Die Analyse von Kristallen mit den Röntgen-Strahlenspektrometer.

Von

W. L. BRAGG.¹

Mit 7 Figuren im Text.

In einer früheren Mitteilung an die Royal Society² wurde ein Versuch gemacht, für gewisse Kristalle, die genaue Natur des beugenden Systemes zu bestimmen, das die LAUESchen X-Strahlen-Beugungsphotographien hervorruft. Die zur besonderen Untersuchung herangezogenen Kristalle waren die isomorphen Alkalihalogenide NaCl, KCl, KBr, KJ. Wie bei den ursprünglichen Versuchen von LAUE und seinen Mitarbeitern brachte man einen dünnen Schnitt des Kristalles in den Weg eines engen Bündels von X-Strahlen, worauf die durch den Kristall gebeugte Strahlung auf die photographische Platte einwirkt. Durch die Feststellung, welche Unterschiede in der Photographie hervorgerufen wurden, wenn man in den Kristallen die schwereren durch leichtere Atome ersetzte, kam man zu einer bestimmten Anordnung für die beugenden Punkte des Kristallgitters.

Wenngleich es bei diesen einfachen Salzen möglich war, die Lage der Atome von Alkali-Metall und Halogen, die die Elemente des räumlichen Beugungsgitters bilden, festzustellen, ist doch dies Verfahren, das als photographische Methode bezeichnet werden soll, nur von sehr beschränkter Anwendungsmöglichkeit. Nur die außerordentlich einfache Natur der Struktur vom Natriumchlorid ermöglichte dessen Analyse. Andererseits liefert das X-Strahlenspektrometer, welches W. H. BRAGG zur Untersuchung der Reflexion vom X-Strahlen an Kristallen vorgeschlagen hat³, eine viel wirkungsvollere Methode zur Untersuchung der Struktur von Kristallen.

¹ Aus *Proc. Roy. Soc. A.* 89 (1914), 468 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² W. L. BRAGG, *Proc. Roy. Soc. A.* 89 (1914), 249.

³ W. H. BRAGG u. W. L. BRAGG, *Proc. Roy. Soc. A.* 88 (1913), 428.

Das photographische Verfahren arbeitet so, daß ein Bündel von „weißer“ X-Strahlung auf den Kristall geworfen wird; und dann vergleicht man die Stärke der von verschiedenen Arten von Ebenen (Netzen) des Punktsystems, in dem die Atome angeordnet sind, reflektierten Bündel. Das X-Strahlenspektrometer benutzt eine monochromatische Strahlung, und die Flächen werden im einzelnen nacheinander untersucht. Zuerst ergibt das Spektrometer den Abstand in Zentimetern zwischen den einzelnen, zur untersuchten Fläche parallelen Ebenen. Überdies zeigt die Prüfung, wenn die aufeinanderfolgenden Ebenen von gleicher Zusammensetzung sind. Wenn andererseits die Ebenen in Gruppen vorkommen, so daß jede Gruppe mehrere Ebenen von verschiedener Natur enthält, so kann das Instrument, wie sich hoffentlich aus den weiterhin angeführten Ergebnissen zeigen wird, den genauen Abstand und die relativen Massen der Ebenen dieser Gruppen liefern. Dies bedeutet, daß wir hinreichend viel Gleichungen erhalten können, um die Struktur irgendeines Kristalles, einerlei wie kompliziert sie sei, aufzulösen, wenngleich die Lösung nicht immer leicht zu finden ist. In der vorliegenden Mitteilung möchte ich die Auflösung der Frage für verschiedene Kristalltypen mitteilen. Für viele der experimentellen Ergebnisse bin ich meinem Vater verbunden; die übrigen sind in Leeds mit einem der von ihm konstruierten Spektrometer erhalten worden.

Parallel zu irgendeiner seiner möglichen Flächen kann man einen Kristall als aufgebaut aus einer Reihe von Ebenen betrachten. Jede Ebene geht durch die Mittelpunkte von einer oder mehreren Scharen von Atomen, die in allen Beziehungen gleich sind. Die aufeinanderfolgenden Ebenen, die man trifft, wenn man in einer Richtung senkrecht zur betrachteten Fläche fortschreitet, brauchen nicht identischen Charakter zu haben. Sie können jedoch immer derart in Gruppen eingestellt werden, daß jede Gruppe eine von jeder Art der Ebenen enthält, die in unveränderlicher Ordnung angeordnet sind. Es wird vorgeschlagen, den Abstand zwischen den Gruppen mit $d_{(h,k,l)}$ zu bezeichnen, wenn hkl die Indizes der Kristallfläche sind. Das Muster der Anordnung der Ebenen wiederholt sich im Abstand von $d_{(h,k,l)}$.

Als Beispiel für die Anordnung dieser Ebenen können wir den kubischen Kristall von Natriumchlorid, NaCl , wählen. Die Struktur dieses Kristalles ist in der oben zitierten Abhandlung erläutert worden. Es wurde dort gezeigt, daß die Anordnung von Natrium-

und Chloratomen in diesem Kristall sehr angenähert so sein muß, wie die Fig. 1 zeigt. Wir haben hier Punkte von zwei Arten, schwarze und weiße, die sich in den Ecken einer Anzahl von Würfeln befinden. Parallel zu irgendeiner Würfelkante, wie etwa AB , sind die Punkte in Reihen von abwechselnd schwarzen und weißen angeordnet. Die Messungen eines einzelnen Kristalles liefern nur diese

Fig. 1.

Anordnung von Punkten zweier Arten und zeigen nicht sogleich, wieviel Atome mit jedem der einzelnen Punkte in Verbindung stehen. Der Einfachheit wegen wurde die Annahme gemacht, daß in jedem Punkt ein einzelnes Atom vorhanden sei. Ein jeder der untersuchten Kristalle hat die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit dieser Annahme gestützt, denn es kann für die übrigen Kristalle gezeigt werden, deren Struktur nun aufgeklärt ist, daß die beugenden Punkte aller dieser Kristalle auch eine Gruppe von n Atomen darstellen, wenn die Punkte in Fig. 1 einer Gruppe von n Atomen entsprechen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß dies zutreffen sollte für so verschiedene Kristalle, wie Alkali-halogenide, Ammoniumchlorid, Diamant, Flußspat, Pyrit, Zinkblende und die Klassen der

Calcite und Dolomite, für die alle die Struktur aufgefunden worden ist. Im Hinblick hierauf soll angenommen werden, daß die beugenden Punkte Atome sind.

Die Ebenen parallel zur Würfelfläche $ABCD$ enthalten Natrium- und Chloratome in gleicher Anzahl. Die aufeinanderfolgenden Ebenen $ABCD$, $lpmn$, $EFGH$ sind in ihren Eigenschaften identisch, und wenn wir die Seite AD gleich $2a$ setzen, so werden diese Ebenen den Abstand a voneinander haben. Demnach ist $d_{(100)} = a$.

Die Ebenen parallel zu $DBFH$ enthalten auch Natrium- und Chloratome und die aufeinanderfolgenden Ebenen sind identisch. Es ist leicht zu sehen, das $d_{(110)} = a/\sqrt{2}$ ist.

Anders ist es bei den Ebenen, die parallel zu EDB sind und die die Indizes (111) haben. Die Ebene EDB geht allein durch Natriumatome, wie man aus der Betrachtung der Figur erkennt. Die nächste Ebene ehc geht nur durch Chloratome und die folgende wieder nur durch Natriumatome. Wir müssen um den Abstand des Lotes vom E auf AFH fortschreiten, um von einer Natriumebene zur nächsten zu gelangen. Demnach haben wir $d_{(111)} = 2a/\sqrt{3}$.

Diese Ergebnisse sind in Fig. 1B dargestellt.

Wir wollen nun betrachten, was die Untersuchungen mit dem X-Strahlenspektrometer über die Natur dieser Ebenen aussagen können. Wenn monochromatische Strahlung auf eine Anzahl gleichweit voneinander entfernter Ebenen fällt, von denen eine jede nur einen kleinen Bruchteil dieser Strahlung reflektieren kann, so ist praktisch eine Reflexion nur dann vorhanden, wenn die Beziehung

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

stattfindet. λ ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlen, θ der Spiegelungswinkel der Reflexion, d der Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden Ebenen und n eine ganze Zahl. Demnach ist Reflexion möglich bei einer Anzahl von Winkeln θ_1 , θ_2 , θ_3 usw. deren Sinus in arithmetischer Progression stehen, indem man für n ganze Zahlen einsetzt. Als Quelle der monochromatischen Strahlung bei diesen Untersuchungen diente ein X-Strahlenrohr mit Antikathode vom Palladium. Von W. H. BRAGG¹ ist gezeigt worden, daß dies Metall nur sehr wenig allgemeine Strahlung liefert, daß aber ein großer Teil der Energie des Spektrums in zwei Linien konzentriert wird, deren eine viel stärker ist als die andere. Auf diese starke

¹ S. oben, S. 430.

Palladiumlinie werden wir uns weiterhin beziehen. Ihre Wellenlänge ist 0.576×10^{-8} cm.

In früheren Arbeiten sind Beispiele mitgeteilt für die Kurven, die man bei der Untersuchung der Reflexion von einer Kristallfläche erhält. Es werden eine Reihe Messungen der Stärke des reflektierten Bündel für verschiedene Winkel gemacht, wobei Kristall und Ionisationskammer immer so gestellt werden, daß sie ineinander reflektieren. Bei allen Winkeln findet eine allgemeine Reflexion statt. Bei den Winkeln $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, die der Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

genügen, wenn $\lambda = 0.576 \times 10^{-8}$ cm ist, lagert sich eine starke besondere Reflexion über die allgemeine. Indem man die Reflexion bei diesen Winkeln von der bei benachbarten Winkeln abzieht, erhält man ein Maß für die Intensität dieser besonderen Reflexion. Der Betrag der allgemeinen Reflexion ist fast immer gering im Vergleich mit der besonderen Reflexion, wenn eine Palladiumröhre zur Verwendung kommt.

In dieser Mitteilung sollen nur die Intensitäten der Spekttra und die Reflexionswinkel angegeben werden. In einigen von meinem Vater untersuchten Fällen hatte die benutzte Röhre eine Antikathode von Rhodium, dessen Spektrum fast mit dem des Palladiums identisch ist.

Tabelle 1.

Die Winkel geben die Stellung der Ionisationskammer an. Die Zahlen sind proportional den Intensitäten der Spekttra.

	Int.	Wink.	Int.	Wink.	Int.	Wink.	Int.	Wink.	Int.	Wink.
Steinsalz, Pd-Strahlen										
(100)	100	11.7°	30	23.8°	7	36.2°				
(110)	100	16.5	24	34.0	7	52.0				
(111)	20	10.2	100	20.6	0	—	6	42.5°		
Flußspat, Pd-Strahlen										
(100)	0	—	100	24.5	0	—	13	50.5		
(110)	100	17.4	16	35.4	6	51.5				
(111)	100	10.7	0	21.5	10	32.5	9	43.7	3	53.5°
Zinkblende, Rh-Strahl.										
(100)	40	12.8	100	25.9	0					
(110)	100	18.2	25	37.2	7	57.5				
(111)	100	11.4	5	23.0	8	34.7				
Pyrit, Rh-Strahlen										
(100)	100	13.0	0	26.2	0	39.6	14	53.8	4	69.0
(110)	100	13.1	50	37.2	0	—	0			
(111)	80	11.4	100	22.6	50	34.2	0	—	22	58.8

Die Intensitäten der Spektre vom Steinsalz sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse für die Fläche 100 und 110 entsprechen dem, was wir als Normalfall bezeichnen. Die Reflexion der ersten Ordnung, für die Θ^1 den durch $\lambda = 2d \sin \Theta_1$ gegebenen Wert hat, ist sehr ausgesprochen. Die Reflexion der zweiten Ordnung, wofür $2\lambda = 2d \sin \Theta_2$ gilt, ist viel weniger intensiv und die anderen Reflexionen nehmen regelmäßig an Intensität ab, wenn die Ordnung der Reflexion zunimmt.

Es ist zu bemerken, daß Θ_1 für die Fläche (100) 5.9° , Θ_1 für die Fläche (110) 8.25° ist:

$$\frac{\sin 8.25^\circ}{\sin 5.9^\circ} = 1.43 = \sqrt{2} = \frac{d_{(100)}}{d_{(110)}}.$$

Die von der Fläche (111) reflektierten Spektre haben ein sehr verschiedenartiges Aussehen. Es ist jetzt das zweite Spektrum viel ausgesprochener als das erste. Die Ursache hierfür zeigt sich, wenn man die Anordnung der Ebenen parallel dieser Fläche berücksichtigt (s. Fig. 1B). Anstatt der aufeinanderfolgenden Ebenen mit völlig gleichem Charakter wechseln hier Natrium- und Chlorebenen miteinander ab.

Das erste Spektrum entspricht dem Zwischenraum $d_{(111)}$ zwischen den Chlorebenen. Die Reflexion, die diesem Zwischenraum entspricht, wird jedoch zerstört durch die Zwischenlagerung der leichteren Natriumebenen genau zwischen die Chlorebenen.

Die Wirkung hiervon besteht darin, daß alle ungraden Spektre im Vergleich zu den graden geschwächt werden. Wenn die Natriumebenen so leicht wären, daß sie überhaupt keine Wirkung hätten, so würden die ungraden Spektre in ihrer normalen Stärke erscheinen. Wenn sie ebenso stark reflektieren würden, wie die Chlorebenen, so würden die ungraden Spektre völlig verschwinden, denn dann hätte man eine Aufeinanderfolge identischer Ebenen in einem Abstand $d_{(111)}/2$. Was tatsächlich vorhanden ist, stellt einen mittleren Zustand dar.

Dieser sehr einfache Fall ist mit einiger Ausführlichkeit besprochen worden, um das folgende klarzumachen. Es sollen nunmehr zwei Kristalle betrachtet werden, bei denen etwas kompliziertere Verhältnisse vorhanden sind.

¹ Die in Tab. 1 angeführten Winkel bezeichnen die Aufstellung der Ionisationskammer; sie können mit viel größerer Genauigkeit bestimmt werden als die Reflexionswinkel, die halb so groß sind.

Zinkblende, ZnS . Dieser Fall ist von besonderem Interesse, weil dies Kristallmaterial ursprünglich von LAUE bei seinen Untersuchungen benutzt worden ist. Die Spektren für die Hauptflächen wurden von W. H. BRAGG erhalten und in unserer gemeinschaftlichen Mitteilung¹ über „Die Struktur des Diamanten“ ist ein kurzer Bericht über die Kristallstruktur gegeben.

Fig. 2.

Die Anordnung der schweren Zinkatome des Kristalles wird durch die LAUE-Photographie enthüllt; sie liegen auf einem kubischen Gitter mit Flächenmittelpunkten, ebenso wie die Chloratome im Natriumchlorid. Dieser Schluß kann bewahrheitet werden durch einen Vergleich der Dimensionen der Abstände für Steinsalz und Zinkblende. Wenn die Atome des Metalles in beiden Fällen nach demselben Typus des kubischen Raumgitters angeordnet sind, dann können die relativen Dimensionen des Gitters gefunden werden durch Vergleich der Molekularvolumina der beiden Stoffe. Der Ab-

¹ *Proc. Roy. Soc. A.* 89, 277.

stand $2a$ sollte der Kubikwurzel des Molekularvolumens proportional sein und demnach $\sin \Theta_1$ umgekehrt proportional dieser Größe. Dies findet sich nun auch in der Tat.

Die Zinkatome sind also in einem kubischen Raumgitter mit Flächenmittelpunkten angeordnet. Dies Gitter möge nun eine Verschiebung erleiden in der Richtung einer Würfeldiagonale (DF in Fig. 2), doch so, daß es sich selbst parallel bleibt. Der Betrag der Verschiebung ist gerade so, daß der Punkt D in den Mittelpunkt des kleinen Würfels $DdQCLOnN$ gebracht wird, von dem er früher eine Ecke bildete. Die neuen Punkte, zu denen man so kommt, geben die Lage der Schwefelatome an.

Die Hauptebenen haben dann die Anordnung, welche in Fig. 2B dargestellt ist.

Nach Tabelle 1 sind die Spektren von (110) allein normal; für 100 sind die ungraden Spektren schwach im Verhältnis zu den graden genau wie bei der Steinsalzfläche (111). Die (111)-Ebenen zeigen einen neuen Typus, insofern die Schwefelebenen so gelagert sind, daß sie das zweite Spektrum gegenüber dem ersten und dem dritten zu unterdrücken suchen. Die Wirkung hiervon ist bei den Spektren sehr bemerkenswert. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die trigonale Achse, senkrecht zu den Ebenen (111) dieses Kristalles durch diese Anordnung der Atome polar wird. Geht man auf ihr in einer Richtung vorwärts, so werden die Ebenenpaare von Zn und S in anderer Ordnung getroffen, als wenn man in der umgekehrten Richtung vorgeht. Dies erklärt die Tatsache, daß die Zinkblende zur ditesseral-polaren Klasse des kubischen Systems gehört.

Flußspat, CaF_2 , stellt einen sehr ähnlichen Fall dar. Auch hier sind wieder die Atome des Metalles im kubischen Gitter mit Flächenmittelpunkten angeordnet. Die Normalität der (110)-Spektren zeigt, daß die Fluoratome in den (110)-Ebenen des von den Calciumatomen gebildeten Gitters liegen, und wir stellen sie deswegen in die Mittelpunkte der acht Würfel, in die der große Würfel $ABCDEFGH$ in Fig. 1 geteilt ist. Da nunmehr doppelt so viel Fluor- als Calciumatome vorhanden sind, muß jeder der kleinen Würfel einen Punkt in seinem Mittelpunkt haben und nicht nur, wie bei der Zinkblende, die Hälfte der Würfel. Hierdurch wird die Symmetrie wieder so wie bei der holoedrisch-kubischen Klasse. Die Anordnung der Ebenen parallel zu den Hauptflächen ist in Fig. 3 dargestellt.

Vergleicht man die Spektren des Flußspates (Tabelle 1) mit denen der Zinkblende, so erkennt man, daß beim Flußspat (100) das dem ersten Spektrum der Zinkblende analoge Spektrum jetzt vollständig fehlt. Ebenso ist das zweite Spektrum der Ebene (111) von Flußspat nicht vorhanden, obwohl ein schwaches zweites Spektrum von (111) bei der Zinkblende auftritt. Dies muß bedeuten, daß die Ebenen F_2 den Ebenen des Calciums im Reflexionsvermögen

Fig. 3.

gleichwertig sind, so daß die ungeraden Spektren von der (100)-Ebene des Flußspates vernichtet werden.

Dies gibt eine Andeutung für ein allgemeines Gesetz, das später in dieser Mitteilung ausführlicher geprüft werden soll. Dieses Gesetz sagt aus, daß „das Beugungsvermögen eines Atomes proportional ist seinem Atomgewicht.“ Wir haben bereits beim Kaliumchlorid gesehen, daß zwei Atome von fast gleichen Atomgewichten in gleicher Weise zu beugen vermögen. Dies Gesetz kann jetzt ausgedehnt werden auf solche Fälle, wo wir ein Atom Calcium (Atomgewicht 40) gegen zwei Atome Fluor ($19 + 19 = 38$) in die Wage legen.

Die Spektren für den Diamanten sind in unserer Mitteilung über die Struktur dieses Kristalles dargestellt. In Diamanten sind Kohlenstoffatome an die Stelle des Zinks und des Schwefels der Zinkblende getreten. Dies erhöht die Symmetrie auf die der holoadrisch-kubischen Klasse. Wenn wir uns vorstellen, daß die Zink- und Schwefelatome der Zinkblende gleiches Beugungsvermögen erlangen, so würden die Spektren die für den Diamanten charakteristischen Formen annehmen. Das erste Spektrum von (100) verschwindet dann vollständig, wie es das zweite von (111) tut.

Für die hier besprochenen vier Strukturen legt die Symmetrie genau die Lage eines jeden Atomes fest. Jedes Atom ist in solcher Stellung, daß die darauf ausgeübten Kräfte augenscheinlich im Gleichgewicht sein müssen. Z. B. ist jedes Schwefelatom der Zink-

blende unmittelbar umgeben von vier Zinkatomen, die symmetrisch so gelagert sind, daß sie die Ecken eines Tetraeders bilden, dessen Mittelpunkt das Schwefelatom darstellt. Man sieht auch, daß die weiter entfernten Zinkatome so gelagert sind, daß ihre Einwirkungen auf das Schwefelatom sich gegenseitig die Wage halten. Das Gleiche gilt auch für die anderen Kristalle. Wenn wir annehmen, daß die Atome selbst keine Polarität besitzen, und daß Anziehung und Abstoßung benachbarter Atome nicht von ihrer Lage (Orientierung) abhängig sind, so folgt, daß die den Kristallen beigelegten Strukturen derartig sind, daß Gleichgewicht herrscht. Die Stabilität oder sonstiges für dieses Gleichgewicht ist eine andere Angelegenheit.

Wir wollen nun einen Fall betrachten, für den dies nicht zutrifft. Die Atome liegen jetzt nicht mehr in den „Mittelpunkten der Figur“ der Struktur. Sie sind sehr stark aus diesen idealen Lagen verschoben und ihre genaue Lage wird durch die Symmetrie nicht bestimmt.

Eisenpyrit. FeS_2 -Kubisch. Symmetrie: tesserale-central. Die Spektren des Eisenpyrits sind in Tabelle 1 mitgeteilt. Es ergibt sich sogleich, daß sie viel komplizierter sind als die des Flußspates oder der Zinkblende. Ein Vergleich der Molarkolumina und der Reflexionswinkel dieses Kristalles mit den oben betrachteten zeigt, daß die Eisenatome wiederum in solcher Anzahl vorhanden sind, wie es sein würde, wenn sie im kubischen Gitter mit Flächenmittelpunkten angeordnet wären. Da die ersten Spektren gleichfalls die für ein solches Gitter zu erwartenden Lagen besitzen, ist es klar, daß die Gitter wiederum die Basis der Struktur bildet.

Wenn die Eisenatome sich in dem Gitter mit Flächenmittelpunkten befänden, die Figg. 1 und 2 darstellen, und die Schwefelatome in den Mittelpunkten der Würfel, so würde die Struktur der des Flußspates ähnlich sein. Da Schwefel ungefähr ein halb so großes Atomgewicht hat wie Eisen (gerade wie Fluor sich zu Calcium verhält), so würde man erwarten, daß die Spektren dieser beiden Kristalle auch einander ähnlich sind. Dies ist nun aber durchaus nicht der Fall, und wir müssen daher die Struktur so abändern, daß die beobachteten Spektren ihre Erklärung finden.

Die Spektren für die Fläche (100) sind sehr eigenartig. Das erste Spektrum ist sehr deutlich vorhanden, das zweite und dritte fehlt, das vierte und fünfte hat im Verhältnis zum ersten die normale Größe. Dies deutet darauf hin, daß die Anordnung der Pyrit-

flächen (100) in gewisser Weise der Anordnung der Flächen (111) beim Flußpat ähnlich ist (vgl. Fig. 3).

Damit dies so ist, müssen wir die Schwefelatome aus ihren Lagen in den Würfelmittelpunkten verschieben. Normalerweise be-

Fig. 4.

sitzt jeder kleine Würfel (wie in Fig. 2) vier trigonale Achsen, die sich im Mittelpunkt des Würfels schneiden. Wenn das Schwefelatom aus seiner Stellung im Mittelpunkt des Würfels entfernt wird, wird diese hohe Symmetrie vermindert, und einige der trigonalen Achsen verschwinden. Demnach bedeutet die Entfernung der Schwefelatome aus dem Mittelpunkt das Opfer einiger Symmetrie-

elemente. Vier trigonale Achsen schneiden sich in jedem Eisenatom und von diesen muß eine wenigstens beibehalten werden, damit der Kristall zum kubischen System gehört und die Eisenatome miteinander identisch bleiben. Dies bedingt, daß man eine trigonale Achse als Diagonale eines jeden kleinen Würfels beibehält (Fig. 4), und demnach muß das Schwefelatom entlang dieser Diagonale verschoben werden. Es muß auf der Diagonale liegen, denn wenn nicht, so würde der kleine Würfel drei Atome Schwefel rings um die trigonale Achse angeordnet enthalten, während wir wissen, daß nur eines vorhanden ist.

Es scheint demnach zu folgen, daß die Verschiebung der Schwefelatome in der folgenden Weise ausgeführt werden muß. Eine Diagonale eines jeden Würfels wird als trigonale Achse beibehalten, wobei man die Auswahl so trifft, daß sich keine von den trigonalen Achsen schneiden. Jede dieser Diagonalen hat dann an einem Ende ein Eisenatom und am anderen Ende eine freie Würfecke. Dann müssen die Schwefelatome entlang den ausgewählten Diagonalen, auf denen sie liegen, verschoben werden. Sie müssen entweder alle eine Verschiebung gegen die Eisenatome oder alle eine Verschiebung von diesen fort erleiden. Die Größe dieser Verschiebung ist nach unserer freien Verfügung veränderlich. Wenn dies geschehen ist, so besitzt die Struktur die für Eisenpyrit charakteristische Symmetrie (tesseral-central). Die Projektion der Atome im Einheitswürfel $AB C D E F G H$ ¹ auf die Ebene $D H G C$ ist in Fig. 4B dargestellt, und es ist klar, daß die tetragonalen Achsen senkrecht zu dieser Fläche zerstört sind und nur noch digonale Achsen zurückbleiben. Die Symmetriezentren liegen in jeder Würfecke. Das Schwefelatom werde entlang der Achse verschoben, bis es die Diagonale im Verhältnis 4:1 teilt, wobei die Verschiebung gegen die unbesetzte Würfecke stattfindet. Die Anordnung der Hauptebenen, die dann vorhanden sind, zeigt Fig. 4C.

Wenn die Schwefelatome in der Entfernung $1/5 d_{(100)}$ von den Eisenebenen liegen, so haben sie die Neigung, das zweite und dritte Spektrum von den 100-Ebenen auszulöschen. Denn, wenn sie um $1/4 d_{(100)}$ von den Eisenebenen entfernt wären, so würden sie gerade

¹ In Fig. 4 ist der Würfel $AB C D E F G H$ in zwei Hälften dargestellt, um die Anordnung der (gestrichelt gezeichneten) trigonalen Achsen klarer erkennen zu lassen. Die Buchstabenbezeichnungen lassen erkennen, wie die Würfelteile zusammengehören.

das zweite Spektrum vernichten und wenn sie bei $1/6 d_{(100)}$ lägen, so würden sie das dritte Spektrum beseitigen.

In der Ebene (110) wird das Auftreten des Ebenenpaares $S/2$ mitten zwischen den Ebenen FeS zu einer Verstärkung des zweiten Spektrums von (110) im Vergleich mit dem ersten führen. Für die Ebenen (111) wird das erste Spektrum klein sein im Vergleich zum zweiten, und das fünfte wird anormal groß sein. Dieser qualitative Vergleich der Spektren mit den tatsächlich erhaltenen wird zeigen, daß die Lage des Schwefelatomes, die wir angenommen haben, sich nicht weit von der Wahrheit entfernen kann.

Da beim Eisenpyrit die Lagen der Schwefelatome durch die Symmetriebedingungen nicht festgelegt sind, kann die mehr oder weniger qualitative Analyse, soweit sie benutzt wurde, ihre Lagen nur angenähert bestimmen. Um genau die Stellung festzulegen, ist es notwendig, einen quantitativen Vergleich der Intensitäten der ersten fünf Spektren vorzunehmen.

Der quantitative Vergleich der Spektren.

Zunächst scheinen die Versuche darauf hinzudeuten, daß das Beugungsvermögen eines Atomes sich mit dem Atomgewicht ändert. Das Verhältnis der Beugungsvermögen zweier Atome ist angenommen als Verhältnis der Amplituden der gebeugten Wellen, die jedes unter identischen Umständen aussenden würden, wenn die gleiche Erregungswelle über sie hingleitet. Beim Flußspat hat sich gezeigt, daß die beiden Fluoratome, deren Atomgewichtssumme 38 ist, in bezug auf das Beugungsvermögen dem einen Calciumatom vom Atomgewicht 40 gleich sind. Die Reihe der mit Calcit isomorphen Carbonate liefert einen anderen Fall, der dies Gesetz deutlich erkennen läßt.

Die Spektren bestimmen für diese Verbindungen, die zur rhomboedrisch-holoedrischen Kristallklasse gehören, eine sehr einfache Struktur. Für den vorliegenden Zweck ist die genaue Struktur des Calcitkristalles unwesentlich. Sie soll mit den Einzelheiten am Ende dieser Arbeit besprochen werden. Es ist nur notwendig zu bemerken, daß senkrecht zu den trigonalen Achsen die Ebenen gleichen Abstand besitzen und abwechselnd Calciumatome und die Gruppe CO_3 enthalten (vgl. Fig. 7). Wie aus seiner nahen strukturellen Beziehung mit Calcit hervorgeht, gibt Natriumnitrat Spektren, die in jeder Weise denen der Calcitklasse analog sind. Aus diesem Grunde wird es in die unten aufgestellten Tabelle aufgenommen.

Tabelle 2.
Fläche (111), Calcitklasse. Pd-Strahlen.

Spektrum		1	2	3	4
Na	NO ₃	100	50	0	0
23	62	11.6°	23.2°	—	—
CaMg	(CO ₃) ₂	100	100	0	8
32	60	12.8°	24.5°	—	52.2°
Ca	CO ₃	30	100	0	14
40	60	11.2°	23.4°	—	48.2°
Mn	CO ₃	0	100	0	10
55	60	—	25.9°	—	52.5°
Fe	CO ₃	0	100	0	0
56	60	—	26.2°	—	—

In Tabelle 2 sind die relativen Intensitäten und die Winkel für die ersten vier Spektren von den Flächen (111) der Verbindungen NaNO₃, CaMg(CO₃)₂, CaCO₃, MnCO₃, FeCO₃ angeführt. Wie vorher, bedeuten die Winkel die Stellung der Ionisationskammer oder das Doppelte der Spiegelungswinkel der Reflexion. Man erkennt, daß bei Annäherung des Atomgewichtes der Metalle an das Gewicht der Gruppe CO₃ das erste Spektrum im Vergleich mit dem zweiten schwächer wird. Dies bedeutet, daß die Ebenen R'' und CO₃ in bezug auf ihr Beugungsvermögen sich nähern. Eisen und Mangan mit dem Atomgewichten 56 und 55 müssen angenähert dasselbe Beugungsvermögen haben wie die Gruppe CO₃, für die $C + 3O = 12 + 48 = 60$; denn das erste Spektrum ist im Falle von FeCO₃ und MnCO₃ verschwunden. Das bedeutet, daß das Beugungsvermögen dem Atomgewicht proportional ist.

In zweiter Linie hat sich gezeigt, daß bei Reflexion der Strahlen von einer Reihe Ebenen, die regelmäßigen Abstand besitzen und in jeder Beziehung identisch sind, die aufeinanderfolgenden Spektren in vollkommen regelmäßiger Weise an Intensität abnehmen. Weiter kann festgestellt werden, daß in allen Fällen, wo die Ebenen von dieser Art sind, die Intensitäten der aufeinanderfolgenden Spektren ungefähr in demselben Verhältnis stehen. Wenn das erste Spektrum die Intensität 1 hat, so haben die vier folgenden die Intensitäten 0.2, 0.07, 0.03, 0.01. Diese Zahlen sind allerdings nur rohe Näherungswerte. Die Flächen (100) und (110) beim Steinsalz, (110) beim Fluorit und der Zinkblende, (100) und (110) beim Diamanten sind Fälle, wo die Intensitäten der Spektren den normalen Typus zeigen (vgl. Tabelle 1).

Wir wollen nun die Reflexion an Flächen eines Kristalles einer binären Verbindung aus zwei Elementen A und B vom

Atomgewicht m_1 und m_2 betrachten. Die aufeinanderfolgenden Ebenen, parallel zu irgendeiner Fläche, können in jeder Beziehung identisch sein, und sowohl die A - wie die B -Atome enthalten. Oder, wie es oft vorkommt, können sie aus A -Atomen allein oder B -Atomen allein bestehen. Im ersten Falle haben die Spektren den normalen Typus. Die identischen Ebenen der Verbindung AB kann man sich bestehend denken aus zwei Scharen zusammenfallender Ebenen der Zusammensetzung A und B . Wir wollen jetzt annehmen, daß

Fig. 5.

die ganze Schar der B -Ebenen etwas gegen die A -Ebenen verschoben sei, so daß (1) übergeht in (2), Fig. 5. Der Abstand D bleibt derselbe wie vorher. Die Verschiebung der B -Ebenen ist gleich D/n .

Hierdurch wird bedingt, daß die Wellen von den B -Ebenen sich in anderer Phase befinden, als die Wellen von den A -Ebenen. Alle anderen Bedingungen bleiben dieselben. Dieselbe einfallende Welle läuft über die Ebenen ebenso, als wenn sie miteinander zusammenfielen; sie wird in demselben Maße absorbiert, wenn sie eine entsprechende Tiefe erreicht hat; die austretende reflektierte Welle wird auch in gleicher Weise durch die oberen Schichten des Kristalles absorbiert. Wir können demnach mit einiger Berechtigung die Stärke der Reflexion von (1) mit der von (2) unter ähnlichen Verhältnissen vergleichen, indem wir die Reflexion von einer einzigen Ebene AB mit der von einem Ebenenpaar A und B in Vergleich setzen. Die Amplitude der von den Ebenen A reflektierten Wellen ist proportional m_1 ; die von den Ebenen B reflektierte ist proportional m_2 . Sie unterscheiden sich in der Phase um $2\pi/n$ für die ersten Spektren und um $4\pi/n$ für die zweiten usw. So können wir den folgenden Vergleich anstellen.

Die Intensität des Spektrums ist proportional mit dem Quadrat der Amplitude der resultierenden reflektierten Welle angenommen.

Ordnung des Spektrums	Intensitäten	
	Fall I	Fall II
1	1 $(m_1 + m_2)^2$	1 $[m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos (2\pi/n)]$
2	0.2 $(m_1 + m_2)^2$	0.2 $[m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos (4\pi/n)]$
3	0.07 $(m_1 + m_2)^2$	0.07 $[m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos (6\pi/n)]$
4	0.03 $(m_1 + m_2)^2$	0.03 $[m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos (8\pi/n)]$
5	0.01 $(m_1 + m_2)^2$	0.01 $[m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos (10\pi/n)]$

Es ist klar, daß diese Beweisführung auf Fälle ausgedehnt werden kann, wo die Anordnung der Flächen komplizierter ist. Es handelt sich nur darum, die Resultate verschiedener Wellen mit bekannten Amplituden- und Phasenbeziehungen aufzufinden, während bisher nur die Resultate von zwei Wellen festzustellen war. Wir sind jetzt in der Lage, theoretisch die Intensitäten der Spektre zu berechnen, die für irgendeine Struktur, welche man dem Kristall zuschreibt, zu erwarten ist. Bei dieser Berechnung werden die folgenden Annahmen gemacht:

1. Das Beugungsvermögen eines Atomes ist seinem Atomgewicht proportional.

2. Die „normalen“ Spektre, die von einer einfachen Schar identischer Ebenen reflektiert werden, haben Intensitäten im Verhältnis

$$1, \quad 0.2, \quad 0.7, \quad 0.03, \quad 0.01.$$

3. Benachbarte Atome beugen unabhängig voneinander.

Diese letzte Voraussetzung ist oben überall stillschweigend gemacht worden.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 3 (S. 262) zusammengestellt.

Man sieht hieraus, daß die berechneten mit den beobachteten Intensitäten augenscheinlich einander parallel laufen. Berücksichtigt man die vielen experimentellen Fehler bei der Bestimmung der relativen Intensitäten und die Roheit der Annahmen, so kann eine nähere Übereinstimmung kaum erwartet werden. Die Ergebnisse zeigen sicher, daß die eigenartigen Verhältnisse einer Anzahl von Spektre auf strukturelle Eigentümlichkeiten der Kristalle zurückgeführt werden können. Wenn ein bestimmtes Spektrum fehlt oder ungewöhnlich stark ist, so findet man einen Grund dafür in der Anordnung der Kristallebenen.

Eisenpyrit liefert hierfür ein gutes Beispiel. Um der eigenartigen Tatsache, daß die (100)-Ebenen kein zweites oder drittes

Tabelle 3.

Spektra	Beobachtet					Berechnet				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Steinsalz										
(100)	100	30	7	—	—	100	20	7	3	
(110)	100	24	7	—	—	100	20	7	3	
(111)	20	100	0	6	—	22	100	2	15	
Flußspat										
(100)	0	100	0	13	—	0	100	0	15	
(110)	100	16	6	—	—	100	20	7		
(111)	100	0	10	9	3	100	0	7	11	1
Zinkblende										
(100)	40	100	0	0	—	53	100	5	3	
(110)	100	25	7	0	—	100	20	7		
(111)	100	5	8	—	—	100	0	11	8	
Pyrit										
(100)	100	0	0	14	4	100	0	0	8	5
(110)	100	50	—	—	—	100	50	11	13	
(111)	80	100	50	0	22	78	100	35	0	21
Ideales Spektrum:						100	20	7	3	1

Spektrum besitzen, Rechnung zu tragen, bringen wir die Schwefelatome in eine solche Lage, daß sie die Diagonale im Verhältnis 1 : 4 teilen. Wenn die Schwefelatome so angeordnet werden, so erhält der Kristall die in Fig. 4 dargestellte Struktur.

In dieser Figur stellt *A* den Einheitswürfel der Struktur dar, der sich später ohne Änderung parallel mit sich selbst wiederholt. Er ist die Einheit des Musters und seine Seiten sind die primitiven Verschiebungen der Gruppe. 4 Eisenatome und 8 Schwefelatome stehen in Verbindung damit. Der Würfel ist in zwei Hälften dargestellt, um die Struktur besser hervortreten zu lassen. Die bezeichneten Diagonalen sind die trigonalen Achsen des Systemes. Eine jede Ecke der acht kleinen Würfel, in die die Struktur zerfällt, ist ein Symmetriezentrum. Durch jedes Seitenzentrum eines dieser Würfel geht eine einzige digonale Schraubenachse parallel zu einer der Würfelachsen. Fig. 4 *B* stellt die Struktur in Projektion auf eine Ebene 100 dar, und es ist klar, daß diese Ebene eine digonale Achse und nicht eine dazu senkrechte tetragonale Achse besitzt.

Die Erscheinungen sind alle charakteristisch für die Kristallklasse, zu der Pyrit gehört.

Der Weg, auf dem die Spektra des Pyrits aus den oben angeführten Annahmen berechnet worden sind, soll hier ziemlich ausführlich mitgeteilt werden, da dieser Fall ein gutes Beispiel für die quantitative Analyse der Intensität der Spektra bildet.

Die Anordnung der zu den drei Hauptflächen des Kristalles parallelen Ebenen ist in Fig. 4 C dargestellt, wobei die Schwefelatome so gelagert sind, daß sie die Diagonale im Verhältnis 1:4 teilen. Dies geschieht, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Fläche (100) keine Spektra zweiter und dritter Ordnung aufweist; denn die Rechnung liefert dann für die relativen Amplituden des ersten, zweiten und dritten Spektrums

$$\begin{aligned} 56 + 2\{32 \cos(2\pi/5)\} &= 56 + 21 = 77 \\ 56 + 2\{32 \cos(4\pi/5)\} &= 56 - 61 = -5 \\ 56 + 2\{32 \cos(6\pi/5)\} &= 56 - 61 = -5 \end{aligned}$$

Es ist augenscheinlich, daß das zweite und dritte Spektrum im Vergleich zum ersten verschwindend klein werden wird, wenn man diese

Fig. 6.

Amplituden ins Quadrat erhebt und mit den Faktoren für das normale Spektrum multipliziert.

Die Ebenen parallel zu (111) haben eine eigenartige Anordnung. Ihre Spektra können mit Hilfe von Fig. 6 ausgearbeitet werden. Die drei Kreise der Figur haben Radien, die proportional sind $Fe = 56$, $S/4 = 8$, $3S/4 = 24$. Ein jeder Kreis ist durch die Linien $OA_1B_1C_1$, $OA_2B_2C_2$ usw. in fünf Teile geteilt. Der Winkel $A_1OA_2 = 2\pi/5 = 72^\circ$. Die Wellen, die von einer Ebenengruppen reflektiert werden und das erste Spektrum aufbauen, haben relative Amplituden und Intensitäten, die dargestellt sind durch OB_4 , OA_5 , OC_1 ,

OA_2 , OB_3 ; sie werden bedingt durch die Ebenen $3S/4$, $S/4$, Fe , $S/4$, $3S/4$ einer Gruppe. Die Amplituden dieser Wellen sind 24, 8, 56, 8, 24 und ihre Resultante ist $56 + 2 \times 8 \cos(2\pi/5) + 2 \times 24 \cos(4\pi/5) = 56 + 5 - 38 = 23$. Für das zweite Spektrum ist die Resultante von OB_2 , OA_4 , OC_1 , OA_3 , OB_5 gleich $(56 - 13 + 15) = 58$. Denn jetzt sind die $3S/4$ -Ebenen um $8\pi/5$ und die $S/4$ -Ebenen um $4\pi/5$ außer Phase mit den Fe -Ebenen. Das dritte Spektrum ist die Resultante derselben Komponenten und die Amplitude der reflektierten Welle ist proportional 58. Für das vierte Spektrum haben wir die Resultante von OB_4 , OA_5 , OC_1 , OA_2 , OB_3 wie für das erste Spektrum. Die Resultante ist wieder proportional 23. Für das fünfte Spektrum sind offenbar alle Komponenten in Phase. Die Amplitude wird gemessen durch $56 + 64 = 120$.

Demnach stehen die Amplituden dieser Spektren im Verhältnis
 $23 : 58 : 58 : 23 : 120$.

Ihre Intensitäten stehen demnach im Verhältnis

$$(23)^2 : (58)^2 : (58)^2 : (23)^2 : (120)^2.$$

Multipliziert man diese Zahlenreihe mit den Faktoren für das normale Spektrum, so werden diese Verhältnisse

$$(23)^2 : 0.2 (58)^2 : 0.07 (58)^2 : 0.03 (23)^2 : 0.01 (120)^2$$

oder

$$78 : 100 : 80 : 2 : 21.$$

Werden die Schwefelatome so angeordnet, daß sie die Würfel-diagonale im Verhältnis 1 : 3 teilen (siehe Fig. 7), so wird die Stärke der Spektren nach der obigen Rechnungsweise

$$100 : 56 : 38 : 0 : 8.$$

Wenn sie aber die Diagonale im Verhältnis 1 : 5 teilen, so berechnet sich für die Spektren

$$19 : 100 : 24 : 7 : 17$$

Demnach haben wir den folgenden Vergleich:

Verhältnis:	Intensitäten:				
1 : 3	100	56	38	0	8
1 : 4	78	100	35	2	21
1 : 5	19	100	24	7	17
Beobachtet:	75	100	50	0	22

Das Verhältnis 1 zu 4 scheint demnach der Wahrheit sehr nahe zu kommen. Diese drei Lagen für das Schwefelatom sind sehr nahe

beieinander. Ist d die Länge der Würfeldiagonale, so wird der Abstand des Schwefelatomes von der Würfecke $0.25 d$, $0.20 d$, $0.17 d$ in den drei Fällen. Es scheint zulässig, aus diesen Zahlen zu schließen, daß dieser Abstand zwischen $0.19 d$ und $0.21 d$ liegt, oder daß die Lage des Schwefelatomes auf der Diagonale bis auf ein bis zwei Prozent von ihrer Länge bestimmt werden kann.

Die Kristallstruktur von Hauerit MnS_2 ist, soweit bisher untersucht, mit der des Eisenpyrits identisch. Die (100)-Ebenen haben ein starkes Spektrum erster Ordnung, aber keins der zweiten und dritten. Die Ebenen (111) zeigen das erste, zweite und dritte Spektra im Verhältnis 32:100:50. Da die einzigen zur Verfügung stehenden Kristalle nur klein waren, so sind diese Zahlen nicht sehr zuverlässig, sie zeigen jedoch, daß die Struktur des Mineralen der des Pyrits sehr nahe kommt. Berücksichtigt man den großen Unterschied der Molarvolumina von Hauerit, 34.4, gegenüber derselben Größe beim Pyrit, 23.5, so ist dies überraschend.

Alle berechneten Spektren von Tabelle 3 sind in dieser Weise ausgearbeitet worden. Hierbei mag noch einmal betont werden, daß die Faktoren für die Stärke der normalen Spektren nur als rohe Annäherungen betrachtet werden. Sie stellen keine unveränderliche Beziehung zwischen den relativen Stärken der Spektren verschiedener Ordnung für alle Substanzen dar. Diese Beziehungen ändern sich wahrscheinlich mit dem Stoff und mit dem Reflexionswinkel für das erste Spektrum. Sie sind nur eingeführt worden, um klar zu machen, daß die Eigenarten der hier besprochenen Spektren von den Kristallen in zufriedenstellender Weise abgeleitet werden können aus deren Struktur.

Flußspat gehört zur holoadrischen Klasse des kubischen Systemes und die Struktur, die wir ihm zuschreiben, entspricht dieser Symmetrie. Zinkblende gehört zur ditesseral-polaren Klasse, und dies stimmt mit der Struktur überein, die durch das Spektrometer angezeigt wird. Die eigenartige Stellung des Schwefels in der Struktur des Pyrits würde darauf deuten, daß der Kristall starke Beweise seiner tesseral-zentralen Symmetrie zeigen müßte, die bei Kristallen dieses Stoffes so ausgeprägt ist. Aber im Falle des Steinsalzes liefert das Spektrometer keinerlei Andeutung, daß die Atome anders angeordnet seien, als nach der höchst symmetrischen Struktur von Fig. 1. Trotzdem sind starke Gründe dafür vorhanden, daß Steinsalz in Wirklichkeit zu der holaxialen Klasse des kubischen Systemes gehört. Wenn dies so ist, so muß die Störung von Fig. 1, die diese

Verminderung der Symmetrie bedingt, sehr gering sein. Lügen die Schwefelatome im Pyrit sehr nahe — aber nicht ganz — bei den Würfelmittelpunkten, so würden die Spektren dies nicht zeigen, während es durchaus möglich wäre, daß Ätzfiguren die wahre Kristallklasse aufdecken könnten. Es scheint, daß etwas derartiges für das Steinsalz zutrifft. Die einfachste Störung jedoch, die noch die

Fig. 7.

Gleichwertigkeit aller Natrium- und Chlor-Atome bestehen läßt, führt die Symmetrie von der holoedrischen in die tetartoedrischen Klasse des kubischen Systemes über, nicht aber in die holaxiale Klasse.

Die Struktur von Calcit. Von der Struktur des Calcits ist bereits die Rede gewesen. Die Tabelle 4 enthält die Reflexionswinkel und die relativen Intensitäten der Spektren von den Flächen

(111), (100), ($\bar{1}10$), (110), ($\bar{2}11$). Die Fig. 7 zeigt die Struktur, auf die die Spektren hinweisen. Der Rhombus $A B C D E F G H$ hat Seiten parallel den Spaltebenen des Kristalles mit einem Winkel $E A B$ von 102° . Zu dem Rhombus gehören vier Calciumatome und demnach auch vier Molekel Calciumcarbonat. Die Masse einer Molekel ist $1.64 \times 10^{-24} \times 100$ g, die Dichte von Calcit beträgt 2.71 und demnach muß das Volumen dieses Rhombus sein

$$\frac{1.64 \times 10^{-24} \times 100}{2.71} \times 4 = 242 \times 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Hieraus können wir die Länge seiner Kante zu 6.38×10^{-8} cm berechnen. Dies liefert für $d_{(100)}$ des Calcits die Länge 3.04×10^{-8} cm. Der Winkel Θ , bei dem Reflexion zu erwarten ist, wird demnach gegeben durch $\lambda = 2d \sin \Theta$

$$\begin{aligned} 0.576 \times 10^{-8} &= 2(3.04 \times 10^{-8}) \sin \Theta \\ \sin \Theta &= 0.0947 \\ \Theta &= 5.43^\circ. \end{aligned}$$

Tatsächlich hat man den Winkel gefunden bei 5.35° . Dies zeigt, daß dem Rhombus die richtige Zahl von CaCO_3 -Molekeln zuerteilt ist. Die Spektren von den (111)-Ebenen der mit Calcit isomorphen Carbonatreihe sind bereits mitgeteilt worden. Sie zeigen, daß die abwechselnden Ebenen parallel den (111)-Ebenen die Zusammensetzung CaCO_3 haben.

Tabelle 4.
Spektren von Calcit. CaCO_3 .Pd-Strahlen.

(111)	30 11.2°	100 23.4°	0 33.7°	14 45.5°
(100)	100 11.2°	20 22.5°	20 33.7°	9 45.5°
($\bar{1}10$)	100 13.0°	66 26.8°	0 —	—
(110)	100 17.4°	—	—	—
($\bar{2}11$)	100 23.2°	6 48°	0 —	—

Bei der einfachen Struktur, die in Fig. 7A¹ dargestellt ist, wird durch die Symmetrie allein die Lage der Calcium- und Kohlenstoffatome festgelegt, indem Calcit zur rhomboedrisch-holoedrischen Klasse gehört. Aber die Sauerstoffatome haben einen Grad von

¹ In Fig. 7A sind der Klarheit wegen nur die Calcium- und Kohlenstoffatome dargestellt. Fig. 7B enthält eine Anzahl Schnitte senkrecht zur trigonalen Achse EC des Kristalles, und hier haben die Sauerstoffatome ihre richtige Lage.

Freiheit: ihr Abstand von den nächsten Kohlenstoffatomen in der (111)-Ebene kann ohne Änderung der Symmetrie geändert werden. Wie beim Falle der Schwefelatome des Pyrits ist eine quantitative Untersuchung notwendig, um die genaue Lage dieser Atome zu bestimmen. Wir werden die (100)-Spektra für diesen Zweck verwenden. In Tabelle 5 werden die Intensitäten der von den (100)-Flächen von NaNO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 zusammengestellt.

Tabelle 5.

	Beobachtet				Berechnet			
Natriumnitrat, NaNO_3 —								
(100)	100	10	6	3				
(111)	100	50	—	—	100	75	7	12
Dolomit, $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2$ —								
(100)	100	14	13	3				
(111)	100	100	0	8	50	100	3	15
Calcit, CaCO_3 —								
(100)	100	20	20	9	100	11	18	8
(111)	30	100	0	14	20	100	1	15
Rhodochrosit, MnCO_3 —								
(100)	100	26	15	0				
(111)	0	100	0	10	0	100	0	15
Chalybit, FeCO_3 —								
(100)	100	43	40	23				
(111)	0	100	0	—	0	100	0	15

Man wird erkennen, daß ihr Charakter von Kristall zu Kristall verschieden ist. Für den Calcit ist das zweite Spektrum sehr schwach im Vergleich mit dem ersten. Wir wollen versuchen, darzulegen, welchen Einfluß die Lage der Sauerstoffatome auf die Intensität des (100)-Spektrums von Calcit hat.

Die Lage des Sauerstoffatoms kann definiert werden durch das Verhältnis des Abstandes x zum Abstand d von Fig. 7B. Die Anordnung der (100)-Ebenen ist in Fig. 7C dargestellt und hier ist das Verhältnis des Abstandes zwischen einer CaCO -Ebene und einer O-Ebene zu dem zwischen verschiedenen CaCO -Ebenen gleich x/d . Die Ebenen CaCO haben die Masse $40 + 12 + 16 = 68$. Die Ebenen O haben die Masse 16. Die Intensitäten der Spektra für verschiedene Werte von x/d beim Calcit berechnen sich folgendermaßen.

	1. Ordn.	2. Ordn.	3. Ordn.	4. Ordn.	5. Ordn.
Normal Spektrum	100	20	7	3	1
$x/d = 0.25$	100	6	7	7	1
$x/d = 0.30$	100	11	18	8	
$x/d = 0.33$	100	20	30	3	1
$x/d = 0.35$	100	30	31	2	
$x/d = 0.40$	100	67	23	3	6

Das zweite, dritte und vierte Spektrum ist im allgemeinen so gering, daß es schwer hält, seine Intensität mit Genauigkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse für Calcit scheinen zu zeigen, daß das Verhältnis x/d sehr nahezu 0.30 ist. Beim Dolomit scheint x/d ziemlich viel kleiner zu sein. Für Chalybit ist es sicherlich viel größer, nämlich etwa 0.37, wenngleich es schwierig ist, für das vierte Spektrum des Kristalles Rechenschaft abzulegen. Im allgemeinen nähert sich der Wert von x der Zahl $d/3$.

Man ist versucht anzunehmen, daß im Dolomit die Anordnung senkrecht zur trigonalen Achse $\text{Ca}-\text{CO}_3-\text{Mg}-\text{CO}_3$ sein mag. Dies würde dem Kristall die richtige Symmetrie erteilen (rhomboëdrisch-tetartoedrisch), wobei die diagonalen Achsen zerstört werden durch Substitution eines Magnesiumatoms für die Hälfte der Calciumatome.¹ Es würde dann zu erwarten sein, daß man ein Spektrum fände, das dem Abstand der $\text{Mg}-\text{Mg}$ -Ebenen in Dolomit entspräche, d. h. ein Spektrum bei einem halb so großen Winkel wie dem gewöhnlichen Winkel ($12-13^\circ$ der Kammer) in dieser Reihe. Bisher hat sich keine Spur eines solchen Spektrums gezeigt, aber es kann allerdings leicht übersehen werden. Erstens würde der Spiegelungswinkel für die Pd -Strahlen nur 3° sein und zweitens würde das Spektrum im Vergleich mit dem ersten nur schwach erscheinen. Sorgfältigere Messungen des Kristalles werden hoffentlich diesen zweifelhaften Punkt klarstellen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. HUTCHINSON, der die meisten der Kristalle für diese Untersuchungen aus der mineralogischen Sammlung von Cambridge geliefert hat, meinen Dank aussprechen. Für einen quantitativen Vergleich der Spektralintensitäten sind gute Proben der verschiedenen Kristalle notwendig und nur durch die Freundlichkeit des Genannten war es möglich, derartige Proben zu benutzen. Herrn PEIRCE bin für seine Unterstützung bei den Beobachtungen zu Dank verpflichtet.

Ich möchte auch den Vorstehern der Universität zu Leeds dafür danken, daß sie mir erlaubt haben, die Versuche im physikalischen Laboratorium auszuführen, wo ich mit einem der Original-X-Strahlenspektrometer arbeiten konnte.

¹ Siehe BARLOW, POPE, *Trans. Chem. Soc.* 98, 1552.

Cambridge (England), University Trinity College.