

Die Gitterkonstanten von CaO , CaS , $CaSe$, $CaTe$.

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 21. 5. 27.)

Da V. M. Goldschmidt für seine Arbeiten über die Eigenschaften der Kristalle neue unter sich vergleichbare Bestimmungen der Gitterkonstanten der Reihe CaO — CaS — $CaSe$ — $CaTe$ wünschenswert fand, habe ich als einer seiner Mitarbeiter Präzisionsmessungen an diesen Stoffen ausgeführt. Meine Ergebnisse sind bereits von ihm zitiert worden¹⁾.

Die benutzten Präparate wurden von V. M. Goldschmidt hergestellt; das Oxyd wurde im Acetylen-Sauerstoff-Gebläse gesintert, Sulfid, Selenid und Tellurid wurden durch Überleiten der Metalloiddämpfe über metallisches Calcium im Wasserstoffstrom dargestellt, bei einer Temperatur von etwa 500° C. Durch Anwendung eines grossen Überschusses von Wasserstoff wurde die Bildung von Polysulfiden nach Möglichkeit verhindert.

Die Messungen wurden mittels Pulveraufnahmen des zu untersuchenden Stoffes in Mischung mit einer Vergleichssubstanz (Verfahren von Wyckoff) ausgeführt. Als Vergleichssubstanz diente ein durchsichtiger mitteldeutscher Steinsalzkristall, dessen Gitterkonstante gleich 5.628 Å angenommen wird. Die Aufnahmen wurden im Mineralogischen Institut Oslo von den Herren E. Broch und K. Stenvik hergestellt.

Bemerkungen zu den Tabellen.

Unter $2d - s$ stehen die direkten Ergebnisse der Ausmessung mit Abzug der Stäbchendicke. φ' bezeichnet die aus $2d - s$ und „Kameradurchmesser“ berechneten (rohen) Glanzwinkel. Der über jeder Tabelle

¹⁾ Geochem. Verteilungsgesetze VIII, Vid. Akad. Skr. Oslo, I (1926) Nr. 8, S. 42 und 146.

angegebene „Kameradurchmesser“ ist ein früher bestimmter Durchschnittswert für die betreffende Kamera. φ theor. bedeutet die aus der bekannten Wellenlänge und der bekannten Gitterkonstante berechneten Glanzwinkel für *NaCl* (Steinsalz). Durch Vergleich dieser φ -Werte mit den entsprechenden φ' -Werten ergibt sich eine meistens variable) Korrektur, die durch Interpolation für jede der übrigen Interferenzstreifen festgelegt wird. So entsteht die Kolonne mit Überschrift φ korr., die also die korrigierten Glanzwinkel für den untersuchten Stoff enthält. Die übrigen Kolonnen dürften selbstverständlich sein. Bei der Berechnung der Konstante q (Mittelwert) ist den inneren und den unscharfen Interferenzstreifen ein geringeres Gewicht beigelegt worden. Bei der Berechnung der Fehlergrenzen sind dieselben Streifen fortgelassen worden. Von den wahrgenommenen Interferenzstreifen ist eine Anzahl aus den Tabellen fortgelassen worden, so sämtliche β -Linien, die ja die Ergebnisse nicht verbessern können; ebenso einige schwache von Verunreinigungen stammende Linien, besonders in der *CaO*-Aufnahme.

Um die volle Ausbeute dieser Wyckoffschen Methode zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass die vom *NaCl* (Vergleichssubstanz) und die vom untersuchten Stoffe stammenden Linien nicht zu verschiedene Intensitäten aufweisen. Sonst werden die Messungsergebnisse nicht direkt vergleichbar. Das Auge beurteilt die Lagen einer starken und einer schwachen Linie nicht ganz in derselben Weise. Wie man aus Tabelle 3 sieht, befriedigt die benutzte Aufnahme von *CaSe* + *NaCl* nicht gut diese Forderung; die *NaCl*-Linien sind bedeutend schwächer als die *CaSe*-Linien. Die Aufnahme war jedoch im übrigen sehr gut, und bei der Ausmessung wurden die erwähnten Verschiedenheiten der Intensitäten nach Möglichkeit berücksichtigt.

Die Kristallstrukturen von *CaO*, *CaS* und *CaSe* sind schon erforscht; sie gehören dem Typus *NaCl* an. Die in den Tabellen 1 bis 3 verzeichneten beobachteten Intensitäten bestätigen, wie man leicht sieht, diesen Strukturtypus. *CaTe* ist eine nicht früher untersuchte Verbindung. Aus diesem Grunde ist in Tabelle 4 eine Kolonne mit berechneten Intensitäten für *CaTe* beigelegt, und zwar sind die Intensitäten bei Voraussetzung der *NaCl*-Struktur berechnet. Wie man sieht ist die Übereinstimmung befriedigend. Die zweite Möglichkeit, die Zinkblendestruktur, muss verworfen werden; sie verlangt unter anderem, dass der Reflex 420 sehr viel schwächer als 422 sein soll. was der Beobachtung entschieden widerspricht.

Tabelle 1. $CaO + NaCl$.
 Fe -Strahlung. $Fe_{K\alpha} = 1.934 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.60 mm.

$2d - s$ in Milli- meter	φ' in Grad	$NaCl$		CaO			Intensität beob.
		hkl	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	hkl	
41.3	20.55	2 0 0	20.10				st.
48.5	24.12			23.70	0.04040 · 4	2 0 0	st.
59.3	29.49	2 2 0	29.08				st.
70.7	35.16			34.71	0.04055 · 8	2 2 0	st. +
74.4	37.00	2 2 2	36.53				s. +
85.4	42.46			41.95	0.04063 · 11	3 1 1	st.
88.3	43.91	4 0 0	43.42				m.
90.0	44.75			44.25	0.04057 · 12	2 2 2	st.
102.1	50.77	4 2 0	50.21				stst.
109.0	54.20			53.60	0.04049 · 16	4 0 0	m.
116.6	57.98	4 2 2	57.33				stst.
124.9	62.10			61.38	0.04055 · 19	3 3 1	m.

$$q = 0.04055. \quad \alpha = 4.802 \text{ \AA}. \quad \text{Fehlergrenzen } \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Tabelle 2. $CaS + NaCl$.
 Cu -Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1.539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.60 mm.

$2d - s$ in Milli- meter	φ' in Grad	$NaCl$		CaS			Intensität beob.
		hkl	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	hkl	
32.5	16.16	2 0 0	15.87				stst. ¹⁾
46.4	23.08	2 2 0	22.75				stst. ¹⁾
57.6	28.64	2 2 2	28.27				m.—st. ¹⁾
67.4	33.52	4 0 0	33.16				m. ¹⁾
75.5	37.54			37.19	0.01827 · 20	4 2 0	st.
76.5	38.05	4 2 0	37.70				st.
101.3	50.37			50.02	0.01835 · 32	4 4 0	s.
102.6	51.02	4 4 0	50.67				s.—m.
110.0	54.70			54.27	0.01830 · 36	6 0 0, 4 4 2	st.
111.7	55.55	6 0 0, 4 4 2	55.12				st.
119.2	59.28			58.86	0.01832 · 40	6 2 0	m.—st.
121.2	60.27	6 2 0	59.85				m.—st.

$$q = 0.01831. \quad \alpha = 5.686 \text{ \AA}. \quad \text{Fehlergrenzen } \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

¹⁾ Infolge des kleinen Unterschieds zwischen den Kantenlängen von $NaCl$ und CaS sind die inneren Interferenzstreifen Koinzidenzen. Wie man sieht müssen aber die äusseren Kanten dieser Streifen vom $NaCl$ stammen; sie sind deshalb in die Tabelle mitgenommen. Ihre beobachteten Intensitäten sind freilich nicht sehr zuverlässig.

Tabelle 3. *CaSe* + *NaCl*.*Cu*-Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1.539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.60 mm.

$2d - s$ in Milli- meter	φ' in Grad	<i>NaCl</i>		<i>CaSe</i>			Intensität	
		<i>hkl</i>	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	<i>hkl</i>	ber.	beob.
30.9	15.37			15.08	0.01693 · 4	2 0 0		st.
32.5	16.16	2 0 0	15.87					s.
44.0	21.89			21.60	0.01694 · 8	2 2 0		st.st.
46.3	23.03	2 2 0	22.75					s.
52.1	25.91			25.61	0.01699 · 11	3 1 1		s.
54.5	27.10			26.80	0.01694 · 12	2 2 2		st.
57.3	28.50	2 2 2	28.27					s. —
72.3	35.95			35.60	0.01694 · 20	4 2 0		st.st.
76.5	38.05	4 2 0	37.70					s.
80.3	39.93			39.58	0.01692 · 24	4 2 2		st.st.
96.2	47.84			47.44	0.01695 · 32	4 4 0		m.
104.1	51.77			51.37	0.01695 · 36	6 0 0, 4 4 2		st.st.
112.3	55.85	(6 0 0, 4 4 2)	(55.12)	55.45	0.01695 · 40	6 2 0		st.
121.2	60.27	6 2 0	59.85					st.

$$q = 0.01694. \quad \alpha = 5.912 \text{ \AA}. \quad \text{Fehlergrenzen } \pm 0.003 \text{ \AA}.$$

Tabelle 4. *CaTe* + *NaCl*.*Cu*-Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1.539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57.40 mm.

$2d - s$ in Milli- meter	φ' in Grad	<i>NaCl</i>		<i>CaTe</i>			Intensität	
		<i>hkl</i>	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	<i>hkl</i>	ber.	beob.
29.0	14.47			14.02	0.01467 · 4	2 0 0	10	m.
32.7	16.32	2 0 0	15.87					st.
41.2	20.56			20.01	0.01465 · 8	2 2 0	10	st.
46.8	23.36	2 2 0	22.75					m.
48.7	24.31			23.68	0.01467 · 11	3 1 1	3	ss.
50.9	25.40			24.75	0.01461 · 12	2 2 2	5	m.
58.1	29.00	2 2 2	28.27					s.—m.
59.5	29.70			29.00	0.01469 · 16	4 0 0	3	ss.
etwa 65.4					diffus	3 3 1	2	s?
67.2	33.54	(4 0 0)	(33.16)	32.84	Koinzidenz ¹⁾	4 2 0	8	st.
74.4	37.13			36.27	0.01471 · 24	4 2 2	7	st.
76.9	38.38	4 2 0	37.70					st.
85.8	42.82	4 2 2	42.06					m.
88.2	44.02			43.26	0.01468 · 32	4 4 0	3	s.

¹⁾ Die *NaCl*-Linie 4 0 0 ist sehr schwach und kann somit die Intensität der mit ihr zusammenfallenden *CaTe*-Linie 4 2 0 nicht merkbar beeinflussen.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2d - s$ in Milli- meter	φ' in Grad	<i>NaCl</i>		<i>CaTe</i>			Intensität	
		<i>hkl</i>	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	<i>hkl</i>	ber.	beob.
93.5	46.67			45.91	0.01474 · 35	5 3 1	2	s.—m.
95.0	47.41			46.65	0.01469 · 36	{ 6 0 0, 4 4 2 }	6	st. +
101.9	50.86			50.10	0.01472 · 40	6 2 0	4	st.
109.0	54.40			53.63	0.01474 · 44	6 2 2	4	st. ÷
112.0	55.90	{ 6 0 0, 4 4 2 }	55.12					st. +
116.4	58.09			57.23	0.01473 · 48	4 4 4	1	m.
121.8	60.79	6 2 0	59.85					st.
124.1	61.94			61.00	0.01471 · 52	6 4 0	3	m.

$q = 0.01471$. $a = 6.345 \text{ \AA}$. Fehlergrenzen $\pm 0.008 \text{ \AA}$.

Zusammenfassung.

I. Es wurden mittels Pulveraufnahmen Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten von *CaO*, *CaS*, *CaSe* und *CaTe* ausgeführt. Die Ergebnisse seien hier zusammengestellt.

Formel	a	Fehlergrenzen
<i>CaO</i>	4.802 \AA	$\pm 0.005 \text{ \AA}$
<i>CaS</i>	5.686 \AA	$\pm 0.005 \text{ \AA}$
<i>CaSe</i>	5.912 \AA	$\pm 0.003 \text{ \AA}$
<i>CaTe</i>	6.345 \AA	$\pm 0.008 \text{ \AA}$

Frühere Bestimmungen haben die folgenden Werte ergeben:

<i>CaO</i>	$a = 4.77 \pm 0.05$	W. Gerlach ¹⁾
	$a = 4.790 \pm 0.004$	W. P. Davey ²⁾
<i>CaS</i>	$a = 5.600 \pm 0.008$	S. Holgersson ³⁾
	$a = 5.686 \pm 0.006$	W. P. Davey ²⁾
<i>CaSe</i>	$a = 5.914 \pm 0.006$	W. P. Davey ²⁾
<i>CaTe</i>	$a = 6.343$	V. M. Goldschmidt ⁴⁾

II. Die Zugehörigkeit des *CaTe*- zum *NaCl*-Typus wurde bewiesen.

¹ Zeitschr. f. Physik **9**, 184 (1922).

² Physik. Rev. **21**, 213 (1923).

³ Zeitschr. f. anorg. Chemie **126**, 179 (1923).

⁴ Geochem. Verteilungsgesetze VIII, Vid. Akad. Skr. Oslo I (1926). Nr. 8, S. 42.