Das Gitter des Magnesiumoxyds.

Von Walther Gerlach und Otto Pauli.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1921.)

1. Untersuchungen über das Gitter des regulären Magnesiumoxyds liegen vor von W. P. Davey und E. O. Hoffman¹⁾, E. Schiebold²⁾, R. W. G. Wyckhoff³⁾. (Davey und Hoffman nach Debye-Scherrer methode, Schiebold nach eigener, Wyckhoff nach Laue.) Anlässlich von in Bälde zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Gitter der Erdalkalioxyde, deren Kenntnis zur Prüfung der elektrostatischen Gittertheorie, wie der eine von uns gemeinsam mit M. Born⁴⁾ kürzlich gezeigt hat, von besonderem Interesse ist, haben wir auch das Gitter von Magnesiumoxyd, MgO , mit der Debye-Scherrer methode und einigen Abänderungen derselben neu bestimmt. Über die Einzelheiten der gesamten Untersuchungsbedingungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden⁵⁾. Es wurde mit einer Metallröhre, ähnlich der von A. Hadding⁶⁾ angegebenen; und zwei verschieden gebauten Kameras gearbeitet. Die zahlenmäßigen Ergebnisse wurden aus vier Aufnahmen gewonnen.

2. Aufnahme I. Kamera 1. MgO , fein gepulvert aus einem Schmelzfluß, den uns die Gold- und Silberscheideanstalt freundlichst überließ. Rundes Stäbchen in Zigarettenpapier gepreßt, 2 mm Durchmesser. Strahlendurchmesser 2 mm. Exposition 4 Stdn.

Aufnahme II. Kamera 2. MgO -Pulver, sehr fein, aus $MgCO_3$ durch Glühen hergestellt — für die Herstellung danken wir den Herren Kollegen Hahn und Speyer —, geprüft auf H_2O - und CO_2 -Freiheit. Rundes Stäbchen, 2 mm Durchmesser, mit Paraffin umgossen zur Vermeidung von H_2O - und CO_2 -Aufnahme aus der Luft während der Aufnahme. 4 Stdn. Exposition. Prüfung, daß das Material auch nach der Aufnahme kein H_2O und CO_2 enthielt.

Aufnahme III. Kamera 2. Material wie Aufnahme I, Pulver mit einzelnen größeren Körnern. Plättchen aus Pulver lose gepreßt zwischen Seidenpapier, $\frac{1}{2}$ mm dick, 5 mm Durchmesser, unter 45° zum Einfallsstrahl. Strahlenblende 2 mm Durchmesser, Aufnahme mit Verstärkungsschirm (Gehlerfolie). 2 Stdn. Exposition.

¹⁾ W. P. Davey und E. O. Hoffman, Phys. Rev. (2) 15, 333, 1920.

²⁾ Schiebold, Vortrag Göttingen, Mineralogische Gesellschaft, April 1921.

³⁾ R. W. G. Wyckhoff, Sill. Journ. (5) 1, 138, 1921.

⁴⁾ M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. 5, 433, 1921.

⁵⁾ Von O. Pauli in der Nigglichschen Zeitschrift für Kristallographie.

⁶⁾ A. Hadding, ZS. f. Phys. 3, 369, 1920.

Aufnahme I.

Aufnahme II.

Aufnahme III.

Aufnahme IV.

Aufnahme IV. Kamera 1. Material wie III. Plättchen 1 mm dick und breit, 4 mm lang, senkrecht zum Einfallsstrahl. Strahlenblende, nach einem Vorschlag von Herrn Madelung, Spalt 1 mm breit, 4 mm lang. Aufnahme mit Verstärkungsschirm, $1\frac{1}{2}$ Stdn. Exposition.

Hierzu ist zu bemerken: die Verwendung nicht zu fein gepulverten Materials hat den Vorteil, daß schwache Linien besser erkannt werden können; größere, gerade unter dem Glanzwinkel liegende Kriställchen reflektieren nach einer Stelle, so daß an dieser die aus Debye-Scherrer-Si-Aufnahmen bekannten intensiven scharfen Flecken erzeugt werden¹⁾, aus denen sich unschwer der Verlauf der ganzen Kurve konstruieren läßt. Aufnahme 3 gibt einen Winkelbereich, welcher auf der Seite des einfallenden Strahles liegt und dessen Größe von dem Einfallswinkel abhängig ist, ganz überwiegend bevorzugt wieder. Aufnahme 4 liefert, entsprechend der Stellung der Plättchenebene $\perp$ zum Einfallsstrahl, stark bevorzugt die nach großen Winkeln (also rückwärts) reflektierten Strahlen. Die starke Absorption in der Schicht des Stäbchens, die aus diesen Aufnahmen folgt, beweist die Berechtigung für die unter 4 an Aufnahmen I und II anzubringende Korrektur. Hingewiesen sei auf die überaus starke Verbreiterung der durch die Pulverplatte bei Aufnahme 3 hindurchgegangenen Reflexionen (linke Seite des Films).

3. Wir geben zunächst in Tabelle 1 ein Beispiel für die Genauigkeit, mit der wir die Aufnahmen, trotz der relativ breiten Linien, durch Abgreifen mit dem Zirkel oder direktes Auflegen eines guten, in 0,5 mm geteilten Lineals ausmessen konnten. Die erste Horizontalreihe gibt die geschätzte Intensität der Linie (*s* schwach, *ms* mittelschwach, *mst* mittelstark, *st* stark), die zweite Zeile die in drei zeitlich auseinanderliegenden Messungen erhaltenen Abstände der Linien von der Mitte (= halber Abstand symmetrisch liegender Linien rechts und links) in Millimetern.

Tabelle 1.

<i>s</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>ms</i>	<i>st</i>	<i>ss</i>	<i>st</i>	<i>mst</i>	<i>st</i>
18,1	19,9	22,25	25,3	28,3	31,35	35,3	42,15	48,8
17,75	19,9	22,15	25,3	28,3	31,35	35,4	42,0	48,8
17,85	19,55	—	25,1	28,1	—	35,15	41,95	48,5

usw.

4. Die gemessenen Abstände der Linien wurden auf Winkelgrade umgerechnet und in doppelter Beziehung korrigiert.. Unter der An-

¹⁾ P. Debye u. P. Scherrer, Göttinger Nachr. 1916, 1, s. Bild 3 der Tafel.

nahme, daß ganz überwiegend die Reflexion in der oberen Flächenschicht des Stäbchens zum Bild beiträgt, ist der aus dem gemessenen

Abstand a berechnete Winkel $\delta' = \frac{360^\circ \cdot a}{2\pi R}$ (R = Radius des Films)

zur Reduktion auf Reflexion in der Mittelachse des Films um $r/2(1 + \cos \delta')$ zu verkleinern (r = Radius des Stäbchens). Eine zweite Korrektur ist wegen des Öffnungswinkels des Strahlenbündels erforderlich, welcher bei Aufnahmen I bis III sich aus dem Abstand Antikathodenblende—Blende vor dem Stäbchen und den Größen dieser Diaphragmen zu 4° berechnete. Eine genaue Berechnung dieser Korrektur hat nur Sinn, wenn bei der Ausmessung der Linienabstände die Intensitätsverteilung innerhalb der Linienbreite berücksichtigt wird; doch dürften sich solche recht umständlichen Ausmessungsmethoden vorerst kaum lohnen (s. auch unter 5.). Es genügt, für diese Korrektur einen konstanten Wert von -1° anzusetzen. Daß hiermit sehr nahe das richtige getroffen ist, folgt einmal daraus, daß

die so berechneten C -Werte $\left(C = \frac{\sin \delta/2}{\sqrt{(nh_1)^2 + (nh_2)^2 + (nh_3)^2}} \right)$ keinen

Gang mit dem Ablenkungswinkel zeigen. Darüber hinaus ergab sich auch experimentell die erwähnenswerte Bestätigung, daß das mit der sehr engen Blende aufgenommene Photogramm IV. Ablenkungswerte ergab, welche mit der entsprechend viel kleineren Öffnungswinkelkorrektur gleich den korrigierten Werten in I bis III waren.

5. Von einer Photometrierung der Photogramme wurde abgesehen. Die Intensität der Linien ist nämlich, wie sich aus vielen anderen Aufnahmen herausstellte, absolut nicht nur durch Strukturfaktor usw. bestimmt. Das Absorptionsvermögen und eine weitere Funktion des Materials, welche vorläufig als Reflexionsvermögen bezeichnet sein möge, spielen eine hervorragende Rolle. Über diese Fragen soll später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden. Hierher gehört nur noch die Bemerkung, daß auch bei einer Stäbchendicke von 2 mm und einer Öffnung der Strahlenblende vor dem Stäbchen von 2 mm Durchmesser sich keine Linie im Photogramm findet, welche auch eine Breite von 2 mm hat. Mit Annäherung ist die Linienbreite b so groß, wie sie mittels einer einfachen geometrischen Betrachtung sich aus der Annahme, daß nur die äußerste Stäbchenoberfläche, welche nach der Antikathode zugewandt ist, an der Reflexion sich beteiligt, nämlich $b = r(1 - \cos \delta)$. Die Gesamtschwächung des primären Strahls ist so stark, daß durch eine Pulverdicke von nur $1/2$ mm (in Aufnahme 3) fast nichts mehr hindurchgeht. Die nach der Austrittsseite, also unter kleinen Glanzwinkeln

reflektierten Strahlen sind im Verhältnis zu den intensiven rückwärts reflektierten nur schwach angedeutet.

6. Wir geben in Tabelle 2 die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 2.

$\sin \delta/2$				Geschätzte Intensität	α - oder β - Linie	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} a$	$\frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \beta$
I	II	III	IV					
0,3272	0,3272	—	—	<i>ms</i>	β	200	—	0,163 ₆
(0,3560?)	0,3648	—	—	<i>st</i>	α	200	0,182 ₂	—
0,4648	—	—	—	<i>ms</i>	β	220	—	0,164 ₂
0,5180	0,5163	0,5173	—	<i>st</i>	α	220	0,182 ₈	—
—	—	0,5366	—	<i>ss</i>	β	311	—	0,162 ₀
0,5637	0,5687	0,5700	—	<i>s</i>	β	222	—	0,164 ₂
0,6049	0,6029	0,6035	—	<i>ms</i>	α	311	0,182 ₀	—
0,6332	0,6318	0,6316	—	<i>st</i>	α	222	0,182 ₄	—
0,6598	—	0,6555	—	<i>ss</i>	β	400	—	0,164 ₅
—	—	—	0,7169	<i>ss</i>	β	420	—	0,162 ₂
0,7370	0,7359	—	0,7370	<i>st</i>	α	400	0,183 ₂	—
0,7972	0,7958	—	0,7676	<i>s br.</i>	β	422	—	0,163 ₈
—	—	—	0,8085?	<i>ss</i>	α	331	0,184?	—
0,8162	0,8177	—	0,8177	<i>st</i>	α	420	0,182 ₆	—
0,8882	0,8945	—	0,8985	<i>st</i>	α	422	0,182 ₂	—
—	0,9276	—	0,9364	<i>s</i>	β	440	—	0,164 ₅
—	0,9478	—	0,9526	<i>mst</i>	α	$\left\{ \begin{matrix} 511 \\ 333 \end{matrix} \right\}$	0,182 ₆	—

Spalte 1 bis 4 geben die mittleren korrigierten Werte der Sinus der Glanzwinkel (= Winkel zwischen Einfallsbzw. Reflexionsstrahl und Kristallfläche), Spalte 5 die geschätzte Intensität, 6 die Angabe, ob durch α - oder β -Linie der Kupfer-K-Strahlung erzeugt, 7 die kristallographischen Indices der Reflexionsebenen, schließlich Spalte 8 und 9 die berechneten Werte der Konstanten $C = \frac{\sin \delta/2}{[\sum (nh)^2]^{1/2}}$.

Die Wellenlänge der benutzten Kupfer-K-Strahlung wurde mit

$$K_\alpha = 1,537 \text{ \AA.-E.}$$

$$K_\beta = 1,389 \text{ \AA.-E.}$$

in hinreichender Genauigkeit angenommen. Aus der Wellenlänge und der Konstanten C folgt die Gitterkonstante d bzw. die Kantenlänge des Elementarwürfels a zu

$$2d = a = \frac{\lambda \sqrt{(nh_1)^2 + (mh_2)^2 + (ph_3)^2}}{2(\sin \delta/2)_\lambda},$$

oder zahlenmäßig aus den α -Linien aus $C = 0,1825$

$$a = 4,21_1 \text{ \AA.-E.}$$

und aus den β -Linien aus $C = 0,1642$

$$a = 4,23_0 \text{ \AA.-E.}$$

Sämtliche beobachtete Linien wurden identifiziert; die vorkommenden Reflexionsebenen zeigen, daß MgO ein flächenzentriertes Würfelgitter darstellt. Zur Kontrolle wurde auch ein Photogramm von NaCl hergestellt, welches in allen wesentlichen Punkten dem Magnesiumoxydphotogramm gleich. Die Fehler des Wertes der Kantenlänge des Elementarwürfels schätzen wir auf etwa $\frac{1}{2}$ Proz. Eine höhere Genauigkeit mit der Pulvermethode zu erreichen, scheint uns erst möglich, wenn es gelungen ist, die Frage der Breite der Reflexionslinien und der Intensitätsverteilung in ihnen zu lösen und dadurch eine sichere Ausmessung des Films durchzuführen. Die Genauigkeit der β -Linien dürfte gleich der des α -Linienwertes sein, da auch erstere sich sehr sicher ausmessen ließen.

So erhalten wir als Mittelwert:

$$a = (4,22_1 \pm 0,01) \text{ \AA.-E.},$$

$$d = (2,11_0 \pm 0,01) \text{ \AA.-E.}$$

7. Sehr deutlich kommt die Zweiwertigkeit der Ionen im MgO -Gitter dadurch zur Geltung, daß die Linie 111 auch bei sehr starker Überlichtung auch nicht spurweise zu sehen ist. Streng genommen sollten, da die Anzahl der Elektronen im Mg^{++} und im O^{--} -Ion gleich ist, auch die anderen ungemischt-ungeraden Indizes 311, 331, 333 usw. fehlen. Diese sind dagegen vorhanden. Es liegt hier also genau der gleiche Befund vor wie bei Debye-Scherrers Na-F -Aufnahmen¹⁾.

8. Die Berechnung aus dem Molekulargewicht des MgO : $A_1 + A_2 = 40,3$, der Dichte $\sigma = 3,47, \pm 0,2$ Proz.²⁾ und der Loschmidt'schen Zahl $N = 60,6 \times 10^{23}$ führt zu

$$a = 2 \sqrt[3]{\frac{A_1 + A_2}{2} \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{1}{N}} = (4,24_8 \pm 0,007) \text{ \AA.-E.},$$

also einem, unseren gemessenen um $\frac{1}{2}$ Proz. übersteigenden Wert³⁾.

Von anderen Autoren liegen vor die Werte Davey und Hoffman 4,18, Schiebold 4,19 $\text{\AA.-E.}$

¹⁾ Debye und Scherrer, Phys. ZS. 19, 474, 1918.

²⁾ Nach E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. 65, 289, 1921.

³⁾ Frühere Beobachter gaben wesentlich höhere Werte der Dichte. Aus $\sigma = 3,60$ (Moissan 3,577 bis 3,654, de Schulten 3,566) folgt $a = 4,20 \times 10^{-8} \text{ cm.}$ in besserer Übereinstimmung mit unseren Werten; siehe auch Anmerkung bei der Korrektur.

9. Zum Vergleich seien auch die NaCl-Messungen angegeben:

$\sin \delta/2$	Intensität	α - oder β -Linie	$h_1 h_2 h_3$	$\left \frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \right _\alpha$	$\left \frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \right _\beta$
0,2471	<i>s.</i>	β	200	—	0,123 ₆
0,2689	<i>st</i>	α	200	0,134 ₅	—
0,3437	<i>ss</i>	β	220	—	0,121 ₄
0,3800	<i>st</i>	α	220	0,135 ₈	—
0,3888					
0,4305	<i>s</i>	β	222	—	0,124 ₂
0,4764	<i>mst</i>	α	222	0,137 ₅	—
0,5490	<i>mst</i>	α	400	0,137 ₁	—
0,5556	<i>s</i>	β	420	—	0,124 ₂
0,6095	<i>st</i>	α	420	0,136 ₂	—
0,6756	<i>st</i>	α	422	0,137 ₈	—
0,7040	<i>ss</i>	β	440	—	0,124 ₃
0,7478	<i>ss</i>	β	{ 442 600 }	—	0,124 ₆
0,7771	<i>mst</i>	α	440	0,137 ₁	—
0,8256	<i>st</i>	α	{ 442 600 }	0,137 ₃	—
0,8682	<i>st</i>	α	620	0,137 ₂	—
0,9057	<i>mst</i> breit	α	622	0,136 ₈	—
0,9100					

Es ergibt sich aus dem α -Linienwert:

$$\bar{C} = 0,136_3 : a = 5,63_5 \text{ \AA.-E. bzw. } d = 2,81_8 \text{ \AA.-E.};$$

aus dem β -Linienwert:

$$C = 0,123_7 : a = 5,61_5 \text{ \AA.-E. bzw. } d = 2,80_7 \text{ \AA.-E.}$$

Als Mittel für die Gitterkonstante folgt 2,81₃ Å.-E., während als Normale 2,814₀ festgesetzt ist.

Zusammenfassung. Das reguläre Magnesiumoxyd bildet ein flächenzentriertes kubisches Gitter (NaCl-Typus) mit der Kantenlänge $a = (4,22_1 \pm 0,02)$ Å.-E. Das Kristallgitter besteht aus zweiwertigen Ionen.

Für die leihweise Überlassung des vom Institut international de Physique Solvay gestifteten Röntgentransformators sind wir Herrn M. v. Laue zu größtem Danke verpflichtet. Ein Teil der Mittel stammt aus privaten Stiftungen, die uns Herr M. Born weitgehend zur Verfügung stellte. Auch ihm sagen wir herzlichsten Dank.

Zusatz bei der Korrektur (29. August 1921). Mittlerweile haben wir durch Verbesserungen noch wesentlich schönere Photographie erhalten, deren Linien über die ganze Länge des Films fast

die Schärfe von Spektrallinien, haben. Vier weitere Aufnahmen ergaben für die Gitterkonstante folgende Werte (in 10^{-8} cm)

1. aus 9α -Linien 4,195, aus 8β -Linien 4,202,
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,2$ bzw. $\pm 0,2$ Proz.;
2. aus 9α -Linien 4,191, aus 8β -Linien 4,190,
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,25$ bzw. $\pm 0,5$ Proz.;
3. aus 8α -Linien 4,219, aus 4β -Linien 4,227,
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,3$ bzw. $\pm 0,6$ Proz.;
4. aus 8α -Linien 4,195;
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,5$ Proz.;

somit folgt aus sämtlichen Messungen als Mittel

$$a = 4,20_5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Auch in der sehr starken Aufnahme I und II ist von der Linie 111 nicht eine Spur zu sehen.

Frankfurt a. M., Phys. Inst. u. Inst. f. theor. Phys., im Juni 1921.