

**4. Röntgenaufnahmen von kubischen Kristallen,
insbesondere Pyrit;
von P. P. Ewald und W. Friedrich.**

(Hierzu Tafel XXI u. XXII.)

1. Da sich bei den ursprünglichen Aufnahmen von Laue, Friedrich und Knipping¹⁾ mit Zinkblende in den Photographen der Einfluß der Hemiedrie nicht bemerkbar machte, so wurde die Vermutung ausgesprochen, die Interferenzaufnahmen könnten stets die höchste Symmetrie des Kristallsystems aufweisen, so wie sie durch eines der Bravais'schen Raumgitter hervorgebracht wird. Bald jedoch ergaben die Aufnahmen, die von dem einen von uns an Pyrit (FeS_2) gemacht wurden, daß kubische Kristalle auch hemiedrische Bilder zu liefern imstande sind, eine Tatsache, die bereits in einem zusammenfassenden Bericht erwähnt wurde.²⁾

Die Frage nach der Symmetrie der Röntgenbilder ist von G. Friedel³⁾ behandelt worden; es wurde von ihm aus der kristallographischen Symmetrie gezeigt, daß von den fünf Klassen des kubischen Systemes zwei, nämlich die 30. und die 28. Klasse⁴⁾, hemiedrische Interferenzbilder liefern müssen; der Charakter der Hemiedrie ist bei beiden Bildern der gleiche. Insbesondere kann bei drehenden Substanzen der 28. Klasse kein Unterschied zwischen den Bildern rechts- und linksdrehender Kristalle bemerkbar sein. Übrigens sind diese Eigenschaften in den allgemeinen von A. Schönflies aufgestellten Sätzen über die Symmetrie der Punktsysteme bei verschiedenartigen physikalischen Vorgängen enthalten.⁵⁾

Die auf Taf. XXI u. XXII reproduzierten Aufnahmen von Pyrit (Klasse 30) und chlorsaurem Natrium (NaClO_3) (Klasse 28) be-

1) Laue, Friedrich u. Knipping, Ber. Bayr. Akad. d. Wiss., p. 303. München 1912.

2) W. Friedrich, Deutscher Naturforscher- u. Ärztetag, Wien 1913.

3) G. Friedel, Compt. rend. Dez. 1913.

4) In der Bezeichnung von P. Groth, Physikalische Kristallographie.

5) A. Schönflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur, p. 149 u. 231. Leipzig 1891. Die 30. und 28. Klasse heißen dort T^h resp. T .

stätigen in der Tat diese Folgerungen. Während bei Steinsalz (NaCl, Klasse 32), Zinkblende (ZnS, Klasse 31) und der isomorphen Reihe Sylvit (KCl), Jodkalium (KJ), Bromkalium (KBr, sämtlich Klasse 29) das Interferenzbild zwei Paare aufeinander senkrechter Symmetrielinien aufweist (Fig. 1 a), und daher eine vierzählige Symmetrie um das Zentrum herum stattfindet, sind bei Pyrit und chlorsaurem Natrium nur zwei Symmetrielinien und zweizählige Drehsymmetrie um das Zentrum vorhanden (Fig. 1 b); es existiert auch, wie wir uns überzeugt haben, keinerlei Unterschied zwischen Interferenzbildern von rechts- und von linksdrehendem Natriumchlorat.



Fig. 1.

2. Die Aufnahme am Pyrit verdient deshalb besondere Beachtung, weil sie die Richtigkeit der von W. L. Bragg¹⁾ angegebenen Struktur nachzuprüfen gestattet. Die einer solchen Prüfung zugrundeliegende Idee ist folgende²⁾: Das Interferenzbild eines aus mehreren Raumgittern aufgebauten Punktsystems unterscheidet sich von dem Bilde eines einfachen Raumgitters nicht durch die Lage, wohl aber durch die Intensität der Bilder (in besonderen Fällen können auch Flecke ganz fortfallen). Die aus dem Zusammenwirken der Raumgitter hervorgehende Intensitätsänderung der Interferenzflecke (gegenüber dem Bild, das vom einfachen Gitter erzeugt wird) wird durch den „Strukturfaktor“

$$(1) \quad \sum = \sum_i A_i e^{2\pi i (h_1 \xi_i / a + h_2 \eta_i / a + h_3 \zeta_i / a)}$$

geliefert³⁾, in dem ξ_i, η_i, ζ_i die Verschiebungen der einzelnen Gitter gegen den (beliebigen) Koordinatenanfangspunkt bedeuten und A_i die Amplituden sind, mit denen die einzelnen Gitter auf die einfallende Strahlung reagieren. Das Quadrat des absoluten Betrages von \sum ist der Intensität proportional.

1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London 89 A. p. 477. Febr. 1914.

2) Vgl. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 44. p. 257. 1914.

3) Vgl. auch bei M. Laue, Ann. d. Phys. 44. p. 989. 1913.

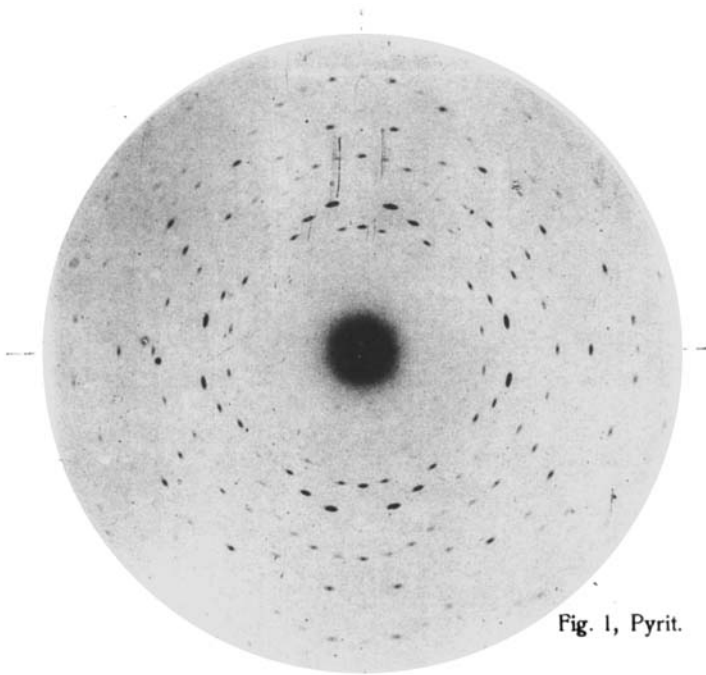


Fig. 1, Pyrit.

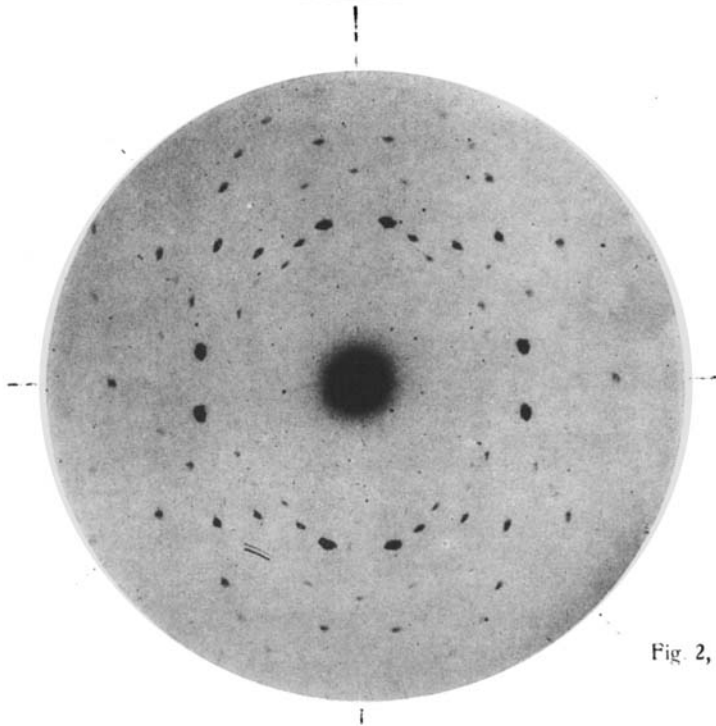


Fig. 2, Hauerit.

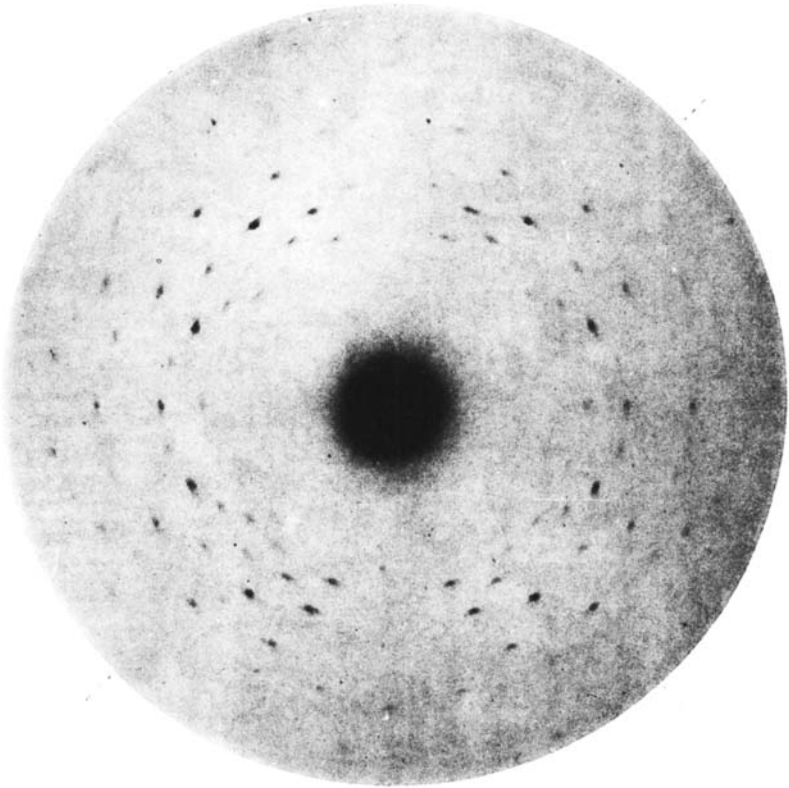


Fig. 3, Natriumchlorat.

P. P. Ewald und W. Friedrich.

Nun ist bekannt, daß die Intensität der Flecken eines einfachen Gitters als Funktion der in den Flecken enthaltenen Wellenlänge eine stetige „Spektralkurve“ gibt, welche ein Maximum bei einer Wellenlänge aufweist, die von der Härte der Röntgenröhre der Natur und Dicke des Kristallstückes und anderen Umständen abhängt. Wesentlich ist, daß die Spektralkurve des einfachen Gitters „glatt“ ist.

Durch den Strukturfaktor (1) wird diese „glatte“ Intensitätsverteilung abgeändert, in einer Art, die von Fleck zu Fleck ganz sprunghaft ist, die aber bei Kenntnis der Struktur genau angegeben werden kann.

Stellt man für eine Anzahl Flecke ($h_1 h_2 h_3$) den Strukturfaktor und daraus den Intensitätsfaktor fest, so muß sich die gemessene Intensität (Schwärzung¹⁾) nach Reduktion mit diesem Faktor auf eine „glatte“ Kurve einordnen.

3. Das von W. L. Bragg vorgeschlagene Modell des Pyrit enthält die Eisenatome als flächenzentriertes Raumbgitter und die Schwefelatome auf den vier verschiedenen gerichteten Diagonalen, welche durch die vier Grundpunkte des Eisengitters gelegt werden können.²⁾ Dabei sollen die Diagonalen besetzt sein, wie Fig. 2 zeigt (vgl. auch Fig. 5 u. 6).

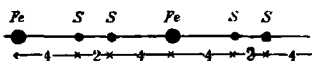


Fig. 2.

In analytischer Form wird das System durch „Kongruenzen“ wiedergegeben, d. h. durch die Koordinaten der ersten Punkte aller einfachen Raumbgitter.³⁾ Diese Koordinaten werden ganzzahlig, wenn die Kantenlänge $a = 10$ gesetzt wird und heißen:

1) Man darf statt der Intensität die Schwärzung als Maß benutzen, weil nach den bisherigen Erfahrungen die photographische Platte in dem fraglichen Spektralbereich keine selektiven Eigenschaften aufweist, welche die „Glätte“ der Kurve — auf welche es allein ankommt — stört.

2) Bereits A. Schönflies (Kristallsysteme und Kristallstruktur, Leipzig 1891) hat gezeigt, daß für die dreizähligen Achsen in kubischen Punktsystemen nur zwei Anordnungen möglich sind: entweder es gibt unendlich viele Punkte, in denen sich je vier Achsen schneiden (Beispiel: Zinkblendegitter) oder aber die dreizähligen Achsen gehen alle aneinander vorbei, ohne sich zu schneiden (Schönflies, Fig. 64 u. 65). Die letztere Anordnung zeigt Pyrit.

3) Vgl. auch meine oben zitierte Arbeit über Zinkblende.

$$\text{Eisenatome: } \begin{cases} 000 \\ 055 \\ 505 \\ 550 \end{cases} \quad \text{Schwefelatome: } \begin{cases} \bar{1}\bar{1}\bar{4} & 1\bar{1}\bar{4} \\ \bar{4}\bar{1}\bar{1} & 4\bar{1}\bar{1} \\ \bar{1}\bar{4}\bar{1} & \bar{1}4\bar{1} \\ \bar{4}\bar{4}\bar{4} & 444 \end{cases}$$

Der Strukturfaktor besteht aus zwei Teilen. Der erste rührt vom Eisengitter her und hat die übersichtliche Eigenschaft des Faktors für flächenzentrierte kubische Gitter: bei gemischten (d. h. teils geraden, teils ungeraden) Indizes ($h_1 h_2 h_3$) zu verschwinden, bei ungemischten Indizes aber — entsprechend den vier ineinandergestellten einfachen Gittern — den Wert 4 zu haben. Im zweiten Teil des Strukturfaktors lassen sich wegen der Zentralsymmetrie des Schwefelsystems je zwei Exponentialterme zu einem Kosinus zusammenfassen. So z. B. für das Atompaar $\bar{1}\bar{1}\bar{4}$ und $1\bar{1}\bar{4}$:

$$\begin{aligned} e^{\frac{2\pi i}{10}(-h_1 + h_2 - 4h_3)} + e^{\frac{2\pi i}{10}(h_1 - h_2 + 4h_3)} \\ = 2 \cos \frac{\pi}{5}(h_1 - h_2 + 4h_3) \\ = (-1)^{h_3} \cdot 2 \cdot \cos \frac{\pi}{5}(h_1 - h_2 - h_3). \end{aligned}$$

Im ganzen wird:

$$(2) \left\{ \begin{aligned} \sum &= A_{\text{Fe}}[4] + A_{\text{S}} \cdot 2 \cdot \{(-1)^{h_3} \cos \frac{\pi}{5}(h_1 - h_2 - h_3) \\ &+ (-1)^{h_2} \cos \frac{\pi}{5}(h_2 - h_3 - h_1) \\ &+ (-1)^{h_3} \cos \frac{\pi}{5}(h_3 - h_1 - h_2) \\ &+ (-1)^{h_1 + h_2 + h_3} \cos \frac{\pi}{5}(h_1 + h_2 + h_3)\}. \end{aligned} \right.$$

Hierin ist nach Bragg das Verhältnis der Amplitude A_{Fe} der Eisenatome zu A_{S} der Schwefelatome gleich $56:32 = 1,75$ zu setzen. Das Zeichen [4] bedeutet, daß der Anteil des Eisengitters nur bei ungemischten Indizes zugefügt werden muß; der sehr wesentliche Faktor $\pi/5$ im Argument der Kosinus entsteht dadurch, daß im Modell der Abstand zweier Schwefelatome gleich $1/5$ des Abstandes zweier Eisenatome ist.

4. Wird eine Tabelle dieses Faktors \sum für eine große Anzahl von Flecken aufgestellt, so stößt man bei dem Versuch der Einreihung der reduzierten Intensitäten in eine glatte Kurve auf Schwierigkeiten, indem z. B. Flecken mit dicht benachbarten Wellenlängen und erheblich verschiedenen Struktur-faktoren merklich gleiche Intensität haben.

Dies ist z. B. der Fall¹⁾ für die Flecken $70\bar{2}$, $17\bar{2}$ und $46\bar{2}$, denen die Wellenlängen $2a/\lambda = 26\frac{1}{2}$; 27; 28 und die Faktoren $\Sigma = 3,6$; 2,9; 4,3 zukommen. Ihre Intensitäten sind nahezu gleich, obwohl sie sich wie 13,0:8,4:18,5 verhalten sollten, wenn das Modell richtig wäre. In der Tat läßt sich bei sehr aufmerksamer Vergleichung feststellen, daß ein geringer Unterschied im Sinne dieser Zahlen liegt, insofern also $17\bar{2}$ eine Spur schwächer als die beiden anderen Flecke ist; doch ist die Differenz nicht entfernt stark genug, um durch Intensitäten wie 1:2 hervorgebracht zu werden.

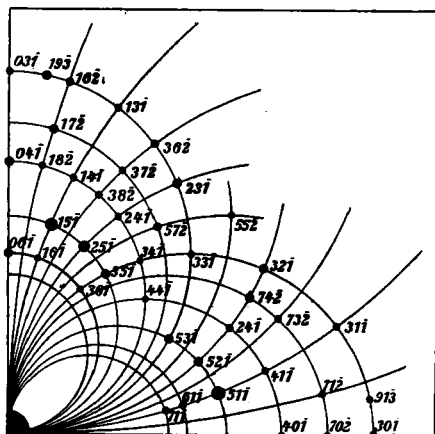


Fig. 3.

Interessant ist auch der Vergleich zwischen $17\bar{2}$ und $71\bar{2}$; den letzteren Punkt kann man auf dem Originalnegativ bei Kenntnis seiner Lage noch eben wahrnehmen. Und doch läßt sein Strukturfaktor 0,7 gegenüber dem des anderen Fleckes (2,9) keine so geringe Schwärzung erwarten.

1) Man vgl. hierzu das Schaubild Fig. 3 und die Taf. XXI u. XXII. Das Schaubild soll nur zur Orientierung auf der Tafel dienen, welche ihrerseits die Intensitäten des Originalnegativs ziemlich getreu wiedergibt. Im Schaubild sind die gekürzten Indizes eingetragen, z. B. $23\bar{1}$ für den oben $46\bar{2}$ genannten Fleck. Die Aufnahmen von Pyrit, Hauerit und NaClO_3 sind auf den Tafeln gleichartig orientiert, und zwar machen die ausgezogenen Linien am Rand auf die vorhandene Symmetrie der Fig. 1 b aufmerksam, während die beiden anderen Symmetrielinien von Fig. 1 a (gestrichelte Linien am Rand der Tafeln) fehlen.

Umgekehrt ist es beim Fleckenpaar $25\bar{1}$ und $52\bar{1}$. Während der erste Fleck den Faktor 2,2 und eine große Intensität hat (es ist der zweithellste¹⁾ Punkt des Bildes), bekommt $52\bar{1}$ den Faktor 0 und hat trotzdem eine mittelstarke Intensität. Nach den Erfahrungen an anderen Flecken über die Grenzen des Spektrums ist nicht anzunehmen, daß die unerwartete Intensität in $52\bar{1}$ durch Obertöne hervorgebracht wird, vielmehr spricht dieses Fleckenpaar durchaus *gegen* die Richtigkeit des Modelles.

In einwandfreier Weise wird die Unzulänglichkeit des Modelles durch die Fleckenpaare $37\bar{2}$ und $73\bar{2}$ sowie $18\bar{2}$, $81\bar{2}$ ans Licht gebracht. Diese Flecken, welchen das Modell die gleichen Strukturfaktoren 1,1 resp. 0,7 zuteilt, haben durchaus verschiedene Intensitäten, nämlich $37\bar{2}$ und $18\bar{2}$ die gleiche mittelstarke, $73\bar{2}$ eine sehr geringe und $81\bar{2}$ eine so schwache Intensität, daß der Fleck überhaupt nicht zu entdecken ist. Da auch die Obertöne, welche in diesen Flecken enthalten sein könnten, keine Hemiedrie hereinbrächten, wenn das Modell richtig wäre, so bleibt nur der Schluß, *daß an dem Modell*, wie es zur Berechnung des Strukturfaktors (2) benutzt wurde, *etwas geändert werden muß*.

5. Die Änderung kann nicht sehr durchgreifend sein, da unverkennbar wesentliche Züge, z. B. der Charakter der Hemiedrie im allgemeinen, der Intensitätsverlauf im großen ganzen richtig wiedergegeben werden.

Nur daß auf den Diagonalen Fig. 1 der Abstand der Eisenatome gleich dem fünffachen des Abstandes der Schwefelatome sein soll, wird änderungsbedürftig sein.

Aus den Bragg'schen Messungen der Reflexion an drei Flächen läßt sich der Sinn dieser Änderung nicht entnehmen, da die Meßgenauigkeit hierfür nicht ausreicht. Hingegen ergänzt die Durchstrahlung des Pyrit, welche das Bild auf Taf. XXII liefert, aufs glücklichste die Bragg'schen Messungen der reflektierten Intensitäten. Dieses Bild ist nämlich ein sehr scharfes Reagens auf die kleinsten Strukturveränderungen. Es liefert eine brauchbare Methode, nachdem die Struktur in großen Zügen nach Bragg erforscht ist, in die Feinheiten des Aufbaues einzudringen.

1) Helligkeit = Schwärzung der photographischen Platte.

Im Fall des Pyrit betrachten wir das Gitter, in dem der Abstand der Schwefelatome nicht $\frac{1}{5}$, sondern allgemein der Teil $\alpha/5$ des Abstandes der Eisenatome sei. Lassen wir die Grundlänge $a = 10$, so behält das Eisengitter seine alten Kongruenzen, das Schwefelgitter bekommt das Schema

$$\begin{array}{ccc} \bar{\alpha} & \alpha & \bar{\beta} \\ \bar{\beta} & \bar{\alpha} & \alpha \\ \alpha & \bar{\beta} & \bar{\alpha} \\ \bar{\beta} & \bar{\beta} & \bar{\beta} \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} \alpha & \bar{\alpha} & \beta \\ \beta & \alpha & \bar{\alpha} \\ \bar{\alpha} & \beta & \alpha \\ \beta & \beta & \beta, \end{array}$$

wo $\alpha + \beta = 5$. Bei dem alten Modell war $\alpha = 1$, $\beta = 4$. Wird der Schwefelabstand vergrößert, so ist $\alpha > 1$ und umgekehrt. Für $\alpha = 5$ fallen die Schwefel- mit den Eisenatomen zusammen und das Schema geht in das des Eisengitters über.

Der Strukturfaktor eines solchen Gitters ist natürlich dem Σ von Gleichung (2) sehr ähnlich:

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \Sigma = A_{Fe}[4] + A_S \cdot 2 \{ (-1)^{h_3} \cos \frac{\pi}{5} \cdot \alpha (h_1 - h_2 - h_3) \\ \quad + (-1)^{h_1} \cos \frac{\pi}{5} \cdot \alpha (h_2 - h_3 - h_1) \\ \quad + (-1)^{h_2} \cos \frac{\pi}{5} \cdot \alpha (h_3 - h_1 - h_2) \\ \quad + (-1)^{h_1 + h_2 + h_3} \cos \frac{\pi}{5} \cdot \alpha (h_1 + h_2 + h_3) \}. \end{array} \right.$$

Der ganze Unterschied besteht in dem Ersatz von $\pi/5$ durch $\pi/5 \cdot \alpha$.

Wesentliche Eigenschaften, welche leicht einzusehen sind und ohne Beweis angeführt seien, bleiben erhalten:

Flecken mit ungemischten Indizes können keine Hemiedrie zeigen.

Ein Fleck, der zwei gleiche Indizes enthält, zeigt keine Hemiedrie.

Flecke mit einer Null und einem ungeraden Index verschwinden in einem Quadranten.

Flecke mit einer Null und zwei ungeraden Indizes verschwinden überhaupt.

Die Aufnahme weist diese Eigenschaften in der Tat auf. Zudem ist das ganze Modell unter Annahme des flächenzentrierten Eisengitters durch Symmetrie bestimmt bis auf

den Wert von α , welchen Bragg zwischen 0,98 und 1,02 vermutet.

6. Eine genauere Bestimmung läßt sich dadurch ausführen, daß für eine ausgesuchte Reihe von Flecken der Strukturfaktor als Funktion von α aufgetragen wird. Dies ist in Fig. 4 geschehen. Wegen der Kleinheit des Intervalles auf der Abszissenaxe erscheinen die trigonometrischen Funktionen als gerade Linien. Als Ordinate ist nicht \sum^2 , sondern $|\sum|$

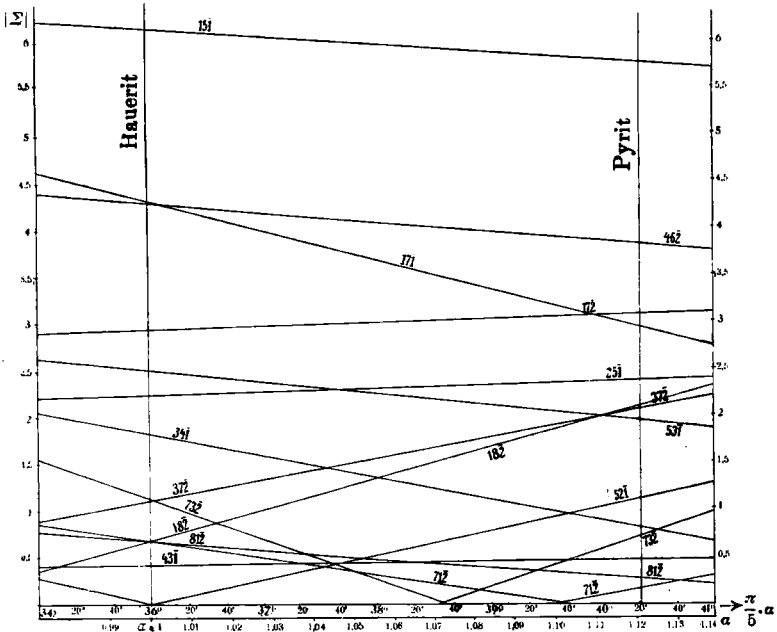


Fig. 4.

aufgetragen, da wegen der Unkenntnis des Schwärzungsgesetzes doch keine quantitativen Helligkeitsbestimmungen möglich sind. Wie man sieht, verändern sich die Amplituden $|\sum|$ innerhalb des kleinen Intervalles zwischen $\alpha = 0,975$ und $\alpha = 1,14$ ganz gehörig, so daß von den Strukturfaktoren zweier Flecke derjenige, welcher am Anfang des Intervalles der größere ist, am Ende desselben öfters der kleinere geworden ist. An diesen charakteristischen Schiebungen der Intensitätsverhältnisse von

Flecken benachbarter oder gleicher Wellenlänge ist mit großer Schärfe die Bestimmung von α möglich.

Verfolgen wir die oben genannten Flecke im einzelnen!

Zunächst überzeugen wir uns, daß die Fleckenpaare $18\bar{2}$ und $81\bar{2}$ resp. $37\bar{2}$ und $73\bar{2}$, welche bei $\alpha = 1$ gleichen Faktor hatten, verschiedene Amplitude bekommen, wenn α geändert wird. Und zwar muß, da jeweils die erstgenannten Flecken die stärkeren sind, $\alpha > 1$ sein. Da $81\bar{2}$ überhaupt unsichtbar, so wird der richtige Wert von α jenseits von 1,1 liegen müssen, da dort der Faktor für $81\bar{2}$ schon sehr klein ist, während der Faktor für $73\bar{2}$ bereits größer wird.

Sehr charakteristisch ist ferner das Paar $52\bar{1}$ und $25\bar{1}$. Der letztgenannte Fleck ist der zweithellste des ganzen Bildes, sein entsprechender $52\bar{1}$ ist von mittlerer Helligkeit. Mit $\alpha = 1$ käme auf ihn überhaupt keine Helligkeit; man sieht aber in der Figur, wie sein \sum stark mit α wächst. Bei $\alpha = 1,12$ ist sein \sum ungefähr die Hälfte des \sum für $25\bar{1}$, welches sich bei wachsendem α nur sehr wenig ändert; dies Verhältnis der \sum dürfte etwa richtig sein. Lehrreich ist der Vergleich mit dem (holoedrischen) Fleck $35\bar{1}$, dessen \sum bei $\alpha = 1$ größer als das von $25\bar{1}$, bei $\alpha = 1,12$ hingegen kleiner ist. In der Tat steht die Intensität von $35\bar{1}$ gut in der Mitte zwischen $25\bar{1}$ und $52\bar{1}$.

(Bei dem Vergleich muß beachtet werden, daß dem Fleck $35\bar{1}$ ($2\alpha/\lambda = 35$) eine geringere spektrale Intensität zukommt, als $25\bar{1}$ ($2\alpha/\lambda = 30$). Das Spektrum für $h_3 = 1$ erstreckt sich in $2\alpha/\lambda$ gemessen etwa von 18—52, mit Maximum in der Gegend von 28.)

Auch für alle übrigen Flecken werden die Intensitäten durch die Werte der Strukturaktoren bei $\alpha = 1,12$ (angenehert) besser dargestellt, als bei $\alpha = 1$. Um die oben erwähnten Flecken durchzugehen, verfolge man die Änderung von \sum bei $70\bar{2}$, $17\bar{2}$ und $46\bar{2}$. $46\bar{2}$ war bei $\alpha = 1$ für seinen hohen Strukturfaktor zu schwach; man sieht, daß sein \sum abnimmt, und obwohl der Zustand bei $\alpha = 1,12$ noch nicht völlig befriedigend ist, hat er sich gegenüber $\alpha = 1$ bereits gebessert. Die Beurteilung der Intensitäten ist bei $46\bar{2}$ nicht so sicher wie bei anderen, weil dieser Fleck auch die Wellenlänge $69\bar{3}$ ($2\alpha/\lambda = 42$) enthält.

Das Fleckenpaar $17\bar{2}$, $71\bar{2}$ weist ebenfalls mit $\alpha > 1$ eine

bessere Übereinstimmung mit dem Photogramm auf: der zweite Fleck hat ganz außerordentlich kleine Intensität, ist aber noch eben wahrnehmbar. Da sein \sum bei $\alpha = 1,1$ Null ist, erkennt man, daß ein $\alpha > 1,1$ zu wählen ist, etwa 1,12.

Die Prüfung an vielen anderen Flecken beweist die Richtigkeit eines Wertes von α zwischen 1,115 und 1,125. Demnach zeigt die verfeinerte Untersuchung, daß der Abstand der Schwefelatome auf der Diagonale Fig. 1 *nicht* genau $\frac{1}{5}$, sondern etwa 0,223—0,225 des Abstandes der Eisenatome ist.

Obwohl nun diese Abweichung von dem Braggschen Wert 0,2 nicht sehr groß ist, erscheint es doch von prinzipieller Wichtigkeit, festzustellen, daß die Interferenzaufnahmen eine Bestimmung der Struktur erlauben, die die Methode der Reflexion an den Hauptebenen ergänzen und unter Umständen an Genauigkeit übertreffen kann. Dies gilt ganz besonders für Kristalle, welche, wie Pyrit, hemiedrische Bilder liefern, da bei ihnen kein Mangel an Flecken von gleicher Wellenlänge und verschiedenem Strukturfaktor ist. Diese Methode läßt sich bei Kenntnis des Schwärzungsgesetzes der X-Strahlen durch Photometrieren erheblich genauer machen und gleichzeitig abkürzen, da dann ein oder zwei Fleckenpaare zur Bestimmung schon genügen.

7. Besonderes Interesse bietet der Vergleich der Bilder von *Pyrit* und *Hauerit*. Letzterer, MnS_2 , ist mit FeS_2 isomorph und unterscheidet sich von diesem nur durch das Abstandsverhältnis auf der Diagonale. In der Tat ergibt sich aus der Aufnahme (Taf. XXI, Fig. 2), daß die Struktur die gleiche ist, bis auf die überraschende Tatsache, daß bei *Hauerit* das Abstandsverhältnis von Schwefel- zu Manganatomen mit außerordentlicher Genauigkeit $\frac{1}{5}$ ist — so wie es Bragg für *Pyrit* gefunden zu haben glaubte. Ein einziger Punkt der *Hauerit*-aufnahme zeigt dies bereits mit der größten Deutlichkeit: der Punkt $52\bar{1}$, welcher — im Gegensatz zur *Pyrit*-aufnahme, sowie zum Punkt $25\bar{1}$ des *Hauerit* — vollkommen fehlt. Trotz der großen Intensität von $25\bar{1}$ mit dem Faktor $\sum = 2,2$ ist auch auf dem Original von $52\bar{1}$ keine Spur zu entdecken. Dies heißt aber, daß α für *Hauerit* um nicht mehr als etwa $\pm 0,005$ von dem Wert 1 entfernt sein kann, bei dem \sum für $52\bar{1}$ Null ist.

Auch alle anderen Punkte stimmen gut zu dieser Wahl

on α . Interessante Vergleiche sind z. B. die Punkte $34\bar{1}$ resp. $43\bar{1}$ bei Hauerit und Pyrit. Pyrit zeigt beide mit geringer Intensität, $43\bar{1}$ sogar recht schwach; bei Hauerit ist die Intensität von $43\bar{1}$ gegen Pyrit nicht viel verändert, während $34\bar{1}$ ein recht kräftiger Fleck geworden ist. Man vergleiche hierzu in Fig. 4 die zugehörigen Strukturfaktoren.

8. In Figg. 5 u. 6 ist ein Modell des Pyritgitters reproduziert, gesehen längs der zweizähligen resp. dreizähligen

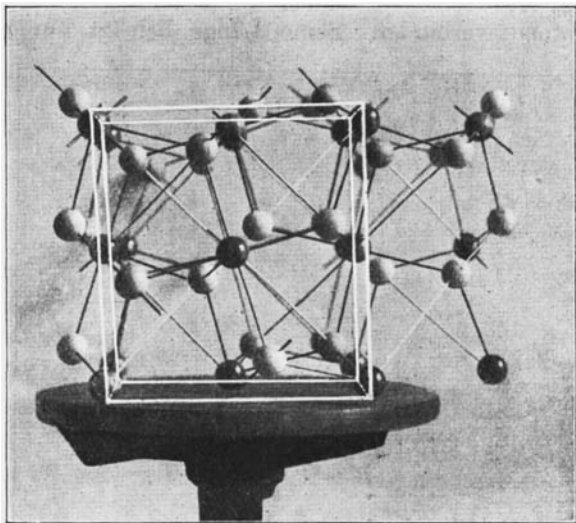


Fig. 5. Pyrit längs der zweizähligen Achse.

Achse. Die Eisenatome waren dunkel lackiert und sind auf den Bildern an dem Glanzlicht zu erkennen. Sie bilden ein flächenzentriertes Gitter, dessen Kubus, in der Figur hell eingetragener, sich in Fig. 5 durch Vorder- und Rückfläche abzeichnet, während man in Fig. 6 die Projektion längs der Diagonalen sieht. Der bequemeren Orientierung halber sind die Achsen dreizähliger Symmetrie, welche wie Fig. 2 besetzt sind, in ihren langen Teilen zwischen Schwefel- und Eisenatomen hell gestrichen worden. Bei den Atomen am Rande geben die herausstehenden kurzen Drähte die Richtung der dreizähligen Achse, die durch das Atom geht.

Über die *Art der Verbindungen der Atome* ist folgende zu sagen. Jedes Eisenatom hat in gleicher Entfernung ($a \cdot 0,425$) sechs benachbarte Schwefelatome, die symmetrisch in bezug auf die durch das Eisenatom gehenden Diagonalen angeordnet sind. Außerdem geht im Modell vom Eisenatom noch die weißgestrichene Diagonale selbst aus, welche in größerer Entfernung ($a \cdot 0,693$) auf ein Schwefelatome trifft. Diese Verbindung ist für die Stabilität des Gitters unnötig und dient, wie gesagt, nur zur Orientierung. Wichtig ist aber der andere Teil der Diagonalen, der je zwei eng benachbarte Schwefelatome verbindet. Seine Länge beträgt nur $a \cdot 0,346$.

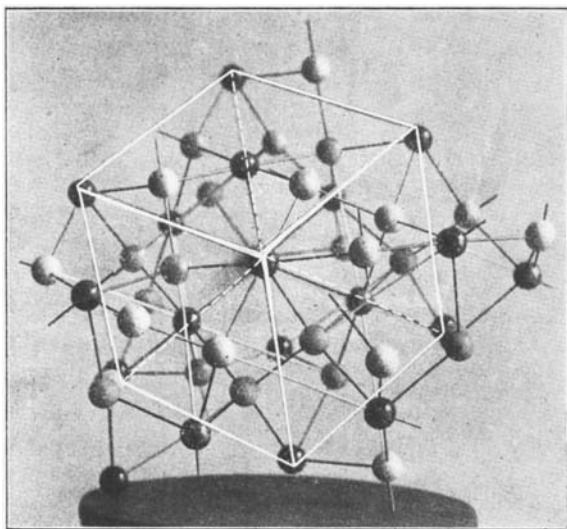


Fig. 6. Pyrit längs der dreizähligen Achse.

Im ganzen gehen von jedem Schwefel drei Verbindungen zu Eisen, eine zu Schwefel; von jedem Eisen sechs Verbindungen zu Schwefel. Hierbei sind die weißen Verbindungen fortgelassen.

Diese Verbindungen empfehlen sich durch ihre Einfachheit und weil es bei der Lage der Atome die natürlichsten sind. Ihre Rechtfertigung durch Spekulation über die chemischen Kräfte erscheint verfrüht. Es darf aber zu ihrer Bewertung vielleicht die *Spaltbarkeit* herangezogen werden.

Diese ist bei Pyrit längst nicht so ausgesprochen wie bei Diamant, wo sie in gutem Einklang mit dem Strukturmodell steht.¹⁾ Mittelmäßige Spaltbarkeit zeigen Pyrit und Hauerit längs den Würfelflächen.

Am Modell ist dementsprechend keine so ausgesprochene Gliederung in Atomschichten zu erkennen wie bei Diamant.²⁾ Die einzigen Ebenen, die sich überhaupt zu Schichten zusammenfassen lassen, sind die Würfebenen. Bei ihnen folgt auf eine aus Eisen bestehende Ebene oben und unten (vgl. Fig. 5) je eine Schwefelebene im Abstand 1 ($= a/10$), so daß von den drei Ebenen eine Schicht von der Dicke 3 gebildet wird. Derartige Schichten liegen im Abstand 5 voneinander.

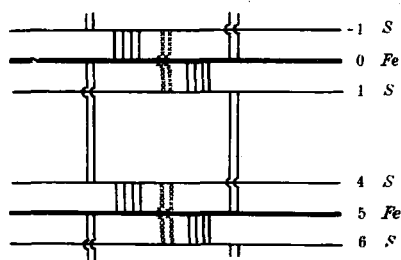


Fig. 7.

Nennen wir die Netzebenen $\dots -1, 0, 1, 4, 5, 6, \dots$, so gehen von den zwei Eisenatomen (Ecke und Flächenzentrum des Elementarwürfels), welche innerhalb a^2 der Ebene 0 liegen, vier Verbindungen zu Schwefelatomen der Ebene -1 , ebenso vier zu solchen der Ebene $+1$; ferner zwei Verbindungen zu Schwefel in -4 und zwei nach $+4$, im ganzen 12 Verbindungen, d. h. sechs pro Eisenatom, wie oben gesagt. Diese Verbindungen sind gleich lang. Außerdem gibt es zwischen den Schwefelebenen $-1, +1; 4, 6$ je zwei kürzere Verbindungen; in Fig. 7, welche diese Verhältnisse ohne Rücksicht auf Richtung und Länge der Verbindungen schematisch wiedergibt, sind die Schwefel-Schwefelverbindungen zum Unterschied der Schwefel-Eisenverbindungen gestrichelt gezeichnet.

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 44. p. 257. 1914.

2) Vgl. die Abbildung des Diamantmodells, Phys. Zeitschr. 14. p. 1304. 1913. Die Schichtung würde dort noch mehr zutage treten, wenn die Aufnahme genau senkrecht zur dreizähligen Achse gemacht wäre.

Aus der Figur ist zu sehen, wie die parallel der Würfelfläche verlaufenden Schichten *in sich* durch viele Verbindungen versteift sind, so daß, wollte man etwa das Modell zwischen den Ebenen 0 und 1 auseinander spalten, *sechs* Verbindungen zwischen Eisen und Schwefel und zudem *zwei* zwischen Schwefelatomen zerstört würden. Geschieht hingegen die Spaltung zwischen den Schichten, d. h. zwischen den Ebenen 1 und 4, so sind nur *vier* Verbindungen von Schwefel zu Eisen zu durchtrennen.

Es möge dahingestellt bleiben, ob es bei der Spaltung ausschließlich auf die Anzahl der zu zerstörenden Verbindungen ankommt; jedenfalls scheint aus den Verhältnissen bei Diamant und Pyrit hervorzugehen, *daß für die Spaltbarkeit wesentlich ist, daß die Netzebenen sich zu Schichten zusammenfassen lassen, die in sich fest, untereinander lose verbunden sind.*

Zusammenfassung.

1. Die Aufnahmen an kubischen Kristallen verschiedener Klassen bestätigen die Folgerungen von G. Friedel über die Symmetrie der Interferenzbilder.

2. Die von W. L. Bragg angegebene Struktur des Pyrit ist der Hauptsache nach richtig, in dem Zahlenwert eines Abstandes jedoch ungenau.

3. Es wird eine Methode angegeben, um aus dem Interferenzbild des Pyrits diesen Abstandswert zu verbessern.

4. Anwendung der Methode auf Hauerit.

5. Bemerkungen über das Pyritmodell; Spaltbarkeit.

München, Inst. für theoret. Physik, Ostern 1914.

(Eingegangen 10. April 1914.)