischer Daten zu bestimmen, und erhielt folgende Resultate:

Tabelle XCVII.

Substanz	ω	ϵ	$R_{\omega} - R_{\epsilon}$	$C-O$ $N-O$	$R_{\omega} - R_{\epsilon}$ berechn.
$MgCO_3$	1,717	1,515	2,53	1,30	2,50
$ZnCO_3$	1,872	1,618	2,93	1,25	2,90
$FeCO_3$	1,872	1,632	2,91	1,25	2,90
$MnCO_3$	1,815	1,597	2,90	1,25	2,90
$CaCO_3$	1,682	1,486	2,94	1,25	2,90
$NaNO_3$	1,587	1,336	4,83	1,10	4,73

Im Widerspruch mit den Röntgenuntersuchungen ergab sich also, daß der Abstand $N-O$ kleiner als der Abstand $C-O$ ist³. Zwar steht dieses Ergebnis mit der Annahme von Ionen N^{+5} und C^{+4} im Einklang; aber die Grundlagen der optischen Berechnungen BRAGGS sind nicht einwandfrei,

¹ Vgl. R. W. G. WYCKOFF, Amer. Journ. of Sci. 50, 317, 1920, Phys. Rev. 16, 149, 1920. Vgl. S. 56 der vorliegenden Arbeit.

² Proc. Roy. Soc. London. A. 105, 370, 1924, 106, 346, 1925.

³ Vgl. R. W. G. WYCKOFF, Amer. Journ. of Sci. 50, 317, 1920, Phys. Rev. 16, 149, 1920. Vgl. $LiNO_3$ S. 56 der vorliegenden Abhandlung.

und es darf deshalb nicht zu großes Gewicht auf die erhaltenen Resultate gelegt werden.

Wegen der großen Ladung des Zentralions müssen die Sauerstoffionen in den NO_3 - und CO_3 -Gruppen stark deformiert sein. Zwar ist es wahrscheinlich, daß primär die Ionen C^{+4} , N^{+5} und O^{-2} vorliegen; aber das schließliche Resultat der Radikalbildung entspricht wohl mehr einer homöopolaren als einer heteropolaren Bindungsweise. Es kann sehr leicht das Vorhandensein der Polarisationsphänomene nachgewiesen werden; der normale Sauerstoffradius (d. h. der Kristallradius, den das Sauerstoffion O^{-2} in Gittern des Steinsalztypus ohne größeren Polarisations einfluß erhält) beträgt $1,32 \text{ \AA}$. In der CO_3 -Gruppe ist nun der Abstand $O-O$ nur $2,2 \text{ \AA}$ und $C-O$ nur $1,2 \text{ \AA}$, und diese Werte sind ja viel kleiner.

Das beträchtliche Heruntergehen des geometrischen Grenzquotienten bei den Nitraten und Karbonaten ist auch auf die Polarisation zurückzuführen.

Der Winkel des Spaltrhomboeders beträgt bei sämtlichen Kalkspatstrukturen ungefähr 103° . Dieser Wert wird aus energetischen Gründen bevorzugt. Da die Energie u. a. eine Funktion des Radienquotienten $\frac{R_A}{R_O}$ ist, darf es angenommen werden, daß bei Substitution des Ions A durch immer größere Ionen ($Mg^{+2}-Ca^{+2}$) eine gesetzmäßige Änderung des Rhomboederwinkels stattfindet. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie die Tabelle XCVIII zeigt.¹

Tabelle XCVIII.

Substanz	Winkel des Spaltrhomboeders, beobachtet	R_A	Rhomboederwinkel berech. unter Annahme:	
			$C-O = 1,25 \text{ \AA}$	$C-O = 0,95 \text{ \AA}$
$MgCO_3$	$103^\circ 21,5'$	0,78	$107^\circ 6'$	$103^\circ 24'$
$ZnCO_3$	$103^\circ 28'$	0,83	$107^\circ 1'$	$103^\circ 18'$
$FeCO_3$	$103^\circ 4'$	0,83	$106^\circ 51'$	$103^\circ 4'$
$MnCO_3$	$102^\circ 50'$	0,91	$106^\circ 36'$	$102^\circ 51'$
$CdCO_3$	$102^\circ 44'$	1,03	$106^\circ 10'$	$102^\circ 23'$
$CaCO_3$	$101^\circ 55'$	1,06	$105^\circ 52'$	$102^\circ 7'$

Die Substanzen $ZnCO_3$ und $CdCO_3$ passen nicht so gut hinein wie die übrigen, was vielleicht darauf beruhen dürfte, daß sowohl Zn^{+2} als Cd^{+2} 18-er Schalen besitzen und demnach eine erhebliche Polarisationswirkung ausüben.

Es ist versucht worden, die absoluten Werte des Rhomboederwinkels theoretisch abzuleiten¹. Die Änderung des Rhomboederwinkels mit dem Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ kommt schön heraus; aber quantitative Übereinstimmung

¹ W. L. BRAGG u. S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London. A. 106, 369, 1924.

erhält man nur unter Zugrundelegung des Abstandes $C-O = 0,95 \text{ \AA}$, statt des Wertes $1,25 \text{ \AA}$, der röntgenographisch ermittelt wurde.

Wird der Quotient $\frac{R_B}{R_O}$ vergrößert, ohne daß dadurch das Ion B leicht polarisierbar wird, so gelangt man vom Kalkspattypus zu Strukturtypen der Klasse III. Steigt gleichzeitig die Polarisierbarkeit des Ions B , werden dagegen Strukturtypen der Klasse II energetisch bevorzugt.

Eine Vergrößerung des Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ bedingt, wie schon GOLDSCHMIDT¹ gezeigt hat, den Übergang vom Kalkspattypus zum Aragonittypus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Kalkspattypus		Aragonittypus
$\frac{R_A}{R_O} = 0,59$	0,80	0,80	1,09
$MgCO_3, NiCO_3, CoCO_3, FeCO_3, MnCO_3, CdCO_3, CaCO_3$		$CaCO_3, SrCO_3, PbCO_3, BaCO_3$	
$\frac{R_A}{R_O} = 0,59$	1,01	1,01	
$LiNO_3, NaNO_3, (AgNO_3), (KNO_3)$		KNO_3	

Die Grenze zwischen diesen beiden Strukturarten ist nicht so scharf wie etwa zwischen Rutiltypus und Fluorittypus. Sie liegt um $\frac{R_A}{R_O} = 0,9$.

Substanzen mit diesem Grenzdienverhältnis sind *dimorph*, und eine Änderung der thermodynamischen Faktoren allein genügt, um eine Morphotropie² herbeizuführen.

Die Stellung des $AgNO_3$ ist interessant. Dem Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ nach sollte $AgNO_3$ mit Kalkspatstruktur kristallisieren. Dies ist aber nur bei höherer Temperatur der Fall, da $AgNO_3$ unterhalb 159° in einem Typus mit sehr komplizierter Struktur (30 Parameter) kristallisiert³. Die Stabilität bzw. Energie der rhombischen Kristallart ist nicht allein durch die Radienquotienten bestimmt, denn sonst wäre eine Isomorphie mit $CaCO_3$ zu erwarten. Das Ag^+ -Ion, das eine 18-e Schale besitzt, gibt bekanntlich Anlaß zu sehr starken Polarisationsphänomenen, und es ist demnach naheliegend, die Annahme zu machen, daß die Energie stark von dieser Polarisation beeinflusst wird. Der Umstand, daß $AgNO_3$ bei höherer Temperatur mit Kalkspatstruktur kristallisiert, deutet darauf hin, daß das Polarisationsvermögen mit steigender Temperatur abnimmt.

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII, auch Ber. d. D. chem. Ges. 60, 1263, 1927.

² Im Sinne V. M. GOLDSCHMIDT'S.

³ Vgl. S. 73.

Die Partikelabstände $A-O$ in den Kalkspatstrukturen sind direkt vergleichbar mit denen des Steinsalzgitters, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle IC.

Substanz	$A-O$ in Å	
	exp. ermittelt.	nach GOLDSCHMIDT's Radien
$LiNO_3$	2,15 ¹	2,10 = 0,78 + 1,32
$NaNO_3$	2,29 ²	2,30 = 0,98 + 1,32
$MnCO_3$	2,30 ³	2,23 = 0,91 + 1,32
$CdCO_3$	2,31 ⁴	2,35 = 1,03 + 1,32
$CaCO_3$	2,39 ³	2,38 = 1,06 + 1,32

Der Aragonittypus.

Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes dieses Typus liegt, wie schon früher erwähnt, bei $\frac{R_A}{R_O} =$ etwa 0,9. Nach oben ist er durch den Wert

$\frac{R_A}{R_O} = 1,1$ begrenzt. Den oberen Grenzwert erhält man durch die Fest-

stellung, daß bei $BaCO_3$ ($\frac{R_A}{R_O} = 1,08$) noch der Aragonittypus stabil ist,

nicht aber bei $RbNO_3$ ($\frac{R_A}{R_O} = 1,13$).

Die Atomanordnung dieser Kristallart ist nicht mit derselben Genauigkeit wie die des Kalkspattypus ermittelt; ich bin jedoch der Meinung, daß W. L. BRAGGS⁵ Bestimmungen an Aragonit den wirklichen Verhältnissen sehr nahe kommen.

Die Koordinationszahl um das Ion A ist wegen des größeren Radius des Metallions größer als im Kalkspat, nämlich 9 (idealisiert). Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes läßt sich dabei qualitativ abschätzen. Der Übergang zwischen Sechser- und Achter-Koordination erfolgt bei einem geometrischen Grenzwert von 0,73; es ist zu erwarten, daß der Übergang von 6- zu 9-Koordination bei einem etwas höheren Wert des Quotienten

$\frac{R_A}{R_O}$ stattfindet, wie es tatsächlich der Fall ist.

Die Abstände $A-O$ sind so ungenau ermittelt, daß wir keine Schlußfolgerungen über den Einfluß der größeren Koordinationszahl ziehen können. Wahrscheinlich sind sie etwas größer als die Summe der beiden Steinsalzkordinaten, R_A und R_O .

¹ S. 56 dieser Abhandlung.

² WYCKOFF, Phys. Rev. 16, 149, 1920.

³ WYCKOFF, Amer. Journ. of Sci. 50, 317, 1920.

⁴ S. 58 dieser Abhandlung.

⁵ Proc. Roy. Soc. London. A. 105, 16, 1924.

Der $RbNO_3$ -Typus.

Steigt der Quotient $\frac{R_A}{R_O}$ über den Wert 1,1 unter Beibehaltung des Wertes $\frac{R_B}{R_O} = 0,1 - 0,15$, so wird der $RbNO_3$ -Typus stabil.

Das $RbNO_3$ ist angeblich trimorph. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das $RbNO_3$ in einer Modifikation, die als hexagonal, trigonal oder rhombisch angeführt wird. Meine Röntgenuntersuchung dieser Kristallart führte zu trigonaler Symmetrie; die optischen Eigenschaften entsprechen aber einem niedrigeren Symmetriesystem. Aus der erzeugenden Symmetrie der Lauediagramme ergibt sich, daß rhombische Symmetrie der $RbNO_3$ -Kristalle ausgeschlossen ist. Ich habe bei der übrigens sehr unvollständigen Strukturermittlung trigonale Symmetrie vorausgesetzt, die aus den Diagrammen abgeleitet wurde. Es ist aber allgemein bekannt, daß die optischen Methoden empfindlicher sind als die röntgenographischen. Ich habe deshalb angedeutet, daß die Kristalle möglicherweise als monokline Zwillungsbildungen aufgefaßt werden konnten. Ein analoger Fall liegt bei den Perowskitstrukturen vor, und meine Erörterung dieser Kristallart führte zu dem Ergebnis, daß die Symmetrie niedriger war als die Röntgenaufnahmen in den meisten Fällen zeigten¹. Auf Grund meiner Untersuchungen über die Perowskitstrukturen halte ich es deshalb für höchst wahrscheinlich, daß das Rubidiumnitrat wirklich monoklin kristallisiert; die Annäherung an trigonale Symmetrie ist aber sehr groß. Die Atomanordnung, die unter Annahme trigonaler Symmetrie abgeleitet ist, muß demnach als eine Pseudostruktur angesehen werden.

Die Struktur ist leider sehr unvollständig bestimmt, und keine weitreichende Schlussfolgerungen können gezogen werden.

Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation des $CsNO_3$ ist mit der entsprechenden $RbNO_3$ -Kristallart isomorph. Ebenfalls kristallisiert das $TlNO_3$ über 80° in diesem Typus².

Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das $TlNO_3$ rhombisch, aber nicht isomorph mit $AgNO_3$ oder KNO_3 . Bekanntlich besitzt das Tl^+ -Ion wie das Ag^+ -Ion ausgesprochene polarisierende Eigenschaften, und ich halte es deshalb für wahrscheinlich, daß sich das $TlNO_3$ ähnlich wie das $AgNO_3$ verhält. Also daß eine Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Polarisation bewirkt, aus welchem Grunde der $RbNO_3$ -Typus oberhalb 80° stabil ist.

Die zweite, kubische, Modifikation des $RbNO_3$ ist stabil im Temperaturintervall $159^\circ - 219^\circ$ ². Diese Kristallart ist auch bei $CsNO_3$ und $TlNO_3$ nachgewiesen. Eine dritte Modifikation des $RbNO_3$ (stabil über 219°) wird als trigonal angeführt und als analog dem Natronsalpeter aufgefaßt. Diese

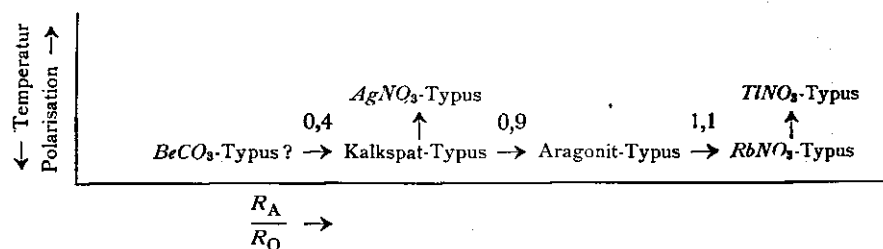
¹ Vgl. S. 152.

² GROTH, Chemische Krystallographie Bd. II.

Isomorphie scheint mir aus kristallochemischen Gründen höchst unwahrscheinlich.

Über die kristallochemische Stellung der NH_4NO_3 -Kristallarten und des Vaterites ($\mu-CaCO_3$) kann nichts mit Sicherheit gesagt werden.

Die Gesetzmäßigkeiten unter den Kristallarten der Verbindungen von Klasse I sind in der folgenden schematischen Darstellung zusammengestellt analog der Übersicht über die Strukturtypen AX_2 durch V. M. GOLDSCHMIDT.



Klasse II.

Recht spärlich sind die vorliegenden Strukturdaten über Verbindungen dieser Klasse. Verbindungen ASO_3 , APO_3 , $AsSeO_3$, $AAsO_3$ ¹ sind überhaupt nicht röntgenographisch untersucht worden, und die Einreihung dieser Substanzen in die Klasse II besitzt deshalb keine experimentelle Grundlage. Ich hoffe jedoch, daß meine Annahme bezüglich der Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur Klasse II auf Grund der auf S. 142 wiedergegebenen Überlegungen nicht allzu gewagt ist.

Als einzige sichere Vertreter dieser Klasse verbleiben demnach nur die Chlorate und Bromate. Die Strukturuntersuchungen von Chloraten und Bromaten haben gezeigt, daß es, wenn auch nicht notwendig, so doch erwünscht wäre, diese Substanzen zu einer speziellen Klasse zu rechnen. Wie in der Klasse I, ist die Koordinationszahl um das Ion *B* in den Chloraten und Bromaten gleich 3. Während aber diese Koordinationszahl bei den Nitraten und Karbonaten aus den Ionenradien allein abgeleitet werden konnte, ist dies in der Klasse II nicht der Fall.

Ich werde im folgenden den Bau der Chlorate und Bromate eingehend behandeln, da ich es für wahrscheinlich halte, daß dadurch ein experimentelles Material herbeigeschafft werden kann, das als Grundlage für theoretische Erörterungen der Polarisationsphänomene wertvoll sein dürfte.

Zuerst will ich das vorliegende strukturanalytische Material auf Eindeutigkeit und Genauigkeit prüfen.

Röntgenographisch untersucht sind folgende Chlorate und Bromate: $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $AgClO_3$, $AgBrO_3$, $KClO_3$, $KBrO_3$. Die isomorphen

¹ Die kubischen Sesquioxyde As_2O_3 und Sb_2O_3 müssen wohl der Klasse II hinzugeführt werden. Ebenfalls wahrscheinlich die *A*-Kristallarten, während der Korundtypus und der *C*-Typus der Klasse IV angehören.

Verbindungen $AgClO_3$ und $AgBrO_3$ ¹ sind so unvollständig untersucht worden, daß überhaupt keine Schlußfolgerungen bezüglich des uns speziell interessierenden Baues der ClO_3 - oder BrO_3 -Gruppe gezogen werden können.

Durch die Erörterungen der $NaClO_3$ - und $NaBrO_3$ -Struktur wurde festgestellt, daß in diesen Gittern Cl^{+5} bzw. Br^{+5} von 3 Sauerstoffionen umgeben ist². Die Abstände innerhalb der Gruppen ließen sich nicht mit genügender Genauigkeit ermitteln. Daraus folgt auch, daß es nicht nachgewiesen werden konnte, ob das Cl^{+5} bzw. Br^{+5} -Ion in der Ebene der Sauerstoffionen angeordnet ist oder nicht.

Bezüglich des $KClO_3$ wurde gezeigt, daß seine Struktur der des Kalkspates nahe verwandt ist³. Demnach ist auch hier die Koordinationszahl um das Ion B gleich 3. Bekanntlich gestattet bei den Kalkspat- und Aragonit-Strukturen die optischen Konstanten eine Abschätzung der Abstände $O-O$ in der CO_3 -Gruppe bzw. NO_3 -Gruppe, die zu Werten führte, die nur unwesentlich verschieden von den röntgenographisch ermittelten waren; W. L. BRAGG⁴ benutzte für die Abschätzung des Abstandes $O-O$ den Wert der Differenz $R_\omega - R_\epsilon$. Wir können dieselbe Berechnungsweise auf das $KClO_3$ anwenden. In der Literatur habe ich zwei verschiedene Bestimmungen der Brechungsindizes gefunden:

$$\begin{array}{lll} \alpha = 1,408 & \beta = 1,517 & \gamma = 1,523^5 \\ \alpha = 1,440 & \beta = 1,515 & \gamma = 1,525^6 \end{array}$$

Die ersteren Zahlen entsprechen dem Abstand $O-O =$ etwa $2,5 \text{ \AA}$, die letzteren $2,2 \text{ \AA}$.

Es scheint mir nicht allzu gewagt, die Annahme zu machen, das Cl^{+5} etwa gleich groß wie Si^{+4} ($0,39 \text{ \AA}$) ist⁷. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus den optischen Überlegungen, daß Cl^{+5} nicht in der Ebene der 3 Sauerstoffionen liegt. Wäre nämlich das Cl^{+5} im Schwerpunkt der 3 O^{-2} -Ionen angeordnet, so würde der scheinbare Radius des Cl^{+5} nur $0,1-0,2 \text{ \AA}$ betragen.

Die einzige Substanz der Klasse III, deren Struktur mit befriedigender Genauigkeit ermittelt ist, ist das $KBrO_3$ ⁸. Es konnte eindeutig festgestellt

¹ L. HARANG, Zs. f. Krist. 66, 399, 1928. A. FERRARI und C. G. FONTANA, Rend. Accad. Naz. d. Linc. 6, fasc. 9, 312, 1927. Vgl. S. 113 dieser Abhandlung.

² KOLKMEIJER, BIJVOET, KARSEN, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 23, 644, 1920. Zs. f. Phys. 14, 291, 1923. DICKINSON und GOODHUE, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2045, 1921. L. VEGARD, Zs. f. Phys. 12, 289, 1922. Norsk Vid.-Akad. Skr. Oslo. Nr. 16, 1922.

³ Vgl. S. 90 dieser Abhandlung.

⁴ Proc. Roy. Soc. London. A. 105, 370, 1924, 106, 346, 1925.

⁵ P. FISCHER, Neues Jahrb. f. Min. Beil. 32, 1, 1911.

⁶ Intern. Critic. Tables I. New York 1926.

⁷ Zwar besitzt das Cl^{+5} 2 Elektronen mehr als Si^{+4} ; aber die Kernladung ist auch größer.

⁸ Vgl. S. 90 dieser Abhandlung.

werden, das Br^{+5} nicht in der Ebene der 3 Sauerstoffionen liegt. Für die BrO_3 -Gruppe wurde folgender Bau gefunden (vgl. Fig. 18):

Die 3 Sauerstoffionen bilden die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks mit dem Abstand $O-O = 2,76 \text{ \AA}$. Der Abstand $Br-O$ beträgt $1,68 \text{ \AA}$, und der Abstand vom Br bis zur Sauerstoffebene $0,56 \text{ \AA}$.

Die Bindungskräfte innerhalb der BrO_3 -Gruppe sind so groß, daß der Bau dieser Gruppe nur unwesentlich durch das Vorhandensein der einwertigen Alkaliionen beeinflusst wird. Wir nehmen deshalb an, daß die gefundene Struktur der Bromatgruppe auch in den übrigen Bromaten $ABrO_3$ beibehalten wird.

Ferner muß wegen der nahen kristallochemischen Verwandtschaft zwischen den Chloraten und Bromaten angenommen werden, daß auch die ClO_3 -Gruppe ähnlich gebaut ist. Zu demselben Ergebnis gelangten wir ja oben bei der Erörterung der $KClO_3$ -Struktur, obwohl auf einer recht unsicheren Grundlage.

Die Strukturermittlung des $KBrO_3$ ergab, daß die scheinbare Größe des Br^{+5} der des Ge^{+4} entspricht. Danach wäre es zu erwarten, daß in analoger Weise Cl^{+5} und Si^{+4} etwa gleich groß sind.

Bekanntlich ist Si^{+4} immer von 4 Sauerstoffionen umgeben (jedenfalls ist noch keine Struktur gefunden, wo dies nicht der Fall ist). Dasselbe gilt auch für Ge^{+4} .

Im allgemeinen besteht ein Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und dem Radienquotienten: Radius des Zentralions durch Radius des Ions erster Sphäre. Die Radien der Ionen müssen nämlich gewisse geometrische Bedingungen erfüllen, wie die folgende Tabelle¹ zeigt:

Tabelle C.

Zahl der umgebenden Ionen O	Anordnungsweise	$\lim \frac{R_B}{R_O}$	$\lim R_B$
2	einander gegenüber	—	—
3	gleichseitiges Dreieck	$0,15 = \frac{2}{3} \sqrt{3} - 1$	$0,20 \text{ \AA}$
4	Tetraeder	$0,22 = \frac{1}{2} \sqrt{6} - 1$	$0,29 \text{ \AA}$
4	Quadrat	$0,41 = \sqrt{2} - 1$	$0,54 \text{ \AA}$
6	Oktaeder	$0,41 = \sqrt{2} - 1$	$0,54 \text{ \AA}$
8	Würfel	$0,73 = \sqrt{3} - 1$	$0,96 \text{ \AA}$

Zwar kann eine Unterschreitung des Grenzquotienten vorkommen, wie es z. B. bei den Karbonaten und den Nitraten der Fall ist. Dies beruht aber auf der polarisierenden Wirkung des Zentralions auf die umgebenden Ionen. Durch diesen Einfluß werden nämlich die Ionen erster Sphäre derartig deformiert, daß sie nicht mehr als Kugeln aufgefaßt werden können.

¹ Wie es A. MAGNUS für die Geometrie von Komplex-Molekülen gezeigt hat, Zs. f. anorg. Chemie 124, 288, 1922, siehe auch G. F. HÜTTIG, ebenda, 114, 24, 1920.

Da die geometrischen Grenzquotienten kugelförmige Bausteine voraussetzen, ist in solchen Fällen eine Unterschreitung zu erwarten.

Sehr oft beobachtet man, daß die Koordinationszahl kleiner ist als man nach dem Wert des Radienquotienten erwarten sollte. Die Ursachen hierfür sind zweierlei Art:

Die eine Art von Ursachen kommt oft vor, wenn die Strukturen mehr als zwei chemisch verschiedene Arten von Atomen enthalten. Am besten läßt sich dies durch ein Beispiel darstellen: Das Mg^{+2} sollte dem Quotienten $\frac{R_{Mg}^{+2}}{R_{O}^{-2}}$ nach immer von 6 Sauerstoffionen umgeben sein. (Ich habe stillschweigend vorausgesetzt, daß normalerweise jedes Kation das Bestreben besitzt, sich mit so vielen Anionen wie möglich zu umgeben). In einer binären Verbindung von den Ionen Mg^{+2} und O^{-2} , MgO , besitzt Mg^{+2} diese zu erwartende Koordinationszahl 6. In der Spinellstruktur dagegen ist die Koordinationszahl um das Mg^{+2} nur 4. Diese geringere Zahl im letzten Fall darf wohl dem Vorhandensein der Ionen Al^{+3} zugeschrieben werden, da diese wegen ihrer größeren Ladung und ihres kleineren Radius für die Anordnung der Sauerstoffionen maßgebend sind.

Die Ursachen zweiter Art, die eine Erniedrigung der Koordinationszahl hervorrufen können, beruhen auf den speziellen Polarisierungseigenschaften des Zentralions selbst. Geeignete Beispiele dieser Art sind Ag_2O , As_2O_3 , La_2O_3 .

Dem Radienquotienten nach hätte man erwarten sollen, daß sowohl Cl^{+5} als Br^{+5} von 4 Sauerstoffionen umgeben seien. Gleichgroße und kleinere Ionen wie Ge^{+4} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , As^{+5} besitzen nämlich die Koordinationszahl 4.

Welche Faktoren verursachen nun bei Cl^{+5} und Br^{+5} die Erniedrigung der Koordinationszahl von 4 auf 3?

Da in $KBrO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$ usw. 3 Arten von Ionen vorliegen, wäre es naheliegend, diese Erniedrigung auf die Wirkung der Ionen A^{+} zurückzuführen. Diese Annahme ist aber höchst unwahrscheinlich. Die Alkalimetallionen besitzen nur eine positive Ladung, und die Einwirkung dieser Ionen kann deshalb nur sehr klein sein, verglichen mit den großen Kräften innerhalb der BrO_3 - und ClO_3 -Gruppen. Im Zusammenhang hiermit kann erwähnt werden, daß bei den Kalkspatstrukturen kein Einfluß der Ionen A^{+2} auf die CO_3 -Gruppe bemerkt werden kann, und hier müßte ja diese Einwirkung größer sein als in den Chloraten und Bromaten.

Es scheint mir deshalb berechtigt, die Erniedrigung der Koordinationszahl auf Polarisierungseigenschaften des Zentralions, Cl^{+5} und Br^{+5} , zurückzuführen.

Es darf allerdings nicht vergessen werden, daß es sich bei den Chloraten und Bromaten nicht um eine „gewöhnliche“ Erniedrigung der Koordinationszahl handelt, denn bei diesen Strukturen wird keine symmetrische Konfiguration erreicht. (Einseitige Koordination, vgl. S. 97, Fig. 18.) Nach

Untersuchungen von VAN ARKEL und DE BOER¹ ist nun unsymmetrische Koordination stabil nur dann, wenn das Zentralion stark polarisierbar ist. Dies muß als Stütze für meine Annahme, daß die Erniedrigung der Koordinationszahl von Polarisationsphänomenen herrührt, aufgefaßt werden.

Die wichtigste Frage wird nun: Warum besitzen Cl^{+5} und Br^{+5} andere Polarisierungseigenschaften als die gleichgroßen Ionen Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Ge^{+4} , As^{+5} usw.?

Die Polarisierbarkeit, bzw. das Polarisationsvermögen ist wie FAJANS und GRIMM dargetan haben, eine Funktion von Ladung, Größe und Bau des Ions. Die beiden ersten Faktoren, Ladung und Größe, bedingen offenbar nicht den Unterschied zwischen den Polarisierungseigenschaften von Cl^{+5} und Br^{+5} einerseits und denen von Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Ge^{+4} usw. andererseits. Der wesentliche Faktor ist demnach der Bau der Ionen.

Auffällig ist es, daß die Ionen Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Ge^{+4} , As^{+5} , Se^{+6} usw. sämtlich entweder vom Neon-Typus oder vom Cu^{+} -Typus sind. Sie besitzen also komplettierte Schalen von 8 bzw. 18 Elektronen. Die Ionen Cl^{+5} und Br^{+5} dagegen haben noch 2 Elektronen in einer äußeren Schale.

Entsprechend diesem prinzipiell verschiedenen Bau der Ionen ist es zu erwarten, daß die Polarisierungseigenschaften auch ganz verschieden sind.

Den kleinen, hochgeladenen Ionen vom Neon- oder Cu^{+} -Typus werden bekanntlich großes polarisierendes Vermögen zugeschrieben. Da aber die Sauerstoffionen nicht sehr polarisierbar sind, äußert sich die Polarisierung nur in den Partikelabständen, ohne daß die Art der Koordination beeinflusst wird.

Der Wellenmechanik nach müssen wohl auch die freien Ionen Cl^{+5} und Br^{+5} als kugelsymmetrisch aufgefaßt werden². Der Bau z. B. vom Cl^{+5} ist folgender: Die abgeschlossenen He - und Ne -Schalen sind durch große Elektronendichte charakterisiert. Außerhalb dieser Schalen liegt die Argon-Schale, deren Dichte nur 2 Elektronen entspricht. Da die Elektronendichte dieser äußeren Schale wahrscheinlich im freien Ion symmetrisch um den Kern ausgedehnt ist, muß in jedem Punkte die Elektronendichte der M -Schale äußerst gering sein.

Die Polarisierbarkeit bzw. das Polarisationsvermögen ist, wie oben erwähnt, u. a. eine Funktion des Ionenbaues, und zwar derart, daß ein „dickgepacktes“ Ion (Ion mit großer Elektronendichte der äußeren Schalen) starkes Polarisationsvermögen besitzt, ein Ion mit geringer Elektronendichte der äußeren Schalen wird dagegen leicht polarisierbar. Als Beispiel von Ionen erster Art kann das Ag^{+} angeführt werden, J^{-} andererseits ist ein Beispiel für ein Ion zweiter Art.

Nach diesen Überlegungen müssen wir erwarten, daß Deformationen der äußeren Schale bei Cl^{+5} und Br^{+5} leicht stattfinden können, unter

¹ Rec. trav. chim. Pays-Bas. 47 (nr. 5), 593, 1928.

² Vgl. L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 766, 1927.

Einwirkung des Feldes der umgebenden Ionen. (Es kann sich nur um Deformationen der äußeren Schale handeln, da die tieferliegenden Schalen komplettiert sind.)

Die Bildung der ClO_3 - und BrO_3 -Gruppe könnte in folgender Weise vorsichgehen: Zuerst werden durch die Wirkung der elektrostatischen Anziehung Sauerstoffionen an das Cl^{+5} - bzw. Br^{+5} -Ion gelagert. Die Kraftfelder der Sauerstoffionen bewirken demnächst eine Verschiebung der Elektronendichte der äußeren Schale, derart, daß die Elektronendichte, die den 2 Elektronen entspricht, sich so weit wie möglich von den Sauerstoffionen entfernt. Das Zentralion ist demnach nicht mehr kugelsymmetrisch, und eine symmetrische Konfiguration der Sauerstoffionen ist ausgeschlossen.

Das Zentralion und die 3 Sauerstoffionen bilden eine trigonale Pyramide (vgl. Fig. 18, S. 97), und es ist wahrscheinlich, daß die beiden äußeren Elektronen (bzw. Elektronendichte) außerhalb dieser Pyramide an der Spitze gelagert sind, und sie bilden somit eine Art von Pseudoionen etwa an dem Orte, wo das vierte O^{-2} -Ion bei Tetraederkonfiguration hätte liegen sollen.

Daß diese Annäherung an Tetraederkoordination in der Wirklichkeit eine recht große ist, ergibt sich aus den folgenden Überlegungen.

Wir wollen eine Tetraederanordnung (reguläres Tetraeder) von Sauerstoffionen betrachten. Bezeichnen wir durch a den Abstand zweier O^{-2} -Ionen und durch x den Abstand vom Zentralion bis zum Schwerpunkt der Tetraederflächen, so besteht folgende Gleichung:

$$x = \frac{a}{12} \sqrt{6}$$

Wir behandeln nun die BrO_3 -Gruppe als eine entartete Tetraederkonfiguration (entartet in der Weise, daß eins der 4 O^{-2} -Ionen entfernt ist). Der Abstand $O-O$ (a) wurde gleich 2,76 Å gefunden und der Abstand $x = 0,56$ Å. Der Wert 0,56 ist aber genau gleich

$$\frac{2,76}{12} \sqrt{6}$$

Die Ionen As^{+3} und Sb^{+3} besitzen einen Ionenbau, der dem des Br^{+5} nahe verwandt ist. Es ist demnach interessant zu prüfen, ob diese Annäherung an Tetraederkoordination auch in den Strukturen von As_2O_3 und Sb_2O_3 vorliegt. Aus BOZORTH'S¹ Daten ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} As_2O_3 & O-O (a) = 3,28 \text{ \AA} & x = 0,67 \text{ \AA} \\ Sb_2O_3 & O-O (a) = 3,62 \text{ \AA} & x = 0,75 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Größe $\frac{a}{12} \sqrt{6}$ beträgt für As_2O_3 0,67 Å, für Sb_2O_3 0,74 Å, also genau gleich den experimentell gefundenen Zahlen.

¹ Loc. cit.

Diese schöne Übereinstimmung macht es unwahrscheinlich, daß es sich nur um einen Zufall handelt; es dürfte deshalb der Annäherung an Tetraederkonfiguration eine physikalische Ursache zugrundeliegen. Es ist nun naheliegend, die Annahme zu machen, daß das Feld der beiden verschobenen Elektronen der äußeren Schale in Art und Größe dem eines O^{-2} -Ions entspricht. Da uns aber noch nicht die theoretische Grundlage für eine quantitative Behandlung dieser Erscheinungen zur Verfügung steht, scheint es mir nicht zweckmäßig, weitere Schlußfolgerungen zu ziehen.

Da ich gezeigt habe, daß der charakteristische Bau der ClO_3 - und BrO_3 -Gruppe von der Elektronenanordnung der Zentralionen herrührt, kann es nicht als zu gewagt angesehen werden, die Voraussetzung zu machen, daß die analog gebauten Ionen S^{+4} , P^{+3} , Se^{+4} , As^{+3} ähnliche Polarisations-eigenschaften besitzen wie das Cl^{+5} und Br^{+5} . Für As^{+3} ist die Analogie übrigens schon nachgewiesen.

Ich habe deshalb die Verbindungen $^{II}ASO_3$, $^{III}APO_3$, $^{II}ASeO_3$ und $^{III}AAsO_3$ zu der Klasse II gestellt. Wahrscheinlich gehören hierher auch die Verbindungen $^{III}ASbO_3$.

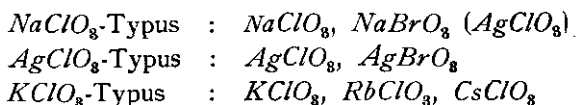
Auffällig ist es, daß sich das J^{+5} , das Sb^{+3} entspricht, verschieden verhält; die Strukturen $^{I}AJO_3$ gehören nämlich der Klasse IV an. Eine Erklärung dafür kann ich nicht angeben.

Ich habe nun oben gezeigt, welche Eigenschaften das Ion B besitzen muß, um Strukturarten der Klasse II zu bilden. Innerhalb der Klasse spielt der Quotient $\frac{R_A}{R_O}$ eine große Rolle für die Stabilität der verschiedenen

Strukturarten. Daß auch das Verhältnis $\frac{R_B}{R_O}$ von Bedeutung ist, dürfte einleuchtend sein. Leider steht uns kein Material zur Verfügung, mittels dessen wir Schlußfolgerungen über die kristallochemischen Beziehungen etwa zwischen Verbindungen $^{II}ASO_3$ und $^{I}AClO_3$ ziehen können. Den Radienquotienten nach wäre eine Isomorphie zwischen $CaSO_3$ und $NaClO_3$ zu erwarten; es ist aber möglich, daß selbst kleine Änderungen des Quotienten $\frac{R_B}{R_O}$ eine so große Rolle spielen, daß Isomorphie zwischen diesen beiden Verbindungen ausgeschlossen ist.

Deswegen beschränke ich mich darauf, nur die morphotropen Beziehungen der Chlorate und Bromate zu behandeln.

Die bekannten Kristallarten der Chlorate und Bromate sind in folgender Zusammenstellung gegeben¹:



¹ Vgl. GROTH'S Chemische Krystallographie Bd. II.

$TiClO_8$ -Typus? : $TiClO_8$?

$KBrO_8$ -Typus : $KBrO_8$, $RbBrO_8$, $CsBrO_8$

Der $AgClO_8$ -Typus (und wahrscheinlich auch der $TiClO_8$ -Typus) zeigt in kristallochemischer Hinsicht ähnliche Verhältnisse wie das $AgNO_3$ in der Klasse I. Dieser Typus dürfte nämlich nicht durch die Radienquotienten allein bestimmt sein; sondern es ist zu erwarten, daß auch die Polarisations-eigenschaften des Ag^+ -Ions bei der Bevorzugung dieses Typus ein mitwirkender Faktor ist. Aus heißer Lösung kristallisiert das $AgClO_8$ zuerst kubisch, zweifellos mit $NaClO_8$ isomorph¹. Diese Erscheinung spricht zugunsten der Annahme, daß die Polarisation stark mit steigender Temperatur abnimmt. Es wird in der Literatur angeführt, daß $TiClO_8$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht isomorph mit $KClO_8$ ist; nach dem oben gesagten dürfte aber bei höherer Temperatur diese Isomorphie auftreten.

Der $NaClO_8$ -Typus.

Die isomorphen Substanzen $NaClO_8$ und $NaBrO_8$ kristallisieren kubisch in der tetraedisch-pentagondodekaedrischen Klasse. Mehrere Forscher haben versucht, die Struktur dieser Verbindungen zu ermitteln. Der Elementarwürfel enthält 4 Moleküle. Die Raumgruppe ist T^4 . Die Na - und Cl - bzw. Br -Partikeln sind durch einen Freiheitsgrad charakterisiert, die O -Partikeln durch 3 Freiheitsgrade. Insgesamt müssen demnach 5 unabhängige Parameter festgestellt werden. Eine eindeutige Bestimmung von einer so komplizierten Struktur ist natürlich ausgeschlossen, und es ist durchaus verständlich, daß die verschiedenen Forscher zu sehr abweichenden Ergebnissen gelangt sind. Während die Positionen der Na^+ - und Cl^{+5} - bzw. Br^{+5} -Ionen hinreichend genau festgestellt sind, werden die Parameter für die Sauerstoffpartikeln höchst verschieden angegeben, wie aus der folgenden Tabelle deutlich hervorgeht.

Tabelle CI.

Beobachter	$NaClO_8$						$NaBrO_8$					
	a in Å	ν	x y z	Na-O	Cl-O	O-O	a in Å	ν	x y z	Na-O	Br-O	O-O
Kolkmeijer, Bijvoet, Karssen	6,55	0,08 0,42	0,50 0,42 0,31	2,60 3,04	0,93	1,56	6,74	0,08 0,42	0,50 0,42 0,31	2,66 3,10	0,95	1,60
Dickinson, Goodhue	6,56	0,08 0,43	0,30 0,59 0,47	2,41 2,51	1,43	2,34	6,71	0,09 0,41	0,30 0,60 0,47	2,36 2,65	1,54	2,47
Vegard	6,58	0,06 0,41	0,61 0,64 0,50	2,27 2,30	1,85	1,17	6,72	0,06 0,41	0,61 0,64 0,50	2,32 2,35	1,89	1,20

¹ Vgl. GROTH's Chemische Krystallographie Bd. II.

Unsere heutige Kenntnis der Atomabstände gestattet eine Prüfung der erhaltenen Resultate.

Die Ergebnisse der holländischen Forscher¹ sind höchst unwahrscheinlich. Nicht nur ist der Abstand $Na-O$ zu hoch, sondern die Abstände $Cl-O$ bzw. $Br-O$ und $O-O$ allzu klein.

Andererseits steht auch der von L. VEGARD² gefundene Abstand $O-O$ mit WASASTJERNA'S O -Radius im Widerspruch.

DICKINSON und GOODHUE'S³ Ermittlung dürfte aber den wirklichen Verhältnissen recht nahe kommen. Zwar scheinen auch hier die Abstände $Cl-O$ und $Br-O$ etwas klein und der Abstand $Na-O$ etwas hoch. Jedes Na^+ -Ion ist nämlich von 3 O^{2-} -Ionen im Abstand 2,41 Å umgeben und von 3 im Abstand 2,51 Å. Die 6 O -Partikeln liegen ungefähr in den Eckpunkten eines Oktaeders. Deshalb könnte man einen Abstand von etwa 2,3 Å zwischen Na und O erwarten.

Die folgenden, von mir auf Grund der sich aus den GOLDSCHMIDT'schen Radien ergebenden Abstände, berechneten Parameterwerte $u = 0,08$, $v = 0,41$, $x = 0,27$, $y = 0,59$, $z = 0,50$ dürften wohl plausibler sein als die direkten Bestimmungen⁴. Daraus ergeben sich:

$$Na-O = 2,36 \text{ \AA} \text{ und } 2,43 \text{ \AA}$$

$$Cl-O = 1,61 \text{ \AA}, \text{ und zwischen } O^{2-}\text{-Ionen in der } ClO_3\text{-Gruppe}$$

$$O-O = 2,65 \text{ \AA}$$

Allerdings ist ersichtlich, daß der Abstand $O-O$ recht groß sein muß, um, bei Benutzung der empirischen Werte für u und v , plausible Abstände $Na-O$ und $Cl-O$ zu geben.

Der Umstand, daß jedes Na^+ -Ion von 6 O^{2-} -Ionen umgeben ist, macht es wahrscheinlich, daß auch $LiClO_3$ und $LiBrO_3$ diesen Strukturtypus besitzen, da das Li^+ genügend groß ist, um die geometrischen Bedingungen einer Oktaederkonfiguration zu erfüllen. Demnach dürfte die untere Grenze des Stabilitätsgebietes um $\frac{R_A}{R_O} = 0,4$ liegen. Nach oben ist das Gebiet durch den Wert $\frac{R_A}{R_O} = 0,8-0,9$ begrenzt. Bemerkenswert ist es, daß der Übergang vom $NaClO_3$ -Typus zu den $KClO_3$ - und $KBrO_3$ -Typen bei demselben Wert von $\frac{R_A}{R_O}$ stattfindet, wie der Übergang zwischen Kalkspat und Aragonit. Dies ist kein Zufall. Sowohl im Kalkspattypus als im $NaClO_3$ -Typus ist die Koordinationszahl um das Ion A gleich 6, im Aragonittypus und $KBrO_3$ -Typus (höchst wahrscheinlich auch im $KClO_3$ -Typus) ist dagegen diese Zahl gleich 9.

¹ Proc. Roy. Acad. Amsterdam 23, 644, 1920.

² Zs. f. Phys. 12, 289, 1922. Norsk Vid.-Akad. Skr. Oslo. Nr. 16. 1922.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2045, 1921.

⁴ Die experimentellen Werte für $u(Na)$ und $(v)Cl$ sind beibehalten.

Der Übergang von der 6-Koordination zur 8-Koordination erfolgt bei $\frac{R_A}{R_O} = 0,73$, der Übergang von 6- zur 12-Koordination bei $\frac{R_A}{R_O} = 1,00$ (vgl. die Perowskitstruktur). Daraus ergibt sich, daß der Übergang von 6- zur 9-Konfiguration bei einem Wert von $\frac{R_A}{R_O}$ zwischen 0,7 und 1,0 stattfinden muß. Empirisch findet man diesen Übergang zwischen $\frac{R_{Ag^+}}{R_O^{-2}} = 0,85$ und $\frac{R_{Sr^{+2}}}{R_O^{-2}} = 0,96$, in bester Übereinstimmung mit der obigen Überlegung.

Der $KClO_8$ -Typus.

Das $KClO_8$ und das $KBrO_8$ sind nicht isomorph, trotz der nahen Verwandtschaft zwischen den Ionen Cl^{+5} und Br^{+5} . Wahrscheinlich ist der $KClO_8$ -Typus stabil, wenn die Gruppe BO_8 ziemlich klein ist. Die geringe Zunahme in der Größe dieser Gruppe bei der Substitution des Cl^{+5} durch Br^{+5} ist genügend groß, um die Stabilität zu stören.

Dagegen bleibt der $KClO_8$ -Typus stabil für ziemlich große Schwankungen des Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ ($K^+ - Cs^+$).

Bekanntlich ist der $KClO_8$ -Typus nahe verwandt dem Kalkspattypus. Die Röntgenuntersuchung ergab jedoch, daß erhebliche Verschiebungen der Atome aus den dem Kalkspattypus entsprechenden Positionen vorhanden sind¹. Z. B. sind die K^+ - und Cl^{+5} -Ionen nicht in einem körperzentrierten monoklinen Gitter angeordnet, wie es der Fall ist mit Ca^{+2} und C^{+4} , wenn die Kalkspatstruktur auf monokline Achsen bezogen wird.

Eine Ursache für diese Deformation (auch für den Übergang von trigonaler zur monoklinen Symmetrie) bildet wohl der Umstand, daß das Cl^{+5} im Gegensatz zu C^{+4} in $CaCO_3$ nicht in der Ebene der Sauerstoffionen liegt. Der Befund, daß der Übergang vom $NaClO_8$ -Typus zu $KClO_8$ -Typus bei einem Quotienten $\frac{R_A}{R_O} \sim 0,9$ erfolgt, wo ein Übergang von Sechser- zu Neuner-Konfiguration zu erwarten ist, macht es aber höchst wahrscheinlich, daß die Deformation auch eine Erhöhung der Koordinationszahl um das Ion A von 6 (wie im Kalkspat) auf 9 bezweckt. Die Verschiebungen aus den Kalkspatpositionen, die notwendig sind, um dieses Ziel zu erreichen, sind nicht groß.

Ich hoffe, daß es mir möglich wird, die $KClO_8$ -Struktur genauer zu untersuchen, da eine vollständigere Ermittlung dieses interessanten Typus sehr erwünscht ist.

¹ Vgl. S. 90.

Der $KBrO_3$ -Typus.

Die untere Grenze des Stabilitätsgebietes des $KBrO_3$ -Typus liegt bei $\frac{R_A}{R_O} = 0,9$, wie übrigens schon früher erwähnt ist. Die obere Grenze muß oberhalb $\frac{R_A}{R_O} = 1,25$ liegen, da sowohl $RbBrO_3$, NH_4BrO_3 als $CsBrO_3$ zweifellos mit $KBrO_3$ isomorph sind. Der Übergang zum $KClO_3$ -Typus wird wahrscheinlich durch eine Abnahme des Wertes von $\frac{R_B}{R_O}$ bedingt (unter Beibehalten der Polarisierungseigenschaften des Ions B).

Zwar habe ich angegeben, daß die Koordinationszahl um das K^+ -Ion in der $KBrO_3$ -Struktur gleich 9 ist¹. Diese Aussage bedürft jedoch einer genaueren Erläuterung. Jedes K^+ -Ion ist nämlich von 3 Sauerstoffionen im Abstand 2,67 Å und von 6 im Abstand 3,11 Å umgeben. Ich glaube jedoch, daß kein Zweifel darüber geäußert werden kann, daß sowohl die 3 O^{-2} -Ionen im Abstand 2,67 Å als die 6 im Abstand 3,11 Å der ersten Sphäre um das Ion K^+ gehören. Es muß nämlich erinnert werden, daß nur in wenigen Strukturen die Atomkoordinaten zu genau gleichen Abständen vom Zentralion bis zu den Bausteinen erster Sphäre führen. Im allgemeinen ist jedoch der Unterschied zwischen den Partikelabständen kleiner als den ich bei $KBrO_3$ gefunden habe. Nun muß aber berücksichtigt werden, daß bei der $KBrO_3$ -Struktur die Konfiguration um das K^+ nicht symmetrisch ist. Deshalb habe ich den großen Unterschied in den beiden Abständen $K-O$ (2,67 und 3,11) der unsymmetrischen Verteilung der O^{-2} -Ionen zugeschrieben².

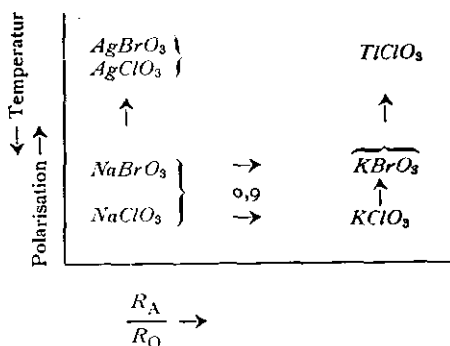
Für den Mittelwert des Abstandes $K-O$ ergibt sich 2,96 Å. Die Summe der beiden Steinsalzzradien beträgt $1,33 + 1,32 = 2,65$ Å. Es liegt demnach gegenüber der Partikelabstände in den Steinsalzgittern eine Zunahme von fast 12 % vor. Diese erhebliche Vergrößerung der Partikelabstände läßt sich nicht allein auf die Steigerung der Koordinationszahl von 6 auf 9 zurückführen. Es kann bemerkt werden, daß eine Änderung der Parameterwerte nicht einen plausibleren Abstand $K-O$ liefern kann.

Obwohl wir heute dazu imstande sind, die Partikelabstände mit recht großer Genauigkeit zu bestimmen, wenn die Konfigurationsart symmetrisch ist, und wenn die Koordinationszahl bekannt ist, liegen doch zu wenige empirische Daten vor, um auch die Partikelabstände bei unsymmetrischer Anordnungsweise mit derselben Genauigkeit voraussagen zu können.

Die Morphotropiebeziehungen innerhalb der Klasse II sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹ Vgl. S. 98.

² Siehe S. 98.



Klasse III.

Überhaupt keine Strukturart der Klasse III ist röntgenographisch untersucht worden. Die Aufstellung dieser Klasse in meinem Klassifikationssystem gründet sich deshalb auf Annahmen, deren Berechtigung aus den Überlegungen im vorliegenden Kapitel hervorgehen dürfte.

Entsprechend dem Bestreben der Kationen sich mit so vielen Anionen wie möglich zu umgeben, wäre es zu erwarten, daß alle Ionen B mit einem Radienquotient $\frac{R_B}{R_O}$ zwischen 0,2 und 0,4 immer von 4 O^{-2} -Ionen umgeben sind. Dies ist doch nicht der Fall. Z. B. habe ich zeigen können, daß die Ionen Cl^{+5} und Br^{+5} deren Radienquotienten $\frac{R_{Cl^{+5}}}{R_{O^{-2}}}$, $\frac{R_{Br^{+5}}}{R_{O^{-2}}}$ zwischen 0,2 und 0,4 liegen, nur die Koordinationszahl 3 besitzen¹. Diese Herabsetzung der Koordinationszahl von 4 auf 3 ließ sich jedoch in plausibler Weise erklären. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß diese Ionen wegen ihres inneren Baues leicht deformierbar sind.

Zu der Klasse III habe ich folgende Verbindungen hingeführt: $ABeO_3$, $^{III}(ABO_3)$, $^{II}ASiO_3$, $^{I}APO_3$, $^{I}AVO_3$, $^{II}AGeO_3$, $^{I}AAsO_3$, $^{I}(ASbO_3)$. Die Ionen B dieser Substanzen sind auf die Edelgasschalen oder 18-er Schalen abgebaut, und da sie ferner kleine Radien besitzen, sind sie schwer polarisierbar. Man kann demnach nicht erwarten, daß die Koordinationszahl um diese Ionen wegen Polarisierbarkeit des Zentralions herabgesetzt ist.

Auf der anderen Seite wirken diese Ionen stark polarisierend, und es wäre denkbar, daß dies eine Erniedrigung der zu erwartenden Koordinationszahl hervorrufen könnte.

Das Polarisationsvermögen ist eine charakteristische Eigenschaft des Ions selbst und unabhängig vom Raumgitter². Wenn auch keine Strukturdaten über Verbindungen ABO_3 der Klasse III vorliegen, gibt es eine Reihe Strukturermittlungen anderer Verbindungstypen, wo die Ionen Be^{+2} , Si^{+4} ,

¹ Vgl. voriges Kapitel.

² Jedenfalls in erster Annäherung.

P^{+5} , V^{+5} , Ge^{+4} , As^{+5} vorkommen. Nach dem oben gesagten dürfte es berechtigt sein, die Koordination um die obigen Ionen B in beliebigen Strukturen zu studieren und die erhaltenen Ergebnisse auf die Verbindungen ABO_3 zu überführen. Zwar muß aber berücksichtigt werden, daß das Vorhandensein anderer Ionen die Koordination um die Ionen B nicht beeinflusst. In der folgenden Tabelle CII habe ich einige Strukturdaten zusammengestellt. In der Tabelle habe ich auch einige Ionen aufgeführt, deren Polarisationsvermögen größer ist (wegen größerer Ladung) als für die Ionen B , die für Verbindungen ABO_3 in Frage kommen.

Noch ist keine Struktur ermittelt, wo diese Ionen B eine andere Koordinationszahl als 4 (tetraedrisch) besitzen.

Es ist ersichtlich, daß die Polarisation in keinem Fall so groß ist, daß die Koordinationszahl herabgesetzt wird.

Tabelle CII.

Ionenbau	Ion	Strukturdaten
<i>He</i>	Be^{+2}	BeO , $BeAl_2O_4$, Be_2SiO_4 , Beryll
<i>Ne</i>	Si^{+4}	SiO_2 , und alle untersuchte Silikatstrukturen
"	P^{+5}	Ag_3PO_4 , YPO_4
"	S^{+6}	$CaSO_4$, $LiKSO_4$
<i>A</i>	V^{+5}	YVO_4 ¹
"	Mn^{+7}	$KMnO_4$
<i>Cu</i> ⁺	Ge^{+4}	GeO_2
"	As^{+5}	Ag_3AsO_4
<i>Kr</i>	Mo^{+6}	Ag_2MoO_4 , Scheelitstrukturen
<i>Ag</i> ⁺	J^{+7}	Scheelitstrukturen
<i>Xe</i>	W^{+6}	Scheelitstrukturen, $MgWO_4$ -Strukturen ²

Ferner sehen wir, daß die Ionen A durch ihre Anwesenheit die Koordinationszahl um die Ionen B nicht beeinflussen. Die Koordinationszahl um die obigen Ionen B scheint also immer gleich 4 zu sein, und wir setzen demnach voraus, daß die Ionen Be^{+2} , Si^{+4} , P^{+5} , V^{+5} , Ge^{+4} , As^{+5} auch in den Verbindungen ABO_3 von 4 O^{-2} -Ionen umgeben sind.

Ich halte es für zweifelhaft, ob das B^{+3} ebenfalls nur der Klasse III angehört. Dem Radienquotienten nach steht dieses Ion an der Grenze zwischen 3- und 4-Koordination, und es ist wahrscheinlich, daß in einigen Strukturen die Koordinationszahl gleich 4 ist, in anderen dagegen gleich 3³.

¹ Nach Privatmitteilung der Herren Prof. GOLDSCHMIDT und E. BROCH besitzt YVO_4 Zirkonstruktur.

² Diese Strukturen sind von Herrn E. BROCH untersucht. Die Ergebnisse werden in der nächsten Zukunft von Herrn BROCH veröffentlicht.

³ In Nordenskiöldin z. B. ist wohl die Koordinationszahl gleich 3, in den Borosilikaten dagegen 4. Vgl. die interessante Abhandlung von F. MACHATSCHKI, Centralblatt für Min. usw. *A* 3, 97, 1928.

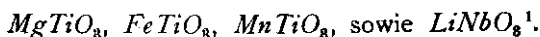
Es ist ersichtlich, daß eine Koordinationszahl 4 um das Ion B in einer Verbindung ABO_3 nur dann erhalten werden kann, wenn chemisch gleichwertige Ionen strukturell ungleichwertig sind. Dieses Ergebnis bildet zwar keine Schwierigkeit, da die Strukturermittlungen zeigen, daß strukturelle Ungleichwertigkeit eher die Regel als die Ausnahme ist.

Klasse IV.

Zu dieser Klasse gehören alle die Strukturen, wo das Ion B von 6 oder mehreren O^{-2} -Ionen umgeben ist. Entsprechend dieser Forderung ist $\frac{R_B}{R_O} > 0,4$, d. h. $R_B > 0,55 \text{ \AA}$. So viele Ionen B genügen dieser Bedingung, daß es schwierig ist, eine vollständige Erörterung der Kristallarten durchzuführen. Ich beschränke mich auf die Behandlung der Ilmenitstruktur und der Perowskitstruktur, die einzigen hinreichend gut bekannten Strukturtypen dieser Klasse. Würde man die Sesquioxyde als Verbindungen ABO_3 auffassen (wo $A = B$ ist), so würden der Korundtypus und der C -Typus der Klasse IV angehören.

Der Ilmenittypus.

Röntgenographischen und kristallographischen Daten nach besitzen folgende Substanzen Ilmenitstruktur:



Eine genaue Ermittlung dieses Strukturtypus ist noch nicht durchgeführt, aber es lassen sich jedoch die Hauptzüge der Struktur angeben. Sowohl die Röntgenaufnahmen wie die kristallographischen Daten zeigen, daß dieser Typus nahe verwandt dem Korundtypus ist. Die Pulveraufnahmen sind in bezug auf Reflexionsintensitäten denen der Korundstrukturen so ähnlich, daß nur kleine Verschiebungen der Atome aus den Positionen im Korundtypus vorliegen können. Demnach ist es höchst wahrscheinlich, daß die Hauptzüge des Korundtypus beibehalten werden.

In der Korundstruktur ist jedes Metallatom von 6 O^{-2} -Ionen umgeben, die die Eckpunkte eines deformierten Oktaeders bilden. Es darf wohl deshalb angenommen werden, daß die Ionen A und B im Ilmenittypus ebenfalls die Koordinationszahl 6 besitzen. Demnach liegt die untere Grenze des Stabilitätsgebietes dieser Strukturart bei $\frac{R_A}{R_O} \cong \frac{R_B}{R_O} > 0,4$.

Die Ersetzung der beiden identischen Metallionen der Korundstruktur durch zwei verschiedene Kationen im Ilmenittypus verursacht scheinbar keine große Änderung der Gitterstabilität. Diese Erscheinung läßt sich nur erklären unter der Annahme, daß die Ionen A und B im Ilmenittypus an

¹ Vgl. GROTH's Chemische Krystallographie und S. 113 dieser Abhandlung.

Größe nur wenig verschieden sind. Dieses Ergebnis wird auch empirisch bestätigt. Es zeigt sich nämlich, daß der Ilmenittypus nur stabil ist, wenn $\frac{R_A}{R_B} < 1,3$ ist (vgl. folgende Zusammenstellung, auf die bereits GOLDSCHMIDT aufmerksam machte). (Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII, 98).

$MgTiO_3$	1,15				
$FeTiO_3$	1,22				
$MnTiO_3$	1,25	$LiNbO_3$	1,07	Ilmenittypus	
$CdTiO_3$	1,51	$NaNbO_3$	1,34		
$CaTiO_3$	1,56	$KNbO_3$	1,82		
$SrTiO_3$	1,87				
$BaTiO_3$	2,10			Perowskittypus	
		$RbNbO_3$	2,01		
		$CsNbO_3$	2,26	$CsNbO_3$ -Typus?	

Es steht uns kein Material zu Verfügung, um die obere Grenze der Radienquotienten genau feststellen zu können. Wahrscheinlich dürfte sie nicht sehr hoch liegen, da das $NaJO_3$ $\left(\frac{R_A}{R_O} \text{ und } \frac{R_B}{R_O} = \text{etwa } 0,74\right)$ in einem anderen Typus kristallisiert¹.

Der Perowskittypus.

Der Perowskittypus tritt bei einer Reihe von Verbindungen ABX_3 auf², wie folgende Tabelle zeigt. (Nur Verbindungen ABO_3 sollen hier berücksichtigt werden, hingegen nicht die Halogeno-Salze dieses Typus).

Tabelle CIII.

Formel	a in Å	A-O	B-O	Formel	a in Å	A-O	B-O
$CdTiO_3$	3,75 ± 0,05	2,65	1,88	$NaNbO_3$	3,89 ± 0,02	2,75	1,95
$CaTiO_3$	3,80 ± 0,02	2,69	1,90	$KNbO_3$	4,01 ± 0,02	2,84	2,01
$SrTiO_3$	3,92 ± 0,02	2,77	1,96	$CaZrO_3$	3,99 ± 0,10	2,83	2,00
$BaTiO_3$	3,97 ± 0,02	2,81	1,99	$SrZrO_3$	4,094 ± 0,003	2,90	2,05
KJO_3	4,46 ± 0,02	3,15	2,23	$CaSnO_3$	3,92 ± 0,10	2,77	1,96
$RbJO_3$	4,52 ± 0,02	3,20	2,26	$YAlO_3$	3,67 ± 0,03	2,55	1,84
$CsJO_3$	4,662 ± 0,002	3,29	2,33	$LaAlO_3$	3,78 ± 0,02	2,67	1,89
				$LaGaO_3$	3,89 ± 0,02	2,75	1,95

Wir werden zuerst die Atomabstände etwas näher erörtern. Zum Vergleich benutzen wir die Abstände in Gittern von Rutilstruktur, die 5% kleiner sind als die in Gittern vom $NaCl$ -Typus³.

¹ Siehe S. 103.

² Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII und VIII.

³ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VIII, S. 64.

	Rutil ¹ $B-X$	Perowskit $B-X$
$Ti-O$	1,96	1,88—1,96
$Sn-O$	2,06	1,96 ²
$Mg-F$	1,99	2,00
$Ni-F$	2,00	2,00
$Zn-F$	2,04	2,03

Es ist ersichtlich, daß die Abstände in Gittern dieser beiden Typen (Rutil und Perowskit) direkt vergleichbar sind, also daß der Abstand $B-X$ bei Kristallen mit Perowskitstruktur ebenfalls etwa 5% kleiner als die Summe der Radien im $NaCl$ -Gitter ist.

Demnach ergeben sich für die Normalradien (d. h. Radien des $NaCl$ -Typus) der Atome B^3 :

$$Ti^{+4} = 0,68 \text{ \AA}, J^{+5} = 1,02 \text{ \AA}, Nb^{+5} = 0,73 \text{ \AA}, Zr^{+4} = 0,78 \text{ \AA}, Al^{+3} = 0,61 \text{ \AA}.$$

Den Angaben liegt jeweils der kleinste beobachtete Abstand $B-O$ zugrunde.

Die Abstände $A-O$ sind auf der anderen Seite erheblich größer als in den Steinsalzstrukturen, und die Forderung nach Additivität ist nicht erfüllt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle CIV.

Verbindung	$A-O$ gef.	$A-O$ ber.	Verbindung	$A-O$ gef.	$A-O$ ber.
$CdTiO_3$	2,65	2,34	$NaNbO_3$	2,75	2,30
Δ	4	6	Δ	9	35
$CaTiO_3$	2,69	2,40	$KNbO_3$	2,84	2,65
Δ	8	17			
$SrTiO_3$	2,77	2,57	$CaZrO_3$	2,83	2,40
Δ	4	20	Δ	7	17
$BaTiO_3$	2,81	2,77	$SrZrO_3$	2,90	2,57
KJO_3	3,15	2,65	$CaSnO_3$	2,77	2,40
Δ	5	16			
$RbJO_3$	3,20	2,81	$YAlO_3$	2,55	2,30
Δ	9	16	Δ	12	18
$CsJO_3$	3,29	2,97	$LaAlO_3$	2,67	2,48
			$LaGaO_3$	2,75	2,48

Die Koordinationszahlen sind in der Perowskitstruktur 12 um A und 6 um B . Demnach ist schon a priori zu erwarten, daß die Abstände $A-O$ relativ groß sind. Auffallend ist aber, daß die Zunahme gegenüber den Partikelabständen in Gittern vom Steinsalztypus ziemlich große Schwankungen besitzt.

¹ Vgl. Geochem. Vert.-Ges. d. El. VI.

² Starke Abweichung von kubischer Symmetrie.

³ Sie sind etwas verschieden von den Werten in Geochem. Vert.-Ges. d. El. VII angeführt, weil der Koordinationseinfluß mitberücksichtigt ist.

Wird die Perowskitstruktur als Kugelpackung aufgefaßt, so ergibt sich erstens, daß $\frac{R_B}{R_O} > \sqrt{2} - 1$ ist, entsprechend der Oktaederkoordination um das Atom B , zweitens muß folgende Bedingung erfüllt sein:

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O).$$

Die Zahlen $R_A + R_O$ und $R_B + R_O$ müssen für die Koordinations- einwirkung korrigiert werden. Nach den Befunden von V. M. GOLDSCHMIDT¹ beträgt die Zunahme des Partikelabstandes beim Übergang von 6- zur 8-Koordination etwa 3%, von 8- zur 12-Koordination ebenfalls etwa 3%, also beim Übergang von 6- zur 12-Koordination etwa 6%. Ferner haben wir schon früher gefunden, daß $R_B + R_O$ 5% kleiner ist als die Summe der $NaCl$ -Radien.

Es zeigt sich, daß die Bedingung $R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$ im all- gemeinen nicht erfüllt ist; dies wäre ja auch ein Zufall. V. M. GOLDSCHMIDT² hat die Bedingung durch die Einführung des Toleranzfaktors t modifiziert:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

und er fand, daß t zwischen 0,77 und 0,99 schwankte, mit einem mittleren Wert von 0,88. (Für die Sauerstoffperowskite).

Korrigieren wir nun diesen Wert für den Koordinationseinfluß, so ergibt sich:

$$0,88 \cdot \frac{(1 + \frac{6}{100})}{(1 - \frac{5}{100})} = 0,98$$

also nur wenig verschieden vom ideellen Wert 1,00. Durch die Korrektur ist man also zu dem mehr wahrscheinlichen Ergebnis gelangt, daß die Bedingung angenähert erfüllt ist, wenn auch mit Toleranzen von etwa 10% nach beiden Seiten hin. Würden die Partikelabstände nicht für die Koordi- nation korrigiert werden, so würde man nur Abweichung nach der einen Seite hin finden.

Bekanntlich sind die Perowskitkristallarten größtenteils doppelbrechend. Isotrop sind beispielsweise $SrTiO_3$, $KNiF_3$ und $KZnF_3$ ³. Der korrigierte Toleranzfaktor beträgt für diese Verbindungen 1,02, 1,00 und 0,99. Es liegt deshalb sehr nahe, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Doppelbrechung im Zusammenhang mit der Abweichung von der obigen Bedingung steht.

Die Abweichung von kubischer Symmetrie tritt übrigens nicht nur in den optischen Eigenschaften hervor. Verbindungen wie $CaZrO_3$, $CaSnO_3$ und $CdTiO_3$ zeigen auch in den Pulveraufnahmen wegen Pseudosymmetrie eine Aufspaltung der Linien. Wie V. M. GOLDSCHMIDT gezeigt hat, sind diese Substanzen durch einen niedrigen Wert des Toleranzfaktors charakterisiert.

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El. VIII.

² — „ — — „ — VII.

³ — „ — — „ — VIII.

Tabelle CV.

Verbindung	t	Verbindung	t
$CdTiO_3$	0,93	$Na.NbO_3$	0,90
$CaTiO_3$	0,94	$KNbO_3$	1,02
$SrTiO_3$	1,02	$CaZrO_3$	0,90
$BaTiO_3$	1,09	$SrZrO_3$	0,97
KJO_3	0,90	$CaSnO_3$	0,92
$RbJO_3$	0,95	$YAlO_3$	0,95
$CsJO_3$	1,01	$LaAlO_3$	1,02
		$LaGaO_3$	0,98

Diese Erscheinungen müssen wir folgendermaßen deuten: Ist unsere Bedingung $R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$ genau erfüllt, also der korrigierte Toleranzfaktor genau gleich 1, so ist auch das Gitter genau kubisch und die Doppelbrechung 0 ($SrTiO_3$). Ist dagegen die Bedingung nicht genau erfüllt, so wird das Gitter rhombisch oder monoklin, indem kleine Verschiebungen der Atome oder kleine Deformationen des Gitters stattfinden, wodurch eine stabilere Anordnung erzielt wird. Bei vielen der Substanzen sind nur kleine Verschiebungen notwendig, um Gleichgewicht zu geben. Diese sind zu klein, um sich in den Röntgenaufnahmen merkbar zu machen, jedoch genügend groß, um die mehr empfindlichen optischen Eigenschaften nachweisbar zu beeinflussen ($YAlO_3$, $CaTiO_3$). Bei noch anderen Verbindungen treten stärkere Deformationen auf, die auch in den Röntgenogrammen durch Linienaufspaltung zum Ausdruck kommen ($CdTiO_3$, $CaZrO_3$).

Die Relation zwischen der kubischen, rhombischen und monoklinen Zelle einer idealisierten Perowskitstruktur geht aus den folgenden Angaben hervor:

	Kubisch	Rhombisch	Monoklin
$a:b:c$	1:1:1	$1:1:\frac{1}{2}\sqrt{2}$	$1:1:\frac{1}{2}\sqrt{2} \quad \beta = 90^\circ$
Z	1	2	2
Raumgruppe	O_h^1	V_h^{19}	C_{2h}^5
Koordinaten	A in $1a(000)$ B in $1b(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ O in $3a(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	A in $2a(000)$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ B in $2c(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ O in $2e(\frac{1}{2}00)(0\frac{1}{2}0)$ $+ 4f(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2})(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2})$ $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2})(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2})$	A in $2a(000)$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ A in $2d(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ O in $2c(\frac{1}{2}100)(0\frac{1}{2}0)$ $+ 4e(xy\bar{z})(\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z})$ $(\bar{x}\bar{y}\bar{z})(x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z)$ $x=y=\frac{1}{4} \quad z=\frac{1}{2}$

Die Kristallographen haben den Ausdruck „anomale Doppelbrechung“ eingeführt. Dieser Begriff umfaßt eine Reihe von Erscheinungen. Z. B. kann bei optisch isotropen Stoffen durch Einwirkung von außen eine Doppelbrechung hervorgerufen werden, und die Bezeichnung „anomal“ ist in

solchen Fällen berechtigt. Aber man verwendet auch dieses Wort mitunter bei Substanzen, wo die Doppelbrechung eine direkte Folge des inneren Aufbaues ist, speziell bei derartigen Verbindungen, die der äußeren Form nach einer höheren Symmetrie entsprechen, als die optischen Eigenschaften zeigen. Meiner Ansicht nach müssen wir wegen ihrer Empfindlichkeit den optischen Verhältnissen mehr vertrauen, als beispielsweise den Ergebnissen der Kristallmessung und den röntgenographischen Methoden.

Jedoch muß es erlaubt sein, in solchen Fällen, wo röntgenographisch keine Abweichung von der höheren Symmetrie festgestellt werden kann, bei der Strukturermittlung die höhere Symmetrie zugrunde zu legen, wenn man sich bewußt bleibt, daß die gefundene Struktur nur ein idealisiertes Bild der wirklichen Verhältnisse gibt¹.

Das Auftreten der Perowskitstruktur ist durch folgende Verhältnisse bedingt:

Theoretisch	Empirisch
$\frac{R_B}{R_O} > \sqrt{2} - 1$	$0,46 < \frac{R_B}{R_O} < 0,77$
$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$	$t = 1,0 \pm 0,1$

Sinkt der Toleranzfaktor unterhalb des Wertes 0,9, so entsteht im allgemeinen eine Ilmenitstruktur²:

<i>LiNbO₃</i>	<i>TiTiO₃</i> <i>MgTiO₃</i> <i>FeTiO₃</i> <i>MnTiO₃</i>	<i>AlAlO₃</i>	Ilmenit, Korund
<i>NaNbO₃</i>	<i>CdTiO₃</i>	<i>YAlO₃</i>	
<i>KNbO₃</i>	<i>CaTiO₃</i> <i>SrTiO₃</i> <i>BaTiO₃</i>	<i>LaAlO₃</i>	Perowskit
<i>RbNbO₃</i> <i>CsNbO₃</i>			Unbekannter Typus

Eine Ausnahme bildet das *NaJO₃*, dessen Struktur ein stark deformiertes Antiperowskitgitter ist³, d. h. die höchstgeladenen Kationen haben auch die höchste Koordinationszahl.

Steigt der Toleranzfaktor über 1,1, werden noch unbekannte Typen stabiler.

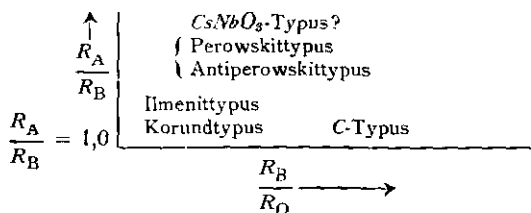
Ein zu kleiner Radius *R_B* gibt Strukturen mit Koordinationszahl kleiner als 6.

¹ Vgl. die *RbNO₃*-Struktur S. 75.

² Siehe die Tabelle von V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. d. D. chem. Ges. 60, 1263, 1927.

³ Vgl. S. 105.

Die kristallochemischen Beziehungen innerhalb der Klasse IV (so weit sie heute festgestellt werden können) sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben:



Allgemeine Schlussfolgerungen über den Bau der Gittertypen von Verbindungen A_2O_3 und ABO_3 .

Im vorstehenden wurde gezeigt, inwieweit das in der Einleitung gesteckte Ziel: Aufklärung über die Struktur der Verbindungen vom Typus A_2O_3 und ABO_3 zu bringen, erreicht wurde.

Planmäßige kristallochemische Untersuchungen über Verbindungen analoger chemischer Formeln sind von V. M. GOLDSCHMIDT¹ durchgeführt, bisher hauptsächlich an binären Verbindungstypen. V. M. GOLDSCHMIDT hat gezeigt, daß die Stabilität der Gittertypen außer von dem Mengenverhältnis der Bausteine von zwei Größen abhängt, nämlich vom Radienquotienten $\frac{R_A}{R_X}$ (bei binären Verbindungen A_mX_n), bzw. von mehreren Radienquotienten bei ternären Verbindungstypen, und von den Polarisations-eigenschaften der Bausteine. So ist in einigen Fällen der morphotrope Übergang zwischen zwei Typen von einer Änderung des Quotienten $\frac{R_A}{R_X}$ bedingt, wie z. B. der Übergang zwischen Rutiltypus und Flußspattypus. In anderen Fällen wird dagegen ein Übergang durch Änderung der Polarisations-eigenschaften ermöglicht. Als Beispiel einer derartigen Morphotropie kann der Übergang MgF_2 — — — $Mg(OH)_2$ angegeben werden.

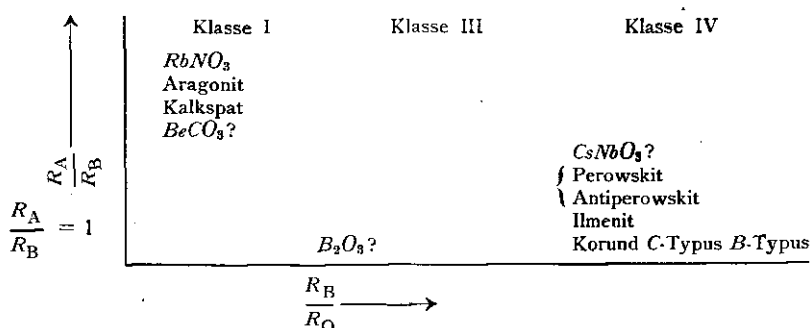
Die Verbindungen ABO_3 sind nun die ersten ternären Substanzen, deren kristallochemischen Beziehungen mit einiger Vollständigkeit erörtert sind². Der Befund V. M. GOLDSCHMIDT's, daß die Stabilität der Gittertypen von den Radienquotienten und der Polarisation abhängt, wird durch die Untersuchungen der Verbindungen A_2O_3 und ABO_3 in schönster Weise bestätigt. Es dürfte auch dies aus den schematischen Darstellungen 1, 2 und 3 mit genügender Deutlichkeit hervorgehen.

¹ Geochem. Vert.-Ges. d. El.

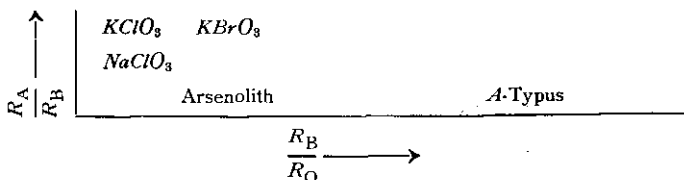
² L. VEGARD hat bereits an zwei Beispielen von Strukturen ABO_4 , nämlich dem Zirkontypus und dem Scheelittypus bei ternären Stoffen erörtert, welche Koordinaten der Atom-Positionen mit der Annahme einer Kugelpackung vereinbar seien, wobei er Kugelpackung als eine besonders stabile Anordnungsweise von Atomen betrachtet. Skr. Norske Vid. Akad. Oslo. I. M.-N. Kl. No. 11, 1925 und No. 6, 1927.

Ich habe zeigen können, daß ein Übergang von einem Typus mit ausgesprochenen Polarisations-eigenschaften zu einem ohne größere Polarisierung durch Steigerung der Temperatur in mehreren Fällen hervorgerufen werden kann. Dies bedeutet, daß die polarisierende Wirkung eines Ions mit steigender Temperatur abnimmt, wahrscheinlich wegen der größeren Wärmebewegung.

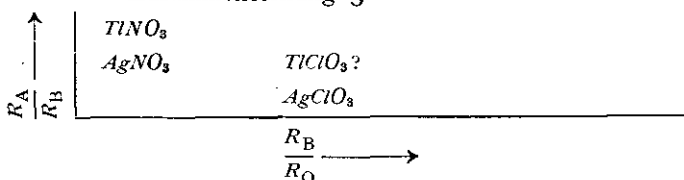
Zusammenstellung 1.



Zusammenstellung 2.



Zusammenstellung 3.



Ich werde zuerst einen kurzen Überblick über die Kristallarten geben, wo die Polarisationsphänomene in den Hintergrund getreten sind (nämlich die Kristallarten der Zusammenstellung 1). In dieser Tabelle habe ich der Übersichtlichkeit wegen das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen als Funktion von den Quotienten $\frac{R_B}{R_O}$ und $\frac{R_A}{R_B}$ abgebildet. Der Wert $\frac{R_A}{R_B} = 1$ entspricht den Sesquioxyden. Vom unbekanntem B_2O_3 -Typus gelangt man durch Vergrößerung des Quotienten $\frac{R_B}{R_O}$ zuerst zum Korund-Typus und demnächst zum C-Typus. Steigt der Wert von $\frac{R_B}{R_O}$ noch mehr, so gelangt

man weiter zum B -Typus und A -Typus. Der A -Typus jedenfalls (möglicherweise auch der B -Typus) gehört aber der Darstellung 2 an.

Von den Sesquioxiden zu Strukturtypen ABO_3 gelangt man durch Vergrößerung des Quotienten $\frac{R_A}{R_B}$. Gehen wir in der graphischen Darstellung von links nach rechts, so steigt die Koordinationszahl um das Ion B , während die Koordinationszahl um Ion A von unten nach oben zunimmt.

Wie bei binären Verbindungen, ließen sich auch bei den Substanzen ABO_3 in den meisten Fällen die Stabilitätsgebiete der Kristallarten durch gittergeometrische Überlegungen begründen. Die Strukturen konnten demnach annäherungsweise als Kugelpackungen aufgefaßt werden.

Das Ion B besitzt in allen Strukturarten (fortführend nur die der Zusammenstellung 1) genau die Koordinationszahl, die man nach dem Wert des Radienquotienten $\frac{R_B}{R_O}$ erwarten sollte, während die Koordinationszahl

um das Ion A nicht immer aus dem Wert des Quotienten $\frac{R_A}{R_O}$ abgeleitet werden kann. Ionen wie Ba^{+2} , Rb^+ z. B. sind nämlich genügend groß, um die Koordinationszahl 12 zu besitzen; in $BaCO_3$ und $RbNO_3$ ist die Zahl aber nur 9. Die kleinsten Kationen (Ionen B) beeinflussen also die Koordinationszahl um die größeren Ionen (A), während das umgekehrte in keinem Falle beobachtet ist. Die Hypothese über die Permanenz der Koordinationszahl bewährt sich demnach für kleine, hochgeladene Ionen (Koordinationszahl gleich 3 oder 4).

Bezüglich der Partikelabstände kann bemerkt werden, daß der Einfluß der Koordinationszahl bei mehreren Strukturtypen festgestellt werden konnte. Die Strukturermittlung des $KBrO_3$ zeigt ferner, daß die Partikelabstände bei unsymmetrischer Konfiguration scheinbar anderen Gesetzmäßigkeiten folgen als bei symmetrischer Konfiguration.

In der Darstellung 2 S. 156 habe ich die bekannten Strukturarten gesammelt, deren Stabilität von der Polarisierbarkeit des Ions B bedingt wird. Hierher gehören die Strukturtypen der Klasse II (einschließend den Arsenolithtypus und den A -Typus). Die Stellung der A -Kristallart ist jedoch ziemlich zweifelhaft, und es scheint mir heute nicht möglich, nachweisen zu können, von welchen Faktoren die Polarisierbarkeit des Kations abhängt. Der von mir festgestellte, charakteristische Bau der Radikale $(ClO_3)^-$, $(BrO_3)^-$, $(AsO_3)^{-3}$ usw. dürfte für ein Verständnis der Polarisation wertvoll sein. Der Befund, daß das Zentralion nicht in der Ebene der Sauerstoffionen liegt, steht zweifellos mit der Deformierbarkeit des Zentralions in Zusammenhang. Bemerkenswert ist auch, daß der Bau der Molekülmodelle von NH_3 , H_2O usw. dem der obigen Radikale sehr ähnlich ist.

Die Zusammenstellung 3 umfaßt die Kristallarten, deren Auftreten vom großen Polarisationsvermögen des Ions A abhängt. Keine dieser

Strukturarten ist aber vollständig bekannt, und es ist deshalb ausgeschlossen Schlußfolgerungen über den Aufbau dieser Substanzen zu ziehen.

Isomorphie- und Polymorphieverhältnisse. Das Stabilitätsgebiet jeder Strukturart ABO_3 ist also charakterisiert dadurch, daß erstens die Radienquotienten $\frac{R_A}{R_O}$ und $\frac{R_B}{R_O}$ innerhalb gewisser Grenzwerte liegen, zweitens, daß das Polarisationsvermögen bzw. die Polarisierbarkeit nicht gewisse Grenzen überschreiten.

Eine Isomorphie zweier Substanzen ABO_3 ist nur dann zu erwarten, wenn die Größen: Radienquotienten und Polarisationsseigenschaften der beiden Verbindungen so ähnlich sind, daß sie innerhalb der Grenzen des Stabilitätsgebietes derselben Strukturart liegen. Diese empirische Regel besitzt Allgemeingültigkeit und bildet das Grundgesetz der Isomorphie. Einige Beispiele aus den vorliegenden Arbeit sollen angeführt werden.

$LiNO_3$, $NaNO_3$ und $AgNO_3$ genügen alle den Radienbedingungen der Kalkspatanordnung. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisieren aber nur $LiNO_3$ und $NaNO_3$ im Kalkspattypus. Der Unterschied zwischen der Polarisationswirkung des Li^+ und des Na^+ ist demnach so klein, daß sie beide den Polarisationsbedingungen der Kalkspatanordnung genügen. Das Ag^+ andererseits besitzt wegen des prinzipiell verschiedenen Ionenbaues eine viel größere Polarisationswirkung als Li^+ und Na^+ und fällt außerhalb des Stabilitätsgebietes des Kalkspattypus. Bei höherer Temperatur aber kristallisiert auch $AgNO_3$ mit Kalkspat isomorph. Die thermodynamischen Faktoren verursachen nämlich eine Änderung der Gitterenergie (in diesem Fall wahrscheinlich durch Änderung der Polarisationsseigenschaften), die hinreichend groß ist, um den morphotropen Übergang $AgNO_3$ -Typus \rightarrow Kalkspattypus zu ermöglichen.

Der Unterschied in der Energie zweier Strukturarten ist am kleinsten an der Grenze zwischen den Stabilitätsgebieten der beiden Typen. Dies gibt uns den Schlüssel für ein Verständnis der Polymorphie. Der Energieunterschied ist an der Grenze nämlich kleiner, als der von einer Änderung der thermodynamischen Faktoren hervorgerufene. Z. B. ist der Unterschied in der Gitterenergie des Kalkspattypus und des Aragonittypus recht klein, selbst wenn man ziemlich weit von der Grenze entfernt ist. Deshalb kann sowohl $CaCO_3$ als KNO_3 in beiden Typen kristallisieren, je nach den Bildungsbedingungen. $MgCO_3$ und $BaCO_3$ dagegen liegen zu weit von der Grenze, und deswegen kristallisieren diese Verbindungen nur im Kalkspattypus bzw. Aragonittypus.

Der Ionisationszustand der Atome. Ich habe in der vorliegenden Arbeit stets ionisierten Zustand der Partikeln vorausgesetzt, jedoch ohne eine Begründung dafür zu geben. Es scheint heute unmöglich zu sein, eine sichere Entscheidung bezüglich dem Ionisationszustand der Atome in den Kristallgittern zu treffen. An dieser Stelle beabsichtige ich nicht, diese

Frage zu einer eingehenden Behandlung aufzunehmen. Ich will nur auf folgende Erscheinung aufmerksam machen:

In allen Strukturen A_2O_3 und ABO_3 ist immer ein elektropositives Atom in erster Sphäre von elektronegativen Atomen umgeben, und umgekehrt. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Atome jedenfalls primär (während der Kristallbildung) ionisiert waren. Diese Erscheinung erlaubt uns aber nicht zu schließen, daß der ionisierte Zustand beibehalten wird. In Gittern wie $NaCl$ ist es jedoch wahrscheinlich, daß die Na - und Cl -Partikeln sich fortgehend als abgetrennte Ionen Na^+ und Cl^- verhalten. Die elektrostatischen Kräfte sind nämlich zwischen diesen Ionen so klein, daß eine größere Überziehung der Elektronendichte des Anions zum Kation nicht stattfinden kann. Ist aber der Kation klein und hochgeladen, so muß eine derartige Überführung von Elektronendichte von Anion zum Kation stattfinden. Das schließliche Resultat entspricht einer homöopolaren Bindungsweise. Es ergibt sich demnach, daß dem wellenmechanischen Atombild nach der Unterschied zwischen der heteropolaren und der homöopolaren Bindungsart nur ein gradueller ist¹. Es kann im Zusammenhang hiermit bemerkt werden, daß die Manchesterschule in ihren Arbeiten, um eine bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zu erhalten, schon vor mehreren Jahren dazu gezwungen wurde, eben eine solche Überführung von Elektronen von den Sauerstoffionen zu S^{+6} oder Si^{+4} in den Gruppen SO_4 und SiO_4 vorauszusetzen².

¹ Man vergleiche die analogen Ergebnisse von FAJANS über die Bindungsverhältnisse in komplexen Radikalen, Zs. f. Krist. 66, 321, 1928.

² R. W. JAMES, W. A. WOOD, Proc. Roy. Soc. London A. 109, 606, 1925.

ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Die zahlenmäßigen Ergebnisse der Strukturuntersuchungen im speziellen Teil der vorliegenden Arbeit werden im folgenden kurz zusammengestellt. WYCKOFF's Bezeichnungen werden zugrundegelegt.

Die Korundstrukturen.

Bekannter Strukturtypus. Methode: Pulver.

Rgr. (Raumgruppe) = D_{3d}^6 ; Z (Molekülanzahl) = 2

Metallatome in $4c$ mit Parameter u

Sauerstoffatome in $6e$ mit Parameter v .

Gitterdimensionen und berechnete Dichten.

Substanz	r in Å	a	Dichte berech.
<i>Al₂O₃</i>	$5,13 \pm 0,02$	$55^{\circ}16' \pm 5'$	3,96
<i>Ti₂O₃</i>	$5,42 \pm 0,01$	$56^{\circ}50' \pm 5'$	4,58
<i>V₂O₃</i>	$5,45 \pm 0,03$	$53^{\circ}49' \pm 8'$	5,04
<i>Cr₂O₃</i>	$5,35 \pm 0,03$	$55^{\circ}0' \pm 8'$	5,25
<i>Fe₂O₃</i>	$5,42 \pm 0,02$	$55^{\circ}14' \pm 5'$	5,25
<i>Ga₂O₃</i>	$5,31 \pm 0,02$	$55^{\circ}50' \pm 5'$	6,44
<i>Rh₂O₃</i>	$5,45 \pm 0,03$	$55^{\circ}43' \pm 8'$	8,20

Für u ergab sich bei allen Verbindungen $u = 0,10 \pm 0,01$, während $v \sim 0,30$ ist.

Die mittleren Atomabstände betragen:

$$\begin{array}{ll}
 Al-O = 1,92 \text{ Å} & Fe-O = 2,02 \text{ Å} \\
 Ti-O = 2,04 \text{ Å} & Ga-O = 1,99 \text{ Å} \\
 V-O = 2,00 \text{ Å} & Rh-O = 2,03 \text{ Å} \\
 Cr-O = 1,99 \text{ Å} &
 \end{array}$$

Die Koordinationszahlen sind 6 und 4.

Die Strukturen des C-Typus.

Neuer Strukturtypus. Methode: Laue, Pulver.

Rgr. = T^5 $Z = 16$.

Metallatome in $8b$ mit Parametern t

$12c$ — „ — u

$12c$ — „ — v

Sauerstoffatome in 24-zähligen Lagen mit Parametern $x_1 y_1 z_1$

24 — „ — — „ — $x_2 y_2 z_2$

Gitterdimensionen und berechnete Dichten

Substanz	a in Å	Dichte berech.	Substanz	a in Å	Dichte berech.
Sc_2O_3	$9,79 \pm 0,03$	3,89	Dy_2O_3	$10,63 \pm 0,02$	8,20
Mn_2O_3	$9,41 \pm 0,01$	5,00	Ho_2O_3	$10,58 \pm 0,02$	8,36
Y_2O_3	$10,60 \pm 0,02$	5,00	Er_2O_3	$10,54 \pm 0,02$	8,65
In_2O_3	$10,12 \pm 0,03$	7,07	Tm_2O_3	$10,52 \pm 0,02$	8,77
Sm_2O_3	$10,85 \pm 0,02$	7,21	Yb_2O_3	$10,39 \pm 0,02$	9,28
Eu_2O_3	$10,84 \pm 0,02$	7,30	Cp_2O_3	$10,37 \pm 0,02$	9,42
Gd_2O_3	$10,79 \pm 0,02$	7,62	Tl_2O_3	$10,57 \pm 0,03$	10,11
Tb_4O_3	$10,70 \pm 0,02$	7,81			

Die Parameterwerte sind:

$$t = 0,25 \quad u = 0,021 \pm 0,007 \quad v = 0,542 \pm 0,014$$

$$x_1 \sim y_1 \sim x_2 \sim \frac{1}{8} \quad z_1 \sim y_2 \sim z_2 \sim \frac{3}{8}$$

Der Parameter t ist wahrscheinlich genau gleich $\frac{1}{4}$. Die Parameter der Sauerstoffatome dürfen nicht mehr als $\pm 0,02$ vom Werte $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{3}{8}$ verschieden sein.

Die Atomabstände.

$Sc - O = 2,18 \text{ \AA}$	$Eu - O = 2,42 \text{ \AA}$	$Er - O = 2,35 \text{ \AA}$
$Mn - O = 2,10 \text{ \AA}$	$Gd - O = 2,41 \text{ \AA}$	$Tm - O = 2,34 \text{ \AA}$
$Y - O = 2,36 \text{ \AA}$	$Tb - O = 2,39 \text{ \AA}$	$Yb - O = 2,31 \text{ \AA}$
$In - O = 2,25 \text{ \AA}$	$Dy - O = 2,37 \text{ \AA}$	$Cp - O = 2,31 \text{ \AA}$
$Sm - O = 2,42 \text{ \AA}$	$Ho - O = 2,36 \text{ \AA}$	$Tl - O = 2,36 \text{ \AA}$

Die Koordinationszahlen sind 6 und 4.

Die Kristallstruktur von Bixbyit.

Methode: Laue, Pulver.

Es wurde gezeigt, daß die Formel des Bixbyits als $(Fe, Mn)_2O_3$ geschrieben werden muß. Der Bixbyit kristallisiert im C-Typus. Die Parameterwerte sind wie für die übrigen Sesquioxyde dieses Typus:

$$a = 9,35 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad (Fe, Mn) - O = 2,08 \text{ \AA}$$

Durch Vergleich mit dem Abstand $Fe - O$ im Hämatit ergibt sich, daß die Partikelabstände im C-Typus etwa 2% größer als die im Korundtypus sind.

Die Kalkspatstrukturen.

Bekannter Strukturtypus. Methode: Pulver.

$$\text{Rgr.} = D_{3d}^6 \quad Z = 2$$

Atome A in Positionen $2b$.

Atome B in Positionen $2a$.

Atome O in Positionen $6e$ mit Parameter u .

Die Gitterdimensionen und berechneten Dichten sind:

$$\begin{array}{lll} \text{LiNO}_3 & r = 5,74 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha = 48^\circ 3' \pm 10' & D = 2,38 \\ \text{CdCO}_3 & r = 6,112 \pm 0,006 \text{ \AA} & \alpha = 47^\circ 24' \pm 5' & D = 5,02 \end{array}$$

Bei LiNO_3 ist $u = 0,264 \pm 0,006$ und gibt $\text{Li}-\text{O} = 2,15 \text{ \AA}$ und $\text{N}-\text{O} = 1,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Die Intensitäten stimmen mit dem Fall eines ideal vollkommenen Kristalls am besten überein.

Bei CdCO_3 ist $u \sim \frac{1}{4}$; dieser Wert entspricht den Abständen $\text{Cd}-\text{O} = 2,31 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{O} = 1,23 \text{ \AA}$.

Die Aragonitstrukturen.

Bekannter Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

$$\text{Rgr.} = V_h^{16} \quad Z = 4$$

Atome A in Positionen	$4c$	mit Parametern	u_1 und v_1
— B	— „ —	$4c$	— „ — u_2 und v_2
— O	— „ —	$4c$	— „ — u_3 und v_3
— O	— „ —	$8d$	— „ — xyz .

Die Gitterdimensionen.

Substanz	a in \AA	b in \AA	c in \AA
SrCO_3	(5,13)	(8,42)	(6,10)
BaCO_3	$5,29 \pm 0,04$	$8,88 \pm 0,06$	$6,41 \pm 0,04$
PbCO_3	$5,14 \pm 0,03$	$8,45 \pm 0,05$	$6,10 \pm 0,03$

Der Parameter u_1 ist bei allen 3 Verbindungen genau = 0. Für v_1 ergab sich: bei SrCO_3 $0,403 \pm 0,006$, bei BaCO_3 $0,417 \pm 0,010$, bei PbCO_3 $0,422 \pm 0,010$.

Die Positionen der C - und O -Atome ließen sich nicht aus den Reflexionsintensitäten ermitteln. Die Koordinationszahlen um die Ionen A und B sind 9 bzw. 3.

Die Struktur von AgNO_3 .

Neuer Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

$$\text{Rgr.} = \text{einer der folgenden } V^1, V^2, V^3, V^4 \quad Z = 8$$

Wahrscheinlich 30 Parameter.

$$a = 6,97 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 7,34 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad c = 10,14 \pm 0,08 \text{ \AA}$$

$$a:b:c = 0,949:1:1,381.$$

Die Struktur von $RbNO_3$.

Neuer Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

Rgr. C_{3v}^5 . (Es ist doch nicht ausgeschlossen, daß die Symmetrie monoklin ist; die hier angegebene Struktur muß demnach als eine Pseudostruktur angesehen werden.)

$$Z = 4.$$

$$r = 7,36 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad a = 109^\circ 28' \pm 15'$$

Rb-Atome in Positionen: 1 *a* (ohne Parameter) + 3 *b* (Parameter u_1 und v_1)

N-Atome in Positionen: 1 *a* (Parameter *t*) + 3 *b* (— u_2 und v_2)

O-Atome in Positionen: 3 *b* (— u_3 und v_3) + 3 *b* (— u_4 und v_4)
+ 6 *c* (Parameter *xyz*).

Die *Rb*-Atome bilden ein fast flächenzentriertes Gitter ($u_1 \sim \frac{1}{2}, v_1 \sim 0$), ebenfalls die *N*-Atome ($t \sim \frac{1}{2}, u_2 \sim 0, v_2 \sim \frac{1}{2}$). Die Sauerstoffdreiecke liegen nicht alle senkrecht der trigonalen Achse, nur das von den *O*-Atomen in 3 *b* (Parameter u_3 und v_3) gebildete.

Die Struktur des $KClO_8$.

Neuer Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

$$\text{Rgr.} = C_{2h}^2 \quad Z = 2$$

$$a = 4,66 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad b = 5,59 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 7,11 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad \beta = 109^\circ 41'$$

$$a:b:c = 0,834:1:1,272$$

K-Atome in Positionen 2 *d* mit Parametern u_1 und v_1

Cl-Atome — 2 *d* — u_2 und v_2

O-Atome — 2 *d* — u_3 und v_3

O-Atome — 4 *e* — *xyz*.

Es wurde festgestellt, daß eine nahe Verwandtschaft mit den Kalkspatstrukturen vorhanden war.

Die Struktur des $KBrO_8$.

Neuer Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

$$\text{Rgr.} = C_{3v}^5 \quad Z = 1$$

$$r = 4,403 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad a = 86^\circ 0' \pm 5'$$

K-Atom in Position 1 *a* ohne Parameter $D = 3,25$

Br-Atom — 1 *a* mit Parameter *t*

O-Atome in Positionen 3 *b* mit Parametern *u* und *v*

Es ergab sich: $t = 0,500 \pm 0,015$ $u = 0,58 \pm 0,03$ $v = 0,125 \pm 0,030$

Diese Werte geben:

$$K-O = 2,67 \text{ \AA} \text{ und } 3,11 \text{ \AA}$$

$$Br-O = 1,68 \text{ \AA}.$$

Die Struktur des HfO_3 .

Neuer Strukturtypus. Methode: Pulver.

Rgr. = einer der folgenden V^1, V^2, V^3, V^4 $Z = 4$

Parameteranzahl wahrscheinlich gleich 15.

$a = 5,53 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $b = 5,92 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $c = 7,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$

$a:b:c = 0,933:1:1,309$.

Die Struktur des $NaJO_3$.

Neuer Strukturtypus. Methode: Pulver.

Rgr. = V_h^{19} $Z = 2$

$a = 5,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 6,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 4,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$a:b:c = 0,903:1:0,636$ D ber. = 4,40

Na-Atome in Positionen $2a$

J-Atome — „ — $2c$

O-Atome — „ — $2d$

O-Atome — „ — $4e$

Die gefundene Struktur kann als eine Anti-Perowskitstruktur bezeichnet werden.

$Na-O = 2,15 \text{ \AA}$ und $2,03 \text{ \AA}$

$J-O = 2,87 \text{ \AA}$, $2,95 \text{ \AA}$ und $3,18 \text{ \AA}$.

Die Perowskitstrukturen.

Bekannter Strukturtypus. Methode: Pulver.

Rgr. = O_h^1 (unter Voraussetzung kubischer Symmetrie) $Z = 1$

Atome A in Positionen $1a$

Atome B — „ — $1b$

Atome O — „ — $3a$

Die Gitterkonstanten, berechnete Dichten und Partikelabstände sind:

Substanz	a in \AA	D berech.	$A-O$ und $B-O$ in \AA	
$CsJO_3$	$4,662 \pm 0,002$	4,99	3,296	2,331
$SrZrO_3$	$4,094 \pm 0,003$	5,44	2,894	2,047
$CdTiO_3$	$3,75 \pm 0,05$	6,5	2,65	1,88

In den Aufnahmen des $CdTiO_3$ sind die Pulverlinien wegen Pseudosymmetrie aufgespalten.

KNO_3 .

Bekannter Strukturtypus. Methode: Laue, Dreh, Pulver.

Rgr. = V_h^{16} isomorph mit Aragonit. $Z = 4$

$a = 5,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $b = 9,14 \pm 0,07 \text{ \AA}$ $c = 6,41 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

AgClO₃ und *AgBrO₃*.

Neuer Strukturtypus. Methode: Bragg, Laue, Dreh, Pulver.

Rgr. = V_d^{11} (wahrscheinlich, nicht eindeutig bestimmt). $Z = 8$

$$AgClO_3: a = 8,475 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad c = 7,90 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

MgTiO₃, *LiNbO₃*.

Neuer Strukturtypus. Methode: Pulver.

$$\text{Rgr.} = C_{3i}^2 \quad Z = 2$$

Atome *A* in Positionen $2c$

Atome *B* in Positionen $2c$

Atome *O* in Positionen $6f$

$$MgTiO_3: r = 5,40 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 1' \pm 8'$$

$$LiNbO_3: r = 5,47 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 43' \pm 10'$$

