

# DIE KRISTALLSTRUKTUR DER WASSERFREIEN ALAUNE $R'R''(SO_4)_2$

VON

L. VEGARD UND ALF MAURSTAD

MIT 5 TEXTFIGUREN UND 1 TAFEL

SKRIFTER UTGITT AV DET NORSKE VIDENSKAPS-AKADEMI I OSLO  
I. MAT.-NATURV. KLASSE. 1928. No. 7

---

UTGITT FOR FRIDTJOF NANSENS FOND

---

OSLO

I KOMMISSJON HOS JACOB DYBWAD

1928

## Einleitung.

### § 1.

In dem hiesigen physikalischen Institut ist die Bestimmung der Anordnung der Atome bei den Alaunen der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

Zuerst haben VEGARD und SCHJELDERUP<sup>1</sup> eine Untersuchung mit Hilfe der Bragg'schen Ionisationsmethode vorgenommen. Untersuchungen von WYCKOFF<sup>2</sup> haben indessen gezeigt, daß die damals gefundene Lage der Sauerstoffatome modifiziert werden muß. Während der letzten Jahren sind die Untersuchungen von VEGARD und ESP<sup>3</sup> fortgesetzt worden, und ungefähr zur selben Zeit ist eine bedeutungsvolle Arbeit von J. M. CORK<sup>4</sup> ausgeführt worden, und die Ergebnisse der beiden letzteren Arbeiten stimmen sehr gut überein. Die Bestimmung der Anordnung der Atome bei den Alaunen ist von besonderem Interesse, sowohl weil diese Stoffe Kristallwasser enthalten, und auch weil sie eine Sulfatgruppe besitzen. Die Struktur ist aber wegen der vielen Atome in der Elementarzelle und wegen der vielen Parameter recht kompliziert. Wenn es sich deshalb z. B. um den Bau der Sulfatgruppe handelt, geben die Alaune vorläufig keine sichere Bestimmung. Es möchte aber denkbar sein, daß die wasserfreien Alaune in dieser Hinsicht auf einfachere Verhältnisse bieten können.

Die einigermaßen vollständigen Untersuchungen über den Bau der Sulfatgruppe, welche bis jetzt vorliegen, sind noch verhältnismäßig sparsam, und eine Untersuchung der wasserfreien Alaune darf deshalb bedeutendes Interesse beanspruchen.

In dieser Verbindung können die Arbeiten von WASASTJERNA<sup>5</sup> über Anhydrit ( $CaSO_4$ ) und diejenigen von BRADLEY<sup>6</sup> über  $KLiSO_4$  erwähnt werden. In diesen Stoffen sind die Koordinaten für die O-Atome bestimmt worden. Beide Forscher finden, daß die  $SO_4$ -Gruppe ein Tetraeder, dessen

<sup>1</sup> L. VEGARD u. H. SCHJELDERUP, Ann. d. Phys. 54, 146, 1917.

<sup>2</sup> R. W. G. WYCKOFF, Zeitschr. f. Kristall. 57, 595, 1922.

<sup>3</sup> L. VEGARD u. E. ESP, Norske Vid. Akad. Avh. I, 1928.

<sup>4</sup> J. M. CORK, Phil. Mag. IV, 688, 1927.

<sup>5</sup> JARL A. VASASTJERNA: Die Struktur des Anhydrits. Der Bau der Sulfatgruppe. Commentationes Physico-Mathematicae II 26, Soc. Sci. Fennica.

<sup>6</sup> A. I. BRADLEY, Phil. Mag. 49, 1225 (1925).

Ecken von den O-Atomen gebildet werden, und wo S in die Mitte ist, bildet. In  $CaSO_4$  treten die 4 O-Atome paarweise identisch auf, während in  $KLiSO_4$  drei der O-Atome identisch sind, und das vierte eine ausgezeichnete Lage besitzt. Dies sollte darauf deuten, daß in einer freien  $SO_4$ -Gruppe die O-Atome ein reguläres Tetraeder bilden würden (WASASTJERNA). BRADLEY gibt den Abstand  $S-O=1,5-1,6 \text{ \AA}$  an, während WASASTJERNA den Abstand  $1,66 \text{ \AA}$  gefunden hat.

R. W. JAMES und W. A. WOOD<sup>1</sup> haben die Struktur von  $BaSO_4$  untersucht, sie stützen sich aber direkt auf die Ergebnisse von BRADLEY, so daß hier keine experimentelle Bestimmung der Koordinaten der O-Atome vorliegt. Hier wird übrigens das Metallatom (Ba) die Reflexionen beherrschen, so daß eine Bestimmung der Koordinate des Sauerstoffes dabei praktisch undurchführbar wird.

Genau Bestimmungen des Diameters des Sauerstoffes hat VEGARD<sup>2</sup> durch die Bestimmung der Struktur für Anatas, die Rutil-Gruppe und für Zirkon und die Scheelitgruppe bekommen. Anatas und die Rutil geben  $r_0=1,31$ , während Zirkon und die Scheelitgruppe etwas kleinere Werte geben. Die Dimensionen des Sauerstoffes — selbst in analog gebauten Stoffen — können recht viel mit dem Element, womit er verbunden ist variieren.

Bei den Untersuchungen der Struktur für die wasserfreie Alaune hat man die Schwierigkeit, daß man zu der Kristallklasse, der sie gehören, im voraus keine genauere Kenntnis hat. Und da man keine größere Kristalle erhalten kann, ist man ausschließlich auf die Pulvermethode hingewiesen. Unter diesen Verhältnissen bieten schon die Identifizierung der Linien und die Feststellung der Elementarzelle auf recht große Schwierigkeiten.

## Herstellung und Untersuchung des Stoffes.

### § 2.

Nach Gmelin-Krautz: „Handbuch der Chemie“ ist alles Wasser in  $KAl(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$ , bei ca.  $210^\circ \text{ C}$ . entwichen. Kalialaun wurde in einem Bad von Nafalin, welches während ca. 1 Stunde auf dem Siedepunkt ( $218^\circ \text{ C}$ ) gehalten wurde, vorsichtig geheizt. Ein Film, der von diesem Stoffe aufgenommen wurde, zeigte nur schwache Spuren von ein paar Linien. Nun weiß man, daß man für viele Stoffe größere Kristalle bekommt, je höher man heizt. Das Kalialaun wurde deshalb in einer Porzellanschale mittels einer Gasflamme geheizt. Der Film, der von diesem Stoffe aufgenommen wurde, zeigte wohl definierte Linien, die desto schärfer wurden,

je höher die Temperatur gewesen war. Die Mikrokrystalle werden also bei steigender Temperatur größer. Bei all zu hoher Temperatur, Weißglühhitze, entweicht  $SO_2$ . Um sicher zu sein, daß kein Schwefeldioxyd entwichen war, wurde eine Gewichtsanalyse vorgenommen, indem die Menge von  $SO_2$  bestimmt wurde. Für den Zweck wurde  $SO_4$  mit  $BaCl_2$  ausgefällt, und das gebildete  $BaSO_4$  wurde gewogen. Es ergab sich, daß die gefundene  $SO_4$ -Menge dem Prozentgehalt von  $SO_4$  in  $KAl(SO_4)_3$  entsprach. Es muß also angenommen werden, daß der untersuchte Stoff diese Zusammensetzung hat. Das spezifische Gewicht des Stoffes wurde mittels eines Voluminometers für die Bestimmung des spezifischen Gewichts pulverartiger Stoffe bestimmt. Die Dichtigkeitsbestimmung ergab als Resultat  $\rho = \text{sp. Gew. für } KAl(SO_4)_3$ :

$$\rho = 2,67$$

Dieser Wert stimmt mit demjenigen, der in Gmelin-Krautz „Handbuch der Chemie“ (PETERSON  $\rho = 2,689$ ) angegeben ist, gut überein. Diese letzte Zahl gilt aber für Kalialaun, das durch wochenlange Erwärmung bei  $100^\circ \text{ C}$  wasserfrei gemacht worden ist.

1852 meinte der Fürst zu SALIN-HORSTMAR<sup>1</sup> mikroskopische Kristalle von wasserfreiem Kalialaun durch Schmelzen von  $Al_2O_3$  mit schwefelsäurem Kali und Auslaugen der Schmelze hergestellt zu haben. Unter dem Mikroskop zeigte es sich, daß die Kristalle aus kleinen sechseckigen Scheiben bestanden, von welchen die meisten einfachbrechend, einige doppelbrechend waren. Die chemische Analyse der Kristalle zeigte, daß der Kaligehalt zu groß war. Er meinte aber, daß dies davon herrührt, daß „etwas schwefelsäures Kali“ mechanisch zwischen den Lamellen der Kristalle eingeschlossen sein möchte“.

Ausserdem wurden die folgenden wasserfreien Alaune untersucht:

Ammoniumaluminiumsulfat  $NH_4Al(SO_4)_3$   
 Ammoniumeisen-sulfat ...  $NH_4Fe(SO_4)_3$   
 Kaliumchromsulfat .....  $KCr(SO_4)_3$

Die Stoffe wurden durch Erwärmung des betreffenden wasserhaltigen Alaune hergestellt. Die Ammoniumsalze könnten doch nicht zu einer so hohen Temperatur wie der Kalialaun geheizt werden, sonst entwich Ammoniak. Die Filme von diesen Stoffen wurden dann auch nicht so gut wie diejenigen von  $KAl(SO_4)_3$ , auch nicht von  $KCr(SO_4)_3$  gelang es gute Aufnahmen zu erhalten. Nur die stärksten Linien wurden scharf, und diese wurden leicht identifiziert, nachdem Kantenlängen der Elementarzelle und das Kristallsystem für  $KAl(SO_4)_3$  bestimmt worden waren.

<sup>1</sup> JAMES & WOOD: Memoires and Proceedings of the Manch. Library and Philosophical Society 69, No. 5 (1924 - 25).

<sup>2</sup> L. VEGARD, Det Norske Vid. Akad. Skr. I. Nr. 11, 1925, Phil. Mag. I, 1157, 1926.  
 —, — u. ALF REISEM, Det Norske Vid. Akad. Skr. I. Nr. 2, 1927.

<sup>1</sup> AUS ERDMANN: Journal de Chemie S. 319, 1852.

## Die Aufnahmen und ihre Ausmessung.

## § 3.

Da der Stoff nur in Pulverform vorliegt, muß die Pulvermethode (DEBYE-SCHERRER) verwendet werden. Die Filme wurden während ca. 10 Stunden mit einer Stromstärke von 7 m. A. exponiert. Zuerst wurde eine Antikathode von Chrom verwendet, die später gegen eine Eisenantikathode vertauscht wurde, da diese kleinere Wellenlänge und damit kleinere Dispersion gibt. In der Tafel sind die Aufnahmen für die vier Substanzen reproduziert. Die Anzahl der Linien auf dem Film (von  $KAl(SO_4)_3$ ) ist nicht groß, selbst mit  $Fe$ -Strahlung bekommt man nicht mehr als 23  $\alpha$ -Linien. Da man hier das System, in welchem  $KAl(SO_4)_3$  kristallisiert, nicht kennt, ist eine große Genauigkeit in der Ausmessung von den Linien notwendig. Der Bragg'sche Reflektionswinkel  $\varphi$  wird nach folgender Formel<sup>1</sup> berechnet:

$$\varphi = k \cdot (l - \epsilon)$$

wobei  $k$  ein von dem Radius des Kameras anhängiger Konstant ist,  $l$  der Abstand in cm. zwischen symmetrischen Linien auf dem Film, und  $\epsilon$  ein Korrektionsglied, das von dem Querschnitt des Pulverstäufes, der Zentrierung des Stäufes und der Divergenz des Strahlenbündels abhängig ist.  $\epsilon$  variiert mit  $l$  den Film entlang. Bei Einmischung von  $NaCl$ -Pulver in den Stoff kann  $\epsilon$  für verschiedene Werte von  $\varphi$  (oder  $l$ ) gefunden werden. Man kennt nämlich den Reflektionswinkel für  $NaCl$ , und wenn  $l$  gemessen wird, kann  $\epsilon$  gefunden werden.  $k$  ist auf 4,922<sup>2</sup> festgesetzt. Tabelle I gibt die  $\sin^2 \varphi$ -Werte und die Identifizierung für den  $KAl(SO_4)_3$ -Film, die Tabellen II, III und IV für bezw.  $NH_4Al(SO_4)_3$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_3$  und  $KCr(SO_4)_3$ . Bei der Ausrechnung von Kantenlänge und Achsenverhältnis sind für die 3 letzteren Stoffe nur die stärksten und scharfen Linien zu Grunde gelegt.

## Identifizierung der Linien.

## § 4.

Der  $KAl(SO_4)_3$ -Film mit  $Fe$ -Strahlung zeigt ca. 23  $\alpha$ -Linien. Wegen dieser geringen Anzahl sollte man annehmen, daß der Stoff im regulären tetragonalen oder im hexagonalen System kristallisierte, und daß er ferner eine verhältnismäßig kleine Elementarzelle haben mußte, oder daß der Kristall eine hohe Symmetrie besaß, wodurch viele Linien ausfallen.

Nachdem das kubische System vergebens versucht worden war, wurden hexagonale Achsen bei der Identifizierung zu Grunde gelegt. Zu den  $\sin^2 \varphi$ -Werten müssen zwei Zahlen  $k_1$  und  $k_2$  gefunden werden so daß

$$\sin^2 \varphi = k_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_2 h_3^2,$$

<sup>1</sup> L. VEGARD, Vid.-Selsk. Skr. Mat.-Nat. Kl. Nr. 6, 1901, Oslo.

wo:

$$k_1 = \frac{\lambda^2}{3a^2}$$

$$k_2 = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge, und  $a$  und  $c$  die primitiven Translationen senkrecht bzw. parallel der hexagonalen Achse. Bei der Identifizierung wurde zum Teil die Methode von C. RUNGE<sup>1</sup> verwendet. Mit dieser algebraischen Methode haben wir jedoch keinen Erfolg gehabt. [Dies rührt, wie man später sehen wird, von der Tatsache her, daß die Linien (0001), (0002), (1010), (2020) ausfallen, und eben diese ersten Linien sind nach der Methode von C. RUNGE die wichtigsten. (1010) und (0002) fallen mit  $\beta$  (1011) zusammen aber von dem Intensitätsverhältnis zwischen  $\alpha$  (1011) und  $\beta$  (1011) kann man den Schluß ziehen, daß (1010) und (0002) beide für sich besonders schwach sein müssen.]

Die algebraische Methode wurde auch für tetragonale Achsen versucht, aber ohne Erfolg.

Sodann wurde die grafische Methode, die von A. W. HULL und W. P. DAVEY<sup>2</sup> ausgebildet worden ist, versucht. Man kann die Identifizierung der Linien erleichtern, indem man sich durch Logarithmieren vom Maßstab ganz unabhängig macht:

$$2 \log \sin \varphi - \log \left( h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + \frac{k_2}{k_1} h_3^2 \right) + \log k_1$$

Wir setzen:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{3}{4} \left( \frac{a}{c} \right)^2 = k,$$

und bekommen:

$$\log \sin \varphi = \frac{1}{2} \log (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + k h_3^2) + \text{konst.}$$

Es gilt hier den Wert  $k$  zu bestimmen. Indem man  $k$  als Ordinate und  $\frac{1}{2} \log (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + k h_3^2)$  als Abszisse wählt, zieht man auf Kurvenpapier die Abhängigkeit zwischen  $k$  und  $\frac{1}{2} \log (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + k h_3^2)$  für eine Reihe von Tripeln ( $h_1, h_2, h_3$ ) auf. Jeder Tripel gibt also eine Kurve. Wenn man weiter  $\log \sin \varphi$  nach den Messungen auf einen Streifen des Kurvenpapiers absetzt und es parallel der Abszissenachse verschiebt, sucht man einen Wert für  $k$ , welcher die beobachteten Werte von  $\log \sin \varphi$  gibt.

Derartigen Kurvenscharen wurden für das hexagonale und das tetragonale System hergestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle I gegeben.

<sup>1</sup> C. RUNGE, Phys. Zeitschr. 18, S. 509 (1917).

<sup>2</sup> Physical Review 17, S. 549, 1921.

Tabelle I.

 $KAlSO_4 \cdot \frac{1}{2} a = 4,706 \quad c = 7,96 \quad d = 1,692 \quad Fe\text{-Strahlung } \lambda_{Fe} = 1,933 \text{ \AA.}$ 

Linie- nr.	$\sin^2 \varphi$	$\frac{3a^2}{4c^2} \sin^2 \varphi$	$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ $+ \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	$h_1 h_2 h_3$	I. ber.	I. beob.
1	0,05793	$\beta$				
2	0,07062	1,256	1,262	1011	100	100
3	0,09410	$\beta$				
4	0,1152	2,05	2,05	1012	91	90
5	0,1382	2,356	2,36	0003	39	25
6	0,1688	$\beta$				
7	0,1828	3,001	3,00	1120	114	80
8	0,1828	3,25	3,26	1121	81	25
9	0,2384	4,24	4,19	0004	19	
10	0,2834	5,04	5,05	2022	20	60
11	0,2920	5,19	5,19	1014	12	35
12	0,3337	$\beta$				
13	0,3566	6,34	6,36	2023	8	20
14	0,3726	$\beta$				
15	ca. 0,3971	7,06	7,00	2130	4	10
16	0,10615	7,22	7,19	1124	64	80
17	0,1320	8,04	8,05	2131	38	
18	0,1620	8,21	8,19	2024	8	10
19	0,3058	9,00	9,00	3050	131	90
20	0,3387	9,54	9,56	1125	81	30
21	0,3532	$\beta$				
22	ca. 0,3867	10,13	10,43	1016	20	20
23	0,6121	$\beta$				
24	0,6288	11,18	11,19	2134	52	45
25	0,6979	11,34	11,36	3033	26	20
26	0,6746	11,994	12,00	2230	31	50
27	0,7454	13,25	13,26	3111	26	60
28	0,7903	14,05	14,05	3112	32	80
				0001	5	0
				1010	3	
				0002	3	
				0005	4	
				0006	10	
				1013	11	
				1015	10	
				1122	45	
				1123	9	
				2020	1	
				2025	8	
				2132	4	
				3031	2	
				3032	6	

Linien, die auf dem Film unsichtbar sind

Tabelle II.

 $NH_4Al(SO_4)_2 \quad a = 4,724 \quad c = 8,225 \quad ca = 1,74 \quad Cr\text{-Strahlung } \lambda_{Cr} = 2,285 \text{ \AA.}$ 

Linie- nr.	Intensität	$\sin^2 \varphi$	$\frac{3a^2}{4c^2} \sin^2 \varphi$	$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ $+ \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	$h_1 h_2 h_3$
1	sehr schw.	0,01887	0,242	0,247	0001
2	breit, schw.	0,07992	1,00	1,00	1011
3	stark	0,0666	1,238	1,247	1011
4	sehr schw.	0,1554	1,99	1,99	1012
5	—	0,1736	2,22	2,22	0003
6	—	0,1944	$\beta$		
7	stark	0,2339	3,00	3,00	1120
8	—	0,3874	4,96	4,99	2022
9	sehr schw.	0,5152	$\beta$	7,00	1014
10	—	0,5148	6,98		2130
11	—	0,5812	$\beta$		
12	—	0,5915	$\beta$		
13	stark	0,6220	7,97	7,96	2021
14	—	0,7022	9,00	7,99	2132
15	—	0,7144	9,16	9,00	3030
16	sehr stark	0,8534	10,94	9,18	1125
				10,96	2134

Tabelle III.

 $NH_4Fe(SO_4)_2 \quad a = 4,825 \text{ \AA} \quad c = 8,25 \text{ \AA} \quad ca = 1,723 \quad Cr\text{-Strahlung } \lambda_{Cr} = 2,285 \text{ \AA.}$ 

Linie	Intensität	$\sin^2 \varphi$	$\frac{3a^2}{4c^2} \sin^2 \varphi$	$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ $+ \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	$h_1 h_2 h_3$
1	mittel	0,01877	0,251	0,253	0001
2	schwach	0,07551	1,005	1,00	1010
3	—	0,07623	1,02	1,01	0002
4	stark	0,09315	1,246	1,253	1011
5	sehr schw.	0,1481	1,981	2,01	1012
6	—	0,1716	2,29	2,28	0003
7	—	0,1853	$\beta$		
8	sehr stark	0,2242	3,00	3,00	1120
9	difflus			5,01	2022
9	sehr schw.	0,3756	5,02	5,01	1014
10	sehr schw. doppel	0,3964	5,30	5,28	1123
				7,00	2130
11	schwach	ca. 0,525	7,01	7,04	1121
12	—	0,5586	$\beta$		
13	sehr stark difflus	0,6735	9,01	9,00	3030
14	mittel	ca. 0,7001	9,39	9,32	1125

Tabelle IV.

 $KCa(SO_4)_2$   $a=4,737 \text{ \AA}$   $c=8,03 \text{ \AA}$   $c/a=1,696$   $C\alpha$ -Strahlung  $\lambda_{C\alpha}=2,285 \text{ \AA}$ .

Linienr.	Intensität	$\sin^2 \varphi$	$\frac{3a^2}{4^3} \sin^2 \varphi$	$h_1^2 - h_2^2 + h_3^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2$	$h_1 h_2 h_3$
1	sehr stark	0,09682	1,25	1,06	1011
	diffus				
2	schwach	0,1571	2,03	2,04	1012
3	sehr schw.	0,1820	2,316	2,34	0003
4	— „ —	0,1923	$\beta$		
5	sehr stark	0,2324	2,996	3,00	1120
6	breit, schw.	0,3128	4,03	4,00	2020
				14,04	1152
7	— „ —	0,3313	4,27	4,26	2021
8	— „ —	ca. 0,394	5,08	5,04	2022
				13,17	1014
9	sehr stark	0,5632	7,26	7,26	2121
10	sehr schw.	0,5785	7,46	7,51	1015
11	breit, schw.	0,6247	8,05	8,04	2132
12	sehr stark	0,6682	9,00	9,00	3030
13	mittel, diffus	0,7103	9,54	9,51	1125

Die Elementarzelle ist hexagonal und z. B. für  $KAlSO_4$  findet man:

$$a=4,706$$

$$c=7,960$$

$$\frac{c}{a}=1,69$$

Daraus die Anzahl Basismolekülen  $X$

$$X = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}$$

$\rho$  ist die Dichte,  $V$  das Volumen der Elementarzelle und  $M$  das Molekulargewicht.

$$X = \frac{2,67 \cdot 155,23}{423,38} = 0,99 \text{ Moleküle.}$$

Die Elementarzelle enthält also ein Basismolekül.

Nun kann aber ein rhomboedrisches Gitter immer als ein hexagonales aufgefaßt werden. Es erhebt sich dann die Frage, ob nicht die Einheitszelle rhomboedrisch ist. Um festzustellen, ob man eine hexagonale oder rhomboedrische Zelle vor sich hat, gilt das folgende Kriterium<sup>1</sup>.

Werden die Linien mit hexagonalen Indices ( $hkl$ ) identifiziert, und ist das Gitter rhomboedrisch (Indices  $pqr$ ), so sind in den meisten Fällen die Werte:

$$\beta = \frac{2h+k+l}{3}, q = \frac{k-h+l}{3}, r = \frac{-2k-h+l}{3}$$

<sup>1</sup> E. SCHUBOLT, Leipzig, Abb. 36, 63 (1919). R. W. G. WYCKOFF, Am. J. Sci. 50 (317) 1920.

alle ganze Zahlen, während dies nicht der Fall ist, wenn das Gitter hexagonal ist. Im vorliegenden Falle gibt es wenige Linien, für welche die obenstehenden Bedingungen stattfinden, die Einheitszelle ist also sicher hexagonal.

### Über die theoretische Berechnung der Intensitäten der Röntgenreflektionen.

#### § 5.

Nach der klassischen Theorie war die Intensität proportional dem Quadrate der Strukturamplitude. Es hat sich später gezeigt, daß die Röntgenreflektion ein sehr komplizierter Proceß ist, welcher in vielen Fällen von der obenstehenden Regel bedeutend abweicht. W. L. BRAGG<sup>1</sup> hat gezeigt, daß die Intensitäten für Aragonit der Strukturamplitude selbst proportional sind, und WASASTJERNA muß für Anhydrit mit demselben Verhältnis rechnen.

Neue Untersuchungen<sup>2</sup> haben gezeigt, daß die Intensität gleich

$$I \sim \frac{A^2}{u + \alpha A}$$

gesetzt werden kann.  $A$  ist die Amplitude,  $\mu$  „Absorptions“ Koeffizient und  $\alpha$  „Extinktions“ Koeffizient. Für ideale Kristalle ist  $\mu$  klein, und die Intensität wird annähernd proportional  $A$ , während für andere Kristalle, wo  $\mu$  groß und  $\alpha$  klein ist, die Intensität proportional  $A^2$  wird. Für Kristalle in Pulverform sollte folglich die Intensität annähernd proportional  $A^2$  gesetzt werden.

Der Strukturamplitude  $A$  wird nach der Formel

$$A = \sum \rho_m e^{2\pi i(x_m h_1 + y_m h_2 + z_m h_3)}$$

ausgerechnet, wo man  $m$  über jedes Atom summiert.  $\rho_m$  ist die Reflektionsfähigkeit für das  $m^{\text{te}}$  Atom und  $(x_m, y_m, z_m)$  die Koordinaten in Bruchteilen von den Translationen ausgedrückt.

Und endlich:

$$I = \frac{r}{\sin^2 \varphi} A^2 = \frac{r}{\sin^2 \varphi} (S_I^2 + S_{II}^2)$$

$$S_I = \sum \rho_m \cos 2\pi(x_m h_1 + y_m h_2 + z_m h_3)$$

$$S_{II} = \sum \rho_m \sin 2\pi(x_m h_1 + y_m h_2 + z_m h_3)$$

$r$  ist der Häufigkeitsfaktor und  $\frac{1}{\sin^2 \varphi}$  der Lorentzfaktor.  $\rho_m$  ist eine Funktion des Winkels  $\varphi$ . Für  $\varphi=0$  kann  $\rho_m$  gleich der Anzahl Elektronen im Atom gesetzt werden. Für  $\varphi=0$  bekommt man folgende Reflektionsfähigkeiten für z. B.  $K'Al^{++} + (SO_4)_2^{--}$

$$\rho_K = 18 \quad \rho_{Al} = 10 \quad \rho_S = 10 \quad \rho_O = 10.$$

<sup>1</sup> W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London (A) 105, 16 (1924).

<sup>2</sup> W. L. BRAGG, Phil. Mag. 50, 306 (1925).

Wenn  $\varrho$  wächst, nimmt die Reflektionsfähigkeit ab, aber nicht in gleichem Grade für alle Atome.<sup>1</sup> Für die kleinen Atome, wo die meisten Elektronen auf einen kleinen Gebiet konzentriert sind, sinkt  $\varrho$  schwach, während dagegen für große Atome, wie  $O^{2-}$ ,  $\varrho$  schnell sinkt. Da man aber gewöhnlich mit  $\varrho = \text{konst.}$  rechnet, tun wir es auch hier. Man muß aber mit Mittelwerten rechnen. In der Ausrechnung haben wir diejenigen Werte für  $\varrho$ , welche von WASASTJERNA benutzt wurden, verwendet. [ $\varrho_S = 14$ ,  $\varrho_O = 9$ ]. Das Reflektionsvermögen für  $K$  und  $Al$  ist gleich  $\varrho_K = 18$  und  $\varrho_{Al} = 12$  gesetzt worden.

### Auswahl von den Raumgruppen.

#### § 6.

In der Elementarzelle soll ein Molekül  $KAl(SO_4)_2$  angebracht werden, also:

- 1  $K$ -Atom
- 1  $Al$ -Atom
- 2  $S$ -Atome
- 8  $O$ -Atome

Die Raumgruppen, welche in Betracht kommen, müssen erstens 2 ein-zählige Punktlagen (eine für  $K$  und eine für  $Al$ ) haben.

Die folgenden Raumgruppen erfüllen diese Bedingung:

$$D_{6h}^1, D_{6h}^2, C_{6h}^1, D_{3h}^3, D_{3h}^1, C_{3h}^1, D_{3d}^3, D_{3d}^1, D_{3d}^2, D_{3d}^3, C_{3v}^1, C_{3v}^2, C_{3v}^3, C_{3v}^4, C_{3v}^5, C_{3v}^6, C_{3v}^7, C_{3v}^8$$

Diese können weiter in 2 Hauptgruppen I und II geteilt werden:

$$\begin{aligned} & \text{I } \left\{ \begin{aligned} (a) K [000] Al [00\frac{1}{2}]: D_{6h}^1, D_{6h}^2, C_{6h}^1, D_{3h}^3, D_{3h}^1, C_{3h}^1, D_{3d}^3, D_{3d}^1, D_{3d}^2, D_{3d}^3, C_{3v}^1, C_{3v}^2, C_{3v}^3, C_{3v}^4, C_{3v}^5, C_{3v}^6, C_{3v}^7, C_{3v}^8 \\ (b) K [000] Al [00u]: C_{6v}^1, C_{6v}^2, C_{3v}^1, C_{3v}^2, C_{3v}^3, C_{3v}^4, C_{3v}^5, C_{3v}^6, C_{3v}^7, C_{3v}^8 \end{aligned} \right. \\ & \text{II } \left\{ \begin{aligned} (a) K [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0] Al [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]: D_{3h}^1, C_{3h}^1, D_{3d}^1 \\ (b) K [\frac{1}{3}\frac{2}{3}0] Al [\frac{1}{3}\frac{1}{3}u]: C_{3v}^1, C_{3v}^2 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Hier konnte man in Bezug auf Gruppe I sowohl als auf Gruppe II die Lagen für  $K$  und  $Al$  vertauschen, und in Gruppe II kann man auch  $K [000] Al [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}]$  oder  $K [000] Al [\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]$  u. s. w. anbringen.

Diese Lagen können doch auf II zurückgeführt werden, indem man das Koordinatensystem auf  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}0)$  oder  $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$  verschiebt, und man darf sie deshalb nicht als neue Lagen auffassen.

<sup>1</sup> HARTREE, Phil. Mag. 50, 289 (1925). W. L. BRAGG, Phil. Mag. 50, 300 (1925). BRAGG, JAMES & BOSANQUET, Phil. Mag. 41, 300 (1921), 42, 1 (1921), 44, 433 (1922).

<sup>2</sup> Wir haben hier die Bezeichnungen, welche in R. W. G. WYCKOFF: The analytical expression of the results of the theory of the space groups (WASH. 1922) angegeben sind, verwendet.

Betreffs der Anbringung der zwei Schwefelatome, so sind

$$\begin{aligned} & \text{in Gruppe I } a S (\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}); (\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}) \text{ für } D_{6h}^1, D_{6h}^2, C_{6h}^1, D_{3h}^3, D_{3h}^1, C_{3h}^1, D_{3d}^1 \\ & \text{--- " --- } 1 a S (\frac{1}{3}\frac{2}{3}u); (\frac{2}{3}\frac{1}{3}u) \text{ für } D_{3d}^3, D_{3d}^1, C_{3v}^1 \\ & \text{--- " --- } 1 b S (\frac{1}{3}\frac{2}{3}u); (\frac{1}{3}\frac{2}{3}u) \text{ " } D_{3h}^1, C_{3h}^1, D_{3d}^1 \\ & \text{--- " --- } II a S (00u); (00u) \text{ " " " " } \\ & \text{--- " --- } II b S (\frac{1}{3}\frac{2}{3}u); (\frac{2}{3}\frac{1}{3}u) \text{ " " " " } \end{aligned}$$

Hier sind nur zwei-zählige Punktlagen für die  $S$ -Atome mitgenommen.  $C_{3v}^1$  hat zwei ein-zählige Punktlagen für die  $S$ -Atome.

Für die Anbringung der 8  $O$ -Atome sind die folgenden Möglichkeiten denkbar:

- 1) 1 Gruppe mit acht-zähliger Punktlage
- 2) 2 Gruppen „ vier-zähligen Punktlagen
- 3) 4 „ „ zwei-zähligen „ „
- 4) 8 „ „ ein-zähligen „ „
- 5) 1 Gruppe „ vier-zähliger Punktlage und 2 Gruppen „ zwei-zähligen Lagen (oder 4 „ „ ein-zähligen Lagen)
- 6) 1 Gruppe „ sechs-zähliger Punktlage und 1 „ „ zwei-zähliger „ „ (oder 2 Gruppen „ ein-zähligen Punktlagen).
- 7) 2 „ „ drei-zähligen „ „ und 1 Gruppe „ zwei-zähliger Punktlage (oder 2 Gruppen „ ein-zähligen Punktlagen).

Acht-zählige Lagen werden in keinen der erwähnten Raumgruppen gefunden. Wenn man annimmt, daß nicht alle  $O$ -Atome auf den Achsen  $(00)$ ,  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3})$ ,  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3})$  angeordnet sein können, fallen auch 2) 3) 4) 5) aus. Was 6) betrifft, kann man von den Raumgruppen absehen, wo die 6  $O$ -Atome eine spezielle Lage von weniger als drei Freiheitsgraden haben, die mit anderen Worten mehr als sechs-zählige Punktlagen enthalten. In diesem Falle werden wir nämlich auf eine Raumgruppe von höherer Symmetrie hinübergeführt. Aus demselben Grund kann man was 7) betrifft von den Gruppen, welche mehr als drei-zählige Lagen haben, absehen.

Folgende Raumgruppen bleiben dann zurück:

$$\begin{aligned} & 6) C_{3h}^1, D_{3d}^1, D_{3d}^2, C_{3v}^1, C_{3v}^2, C_{3v}^3 \\ & 7) C_{3v}^1 \end{aligned}$$

Weiter können wir von der Möglichkeit wegsehen, daß alle 6  $O$ -Atome in einer Ebene (senkrecht der hexagonalen Achse) liegen, was mit  $C_{3v}^1$  und  $C_{3v}^2$  der Fall ist. Die Anzahl von möglichen Raumgruppen wird also auf die folgenden 5 reduziert:

$$D_{3h}^1, D_{3d}^1, D_{3d}^2, C_{3v}^1, C_{3v}^2$$

Von diesen gehören  $D_{3h}^2$ ,  $C_{3h}^1$  der Anordnung I mit den  $S$ -Atomen auf jede seine Achse  $[2S(\frac{1}{3}\frac{2}{3}u, \frac{2}{3}\frac{2}{3}u)]$ .

$C_{3h}^1$ ,  $D_3^3$  gehören den beiden Anordnungen I und II, aber die 2  $O$ -Atome sind auf derselben Achse  $[2S(00u, 00u)]$  oder  $[2S(\frac{1}{3}\frac{2}{3}u, \frac{2}{3}\frac{2}{3}u)]$  anzubringen.

$C_3^1$  gibt möglichst große Freiheit.

## Systematische Diskussion der möglichen Raumgruppen.

### § 7.

R. W. G. Wyckoff<sup>1</sup> hat die charakteristischen Intensitätsverhältnisse der gewöhnlichen und speziellen Lagen in den hexagonalen Raumgruppen in Tabellen zusammengestellt. Diese Tabellen geben im vorliegenden Falle keine Stütze bei der Auswahl zwischen diesen 5 Raumgruppen. Auf dem Film (von  $KAl(SO_4)_3$ ) sind  $(1010)$  und  $(2020)$  unsichtbar,  $(21\bar{3}0)$  sehr schwach, und  $(3030)$  sehr stark. Es gilt also eine Raumgruppe zu finden, welche diese Intensitätsverteilung veranlaßt.

Untersuchung von der Raumgruppe  $C_{3h}^1$  (II).

Hier sind die Koordinaten:

$$K[\frac{1}{3}\frac{2}{3}0] \quad Al[\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}] \quad 2S(00u, 00u) \\ 6O \begin{cases} x, y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, x-y, z \\ x, y, \bar{x}; y-x, \bar{x}, \bar{z}; \bar{y}, x-y, \bar{z} \end{cases}$$

Da man annehmen muß, daß 4  $O$ -Atome um das  $S$ -Atom eine Gruppe bildet, müssen die 2  $O$ -Atome auf die Achse  $(00)$  angebracht werden. Also  $2O(00u, 00u)$ .

Die Strukturfaktore für  $h_1 h_2 0$  sind:

$$S_I = 2S + 2O + K \cos(120h_1 + 240h_2) + Al \cos(240h_1 + 120h_2)$$

$$+ 2O \begin{cases} \cos 2\pi(xh_1 + yh_2) \\ \cos 2\pi(y-x)h_1 - xh_2 \\ \cos 2\pi(yh_1 + (y-x)h_2) \end{cases}$$

$$S_{II} = K \sin(120h_1 + 240h_2) + Al \sin(240h_1 + 120h_2)$$

$$+ 2O \begin{cases} \sin 2\pi(xh_2 + yh_2) \\ \sin 2\pi(y-x)h_1 - xh_2 \\ \sin 2\pi(yh_1 + (y-x)h_2) \end{cases}$$

Wenn man  $2\pi x = \varphi$ ,  $2\pi y = \psi$ ,  $\varphi - \psi = \delta$  einführt, bekommt man:

$$S_I = 2S + 2O + K \cos(120h_1 + 240h_2) + Al \cos(240h_1 + 120h_2)$$

$$+ 2O \begin{cases} \cos(\varphi h_1 + \psi h_2) \\ \cos(\delta h_1 - \varphi h_2) \\ \cos(\psi h_1 - \delta h_2) \end{cases}$$

$$S_{II} = K \sin(120h_1 + 240h_2) + Al \sin(240h_1 + 120h_2)$$

$$+ 2O \begin{cases} \sin(\varphi h_1 + \psi h_2) \\ \sin(\delta h_1 + \varphi h_2) \\ \sin(\psi h_1 - \delta h_2) \end{cases}$$

Wenn nun die  $O$ -Atome als Kugeln betrachtet werden, und wenn die Abstände von den Zentren der  $O$ -Atome und die  $(00)$  Achse mit  $r$  bezeichnet werden ( $r$  ist in Bruchteilen der Kantenlänge  $a$  ausgedrückt), sieht man, daß  $r_{\max} = \frac{1}{3}$  (siehe Fig. 1). Wenn nämlich  $r = \frac{1}{3}$  und  $x = y = \frac{1}{3}$  (oder  $x=0, y=\frac{1}{3}$  oder umgekehrt) werden alle  $O$ -Atome einander in der Ebene senkrecht der hexagonalen Achse berühren. Für andere Werte von  $x$  und  $y$  muß  $r < \frac{1}{3}$ . Die Verbindung zwischen  $r$  und  $x$  und  $y$  ist:

$$r^2 = x^2 + y^2 - xy.$$

Es genügt also die Intensitäten für  $r < \frac{1}{3}$  zu berechnen. Dies kann z. B. geschehen, wenn man den Gebiet  $0 < r < \frac{1}{3}$  in konzentrischen Kreisen mit  $r = \text{konst.}$  teilt. Wenn der Wert von  $S_I$  für alle Werte vor  $r = \text{konst.}$  durch Variierung von  $x$  und Berechnung von  $y$  nach der Formel  $r^2 = x^2 + y^2 - xy$  systematisch ausgerechnet wird, so kann man sehen, daß  $S_I(100)$  nicht unter 25 kommt, was eine starke Linie geben würde. Für diesen Wert wird auch  $S_I(200)$  relativ groß (ca. 25). Die Raumgruppe  $C_{3h}^1$  (II) ist deshalb auszuschließen.

Untersuchung von  $C_{3h}^1$  (I).

Der Unterschied von  $C_{3h}^1$  (II) ist, daß  $K$  und  $Al$  auf derselben Achse kommen, dies aber bewirkt keine Änderung in  $S_I(h_1 h_2 0)$ , und deshalb ist auch diese Gruppe ausgeschlossen.

Raumgruppe  $D_3^2$  (II).

Auf unseren Fall angewandt unterscheidet sich diese Gruppe von  $C_{3h}^1$  (II) nur in Bezug auf die 6  $O$ -Atome. Die Koordinaten für diese sind:

$$\begin{cases} x, y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, x-y, z \\ y, x, \bar{z}; \bar{x}, y-x, \bar{z}; x-y, \bar{y}, \bar{z} \end{cases}$$

Die Strukturfaktoren  $S_I(h_1 h_2 0)$  und  $S_{II}(h_1 h_2 0)$  werden die gleichen wie für  $C_{3h}^1$  (II), und da  $r$  auch hier kleiner als  $\frac{1}{3}$  sein muß, ist  $D_3^2$  (II) ausgeschlossen.

Raumgruppe  $D_3^2$  (I).

Der Unterschied von  $D_3^2$  (II) ist daß  $K$  und  $Al$  auf derselben Achse kommen, dies aber bewirkt keine Änderung in  $S_I(h_1 h_2 0)$ , und auch  $D_3^2$  (I) fällt aus.

<sup>1</sup> Paper from the Geophysical Laboratory (Conn. Inst. of Wash.) no. 601, auch in Zeitschr. f. Kristall. B. 63, 5-6 Heft, 1926.



Die erwähnten Anordnungen —  $C_{3h}^1$  (I),  $C_{3h}^2$  (II),  $D_3^1$  (I),  $D_3^2$  (II) — hatten die zwei  $(SO_4)$ -Gruppen auf derselben Achse.

Diese Anordnung scheint auch von einer Betrachtung über die Raumverhältnisse aus, unwahrscheinlich. Wenn für die 4 O-Atome um S herum die Tetraederform angenommen wird, und wenn der Radius des O-Atoms  $r$  ist, werden die zwei  $SO_4$ -Gruppen in der C-Richtung eine Strecke  $\frac{2}{3}r$  für  $C_{3h}^1$  und für  $D_3^1$  eine Strecke kleiner als  $\frac{2}{3}r$  und größer als  $1\frac{2}{3}r \div \sin 15^\circ$  aufnehmen.

Nun ist  $c=7,96 \text{ \AA}$ , also  $\frac{2}{3}r=7,96$ , und

$$r_{\max} = \text{ca. } 1,20 \text{ \AA} \text{ für } C_{3h}^1 \text{ und } r_{\max} = \text{ca. } 1,23 \text{ \AA} \text{ für } D_3^1$$

Dieser Wert ist bedeutend kleiner als derjenige, den WASASTJERNA für die Sulfatgruppe in  $CaSO_4$  findet.

Jetzt steht die Diskussion von den Raumgruppen  $C_{3h}^1$ ,  $D_3^2$  und  $C_3^1$  übrig. Raumgruppe  $C_3^1$  hat die O-Atome in 4 Gruppen (3, 3, 1, 1) und die S-Atome in 2 Gruppen (1, 1) geteilt, und übrigens ist das eine Metallatom mit einem Parameter. (Das andere Metallatom wird dann in Origo gelegt). Die Anordnung gibt also im ganzen 9 Parameter.

Die folgenden Möglichkeiten sind denkbar:

- Beide  $(SO_4)$ -Gruppen auf derselben Achse  $\{00\}$  oder  $\{1\frac{2}{3}\frac{1}{3}\}$  oder  $\{2\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $K$  und  $Al$  auf den zwei anderen.
- Die  $(SO_4)$ -Gruppen auf zwei Achsen  $\{1\frac{2}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $\{1\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $K$  auf der einen dieser Achsen, und  $Al$  auf der anderen.
- Die  $(SO_4)$ -Gruppen auf zwei Achsen  $\{1\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $\{2\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $Al$  (oder  $K$ ) auf der einen dieser Achsen  $K$  (oder  $Al$ ) auf der dritten Achse  $\{00\}$ .
- Die  $(SO_4)$ -Gruppen auf zwei Achsen  $\{1\frac{2}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $\{2\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$  und  $K$  und  $Al$  auf der dritten Achse  $\{00\}$ .

*Betriffs a).* Durch Vergleich mit  $C_{3h}^1$  sieht man, daß  $S_1$   $\{100\}$  zu groß wird.  $S_1$   $\{100\}$  kann nämlich bei dieser Gruppe  $C_3^1$  nicht kleiner als bei  $C_{3h}^1$  werden. Dies ersieht man, wenn man die 3 identischen O-Atome betrachtet. Wenn diese auf die Weise angebracht werden, daß sie von der übrigen Amplituden maximalen Abzug geben, müssen auch die übrigen 3 identischen O-Atome mit demselben  $x$  und  $y$  angebracht werden, um maximalen Abzug zu geben. Diese Anordnung gibt aber  $C_{3h}^1$ . Die Alternative a) ist also ausgeschlossen.

*Betriffs b).* Auf der Achse  $\{00\}$  kommen in diesem Falle keine Atome, und hier werden längs der Achse (wie bei  $C_{3h}^1$  (II)) große leere Räume entstehen. Übrigens wird  $S_1$   $\{100\}$  groß.  $\beta$  muß als ausgeschlossen angesehen werden.

*Betriffs c).* Längs der Achse  $\{00\}$  werden auch in diesem Falle große leere Räume entstehen, während es längs der Achse, wo der eine  $(SO_4)$ -Gruppe und  $Al$  (oder  $K$ ) sind, zu dicht wird.

*Betriffs d).* Soll die Anordnung sich von denjenigen der Gruppen  $C_{3h}^1$  und  $D_3^2$  unterscheiden, muß für beide  $(SO_4)$ -Gruppen die „Spitze“ —

die vierte Ecke — die gleiche Richtung haben. Jetzt muß notwendig die eine Gruppe in der niedrigeren Hälfte, die andere in der oberen Hälfte der Elementarzelle sein. Weiter kann der Parameter für  $Al$  nicht sehr verschieden von  $\frac{1}{3}$  sein. Man sieht dann, daß zwischen den 3 Al-Atomen in der einen Hälfte (z. B. die linke) der Zelle, ein O-Atom, während in der anderen Hälfte (die rechte) kein Atom kommt. Es entsteht also hier ein großer leerer Raum. Dasselbe ist für die K-Atome der Fall. Zwischen 3 der Atome kommt ein O-Atom, zwischen 3 anderen kommt kein Atom. Aus diesem Grund muß also  $\delta$ ) ausgeschlossen werden.

Die Raumgruppe  $C_{3i}^1$ .

$$\begin{aligned} & K [000] 2S \left[ \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right] \\ \text{Koordinaten: } & Al [00\frac{1}{3}] 2O \left[ \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right] \\ & 6O \left[ \begin{array}{l} x, y, z, y, -x, \bar{x}, \bar{z}, \bar{y}, x, -y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, x, -y, x, z, y, y, -x, \bar{x} \end{array} \right] \end{aligned}$$

Die eine  $(SO_4)$ -Gruppe wird durch Inversion in die andere übergeführt (inv. Zentrum  $\{1\frac{1}{3}\frac{1}{3}\}$ ).

$$\begin{aligned} S_1 = & K + Al \cos \pi h_3 + 2S \cos \pi (h_1 + h_2) \cos \left[ \frac{\pi}{3} (h_1 - h_2) - \alpha h_3 \right] \\ & + 2O \cos \pi (h_1 + h_2) \cos \left[ \frac{\pi}{3} (h_1 - h_2) - \beta h_3 \right] \end{aligned}$$

$$+ 2O \left\{ \begin{array}{l} \cos [y h_1 + \psi_2 + \gamma h_3] \\ \cos [(\psi_1 - \varphi) h_1 - \varphi h_2 + \gamma h_3] \\ \cos [-\psi h_1 + (\varphi - \psi) h_2 + \gamma h_3] \end{array} \right\}$$

$$\text{wo } \varphi = 2\pi x, \psi = 2\pi y, \gamma = 2\pi z, \alpha = 2\pi u, \beta = 2\pi v, S_{11} = 0.$$

Die Anzahl Ebenen ( $\beta$ ), die man durch Permutation und Zeichenänderung bekommt, ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Linie	$h_1 h_2 h_3$	$h_1 h_2 h_0$	$h_1 0 h_3$	$h_2 0 h_0$	$000 h_3$
$\beta$	24	12	12	6	2

Gebören die Kristalle der holoeidrischen Klasse, würde  $\beta$  gleich der Häufigkeitsfaktor  $\nu$  sein.

Bei  $C_{3i}^1$  teilen sich die Ebenen  $(h_1 h_2 h_3)$  und  $(h_1 0 h_2 h_3)$  in zwei gleich großen Gruppen und mit seinem eigenen Wert für  $S_1$ .

Die Parameter  $\varphi$  und  $\psi$  können durch Betrachtung der Reflexionen von Ebenen parallel der hexagonalen Achse bestimmt werden.  $S_1$   $\{10\bar{1}0\}$  und  $S_1$   $\{20\bar{2}0\}$  müssen klein sein. Dies findet für  $\varphi$  und  $\psi$  — beide ca.  $120^\circ$  statt (oder  $\varphi=0$ ,  $\psi=120$  oder umgekehrt). Dies würde einer Drehung des Koordinatensystemes von  $60^\circ$  um die hexagonale Achse entsprechen. Die Struktur bleibt also unverändert, ob man beide gleich  $120^\circ$  oder der eine  $120^\circ$  und der andere  $0^\circ$  wählt.

Bei diesem Wert der Parameter ist der Zenterabstand zwischen den  $O$ -Atomen in der Ebene parallel der hexagonalen Achse in einem Abstand  $z$  von der Basisebene — für alle herumliegende  $O$ -Atome der gleiche. (Siehe Fig. 1).

Bei genauere Bestimmung von  $\varphi$  und  $\psi$  muß man andere Linien zu Hilfe nehmen. So gibt  $\varphi = \psi = 120^\circ$  dieselbe Intensität für  $(10\bar{1}0)$ ,  $(20\bar{2}0)$  und  $(2\bar{3}0)$ . Nun ist  $(2\bar{1}30)$  sichtbar, und muß folglich einen größeren Wert von  $S_1$  haben. Dies findet durch Verminderung von  $\varphi$  gegen  $115^\circ$  und Vergrößerung von  $\psi$  gegen  $125^\circ$  statt. Die Reflektion von der  $(30\bar{3}0)$  Ebene ist stark und  $S_1(30\bar{3}0)$  ist sehr groß in der Nähe von den Parameterwerten  $\varphi = \psi = 120^\circ$ .

Das Sauerstofftetraeder hat eine Ecke auf der Achse  $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}]$  (oder  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$ ). Es fragt sich nun, ob diese Ecke nach unten zwischen den  $K$ -Atomen oder nach oben zwischen den  $Al$ -Atomen liegt. Dies kann festgestellt werden, indem man die Reflektion von Ebenen senkrecht der hexagonalen Achse betrachtet. (Dies gilt auch für  $D_3^2$ ). Der Strukturfaktor wird:

$$S_1(00h_3) = K + Al \cos \pi h_3 + 2S \cos \alpha h_3 + 2O \cos \beta h_3 + 6O \cos \gamma h_3$$

Wenn man von  $\varphi = \psi = 120^\circ$  ausgeht und den entsprechenden Radius des Sauerstoffatoms berechnet, und bildet man ein reguläres Tetraeder mit  $S$  in der Mitte, bekommt man nur einen Parameter in  $S_1(00h_3)$ .

Versucht man zuerst die Ecke des Tetraeders nach oben zwischen den  $Al$ -Atomen zu legen, und variiert man die Parameter innerhalb mäßiger Grenzen, werden  $S_1(001)$  und  $S_1(002)$  gleich groß und größer als  $S_1(003)$ . Ist aber die Ecke nach unten zwischen den  $K$ -Atomen gerichtet, wird  $S(001)$  und  $S(002)$  schwach und  $S(003)$  stark, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Man dürfte dies im voraus erwarten können, denn  $K^+$  hat einen bedeutend größeren Radius als  $Al^{++}$ , und sollte dadurch eine größere Koordinationszahl besitzen.  $K$  wird jetzt von 9  $O$ -Atomen umgeben, während  $Al$  von 6 umgeben wird. Diese vorläufige Berechnung der Parameter ergibt als Resultat, daß  $\gamma$  zwischen  $110^\circ - 130^\circ$ ,  $\alpha$  zwischen  $80^\circ - 100^\circ$  und  $\beta$  zwischen  $5^\circ - 30^\circ$  liegen. Wenn man höhere Indices zu Hilfe nimmt,  $(0004)$ ,  $(0005)$ ,  $(0006)$ , scheint  $\gamma$  entweder zwischen  $110^\circ - 115^\circ$  oder zwischen  $125^\circ - 130^\circ$  liegen zu müssen. Zwischen  $110^\circ - 115^\circ$  wird doch  $S(004)$  zu groß, und es soll deshalb zuerst mit  $\gamma$  zwischen  $125^\circ - 130^\circ$ ,  $\alpha$  ca.  $95^\circ - 105^\circ$  und  $\beta$  ca.  $20^\circ - 30^\circ$  versucht werden. Durch Ausrechnung der Intensitäten der Linien kleinster Ablenkung erhält man im großen und ganzen eine annähernde Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten. Es bleiben aber noch einige Linien übrig, die eine bedeutende Abweichung zeigen.

Für die auf dem Film naheliegenden Linien  $(1\bar{1}20)$  und  $(1\bar{1}21)$  wird das Intensitätsverhältnis  $I(1\bar{1}20)/I(1\bar{1}21)$  zu ca.  $2^{\frac{1}{2}}$  berechnet, während das Verhältnis nach den beobachteten Schwärzungen ungefähr das umgekehrte sein soll. Da nun die berechnete und beobachtete Intensität für  $(1\bar{1}20)$  über-

einstimmt, wird also  $I(1\bar{1}21)$  ca. 6 mal zu groß. Parameteränderungen bewirken keine wesentliche Herabsetzung von der Amplitude für  $1\bar{1}21$ .

Linie  $1\bar{1}22$ , die auf dem Film nicht sichtbar ist, bekommt bei der Ausrechnung eine Intensität doppelt so groß wie  $I(1\bar{1}20)$  was einer sehr starken Linie entsprechen sollte. Aus dem Strukturfaktor wird leicht ersichtlich, daß die Amplitude von Variationen in  $a$  (a zwischen  $75^\circ - 105^\circ$ ) beinahe unabhängig ist. Die Metallatome und die Schwefelatome löschen einander aus, und die Wirkung der 8 Sauerstoffatome, welche mit ihrem ganzen Gewicht hereinkommen, bleibt übrig. Parameteränderungen in  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$  und  $\psi$  bewirken keine wesentliche Herabsetzung der Amplitude.  $1\bar{1}22$

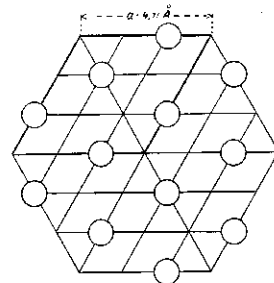


Fig. 1.

ist eine ausgeprägte „Sauerstofflinie.“  $1\bar{1}21$  ist auch eine „Sauerstofflinie“, doch nicht in dem selben Grade wie  $1\bar{1}22$ .

Es scheint also als ob die Raumgruppe  $C_{3h}^1$  die beobachteten Intensitäten nicht befriedigend erklären kann.

Raumgruppe  $D_3^2$ .

Koordinaten: Für  $K$ ,  $Al$ ,  $2S$  und  $2O$  wie für  $C_{3h}^1$ .

$$6O \left\{ \begin{array}{l} x, y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, x-y, z \\ x, y, \bar{z}; \bar{x}, y-x, \bar{z}; x-y, \bar{y}, \bar{z} \end{array} \right\}$$

Strukturfaktor:

$$S_1 = K + Al \cos \pi h_3 + 2S \cos \pi (h_1 + h_2) \cos \left( \frac{\pi}{3} (h_1 - h_2) - \alpha h_3 \right) + 2O \cos \pi (h_1 + h_2) \cos \left( \frac{\pi}{3} (h_1 - h_2) - \beta h_3 \right)$$

$$+ O \left\{ \begin{array}{l} \cos (q; h_1 + \psi h_2 + \gamma h_3) \\ \cos ((\psi - \varphi) h_1 - \varphi h_2 + \gamma h_3) \\ \cos (-\psi h_1 + (\varphi - \psi) h_2 + \gamma h_3) \\ \cos (\psi h_1 + \varphi h_2 - \gamma h_3) \\ \cos (-\varphi h_1 + (\psi - \varphi) h_2 - \gamma h_3) \\ \cos ((\varphi - \psi) h_1 - \psi h_2 - \gamma h_3) \end{array} \right\}$$

$$S_{11} = 0 \begin{pmatrix} \sin(\psi h_1 + \psi h_2 + \gamma h_3) \\ \sin((\psi - \varphi)h_1 - \varphi h_2 + \gamma h_3) \\ \sin(-\psi h_1 + (\varphi - \psi)h_2 + \gamma h_3) \\ \sin(\psi h_1 + \varphi h_2 - \gamma h_3) \\ \sin(-\varphi h_1 + (\varphi - \varphi)h_2 - \gamma h_3) \\ \sin((\varphi - \psi)h_1 - \psi h_2 - \gamma h_3) \end{pmatrix}$$

$S_{11}$  ist gleich Null für die Indices  $(000 h_3)$ ,  $(h_1 0 \bar{h}_1 0)$ ,  $(h_1 0 \bar{h}_1 0)$ ,  $(h_1 0 \bar{h}_1 h_3)$ . Bei  $D_3^2$  paßt nicht  $\gamma = 125^\circ - 130^\circ$ , dagegen scheint die andere Möglichkeit  $\gamma = 110^\circ - 115^\circ$  gut zu paßen.  $\alpha$  muß auf ca.  $75^\circ - 85^\circ$  herabgesetzt werden, was einem Tetraeder, welches in der Richtung parallel der hexagonalen

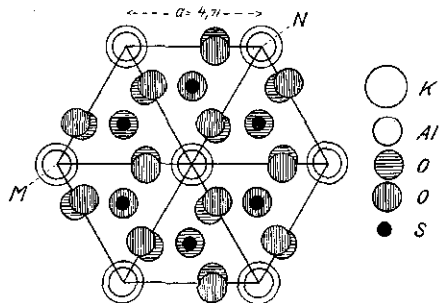


Fig. 2. Zeigt die Horizontalprojektion der Atomansordnung nach der Raumgruppe  $D_3^2$ .

Achse ein wenig ausgelehnt ist, entspricht. Die Koordinate des  $4_{\text{tet}}$  O-Atoms,  $\beta$ , kann schwerlich genau direkt bestimmt werden. Man muß sich auf den Abstand ( $S-O_6$ ) zwischen S und einem der drei identischen O-Atome stützen, und dann denselben Abstand für  $S-O_4$  annehmen.

Nach wiederholten Prüfungen, und indem Linien mit höheren Indices zu Hilfe genommen wurden, sind wir zuletzt bei folgenden Parametern stehen geblieben:

$$\gamma = 114^\circ \quad \alpha = 80^\circ \quad \beta = 6^\circ \quad \varphi = 118^\circ \quad \psi = 124^\circ$$

Die auf Grundlage dieser Parameterwerte berechneten Intensitäten sind in Tabelle I gegeben.

Wie man durch Vergleich mit  $C_{3i}^1$  ersieht, erlangt man durch Übergang zu  $D_3^2$  eine bedeutende Verbesserung was den Sauerstofflinien betrifft. Die für  $C_{3i}^1$  berechnete Intensität von  $11\bar{2}1$  die eine Abweichung von etwa 500% zeigte, ist bei  $D_3^2$  auf eine Abweichung von etwa 200% abgeändert. Auch bei  $11\bar{2}2$  (der auf dem Film unsichtbar ist) wird erreicht, daß die Intensität entsprechend herabgesetzt wird, sie wird aber immer viel zu stark.

Man sieht weiter, das  $0003$ ,  $11\bar{2}0$ ,  $3030$ ,  $11\bar{2}5$ ,  $30\bar{3}3$  wesentlich stärkere berechnete als beobachtete Intensitäten besitzen. Dagegen sind für  $20\bar{2}2$ ,  $1014$ ,  $2240$  die berechneten Intensitäten zu schwach. Für die erste Reihe, welche zu starke berechnete Reflexionen geben, findet man, daß immer der Sauerstoff eine Vergrößerung der Intensität veranlaßt. Für die zweite Reihe von Ebenen, dagegen, wird die Intensität durch die Sauerstoffatome herabgesetzt.

Da wir früher die übrigen möglichen Raumgruppen als nicht zulässig erkannt haben, sollte demnach nur  $D_3^2$  in Betracht kommen können. Aus diesen systematischen Abweichungen muß man demnach den Schluß ziehen, daß die Reflektionsfähigkeit für Sauerstoff ( $\varrho_0 = 9$ ) im Verhältnis zu den übrigen Atomen ( $\varrho_S = 14$ ,  $\varrho_K = 18$ ,  $\varrho_{Al} = 12$ ) zu hoch angesetzt worden ist.

Sollen  $11\bar{2}1$  und  $11\bar{2}2$  zu einer annähernden Übereinstimmung mit den Beobachtungen gebracht werden, muß (für  $\varphi = \text{ca. } 30^\circ$ )  $\varrho_0$  gleich ca.  $4-5$  gesetzt werden.

Nach der  $\varrho$ -Kurve ( $F$ -Kurve) für  $S^{16}$  und  $O^2$  von Hartree sollte dieser Wert ungefähr passen. Für größere Werte von  $\varphi$  (ca.  $50^\circ - 60^\circ$ ) ist  $\varrho_0$  jedoch noch kleiner.

[Es wird bemerkt, daß die Herabsetzung von  $\varrho_0$  bis ca.  $4-5$  auf die Berechnung der Intensitäten Seite 15 wenig Einfluß hat, und die Raumgruppen  $C_{3i}^1$ ,  $D_3^2$  müßen immer als ausgeschlossen angesehen werden.]

Es ist demnach klar, daß bei der Bestimmung der Koordinaten der Sauerstoffatome nur die innersten Linien, wo  $\varrho_0$  einigermaßen hoch ist, zu Grunde gelegt werden müssen.

Aus diesen Linien ist es aber schwer zu bestimmen, welcher von den zwei Raumgruppen  $C_{3i}^1$  oder  $D_3^2$  der Kristall gehört.

Was  $C_{3i}^1$  betrifft muß man  $\varrho_0$  (für  $\varphi = \text{ca. } 30^\circ$ ) so weit als bis den Wert 2 herabsetzen, um erklären zu können, daß  $11\bar{2}2$  unsichtbar ist, und man sollte deshalb annehmen, daß die Struktur eindeutig bestimmt worden ist, und daß die Raumgruppe  $D_3^2$  die richtige ist. Tafel I unten zeigt eine Stereoskopische Aufnahme eines Modells der gefundenen Atomansordnung.

## Die Ionenradien in $KAl(SO_4)_2$

### § 8.

Die früher angeführten Parameterwerte

$$\varphi = 118^\circ \quad \psi = 124^\circ \quad \gamma = 114^\circ \quad \alpha = 80^\circ \quad \beta = 6^\circ$$

entsprechen folgenden Koordinaten:

$$x = 0,328, \quad y = 0,344, \quad z = 0,317, \quad u_1 = 0,222, \quad u_0 = 0,016$$

oder in Angström Einheiten:

$$x' = 1,55 \text{ \AA}, \quad y' = 1,62 \text{ \AA}, \quad z' = 2,52 \text{ \AA}, \quad u_1' = 1,77 \text{ \AA}, \quad u_0' = 0,13 \text{ \AA}.$$

Hieraus berechnen wir die folgenden interatomaren Abstände (vergl.

Fig. 3, 4, 5):

	$K-O_{III}$	2,72 Å	Vergl. Fig. 5
	$K-O_I$	2,95 Å	
	$Al-O_I$	2,15 Å	
	$S-O_I$	1,63 Å	Vergl. Fig. 4
	$S-O_{III}$	1,64 Å	
(Um S herum)	$O_I-O_{Ic}$	2,55 Å	Vergl. Fig. 4
( „ Al „ )	$O_I-O_{Ia}$	2,74 Å	
(Um die Achse $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}]$ )	$O_I-O_{Ib}$	2,83 Å	Vergl. Fig. 5
	$O_I-O_I$	2,92 Å	
	$O_I-O_{II}$	2,78 Å	

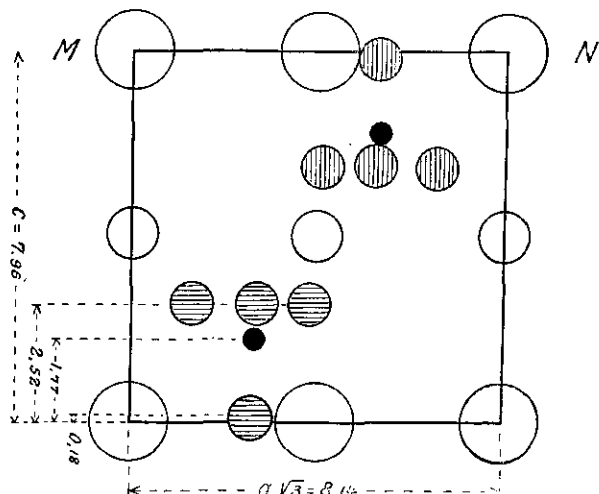


Fig. 3.

Der Abstand  $K-O_{III}$  = 2,72 Å stimmt mit demjenigen, der für andere Sulfate gefunden worden ist, überein.

$S-O$  ist ca. 1,64, was mit dem Werte von WASASTJERNA (1,66 Å) gut übereinstimmt.

Was den gegenseitigen Abständen der  $O$ -Atome betrifft sind, wie wir sehen, im ganzen fünf Fälle zu berücksichtigen. Diese Möglichkeiten sind in den Figuren 3, 4, 5 veranschaulicht.

Die geringste Entfernung findet man für  $O$ -Atome, welche derselben Sulfatgruppe gehören.

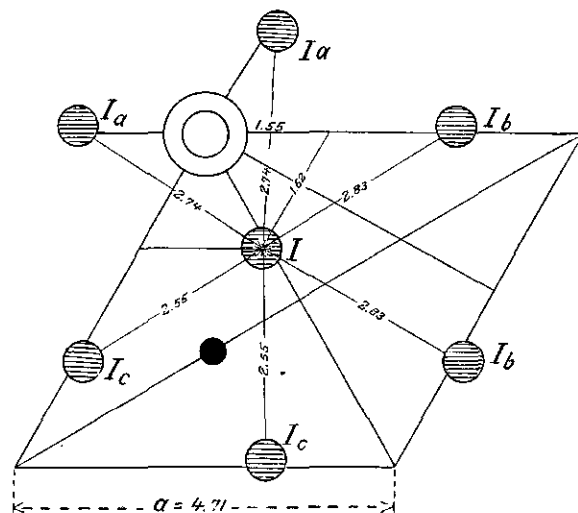


Fig. 4.

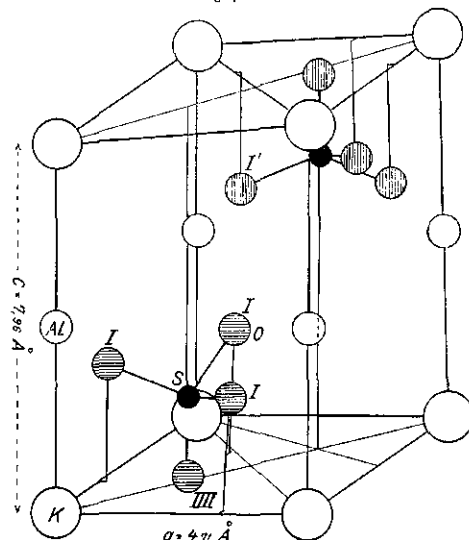


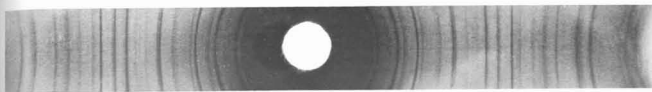
Fig. 5.

Dies ist wohl auf die starke polarisierende Wirkung von  $S$  zurückzuführen. Weiter ist der Abstand  $O_1-O_{1a}$  um  $Al$  herum kleiner als um die Achse ( $\frac{2}{3}$ ) herum. Der durchschnittliche Abstand zwischen den  $O$ -Atomen ist 2,74. Dies entspricht einem Radius 1,37, der mit den Werten von WASASTJERNA, BRADLEY, VEGARD u. a. gut übereinstimmt.

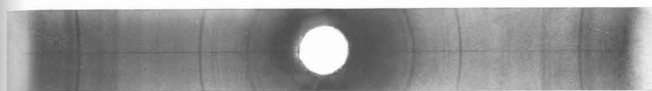
Von einer Betrachtung der Raumverhältnisse aus scheint es merkwürdig, daß die Atome nicht nach der Raumgruppe  $C_{3i}$  geordnet sind. Bei dieser Gruppe (mit Parametern  $\varphi \sim \psi \sim 120^\circ$ ) liegen nämlich die  $O$ -Atome in den mit der Basisebene parallelen „Schichten“, so daß sie eine möglichst dichte Kugelpackung bilden: Ein  $O$ -Atom in der einen „Schicht“ liegt gerade über eine Vertiefung zwischen 3  $O$ -Atomen in der anderen Schicht.

Anders ist das Verhältnis bei  $D_3^2$ . Hier liegen (mit  $\varphi \sim \psi \sim 120^\circ$ ) die  $O$ -Atome *auf einander*, es scheint als ob die Atome *aus der Vertiefung zwischen 3 anderen  $O$ -Atomen herausgeschoben werden*. Ähnliches haben auch BRADLEY und WASASTJERNA für  $KLiSO_4$  und  $CaSO_4$  gefunden.

Physikalisches Institut, Oslo.



$KAl(SO_4)_2$



$KCr(SO_4)_2$



$NH_4Fe(SO_4)_2$



$NH_4Al(SO_4)_2$

