

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

⟨KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE⟩

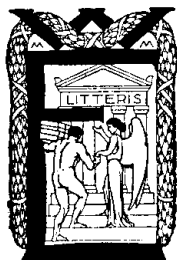
BEGRÜNDET VON P. GROTH

HERAUSGEBER UND SCHRIFTFLEITER

PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI
ZÜRICH

*

SIEBENUNDFÜNFZIGSTER BAND
MIT 129 TEXTFIGUREN UND 1 TAFEL



VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

XII. Die Kristallstruktur einiger Oxyde I.

Von

P. Niggli in Zürich.

Mit 3 Textfiguren.

Herr Prof. P. Scherrer hat mir eine Reihe von älteren Filmaufnahmen nach dem Debye-Scherrerschen Verfahren zur Berechnung übergeben. Einzelne neue Aufnahmen (Brookit) wurden von ihm in liebenswürdigster Weise auf meine Veranlassung ausgeführt. Über die Resultate soll in dieser und in nachfolgenden Arbeiten berichtet werden.

A. Die Sauerstoffverbindungen von Kupfer.

1. Die Struktur von Cuprit.

Die Struktur des Cuprites (Cu_2O) ist bereits nach anderem Verfahren von W. H. und W. L. Bragg¹⁾ bestimmt worden. Da ich besonders niedrigsymmetrische Kristallarten untersuchen möchte, war ein Vergleich mit hochsymmetrischen wünschenswert. Zudem galt es festzustellen, inwieweit mit dem allgemeinen Verfahren gleiche Resultate erzielt werden. Die Aufnahmen erfolgten mit Kupferstrahlung ($\lambda_\alpha = 1,544$, $\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1,4$). Durchmesser der Filmtrommel = 57 mm. Aus den doppelten Abständen d der Linien vom Primärfleck (Abstand gleichwertiger Linien) in Millimetern erhält man δ , den doppelten Glanzwinkel, in Graden unter Anbringung folgender Korrektur:

$$+ 1\% - \rho(1 + \cos \delta).$$

Die 1% ergeben sich unter Berücksichtigung des Trommelradius (man mißt den Abstand für δ , es ist aber bis auf 1% ein Grad = $\frac{1}{2}$ mm). ρ ist der Radius der Stäbchendicke; über die diesbezügliche Korrektur siehe W. Pauli (diese Zeitschrift Bd. 56, S. 594) $\rho = 0,75$ mm.

¹⁾ W. H. und W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, London 1945. Siehe auch A. Grün, Centralbl. für Mineralogie, 1948, S. 85.

Die Aufnahme war etwas flau, jedoch bis zum Ende ohne erheblichen Schleier.

Nachfolgende Tabelle gibt die Resultate.

Tabelle 1.
Film von Cu_2O (kubisch). Kupferstrahlung.

Intensität	Distanz gleichwertiger Linien in mm = d	Kor- rektur	δ	$\frac{\delta}{2}$	$\sin \frac{\delta}{2}$	Als β -Linie $\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sin \frac{\delta}{2}}$	$\sin^2 \frac{\delta}{2}$	Num- mer
sehr schwach . . .	30,5	- 1,4	29,4	14,7	.254	—	.0654	1
schwach-mittel . . .	33,9	- 1,04	32,86	16,43	.283	—	—	2
sehr sehr stark . . .	37,5	- 0,96	36,54	18,27	.314	.285	.098	3
sehr sehr schwach . . .	39,8	- 0,9	38,9	19,4	.332	—	—	4
stark	43,25	- 0,87	42,38	21,19	.361	.328	.131	5
sehr schwach	56,40	- 0,71	55,69	27,84	.463	—	.215	6
sehr stark	62,0	- 0,48	61,52	30,76	.511	.465	.261	7
sehr sehr schwach . . .	66,1	- 0,40	65,7	32,85	.542	—	.294	8
Andeutung	69,9	- 0,3	69,6	34,8	.571	—	.326	9
stark-sehr stark	74,15	- 0,22	73,93	36,96	.601	.546	.361	10
schwach-mittel	77,9	- 0,13	77,77	38,88	.628	—	.394	11
? Andeutung	? 83,	- 0,01	83	41,5	.663	—	.440	12
schwach	92,6	+ 0,21	92,34	46,4	.724	—	.524	13
sehr sehr schwach . . .	100	+ 0,38	100,38	50,18	.768	—	.590	14
mittel-stark	103,6	+ 0,47	104,02	52,01	.788	—	.622	15
mittel-schwach	107,3	+ 0,53	107,8	53,9	.808	—	.653	16
mittel-stark	123,60	+ 0,89	124,5	62,25	.885	.804	.783	17
Andeutung	133,3	+ 1,1	134,3	67,15	.922	—	.848	18
mittel-stark	138,0	+ 1,47	139,47	69,73	.937	—	.878	19

Es ließe sich durch mehrfache Nullpunktbestimmung die Ablesungsgenauigkeit einiger Linien noch steigern, doch wurde dies absichtlich nicht versucht, um über die Verhältnisse bei schlechteren Filmen Anhaltspunkte zu bekommen. Die nur andeutungsweise vermerkten, verwaschenen Linien, wozu noch eine sehr fragliche bei 46,6 mm kommt, sind in ihrer Lage schwer feststellbar.

Für die starken bis sehr starken Linien sind auch die Sinuswerte angegeben, die der β -Kupferstrahlung angehören müßten, wenn vorausgesetzt wird, daß alle kräftigen Linien von der α -Strahlung herkommen.

Man sieht, daß die Linien 2, 4, 6, 8 als β -Linien gedeutet werden können. Sie sind alle von schwacher Intensität.

Sofern die Deutung von Bragg richtig ist, muß die erste sehr sehr starke Linie {111} angehören. Es ist die Linie 3 mit einem Sinusquadrat von 0,098. Das ergibt (kubisches Kristallsystem vorausgesetzt) als quadra-

tische Form, der alle $\sin^2 \frac{\delta}{2}$, die von α -Strahlung herrühren, genügen müssen, die Gleichung:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 0,03267h^2 + 0,03267k^2 + 0,03267l^2. \quad (1)$$

Bragg hat weiterhin folgende Punktlagen errechnet:

$$O \text{ in } [000], \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]; \quad Cu \text{ in } \left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right], \left[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right], \left[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right], \left[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right].$$

Die Würfelkantenlänge bestimmte er zu $a = 4,29$ Ångströmeinheiten. Aus der Gleichung (1) resultiert $a = 4,26$ Ångströmeinheiten, in genügender Übereinstimmung mit dem Bragg'schen Wert. Zum weiteren Vergleich wurde, auflaufend auf der Bragg'schen Annahme, der Film nach Gleichung (1) berechnet und mit den Beobachtungsdaten verglichen.

Fig. 1 zeigt, welche Linien überhaupt auftreten können, wenn a einer kubischen Substanz $4,26 \cdot 10^{-8}$ cm ist. In Tabelle 2 sind die Spezialwerte für Cu_2O (Wegfall einzelner Linien, Intensitätswerte) mit den Beobachtungen verglichen. Für die Berechnung der Intensitäten wurden folgende Annahmen gemacht: Reflexionsvermögen proportional den Elektronenzahlen (28 für Cu^+ und 10 für O^-). Intensitäten: 1. : 2. : 3. Ordnung = 1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{3}$.

Legen wir den Nullpunkt in ein Cu -Atom, so wird der Strukturfaktor zu:¹⁾

$$28 [1 + \cos II(h+k) + \cos III(h+l) + \cos III(l+k)] + 10 \left[\cos \frac{II}{2}(h+k+l) + \cos \frac{3II}{2}(h+k+l) \right].$$

Der Lorentzfaktor ist proportional dem reziproken Wert der zugehörigen Sinusquadrate. Die relative Intensität ist proportional dem Quadrate des Strukturfaktors, dem Lorentzfaktor, der Zahl reflektierender Ebenen q und dem Zerstreuungsfaktor, welcher mit $1 + \cos^2 \delta$ in Rechnung gestellt werden kann.

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Bragg'sche Annahme die Beobachtungsergebnisse sehr gut wiedergibt.

Die Breite der einzelnen Linien schwankt etwa zwischen 0,4—1 mm, so daß (mit Ausnahme der letzten Linie) die Übereinstimmung zwischen d (gemessen) und d (berechnet) eine ausgezeichnete genannt werden kann. Die Abweichungen in den Sinusquadraten erreichen nirgends 1%. Auch die berechneten und beobachteten Intensitäten stimmen gut überein. Mit welchen Raumsystemen eine derartige Struktur verträglich ist, wurde von mir und anderen schon mehrfach ausgeführt. Es kommen bei einfacher Periode in Betracht:

$$\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_d^4, \mathcal{L}_k^2, \mathcal{D}^2, \mathcal{D}_h^4.$$

1) An Stelle des großen II in den Formeln ist man gebeten das übliche kleine π zu lesen.

2. Gemischte Indizes, Summe ungerade: In halben Elementarabständen folgen die Cu -Ebenen mit doppelter Belastung. Mitten zwischen 2 Cu -Ebenen liegt eine O -Ebene mit einfacher Belastung.
3. Gemischte Indizes, Summe gerade: Ebenen mit der Belastung $2(CuO)$ folgen in Elementarabständen aufeinander. Mitten zwischen ihnen liegen Ebenen $2Cu$.

Die wichtigsten beobachteten Wachstumsformen verteilen sich wie folgt auf diese drei Typen.

Typus 1.	Typus 2.	Typus 3.
{111}	{100}	{110}
{133}	{120}	{150}
{335}	{122}	{112}
	{223}	{123}
	?{689} gekrümmt.	

Der Habitus ist bekanntlich vorwiegend oktaedrisch, jedoch nicht selten auch würfelig oder dodekaedrisch. Neben den drei Hauptformen ist {112} am häufigsten entwickelt, fast stets mit dem Rkombendodekaeder. {122} mag viertwichtigste Form sein.

So gering auch die Flächenentwicklung ist, deutlich erkennbar ist das Vorherrschen zweier Zonen.

Den Zonen [110] gehören an: {100}, {110}, {111}, {122}, {133}, {223}, {335}, den Zonen [111] die Formen {110}, {123}, {112}.

Die wichtigste Entwicklungszone ist unbedingt [110]. Jedoch ist diese Zone nicht gleichmäßig besetzt, wie folgendes Schema zeigt:

I. (001) vorh.		(110) vorh.
II.	(111) vorh.	
III. (112) vorh.	(221) vorh.	
IV. (113) fehlt	(223) vorh.	(332) fehlt (331) vorh.
V. (114) fehlt	(225) fehlt (335) vorh.	(334) fehlt (443) fehlt (553) fehlt (552) fehlt (444) fehlt.

»fehlt« bedeutet natürlich bloß bis jetzt (soweit dem Verfasser bekannt) noch nicht mit Sicherheit konstatiert. Die Entwicklung der Hauptzone ist mindestens gegen (001) hin einseitig; in diesem Zonenstück der Ikositetraeder herrschen die {111} benachbarten Formen vor. {331} ist vielleicht eine Auflösungsform, da Ätzuntersuchungen das Auftreten von Triakisoktaedern als Ätzformen zeigen. In einer stereographischen Projektion wird sichtbar, daß das Entwicklungsfeld begrenzt ist von den Zonenstücken (401)/(011), (110)/(101) und (110)/(011). In diesem Stück, insbesondere von (111) bis (112), liegen Flächen, welche mit mehreren Richtungen von [110] und [111] relativ kleine Winkel bilden, zum Teil ihnen parallel gehen.

Diese Richtungen jedoch sind Hauptbindungsrichtungen für die Kristallstruktur. In [110] liegen die kürzesten Abstände der Cu -Atome, in [111] der Cu - mit den O -Atomen. Es ergibt sich, wie bei allen bis jetzt strukturell bekannten Kristallarten, daß Hauptentwicklungszonen und Hauptentwicklungsfelder Lagen haben parallel oder nahezu parallel zu Hauptbindungsrichtungen. Bereits in einer in der Zeitschrift für anorganische Chemie (Bd. 110 (1920) S. 55) publizierten Arbeit ist dieser Standpunkt von mir vertreten worden, und Arbeiten aus meinem Institut werden in Bälde ausführliche Belege liefern.

Die Spaltbarkeit des Cuprites ist meist oktaedrisch, doch zuweilen auch hexaedrisch. Die oktaedrische Spaltbarkeit weist, wie die zonale Entwicklung, auf Dominanz des Cu -Gitters und seiner Bindungen hin. Auf die Beziehungen von Cuprit zu gediegen Kupfer und Tenorit soll erst nach Besprechung der Kristallstruktur des letzteren eingegangen werden.

2. Allgemeine Erörterung über die Bestimmung insbesondere niedrigsymmetrischer Strukturen.

Die Bestimmung der Kristallstruktur einer kubischen Substanz mit Hilfe von Debye-Scherrer-Diagrammen bietet keine erheblichen Schwierigkeiten. Betrachtet man die Sinusquadrate des Cu_2O -Filmes, soweit sie von α -Strahlung herrühren müssen, so ergibt sich, daß die ersten acht im Verhältnis 2:3:4:6:8:10:11:12 zueinander stehen.

Bei einfachem Würfel und symmorpher Raumgruppe sind (siehe P. Niggli: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig-Berlin 1919, S. 492) die Verhältnisse: 1:2:3:4:5:6:8:9 zu erwarten.

\mathfrak{I}^3 , \mathfrak{I}_h^5 , \mathfrak{I}_d^3 , \mathfrak{D}^6 , \mathfrak{D}_h^9 (innenzentriert) würden besitzen:
2:4:6:8:10:12:14:16 beziehungsweise
1:2:3:4:5:6:7:8.

Den vollsymmetrischen flächenzentrierten Raumgruppen \mathfrak{I}^2 , \mathfrak{I}_h^3 , \mathfrak{I}_d^2 , \mathfrak{D} , \mathfrak{D}_h kommen die Verhältnisse zu:

3:4:8:11:12:16:19:20:24:27:32:35:36:40.

Man sieht, daß bei Cu_2O keiner dieser einfachen Fälle verwirklicht ist. Das Fehlen gewisser Linien kann zwei Ursachen haben.

1. Es ist durch den besonderen Charakter des Raumsystemes bedingt. Bereits in der geometrischen Kristallographie des Diskontinuums habe ich Tabellen gegeben, die den Einfluß in dieser Richtung festlegen. Eine neue Tabelle, direkt bezogen auf die Verhältnisse der Sinusquadrate, folgt hier als Tabelle 3. Sie ist konstruiert unter Annahme allgemeinsten Punktlage und gibt die Verhältniszahlen für die ersten acht Sinusquadrate bei gleichzeitiger Deutung der Linien.

Man erkennt, daß verglichen mit Cu_2O eine große Anzahl von Raumsystemen von vornherein ausscheiden, nämlich alle, bei denen Verhältnisse, die experimentell festgestellt wurden, fehlen. Möglich sind nur die der 1., 2., 3., 5. und 6. Zeile. Keinem Raumsystem kommen jedoch bei allgemeiner Punktlage von vornherein nur die Verhältnisse zu, welche der Cu_2O -Film zeigt. Die Auswahl muß noch eine zweite Ursache haben.

2. Linien können fehlen, weil durch spezielle Massenverteilung gewisse Interferenzen relativ oder absolut gleich Null werden. Da in unserem Falle die Elektronenzahlen von mittlerer, doch differenter Größe sind, ist beim Fehlen jeglicher Andeutung einer der ersten Linien am wahrscheinlichsten, daß absolut die zugehörige Intensität Null geworden ist. Wäre von der Substanz weiter nichts bekannt, so könnte zunächst etwa wie folgt vorgegangen werden. Man wählt ein Raumsystem, das den beobachteten Verhältnissen am ehesten entspricht, weil dann automatisch bei jeglicher Punktlage gewisse nicht konstatierte Intensitäten verschwinden. Man erkennt leicht, daß in unserem Falle die Raumsysteme \mathcal{L}_h^2 und \mathcal{D}_h^4 den Bedingungen am besten entsprechen

$$\mathcal{D}_h^4 = 2 : 3 : 4 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11 : 12.$$

$$\text{Beobachtet} = 2 : 3 : 4 : 6 : 8 : 10 : 11 : 12.$$

Die spezielle Punktlage müßte dann so beschaffen sein, daß für (224) die Intensität Null oder nahezu Null resultiert. Übrigens ist im zur Diskussion stehenden Fall ein völliges Verschwinden gar nicht notwendig, denn eine (224) entsprechende sehr sehr schwache Linie ist vorhanden, sie kann jedoch auch als β -Linie gedeutet werden. Bei der Besprechung des Ag_2O -Filmes wird darauf zurückzukommen sein. Man kann somit lediglich aus geometrischen Gründen, ohne weitere Berücksichtigung der Intensitäten folgern, daß \mathcal{D}_h^4 den Beobachtungstatsachen gerecht wird. Damit sind natürlich nicht niedrigsymmetrische Raumsysteme ausgeschlossen, es ist nur möglich, daß die Anordnungssymmetrie holodrischen Charakter aufweist. Die weitere Diskussion muß die Intensitäten und die Zahl der Moleküle im Elementarparallelepiped berücksichtigen. Sie ist schon für andere Fälle so oft erläutert worden, daß sie hier unterbleiben kann. Es sei nur bemerkt, daß mit Hilfe der Tabellen in der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« unmittelbar die richtige Anordnung gefunden wird, sobald feststeht, daß 4 Cu- und 2 O-Atome im Elementarwürfel auftreten.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Kristalle von niedriger Symmetrie, etwa rhombisch, monoklin oder triklin sind. Bis jetzt ist ja noch keine derartige Kristallart eindeutig strukturell erforscht worden.

Tabelle 3.
Verhältnisse der Sinusquadrate im kubischen Kristallsystem.

Raumsysteme	Verhältnis der acht ersten Sinusquadrate	zugehörige Flächen ¹⁾
$\mathcal{E}_3^3, \mathcal{E}_3^5, \mathcal{E}_h^5, \mathcal{E}_h^6, \mathcal{E}_h^8, \mathcal{D}_h^8; \mathcal{D}_h^6;$	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 (bzw. doppelt)	(110), (200), (214), (220), (304), (222), (324), (400)
$\mathcal{E}_1^1, \mathcal{E}_h^1, \mathcal{E}_h^4, \mathcal{D}_1^1, \mathcal{D}_h^1$	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9	(100), (110), (114), (200), (204), (214), (220), (224), (304)
$\mathcal{E}_4^4, \mathcal{D}_2^2$	2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10	(110), (114), (200), (204), (214), (220), (224), (304), (414)
\mathcal{D}_8^8	1 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : 9 (bzw. doppelt)	(110), (114), (200), (214), (220), (224), (304), (314)
$\mathcal{E}_h^3, \mathcal{D}_h^4$	2 : 3 : 4 : 6 : 7 : 8 : 9 : 10 (bzw. doppelt)	(200), (214), (320), (222), (321), (400), (414), (430)
\mathcal{E}_h^7	2 : 3 : 4 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11	(200), (214), (320), (222), (321), (400), (414), (430)
$\mathcal{D}_6^6, \mathcal{D}_7^7$	2 : 3 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11	(110), (114), (204), (214), (220), (224), (304), (314)
$\mathcal{E}_h^4, \mathcal{D}_h^3$	2 : 4 : 5 : 6 : 8 : 10 : 12 : 13	(110), (200), (204), (214), (220), (304), (222), (302)
$\mathcal{E}_2^2, \mathcal{E}_h^3, \mathcal{E}_h^6, \mathcal{D}_3^3, \mathcal{D}_h^5$	3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20	(114), (200), (220), (314), (222), (400), (331), (402)
$\mathcal{E}_h^4, \mathcal{D}_h^7$	3 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 24 : 27	(114), (220), (314), (222), (400), (331), (432), (514)
\mathcal{E}_h^6	3 : 5 : 6 : 8 : 9 : 11 : 12	(114), (200), (210), (224), (220), (321), (311), (222)
\mathcal{E}_h^6	3 : 5 : 7 : 8 : 10 : 12 : 16 (bzw. doppelt)	(214), (220), (304), (321), (400), (402), (422), (440)
\mathcal{D}_4^4	3 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : 24	(114), (220), (314), (222), (400), (331), (402), (422)
\mathcal{D}_h^{10}	3 : 4 : 7 : 8 : 10 : 12 : 16 : 20	(214), (220), (321), (400), (402), (422), (440), (602)
$\mathcal{E}_h^5, \mathcal{D}_h^6$	4 : 8 : 12 : 16 : 20 : 24 : 32 : 35	(200), (220), (222), (400), (402), (422), (440), (534)
\mathcal{D}_h^8	8 : 12 : 16 : 24 : 32 : 38 : 36 : 40	(220), (222), (400), (422), (440), (534), (602)

¹⁾ In Zeile 2 fällt mit (224) die Reflexion von (300), in Zeile 4 mit (414) die Reflexion von (300), in Zeile 4 mit (414) die Reflexion von (332) zusammen.

Das erste Beispiel wird im folgenden beschrieben. Es betrifft CuO , Tenorit.

Eine allgemeine Erörterung ist notwendig, da neuerdings lediglich auf Grund von Debye-Scherrer-Diagrammen ohne Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse auf die Größe der Elementarparallelepiped niedrigsymmetrischer organischer Verbindungen geschlossen wurde. Alle derartigen »Bestimmungen« sind, wie im nachfolgenden und weiterhin bei Brookit gezeigt werden soll, illusorisch.

Die Einfachheit eines Filmes kubischer Kristalle beruht darauf, daß aus Symmetriegründen die Interferenzen vieler Ebenenpaare zusammenfallen. Nehmen wir eine kubische Substanz von der Würfelkantenlänge des Cuprites. Dann fallen, wie Tabelle 2 zeigt, bis zu Sinuswerten von 0,940 für eine bestimmte Strahlung maximal 24 verschiedene Linien auf die Filmbreite. Diesen 24 Linien entsprechen jedoch 325 Flächenpaare. Diese 325 Flächenpaare würden bei trikliner Symmetrie einzeln reflektieren. Die Berechnung eines derartigen Filmes würde somit 325 mögliche Linienlagen allein als α -Strahlung ergeben, somit auch 325 Sinusquadrate von etwa 30 bis 900. Da die Bestimmung der Sinusquadrate nur auf etwa 1% genau ist, wird es in manchen Fällen möglich sein, die beobachteten Linien zu deuten, ohne daß irgend eine Gewähr gegeben ist, daß diese Deutung richtig ist. Sind die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds noch größer, so erhöht sich die Zahl der berechenbaren Linien. Von diesen theoretisch möglichen Linien werden naturgemäß praktisch einige zusammenfallen, andere nicht erscheinen. Diese Auswahl kann zur Folge haben, daß praktisch quadratische Gleichungen die beobachteten Sinusquadrate gut wiedergeben, die schon deshalb als sinnlos sich erweisen, weil sie auf irrationale Molekülgröße im Elementarparallelepiped führen oder in keiner deutbaren Beziehung zu den kristallographischen Elementen stehen. Nimmt man, wie das in den oben erwähnten Abhandlungen geschehen ist, noch an, daß diese Elemente ziemlich variabel seien, so ist sozusagen jede Deutung möglich.

C. Runge¹⁾ hat einen eleganten Weg angegeben, wie ohne jegliche Kenntnis kristallographischer Größen eine die Beobachtungen wiedergebende definite quadratische Form abzuleiten ist. Wie zu erwarten ist, hat sich bei der Untersuchung rhombischer, monokliner und trikliner Substanzen ergeben, daß nur ausnahmsweise diese Methode zum Ziele führt. Da alle Beobachtungen mit Fehlern behaftet sind, lassen sich aus den bereits genannten Gründen oft quadratische Formen in genügender Übereinstimmung aufstellen, die nur Scheinlösungen entsprechen. Ein prinzipieller Fehler haftet der Methode außerdem noch an, ein Fehler allerdings, der sich bei

¹⁾ Physikalische Zeitschrift XVIII, 1917, S. 509—515. Für höher symmetrische Kristallarten siehe auch die Arbeit von Johnsen und Toeplitz.

richtiger Lösung durch nachträgliche Transformation eliminieren läßt. Runge nimmt die ersten zwei Linien als Pinakoide (100), (010) an, sich wohlbewußt, daß dabei nicht gesagt werden soll, daß es sich um diese Flächen gemäß der üblichen Aufstellung handle. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß mindestens im rhombischen und monoklinen System eine große Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß es sicher nicht diese Flächen sind, man also zweckmäßiger von Anfang an andere Möglichkeiten in Betracht zieht. Übrigens zeigt schon die auf das kubische Kristallsystem bezügliche Tabelle, daß (100) oder (200) nur in 8 von 36 Raumsystemen an erster Stelle stehen. Von den 28¹⁾ rhombisch-holoedrischen Raumsystemen besitzt nur eines Reflexionen 1. Ordnung an allen drei Pinakoiden. Nur für zwei Raumsysteme treten zwei Pinakoide in 1. Ordnung, eines in 2. Ordnung auf. Acht Raumsysteme lassen ein Pinakoid in 1. und zwei in 2. Ordnung reflektieren. Die übrigen 17 Raumsysteme besitzen an allen drei Pinakoiden keinerlei Reflexion 1. Ordnung. Dazu kommt folgendes. Für die Intensität der Linien auf dem Debye-Scherrer-Film ist die Zahl an gleicher Stelle reflektierender Ebenenpaare maßgebend. Sie ist die Hälfte der zu einer zentrosymmetrischen Form gehörigen Fläche. Man muß somit das Quadrat des Strukturfaktors mit dieser Ebenenzahl (oder ihre Hälfte) multiplizieren. Im rhombischen System werden somit bei sonst gleichen Verhältnissen auf dem Film die Linien der Pinakoide gegenüber denen der Prismen und diese gegenüber denen der rhombischen Bipyramiden zurücktreten. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß eine erste kräftige Linie (111) oder eventuell (110) bzw. (101) bzw. (011) angehört. Im monoklinen Kristallsystem sind in bezug auf die Intensität zugehöriger Linien alle Flächen ($h0l$) [inklusive (100) sowie (010)] im Nachteil gegenüber (hkl) ($0kl$) oder (hkl). Eine erste kräftige Linie mag oft (110), (011) oder (111) ev. (11 $\bar{1}$) zuzuordnen sein. Diese Bemerkungen erleichtern, wie mir die Erfahrung zeigte, das Auffinden der richtigen Lösung und schützen vor langwierigen Berechnungen auf falscher Grundlage.

Ist in kristallographischer Hinsicht eine Substanz bekannt, so wird man zweckmäßig für verschiedene Elementarparallelepipedgrößen die Sinusquadrate berechnen und mit den beobachteten vergleichen. Der Vergleich kann graphisch erfolgen am besten mit Hilfe der log. sin.-Werte. Auch hier müssen einige grundsätzliche Fragen erläutert werden. Selbst bei Kenntnis der Achsenverhältnisse und der Dichte bleibt die Größe des Elementarparallelepipeds im rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallsystem unbestimmt. Nicht nur die Zahl der Moleküle ist variabel, es kann sein, daß die Angaben sich nicht auf elementare Achsenverhältnisse beziehen.

¹⁾ Sofort ableitbar aus meinen Tabellen in der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums«.

Im rhombischen Kristallsystem sind die Kantenrichtungen gegeben, die Kantenlängen müssen im Verhältnis rationaler Vielfacher des Achsenverhältnisses zueinander stehen. Berechnet man nun die quadratische Form für ein Elementarparallelepiped von 8 Molekülen und dem Kantenverhältnis $a : b : c$, so sind implizite die Zahlenwerte für folgende Fälle bestimmt:

- I. 8 Moleküle $a : b : c = 2a : 2b : 2c$
 II. 4 Moleküle $a : \frac{b}{2} : c = 2a : b : 2c$
 III. 4 Moleküle $\frac{a}{2} : b : c = a : 2b : 2c$
 IV. 4 Moleküle $a : b : \frac{c}{2} = 2a : 2b : c$
 V. 2 Moleküle $\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : c = a : b : 2c$
 VI. 2 Moleküle $\frac{a}{2} : b : \frac{c}{2} = a : 2b : c$
 VII. 2 Moleküle $a : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = 2a : b : c$
 VIII. 4 Molekül $\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = a : b : c$

Der Fall II kann verwirklicht sein, wenn zu allen Linien sich Flächen zuordnen lassen mit geradem zweiten Index; es treten dann alle Werte von (hkl) mit $k =$ ungerade nicht auf. Fall III kann vorhanden sein, wenn die benutzten Flächen h gerade haben, da alle Werte (hkl) mit h ungerade wegfallen, Fall IV entspricht dem Wegfall der Sinusquadrate für alle (hkl) mit ungeradem l .

Lassen sich die Beobachtungen erklären durch Flächen, die zwei bestimmte Indizes (h und k in Fall V, h und l in Fall VI, h und l in Fall VII) als gerade Zahlen führen, so ist eine Deutung nach V, VI oder VII möglich. Treten schließlich alle Flächen in 2. Ordnung auf, so genügt die Annahme von einem Molekül im Elementarparallelepiped. Die Indizes ändern sich dementsprechend. Statt (hkl) von I ist in II $(h \frac{k}{2} l)$ zu schreiben usw.

In Analogie ergeben sich folgende Beziehungen:

- | Molekülgröße: | Verhältnis: | Indizes: | es fehlen gegenüber I
Flächen mit: |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| I. 16 Moleküle | $a : b : c = 2a : 2b : 2c$ | $(h k l)$ | — |
| II. 8 Moleküle | $a : \frac{b}{2} : c = 2a : b : 2c$ | $(h \frac{k}{2} l)$ | k ungerade |
| III. 8 Moleküle | $\frac{a}{2} : b : c = a : 2b : 2c$ | $(\frac{h}{2} k l)$ | h ungerade |

Molekülgröße:	Verhältnis:	Indizes:	es fehlen gegenüber I Flächen mit:
IV. 8 Moleküle	$a : b : \frac{c}{2} = 2a : 2b : c$	$(h k \frac{l}{2})$	l ungerade
V. 4 Moleküle	$\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : c = a : b : 2c$	$(\frac{h}{2} \frac{k}{2} l)$	h und k ungerade
VI. 4 Moleküle	$\frac{a}{2} : b : \frac{c}{2} = a : 2b : c$	$(\frac{h}{2} k \frac{l}{2})$	h und l ungerade
VII. 4 Moleküle	$a : \frac{b}{c} : \frac{c}{2} = 2a : b : c$	$(h \frac{k}{2} \frac{l}{2})$	k und l ungerade
VIII. 2 Moleküle	$\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = a : b : c$	$(\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2})$	h, k und l ungerade

Die Sinusquadratwerte dieser Tabelle stehen zu denen der vorhergehenden Tabelle im Verhältnis $1 : 2^3$. Die Logarithmen der Sinuswerte sind einem um $\log \sqrt[3]{2}$ verschobenen Anfangspunkt zuzuordnen. Linien gleicher Sinusquadrate gehören Flächen von ganz anderen Indizes an.

Eine entsprechende Tabelle läßt sich für 32, 16 und 4 Moleküle aufstellen.

Die Sinusquadrate stehen im Verhältnis $1 : 4^3$ zu denen analoger Glieder der ersten Zusammenstellung. Keine Schwierigkeiten wird es bereiten, Tabellen zu konstruieren, die die Verhältnisse

$$\frac{a}{3} : b : c \quad \text{oder} \quad \frac{2a}{3} : b : c \quad \text{usw.}$$

enthalten. Im allgemeinen wird ja eine Diskussion der Formenentwicklung von vornherein zeigen, welche Fälle in Betracht zu ziehen sind (die zu nicht viel komplizierteren oder gar einfacheren Indizes führen).

Man kann selbstverständlich, und das ist manchmal übersichtlicher, vom einfachen Falle ausgehen und durch Einschaltung neuer Linien die komplizierten daraus ableiten, sofern dies notwendig wird. Berechnen wir beispielsweise die Werte für 4 Molekül und das Verhältnis $a : b : c$, so werden beim Übergang zu 2 Molekülen mit dem Verhältnis $2a : b : c$ die Indizes (hkl) zu $(2hkl)$, und es schalten sich neue Linien 1. Ordnung ein, wenn k und l gerade sind. Ihre Sinusquadrate sind der vierte Teil derer von $(2hkl)$ usw.

Geht man nicht systematisch in dieser Weise vor, so fehlt jegliche Gewähr für das Bindende einer Schlußfolgerung. Aber auch so stößt man auf weitere Komplikationen. Wir vergewissern uns, ob systematisch gewisse Indizeskombinationen weggelassen werden können. Eine derartige gesetzmäßige Auswahl kann jedoch, wie beim kubischen System gezeigt wurde und in Tabellen ausführlich in meiner »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« dargetan ist, noch zwei andere Ursachen haben.

Im rhombischen Kristallsystem sind die Kantenrichtungen gegeben, die Kantenlängen müssen im Verhältnis rationaler Vielfacher des Achsenverhältnisses zueinander stehen. Berechnet man nun die quadratische Form für ein Elementarparallelepiped von 8 Molekülen und dem Kantenverhältnis $a : b : c$, so sind implizite die Zahlenwerte für folgende Fälle bestimmt:

- I. 8 Moleküle $a : b : c = 2a : 2b : 2c$
 II. 4 Moleküle $a : \frac{b}{2} : c = 2a : b : 2c$
 III. 4 Moleküle $\frac{a}{2} : b : c = a : 2b : 2c$
 IV. 4 Moleküle $a : b : \frac{c}{2} = 2a : 2b : c$
 V. 2 Moleküle $\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : c = a : b : 2c$
 VI. 2 Moleküle $\frac{a}{2} : b : \frac{c}{2} = a : 2b : c$
 VII. 2 Moleküle $a : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = 2a : b : c$
 VIII. 1 Molekül $\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = a : b : c$

Der Fall II kann verwirklicht sein, wenn zu allen Linien sich Flächen zuordnen lassen mit geradem zweiten Index; es treten dann alle Werte von (hkl) mit $k = \text{ungerade}$ nicht auf. Fall III kann vorhanden sein, wenn die benutzten Flächen h gerade haben, da alle Werte (hkl) mit h ungerade wegfallen, Fall IV entspricht dem Wegfall der Sinusquadrate für alle (hkl) mit ungeradem l .

Lassen sich die Beobachtungen erklären durch Flächen, die zwei bestimmte Indizes (h und k in Fall V, h und l in Fall VI, h und l in Fall VII) als gerade Zahlen führen, so ist eine Deutung nach V, VI oder VII möglich. Treten schließlich alle Flächen in 2. Ordnung auf, so genügt die Annahme von einem Molekül im Elementarparallelepiped. Die Indizes ändern sich dementsprechend. Statt (hkl) von I ist in II $(h \frac{k}{2} l)$ zu schreiben usw.

In Analogie ergeben sich folgende Beziehungen:

- | Molekülgröße: | Verhältnis: | Indizes: | es fehlen gegenüber I
Flächen mit: |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| I. 16 Moleküle | $a : b : c = 2a : 2b : 2c$ | $(h k l)$ | — |
| II. 8 Moleküle | $a : \frac{b}{2} : c = 2a : b : 2c$ | $(h \frac{k}{2} l)$ | k ungerade |
| III. 8 Moleküle | $\frac{a}{2} : b : c = a : 2b : 2c$ | $(\frac{h}{2} k l)$ | h ungerade |

Molekülgröße:	Verhältnis:	Indizes:	es fehlen gegenüber I Flächen mit:
IV. 8 Moleküle	$a : b : \frac{c}{2} = 2a : 2b : c$	$(h k \frac{l}{2})$	l ungerade
V. 4 Moleküle	$\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : c = a : b : 2c$	$(\frac{h}{2} \frac{k}{2} l)$	h und k ungerade
VI. 4 Moleküle	$\frac{a}{2} : b : \frac{c}{2} = a : 2b : c$	$(\frac{h}{2} k \frac{l}{2})$	h und l ungerade
VII. 4 Moleküle	$a : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = 2a : b : c$	$(h \frac{k}{2} \frac{l}{2})$	k und l ungerade
VIII. 2 Moleküle	$\frac{a}{2} : \frac{b}{2} : \frac{c}{2} = a : b : c$	$(\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2})$	h, k und l ungerade

Die Sinusquadratwerte dieser Tabelle stehen zu denen der vorhergehenden Tabelle im Verhältnis $1 : 2^{\frac{3}{2}}$. Die Logarithmen der Sinuswerte sind einem um $\log \sqrt[3]{2}$ verschobenen Anfangspunkt zuzuordnen. Linien gleicher Sinusquadrate gehören Flächen von ganz anderen Indizes an.

Eine entsprechende Tabelle läßt sich für 32, 16 und 4 Moleküle aufstellen.

Die Sinusquadrate stehen im Verhältnis $1 : 4^{\frac{3}{2}}$ zu denen analoger Glieder der ersten Zusammenstellung. Keine Schwierigkeiten wird es bereiten, Tabellen zu konstruieren, die die Verhältnisse

$$\frac{a}{3} : b : c \text{ oder } \frac{2a}{3} : b : c \text{ usw.}$$

enthalten. Im allgemeinen wird ja eine Diskussion der Formenentwicklung von vornherein zeigen, welche Fälle in Betracht zu ziehen sind (die zu nicht viel komplizierteren oder gar einfacheren Indizes führen).

Man kann selbstverständlich, und das ist manchmal übersichtlicher, vom einfachen Falle ausgehen und durch Einschaltung neuer Linien die komplizierten daraus ableiten, sofern dies notwendig wird. Berechnen wir beispielsweise die Werte für 4 Molekül und das Verhältnis $a : b : c$, so werden beim Übergang zu 2 Molekülen mit dem Verhältnis $2a : b : c$ die Indizes (hkl) zu $(2hkl)$, und es schalten sich neue Linien 1. Ordnung ein, wenn k und l gerade sind. Ihre Sinusquadrate sind der vierte Teil derer von $(2hkl)$ usw.

Geht man nicht systematisch in dieser Weise vor, so fehlt jegliche Gewähr für das Bindende einer Schlußfolgerung. Aber auch so stößt man auf weitere Komplikationen. Wir vergewisserten uns, ob systematisch gewisse Indizeskombinationen weggelassen werden können. Eine derartige gesetzmäßige Auswahl kann jedoch, wie beim kubischen System gezeigt wurde und in Tabellen ausführlich in meiner »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« dargetan ist, noch zwei andere Ursachen haben.

1. Auch jedem der 28 Raumsysteme rhombischer Symmetrie ist eine bestimmte und charakteristische Selektion eigen. Die tabellarische Zusammenfassung findet sich auf S. 492—503 des obengenannten Buches. Ohne Benutzung dieses Materiales ist die Auffindung einer richtigen Deutung nur als Zufall zu bewerten. Diese Selektion ist in manchen Fällen ähnlich derjenigen, die aus einer Veränderung des Achsenverhältnisses folgt. Ein Beispiel möge dies veranschaulichen. Im Raumsystem \mathfrak{R}_3^3 reflektieren in zwei Prismenzonen alle diejenigen Flächen nicht in 1. Ordnung, für welche ein und derselbe Index (z. B. h) gerade ist. Man könnte dann versucht sein, an ein Achsenverhältnis zu denken, bei dem die b -Achse nur halb so groß ist. Allerdings würde die Gesetzmäßigkeit für die Bipyramiden nicht mehr gelten. Jedoch wird es, besonders bei komplizierteren Indizes (wegen der vielen nahe beieinander liegenden Linien) oft ein leichtes sein, die entsprechenden Flächen sich ausgemerkt zu denken. Zudem kommt jetzt noch

2. die auf spezieller Punktlage oder gegenseitiger Beziehung verschiedener konstituierender Punktlagen zueinander beruhende Selektion der Linien hinzu, die einfachere Verhältnisse vortäuschen kann.

Liegen die Punkte auf einer Gleitspiegelebene oder Schraubenachse, so gelten die sonst nur für die Flächen senkrecht zu den genannten Symmetrieelementen gültigen Gesetzmäßigkeiten¹⁾ für alle den Elementen nicht parallelen Ebenen. Deshalb ist es so wichtig, Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen bei jedem Raumsystem anzugeben.

Bei der Übertragung der Beziehungen, die senkrecht zu den Symmetrieelementen herrschen, auf allgemeine Indizes ist naturgemäß Vorsicht zu üben.

Ein Beispiel soll zeigen, wie vorgegangen werden muß. Der Anschaulichkeit halber wählen wir den Fall des Cuprites, die Symmetrie spielt ja keine Rolle. Tabelle 3 sowie Haupttabelle X der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« (S. 482—485) zeigen, daß in dem Raumsystem \mathfrak{D}_h^4 für $\{hk0\}$ die ersten Ordnungen der Reflexion verschwinden, wenn ein Index, h oder k , gerade ist. Es beruht dies auf der Anwesenheit von Gleitspiegelebenen statt Spiegelebenen parallel (100) . Nun liegen nach der S. 255 mitgeteilten Deutung die Cu -Atome gleichzeitig auf dreien dieser Gleitspiegelebenen, da letzteren (Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 394) die Lagen $(100)_{\frac{1}{4}}$, $(100)_{\frac{3}{4}}$, $(010)_{\frac{1}{4}}$, $(010)_{\frac{3}{4}}$, $(001)_{\frac{1}{4}}$, $(001)_{\frac{3}{4}}$ zukommen. Die Betrachtung der Koordinatentripel zeigt, daß bei solcher Punktlage alle ersten Ordnungen verschwinden müssen, wenn irgend ein Index gerade ist. Eine Punktlage $[[mn\frac{1}{4}]]$ würde in bezug auf $(001)_{\frac{1}{4}}$ für alle Flächen nur eine 2. Ordnung der Reflexion liefern, wenn von h und k

1) Bei gemischten Symmetrieelementenscharen (\mathfrak{C}_2^3 , \mathfrak{C}_3^3 usw.) treten die sonst verdeckten Beziehungen erst hervor, wenn der Punkt auf der Schraubenachse oder Gleitspiegelebene liegt.

ein Index gerade und einer ungerade ist. Wie l beschaffen ist, spielt keine Rolle. Zu jeder Punktlage $[[mn\frac{1}{4}]]$ gehören im kubischen System aber auch Punktlagen $[[\frac{1}{4}mn]]$ und $[[n\frac{1}{4}m]]$, die hinsichtlich h und l , bzw. h und l die gleichen Bedingungen verlangen. Sind somit ein oder zwei Indizes gerade (kommen gemischte Indizes vor), so treten bei Punktlagen $[[mn\frac{1}{4}]]$ auch außerhalb der Zonen $(hk0)$ gewisse Belastungsverhältnisse in halber, andere aber noch in einfacher Periode auf. Im ganzen bleibt die Reflexion 1. Ordnung erhalten, wird indessen geschwächt. Liegt der konstituierende Punkt jedoch gleichzeitig auf zwei oder gar allen drei zusammengehörigen Gleitspiegelebenen, besitzt er mit anderen Worten die Koordinaten $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}p]]$ oder $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]$, so genügt ein gerader Index, damit nur Reflexionen 2. Ordnung auftreten.

Für Cu müssen somit alle Reflexionen 1. Ordnung verschwinden, sofern ein Index gerade ist.

Die O -Atome des Cuprites liegen auf digonalen Drehungsachsen, die jedoch zu einer tetragonalen Schraubenachse gehören. Statt der Koordinatentripel $[[mnp]]$, $[[n\bar{m}p]]$, $[[\bar{m}\bar{n}p]]$, $[[\bar{n}mp]]$ sind vorhanden $[[mnp]]$, $[[n + \frac{1}{2}\bar{m} + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}]]$, $[[\bar{m}\bar{n}p]]$, $[[\bar{n} + \frac{1}{2}m + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}]]$. Punkte $[[00p]]$ haben daher immer halbe Perioden der Belastung zur Folge, wenn die Indizesumme ungerade ist. Für die O -Atome verschwindet die 1. Ordnung der Reflexion, sofern $h + k + l \equiv 2i$ ist. Die Kombination beider Gesetzmäßigkeiten ergibt in der Tat die Intensitätsverhältnisse der Tabelle 3.

Zugleich zeigt sich, daß das absolute Nullwerden gewisser Reflexionen wie von (221) in 1. Ordnung nicht an die ganz speziellen Punktlagen gebunden ist, sondern bereits in Erscheinung treten kann, wenn die Cu -Atome Koordinaten $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}p]]$, die O -Atome Koordinaten $[[00p]]$ besitzen. (Auch Schraubenachsen $[[110]0^{\frac{1}{2}}$ liefern für Cu gleiche Bedingungen.)

Das absolute Fehlen gewisser Reflexionen 1. Ordnung hat somit bestimmte Ursachen, und aus diesem Fehlen lassen sich Schlüsse ziehen auf die Art des Raumsystemes und die spezielle Lage innerhalb dieses Raumsystemes. Ich kann diesbezüglich auf das mehrfach erwähnte Buch verweisen, in dem diese Verhältnisse klargestellt sind.

Unangenehm ist nur, daß viele Beziehungen sich überdecken und oft nur subtile Unterschiede vorhanden sind, deren Erkennung bei großer theoretisch zu erwartender Linienzahl schwer ist. Außerdem tritt eine weitere Selektion hinzu, weil nur bei gewissem Reflexionsvermögen Linien sichtbar werden. Bei geringer Intensität der Reflexion, beruhend auf gegenseitiger Interferenz verschiedener konstituierender Punktlagen, fehlen die zugehörigen Linien ja ebenfalls. Bei Brookit $[TiO_2]$ macht sich beispielsweise diese Erscheinung stark geltend, da die Elektronenzahlen von Ti und O sehr ähnlich sind.

Alles in allem ergibt sich, daß schon bei rhombischen Kristallen, was die Zahl und die Art der Reflexionen betrifft, sehr verschiedene Ursachen zu ähnlichen Schlußergebnissen führen. Da meist mehrere berechnete Linien in genügender Übereinstimmung mit einer beobachteten Linie stehen, lassen sich Indizesfolgen aufschreiben, die zu ganz verschiedenen Raumsystemen gehören. Die Größe des Elementarparallelepipedes und die Natur des Raumsystemes sind daher nur ausnahmsweise durch bloße Filmausmessung bestimmbar. Bei monoklinen Kristallen kommt hinzu, daß zwei kristallographische Achsen gewählt werden, die nicht Kanten eines einfachsten Elementarparallelepipedes zu sein brauchen. Das auf die kristallographische Achsen bezogene Elementarparallelepiped kann daher bei in Wirklichkeit einfacher Struktur relativ groß sein. Mehr Möglichkeiten sind in Betracht zu ziehen. In erhöhtem Maße gilt dies für triklone Substanzen.

Die Mehrdeutigkeit, die ja kaum je zur Eindeutigkeit gemacht werden kann, läßt sich einschränken bei Berücksichtigung der Intensitäten und bei gleichzeitiger Anwendung anderer Methoden.

Viel empfindlicher als die Linienlagen sind die Intensitätsverhältnisse. Versucht man einmal den Sinusquadraten nach mögliche Fälle durchzurechnen, so erkennt man bald, daß mit den beobachteten Intensitätsverhältnissen viele in Widerspruch stehen. Dabei kommt es gar nicht auf die genauen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich des Reflexionsvermögens an. Die Beziehungen, wie sie bei Cuprit verwendet wurden und deren Anwendung ziemlich gute Übereinstimmung in bereits vielen Fällen gegeben hat, genügen oft, um die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit einer Lösung darzutun. Ob sie genau zutreffend sind, kommt gar nicht in Frage. Mehrdeutigkeiten bleiben trotzdem auch jetzt noch bestehen. Insbesondere macht sich bei niedrig-symmetrischen Kristallarten das praktisch eintretende Zusammenfallen verschiedener Linien unangenehm bemerkbar. Bei Brookit wurde beispielsweise eine Linie mit dem Sinusquadrat 530 gefunden. Berechnungen für gleiche Versuchsanlage ergeben bei 4 Molekülen in gewöhnlichem Elementarparallelepiped vier in der Nähe liegende Linien, nämlich:

Indizes	(242)	(332)	(051)	(043)
Sinusquadrat	534,64	534,83	534,64	534,95

Wird nun die Intensität durch alle vier Flächen hervorgerufen oder nur durch eine, unter absolutem Wegfall der Intensitäten der anderen, oder von zweien usw? Das gibt eine große Zahl von Möglichkeiten, die einzeln zu prüfen sind. Bei Annahme eines anderen Achsenverhältnisses fallen auf die gleiche Stelle wieder Linien, die Flächen mit anderen Indizes zugehören.

So gestalten sich die Berechnungen außerordentlich langwierig, und man wird in manchen Fällen gut tun, Hilfsbestimmungen nach anderen Methoden einzuschalten. Im Debye-Scherrer-Diagramm ist keine Linie

in bezug auf ihre Indizes festgelegt. Eine direkte Bestimmung nach der Bragg'schen Methode gibt sofort einen Fixpunkt, wodurch eine Reihe von Möglichkeiten ausgeschaltet wird. Das Laue-Diagramm andererseits läßt jedes Ebenenpaar einzeln reflektieren, läßt die Einzelintensitäten beobachten. Durch die Kombination aller drei Methoden wird manche zunächst unlösbar scheinende Aufgabe zufriedenstellend erledigt werden können. Allein die verschiedenen Methoden sind nicht immer anwendbar. Dann muß die Struktur schon relativ einfach wie beim Tenorit sein, wenn sich aus dem Debye-Scherrer-Film allein eine wahrscheinliche Lösung ergibt. Der Besprechung dieser wollen wir uns nun zuwenden.

3. Die Struktur des Tenorites.

Tenorit kristallisiert triklin, pseudomonoklin, mit

$$a : b : c = 4,4902 : 4 : 4,3604; \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 99^\circ 32'.$$

Die Dichte wurde zu 6,451 bestimmt. Das Molekulargewicht ist mit 79 in Rechnung gestellt. Die Aufnahme geschah unter gleichen Bedingungen wie bei Cuprit.

Tabelle 4 orientiert über die Filmausmessung. Die Aufnahme ist schon einige Jahre alt und wurde zuerst von P. Scherrer (S) ausgemessen. Eine zweite, kürzlich erfolgte Ausmessung durch mich ist mit N bezeichnet. Schließlich sind in der letzten Kolonne (P) die Sinusquadrate einer dritten unabhängigen Ausmessung von R. Parker angegeben. Die Mitteilung aller drei Ausmessungen verschafft einen Einblick in den Genauigkeitsgrad. Breite Linien sind von mir im Intervall angegeben. Die Linien 10 und 11 sind gerade noch getrennt erkennbar, sie überdecken sich bereits zum Teil. In diesem Gebiet werden somit Linien mit einer Sinusquadratdifferenz kleiner als 0,016 nicht mehr gesondert wahrnehmbar sein. Der ganze Film ist stark geschwärzt, so daß insbesondere gegen das Ende die Linien undeutlich werden. Die von P. Scherrer festgestellten zwei letzten Linien konnten mit Sicherheit nicht mehr erkannt werden. Eine nur zentral sich vorfindende Schwärzung 5 ist als Linie fraglich.

Um die zu α - und β -Kupferstrahlung gehörigen Linien zu bestimmen, geht man am besten so vor. Man nimmt zunächst an, alle Linien seien der schwächeren β -Strahlung zuzuschreiben, und berechnet durch Multiplikation mit 1,4 aus den Sinuswerten die Sinuswerte zugehöriger α -Strahlung. Ist dann ein derartiger Wert vorhanden, so kann die Linie von β -Strahlung herrühren, im anderen Falle nicht. Die Linie ist jedoch nur bloße β -Linie, wenn ihre Intensität schwach bis sehr schwach ist bei mittelstarker bis starker Intensität des entsprechenden α . Sonst wird sie mit α kombiniert sein. Tabelle 5 veranschaulicht diese Diskussion. Sie zeigt, daß α und β

meist aufeinanderfallen. 1 und 4, vielleicht auch 23 und 24 können als β -Linien allein gedeutet werden. Die übrigen sind vorab zur α -Strahlung gehörig.

Tabelle 4.

Film von CuO Tenorit. $\rho = 0,75$ mm.

	Intensitäten		d in mm		d korr.		$\frac{d}{2}$		$\sin \frac{d}{2}$		$\sin^2 \frac{d}{2}$	
	S.	N.	S.	N.	S.	N.	S.	N.	S.	N.	S.	N.
1	s	m-s	33,8	33,4	32,8	32,4	16,4	16,2	.282	.279	.0795	.078
2	st	s-st	37,0	36,8	36,0	35,8	18,0	17,9	.309	.307	.095	.094
3	st	s-st	40,3	40,1	39,4	39,2	19,7	19,6	.337	.335	.1135	.112
4	ss	s-s	45,0	44,9	44,2	44,1	22,1	22,05	.376	.376	.141	.141
5	sss	? ob. Linie	47,2	?	46,4	?	23,2	?	.394	?	.155	?
6	m-st	st	50,3	50,1	49,6	49,4	24,8	24,7	.420	.418	.176	.174
7	s-diff.	m-s-breit	54,8	54,2—55,7	54,2	53,6—54,6	27,1	26,8—27,4	.456	.454 (.460)	.208	(.203 (.212)
8	m	m	59,5	59,6	59,0	59,1	29,5	29,55	.492	.493	.242	.243
9	m	m-st	62,7	62,3	62,2	62,0	31,1	31,0	.517	.515	.267	.265
10	st	st-s-st	67,2	67,1	66,8	66,7	33,4	33,35	.551	.550	.304	.302
11	m	m-st	69,2	69,2	68,9	68,9	34,45	34,45	.566	.566	.320	.320
12	s-m	s-m	73,2	73,2	73,0	73,0	36,5	36,5	.595	.595	.354	.354
13	m-st	m-st	76,0	76,0	75,8	75,8	37,9	37,9	.614	.614	.377	.377
14	ss dopp.?	s-s	80,3	80,4	80,2	80,3	40,1	40,15	.644	.645	.415	.416
15	m-st	m-st	83,7	83,3	83,7	83,3	41,85	41,65	.667	.664	.445	.442
16	sss	s-s	87,3	87,6	87,4	87,5	43,7	43,75	.694	.694	.477	.477
17	s-m	m	90,4	90,2	90,6	90,3	45,3	45,15	.714	.709	.506	.503
18	sss	s-s	96,2	96,0	96,5	96,3	48,25	48,15	.746	.745	.557	.555
19	m	m breit	99,5	98,8	99,9	99,1	49,95	49,55	.765	.764	.585	.579
20	m-st	m-st	103,4	103,5	103,9	103,9	51,95	51,95	.787	.785	.619	.619
21	s	s-m	106,8	106,8	107,3	107,3	53,75	53,65	.805	.805	.648	.648
22	s	m	110,1	109,8	110,7	110,4	55,35	55,2	.823	.821	.677	.674
23	ss	m	112,5	112,5	113,2	113,1	56,6	56,55	.835	.834	.697	.696
24	ss	s-m verwaschen	116,5	116,5	117,3	117,3	58,65	58,65	.854	.854	.729	.729
25	st	st	119,7	118,4— 120,0	119,2	119,8	60,25	59,6 (60,4)	.868	.863 (.870)	.753	.745 (.756)
26	st	m-st	126,7	126,5	127,7	127,5	63,85	63,75	.898	.897	.806	.805
27	st	m-st	131,0	129— 132	132,0	130— 133	66,0	65— (66,5)	.914	.906 (.917)	.835	.821 (.844)
28?	m	?	138,8	—	140,0	—	70,0	—	.940	—	.883	—
29?	s	?	143,5	—	146,8	—	73,4	—	.958	—	.918	—

Tabelle 5.

Linien	$\sin \frac{d}{2}$	$\sin \frac{d}{2}$ zugehöriger α -Linie	vorhandene Linie	Deutung	Bemerkungen
1	.279	.307	.307	nur β von 2	β -Linien
2	.307	.338	.335	α und β von 3	fehlen von:
3	.335	.369	.376	α	14 (s-s-s)
4	.376	.414	.418	nur β von 6	15 (m-st)
6	.418	.460	.454—, 460	α und β von 7	16 (s-s-s)
7	.451—, 460	.496—, 506	.493—, 515	α und β von 8, 9	18 (s-s-s)
8	.493	.542	.550	α und β von 10	21 (s)
9	.515	.566	.566	α und β von 11	24 (s-s)
10	.550	.605	.595—, 614	α und β von 12, 13	
11	.566	.623	—	α	Nur β -Linien
12	.595	.654	—	α	können sein:
13	.614	.675	—	α	1, 4, eventuell
14	.645	.709	.709	α und β von 17	23 und 24
15	.664	.730	—	α	
16	.694	.766	.761	α und β von 19	
17	.709	.780	.785	α und β von 20	
18	.745	.820	.824	α und β von 22	
19	.764	.837	.834	α und β von 23	
20	.785	.864	.863—, 870	α und β von 25	
21	.805	.885	—	α	
22	.821	.903	.897	α und ev. β von 26	
23	.834	.917	.906—, 917	? α und β von 27	
24	.854	.939	.940	? α und β von 28	
25	.863—, 870	.949—, 957	.958	α und β von 29	
26, 27, 28, 29					

Für alle stärkeren α -Linien (mit Ausnahme vielleicht von 15) läßt sich eine β -Linie annehmen.

Tenorit ist nicht nur dem Achsenverhältnis, sondern auch der Ausbildung nach pseudomonoklin. Die in Wirklichkeit triklin Symmetrie ist aus optischen Untersuchungen geschlossen worden. α und γ sind innerhalb der Fehlergrenzen von 90° nicht verschieden, soweit die Messungen der spärlichen Flächen eine derartige Folgerung gestatten. Wir können daher zunächst so vorgehen, als ob die Struktur monoklin wäre. Für die Sinusquadrate einer bestimmten Strahlung ergibt sich die allgemeine Gleichung:

$$\sin^2 \frac{d}{2} = C_1 h^2 + C_2 k^2 + C_3 l^2 + D h \cdot l,$$

wobei

$$C_1 = \frac{\lambda^2}{4 a_1^2}; C_2 = \frac{\lambda^2}{4 b^2}; C_3 = \frac{\lambda^2}{4 c_1^2}; D = \frac{2 \lambda^2 \cdot \cos \beta}{4 a_1 \cdot c_1}$$

sind.

$$a_1 = d_{(100)} = a \cdot \sin \beta; c_1 = d_{(001)} = c \cdot \sin \beta.$$

Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes lassen sich für gewöhnliches Achsenverhältnis die Größen C_1, C_2, C_3, D , sowie a, b, c unter Annahme einer beliebig hohen Zahl von Molekülen im Elementarparallelepiped berechnen. Tabelle 6 gibt die Berechnungen für 1, 2, 3, 4 und 8 Moleküle.

Die wenigen beobachteten Formen lassen auch Achsenverhältnisse $2a:b:c, 3a:b:c$ usw. zuordnen. Jedoch ist $\{111\}$ häufige Wachstumsform und Spaltform. Das Verhältnis wird daher wohl richtig gewählt sein.

Tabelle 6.
Konstanten für CuO .

Zahl der Moleküle	a 10^{-8} cm	b 10^{-8} cm	c 10^{-8} cm	C_1	C_2	C_3	D
1	3,22	2,16	2,94	.0587	.127	.0705	.0243
2	4,06	2,72	3,74	.037	.080	.044	.0134
3	4,65	3,42	4,24	.02824	.06199	.03388	.0102
4	5,12	3,43	4,67	.02331	.05034	.02797	.00846
8	6,45	4,33	5,89	.0447	.0317	.01762	.00333

Wir können nun zunächst versuchen, welche von diesen quadratischen Formen die beobachteten Sinusquadrate in genügender Annäherung ergeben. Zu bedenken wäre auch, daß Fehler in der Dichtebestimmung kleine Verschiebungen verursachen. Eine erste glänzende Übereinstimmung wird mit 3 Molekülen erreicht. Da schon die Gleichung für 1 Molekül bei größeren \sin -Werten viele Linien gibt, genügt es, wenn wir schauen, ob hier bei den Anfangsgliedern jeweils die berechneten Werte mit beobachteten zur Deckung gebracht werden können.

Die drei ersten Sinusquadrate für 1 Molekül und α -Strahlung sind 58,7; 108 und 150,5. Beobachtet sind 94, 112 und 174. Der Fall scheidet aus. Für 2 Moleküle lauten die 9 ersten Sinusquadratwerte nach der Berechnung:

37; 44,4; 68; 79,9; 94,8; 116,9; 124,3; 147,9 und 148.

Dann folgen:

165,6; 174,7; 177,6; 187,8; 219,2; 227,9; 244,4.

Von den beobachteten Werten 94, 112, 174, 203—212 lassen sich 94 und 174 glatt deuten, nur sehr schlecht oder gar nicht 112 und 203—212. Immerhin würde eine Dichteverchiebung etwas bessere Übereinstimmung schaffen. Eine große Zahl einfacher Flächen würde bei dieser Annahme jedoch gar nicht reflektieren, und eine Überlegung zeigt, daß mit den beobachteten Intensitäten eine solche Annahme nicht gut in Übereinstimmung

zu bringen ist. Auch dieser Fall scheidet aus oder ist doch zunächst als sehr unwahrscheinlich zurückzustellen. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Sinusquadratwerten ergibt sich bei Annahme von 3 Molekülen. Die Zahl der berechneten Linien ist bereits sehr groß. Ich will nur die Sinusquadrate derjenigen Flächen angeben, die mit beobachteten Linien zu identifizieren wären.

Tabelle 7.

3 Moleküle im Elementarparallelepiped.

Beobachtet $10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Berechnet $10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Zugehörige Flächen	Beobachtet $10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Berechnet $10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$	Zugehörige Flächen
94	95	(011)		498	(320)
	113	(200)	503	504	(321)
112	113	(111)		505	(402)
	143	(102)		549	(303)
174	174	(210)	535	549	(023)
203—	204	(112)		563	(324)
212	208	(202)	579	577	(130)
	244	(020)	619	621	(131)
243	245	(112)	648	651	(303)
	269	(212)		672	(114)
	296	(121)	674	674	(304)
302	303	(103)		675	(234)
	305	(003)		695	(322)
	316	(121)	696	695	(443)
320	318	(311)		696	(420)
	319	(301)		723	(223)
	350	(212)		730	(442)
354	357	(220)	729	735	(314)
	357	(203)		735	(132)
	370	(221)		749	(422)
377	379	(022)	748	750	(511)
	388	(311)		800	(512)
	441	(221)	805	803	(330)
416	418	(213)		806	(331)
	425	(113)		817	(224)
442	445	(401)	821—	838	(232)
477	479	(203)	841	830	(404)

Jede Linie läßt sich auf einfache Flächenformen beziehen. Alles scheint in bester Ordnung zu sein.

Nun bedeutet aber 3 Moleküle 3 Cu - und 3 O -Atome im Elementarparallelepiped. Im triklinen und monoklinen Raumsystem treten dreizählige Punktlagen nicht auf. Es bleiben daher nur zwei Möglichkeiten. Entweder gibt es zweierlei (oder gar dreierlei) Arten von Cu - und O -Atomen im Elementarparallelepiped, oder dieses ist dreifach zu groß genommen. Das er-

stere ist unwahrscheinlich und findet vom chemischen Standpunkt aus keine Stütze. Das zweite läßt sich nur so deuten, daß eine Achse dreimal zu groß genommen ist. Dann müßte jedoch zu jeder Linie eine Fläche gehören, bei der ein Index ein Vielfaches von 3 (inklusive 0) ist. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Trotz der zahlenmäßigen Übereinstimmung ist somit nicht zu hoffen, die Intensitäten mit einer einigermaßen wahrscheinlichen Struktur in Übereinstimmung zu bringen. Es ist dies ein Schulbeispiel dafür, wie Auffinden einer passenden quadratischen Form das Elementarparallelepiped in keiner Weise bestimmt. Nebenbei sei bemerkt, daß bei rein rechnerischem Vorgehen sich zeigte, daß eine Form

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 95,44k^2 + 119,85k^2 + 111,06l^2 + 82,73hl$$

eine große Zahl (wenn auch nicht ganz alle) von α -Linien mit glänzender Übereinstimmung berechnen läßt. Die Gleichung führt jedoch auf einen Bruchteil von Molekülen im Elementarparallelepiped und ist kristallographisch mit CuO gar nicht in Beziehung zu bringen.

Schon die auf 3 Moleküle bezügliche Gleichung liefert so viele Linien, daß kaum daran zu zweifeln ist, daß sich auch mit 4 Molekülen Übereinstimmung feststellen läßt. Um zu zeigen, wie undefiniert die Zuordnung dann zunächst wird, sei die ganze Tabelle 8 reproduziert.

Tabelle 8.

Sinusquadrate für 4 Moleküle CuO in Elementarparallelepiped.

Indizes	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet	Indizes	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet
(100)	23	—	(317)	454	—
(004)	28	—	(042)	462	—
(107)	43	—	(112)	469	—
(040)	50	—	e (202)	471	174 stark, Linie 6
(104)	60	—	(211)	488	—
(110)	74	—	f (200)	204	203—212
(014)	78	78 als β gedeutet	(112)	202	mittel bis
a (200)	93	94 sehr stark,	(300)	210	schwach breit,
b (111)	93	Linie 2	(307)	212	Linie 7
(207)	104	—	(212)	222	—
c (111)	440	442 sehr stark,	(120)	225	—
d (002)	442	Linie 3	(021)	229	—
(102)	448	—	g (202)	239	243—240 mittel,
(204)	438	—	(127)	244	Linie 8
(210)	444	443 als β gedeutet	(103)	250	—
(102)	452	—	(008)	252	—

Indizes	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet	Indizes	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$40^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet
(310)	260	—	(411)	485	—
(124)	261	—	(223)	495	—
(304)	263	265 mittel-	(417)	497	—
h (311)	263	stark, Linie 9	v (131)	496	503—506
(302)	274	—	(044)	498	schwach bis
(212)	289	—	(123)	500	mittel,
(203)	294	—	(104)	505	Linie 17
i (220)	295	300—304	w (131)	513	—
k (113)	300	stark-sehr	(403)	523	—
(103)	300	stark,	(214)	523	—
(013)	302	Linie 10	(303)	538	—
(227)	306	—	(230)	546	—
l (022)	313	—	x (402)	553	549—557
m (311)	344	348—320	(114)	555	sehr schwach,
(122)	320	mittel-stark,	(307)	556	Linie 18
(312)	321	Linie 11	(237)	557	—
(224)	339	—	(032)	565	—
(213)	345	—	(507)	568	—
n (113)	351	352—354 mittel-	(427)	568	—
(122)	353	schwach, L. 12	(132)	571	—
(407)	367	—	(413)	574	—
(302)	372	—	y (420)	574	579—585
o (400)	373	376—377	(322)	574	mittel-breit,
p (222)	373	mittel-stark,	(500)	583	Linie 19
(303)	385	Linie 13	(323)	587	—
(203)	396	—	z (313)	588	—
(320)	411	—	(231)	591	—
(327)	413	—	(223)	597	—
q (402)	417	415—416 sehr	(412)	603	—
(417)	417	schwach, L. 14	(132)	605	—
(312)	423	—	(314)	606	—
(410)	423	—			
(404)	435	—			
r (313)	436	—	A (204)	608	—
(104)	437	442—445	(502)	610	615—619
s (222)	440	mittel-stark,	A (422)	618	mittel-stark,
(213)	446	Linie 15	B (511)	619	Linie 20
t (004)	448	—	(232)	624	—
(023)	453	—	(510)	633	—
(030)	453	—	(421)	636	—
(321)	463	—	(127)	638	—
(412)	467	—	C (024)	649	648 schwach-
(322)	472	—	(501)	653	mittel, Linie 21
u (201)	473	477	(214)	659	—
(130)	476	sehr schwach,	(512)	660	—
(031)	481	Linie 16	(330)	663	—

Indizes	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet	Indizes	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}$ beobachtet
D (331)	666	674—677 mittel, Linie 22	(405)	767	—
E (224)	674		(524)	769	—
F (404)	685		(443)	776	—
(105)	685		(502)	779	—
(232)	692	—	(305)	782	—
(005)	699	—	(320)	784	—
G (511)	703	696—703 mittel, Linie 23	O (040)	805	804—806 mittel b. stark, Linie 26
H (185)	703		(314)	809	
(033)	705		P (224)	810	
(124)	706		(523)	814	
(503)	708	—	(604)	816	—
(205)	708	—	Q (115)	817	—
J (331)	716	—	(437)	820	—
(332)	724	—	(332)	825	—
(423)	725	729 schwach- mittel, Linie 24	(430)	826	—
(403)	726		(512)	829	824—844
K (115)	734		(140)	829	mittel b. stark, breit, doppelt, Linie 27
(444)	735		R (315)	832	
(323)	740	—	(044)	833	—
(233)	747	—	S (333)	837	—
(045)	750	745—756 stark, breit, Linie 25	T (600)	839	—
L (133)	753		U (602)	850	—
M (422)	754		—	—	—
N (513)	758		—	—	—
(324)	758	—	—	—	
(245)	758	—	—	—	
(304)	759	—	—	—	

Wie man sieht, lassen sich genug Linien berechnen, die mit den beobachteten übereinstimmen. Ein Blick auf die Tabelle 8 und ein Vergleich mit Tabelle 2 zeigt die gewaltige, durch die niedrigere Symmetrie hervorgerufene Komplikation. Man kann nun in verschiedener Weise vorgehen, um die Struktur näher zu bestimmen. Von vornherein lassen sich für alle monoklin-holoedrischen Raumsysteme die Strukturformeln aufstellen¹⁾, die einer vierzähligen Punktlage zukommen. Durch die Kombination zweier Punktlagen, die im gleichen Raumsystemtypus auftreten, müßte sich bei Annahme der Gleichwertigkeit aller Cu-Atome unter sich und aller O-Atome unter sich die Struktur erklären lassen. Die Strukturformeln kann man in mehrere Untergruppen teilen.

1) Wobei auf die verschiedenen Möglichkeiten der Wahl des Elementarparallelepipedes Rücksicht zu nehmen ist.

1. Beide Punktlagen sind ohne Freiheitsgrad.

\mathcal{C}_{2h}^2 seitenflächenzentriert liefert:

I. $R(1 + \cos IIk + \cos II(h+l) + \cos II(h+k+l))$,

II. $R(\cos IIh + \cos III + \cos II(h+k) + \cos II(k+l))$,

III. $R\left(\cos \frac{II}{2}(h+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+2k+3l) + \cos \frac{II}{2}(h+2k+l) + \cos \frac{3II}{2}(h+l)\right)$,

IV. $R\left(\cos \frac{II}{2}(3h+2k+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+l) + \cos \frac{II}{2}(h+3l) + \cos \frac{II}{2}(h+2k+3l)\right)$.

R entspräche der Ordnungszahl des Elementes. Beliebige Kombination zweier dieser vier Gleichungen ist in \mathcal{C}_{2h}^2 (seitenflächenzentriert) möglich. Symmetrie der Punktlage = C_i .

\mathcal{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert liefert:

V. $R(1 + \cos IIIh + \cos IIIk + \cos II(h+k))$,

VI. $R(\cos III + \cos III(h+l) + \cos II(k+l) + \cos II(h+k+l))$.

Gegenseitige Kombination möglich. Symmetrie der Punktlage = C_i . Statt basisflächenzentriert ist auch (100)-zentriert denkbar, da a und c willkürlich gewählt sind.

\mathcal{C}_{2h}^3 innenzentriert liefert:

VII. $R(1 + \cos II(h+k+l) + \cos II(h+l) + \cos IIIk)$,

VIII. $R(\cos IIIh + \cos III + \cos II(k+l) + \cos II(h+k))$.

Gegenseitige Kombination möglich. Symmetrie der Punktlage = C_i .

\mathcal{C}_{2h}^3 allseitig flächenzentriert liefert:

IX. $R(1 + \cos II(h+k) + \cos II(h+l) + \cos II(l+k))$,

X. $R(\cos IIIh + \cos IIIk + \cos III + \cos II(h+k+l))$,

IXa. $R\left(\cos \frac{II}{2}(h+3l) + \cos \frac{II}{2}(3h+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+2k+3l) + \cos \frac{II}{2}(h+2k+l)\right)$,

Xa. $R\left(\cos \frac{II}{2}(h+l) + \cos \frac{3II}{2}(h+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+2k+l) + \cos \frac{II}{2}(h+2k+3l)\right)$.

Gegenseitige Kombination möglich. Symmetrie der Punktlage = C_{2h} .

\mathcal{C}_{2h}^4 seitenflächenzentriert liefert:

XI. $R(1 + \cos III + \cos II(h+l) + \cos IIIh)$,

XII. $R(\cos II(h+k) + \cos II(h+k+l) + \cos II(k+l) + \cos IIIk)$,

XIII. $R\left(\cos \frac{II}{2}(h+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+l) + \cos \frac{II}{2}(h+3l) + \cos \frac{3II}{2}(h+l)\right)$,

XIV. $R\left(\cos \frac{II}{2}(h+2k+l) + \cos \frac{II}{2}(3h+2k+l) + \cos \frac{II}{2}(h+2k+3l) + \cos \frac{II}{2}(3h+2k+3l)\right)$.

Gegenseitige Kombination möglich. Symmetrie der Punktlage = C_i .

Da a- und c-Achse beliebig wählbar sind, ist überall auch statt l der Index h zu schreiben. Das gibt durch Vertauschung die vier Fälle XV bis XVIII. Ferner ist statt l allein h+l einzusetzen. Das gibt vier weitere unter sich kombinierbare Fälle XIX—XXII.

\mathfrak{C}_{2h}^5 seitenflächenzentriert liefert:

XXIII. wie IX.

XXIV. wie X.

$$\text{XXV. } R \left[\cos \frac{\Pi}{2}(h+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+2k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+2k+3l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+3l) \right],$$

$$\text{XXVI. } R \left[\cos \frac{\Pi}{2}(h+2k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+3l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+2k+3l) \right].$$

Gegenseitige Kombination möglich. Symmetrie = C_i .

Auch hier gilt das unter \mathfrak{C}_{2h}^4 gesagte. Das ergibt zweimal vier weitere Fälle, entsprechend XVII—XXXIV.

\mathfrak{C}_{2h}^6 basisflächenzentriert liefert (statt l kann auch h gesetzt werden = (100)-zentriert):

$$\text{XXXV. } R(1 + \cos \Pi(h+k) + \cos \Pi l + \cos \Pi(h+k+l)),$$

$$\text{XXXVI. } R(\cos \Pi h + \cos \Pi k + \cos \Pi(h+l) + \cos \Pi(k+l)),$$

$$\text{XXXVII. } R \left(\cos \frac{\Pi}{2}(h+k) + \cos \frac{3\Pi}{2}(h+k) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+k+2l) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+3k+2l) \right),$$

$$\text{XXXVIII. } R \left(\cos \frac{\Pi}{2}(h+3k) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+k) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+k+2l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+3k+2l) \right).$$

\mathfrak{C}_{2h}^6 innenzentriert liefert:

XXXIX. wie XXXV,

XXXX. wie XXXVI,

$$\text{XXXXI. } R \left(\cos \frac{\Pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{3\Pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+3k+3l) \right),$$

$$\text{XXX XII. } R \left(\cos \frac{\Pi}{2}(h+3k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\Pi}{2}(3h+3k+l) + \cos \frac{\Pi}{2}(h+k+3l) \right).$$

Die Symmetriebedingung ist in diesen beiden letzten Viererkombinationen jeweils = C_i .

2. Beide Punktlagen sind von einem Freiheitsgrad.

Derartige Fälle sind möglich in:

\mathfrak{C}_{2h}^1 (seitenflächenzentriert), \mathfrak{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert, orthopinakoidal-, oder innenzentriert,

\mathfrak{C}_{2h}^4 seitenflächenzentriert, \mathfrak{C}_{2h}^6 basisflächenzentriert, orthopinakoidal-, oder innenzentriert.

Die Gleichungen sind wieder für jedes Raumsystem charakteristisch; ich muß mir versagen alle Strukturformeln aufzuschreiben. Ein Beispiel soll genügen.

Für \mathfrak{C}_{2h}^1 seitenflächenzentriert lauten die Gleichungen:

$$\text{I. } 2R \left[\cos 2\Pi yk + \cos 2\Pi \left(yk + \frac{h+l}{2} \right) \right]$$

oder

$$\text{I. } 2R \left[\cos 2\Pi \left(yk + \frac{h}{2} \right) + \cos 2\Pi \left(yk + \frac{l}{2} \right) \right]$$

oder

$$\text{II. } 2R \left[\cos 2\Pi \left(yk + \frac{h+l}{4} \right) + \cos 2\Pi \left(yk + \frac{3h+3l}{4} \right) \right]$$

oder

$$\text{III. } 2R \left[\cos 2\Pi \left(yk + \frac{3h+l}{4} \right) + \cos 2\Pi \left(yk + \frac{h+3l}{4} \right) \right].$$

Kombinationen unter sich (auch bei gleichem Faktor und verschiedenem y) sind möglich. y kann Werte zwischen 0 und 4 haben.

3. Beiden Punktlagen kommen zwei Freiheitsgrade zu.

Diese Fälle finden bei vierzähligen Punktlagen Verwirklichung in \mathfrak{C}_{2h}^1 seitenflächenzentriert, \mathfrak{C}_{2h}^2 seitenflächenzentriert, \mathfrak{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert, orthopinakoidal- oder innenzentriert.

Als Beispiel für die Gleichungsform, die von Raumsystem zu Raumsystem verschieden ist, sei \mathfrak{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert erwähnt:

$$\text{I. } 2R \left[\cos 2\Pi(hx + lx) + \cos 2\Pi \left(hx + lx + \frac{h+k}{2} \right) \right]$$

oder

$$\text{II. } 2R \left[\cos 2\Pi \left(hx + \frac{k}{2} + lx \right) + \cos 2\Pi \left(hx + lx + \frac{h}{2} \right) \right].$$

Zwei Unbekannte sind vorhanden (x - und z -Koordinaten der Punkte) und von 0—4 variabel.

4. Den Punktlagen kommen drei Freiheitsgrade zu.

Die Raumsysteme \mathfrak{C}_{2h}^1 einfach, \mathfrak{C}_{2h}^2 einfach, \mathfrak{C}_{2h}^4 einfach, \mathfrak{C}_{2h}^5 einfach enthalten derartige vierzählige Punktlagen. Den charakteristischen Koordinaten Tripeln entsprechend ergeben sich viererlei Strukturformeln. Z. B. wird für \mathfrak{C}_{2h}^1 erhalten:

$$\text{I. } 2R[\cos 2\Pi(xh + yk + zl) + \cos 2\Pi(xh - yk + zl)],$$

wo x , y , z die Punktkoordinaten sind.

Spezialfälle mit charakteristischem Ausfall erster Ordnungen finden sich in \mathfrak{C}_{2h}^2 bei Punktlage auf den Schraubenachsen, in \mathfrak{C}_{2h}^4 bei Lage der Punkte auf den Gleitspiegelebenen, in \mathfrak{C}_{2h}^5 bei Lage der Punkte auf Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen.

5. Kombination einer Punktlage mit einem Freiheitsgrad und ohne Freiheitsgrad.

Auch hierfür lassen sich die Formeln aufstellen, derart etwa, daß Cu im Symmetriezentrum, O auf Digyren angenommen wird.

Die Raumsysteme \mathbb{C}_{2h}^3 und \mathbb{C}_{2h}^6 basisflächenzentriert, orthopinakoidal- oder innenzentriert, sowie das Raumsystem \mathbb{C}_{2h}^4 seitenflächenzentriert enthalten derartige Kombinationen in Vierzähligkeit der Lagen.

6. Kombination einer Punktlage ohne Freiheitsgrad mit einer von zwei Freiheitsgraden.

\mathbb{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert, orthopinakoidal- oder innenzentriert und \mathbb{C}_{2h}^2 seitenflächenzentriert kommen in Frage.

7. Kombination von Punkten mit einem und mit zwei Freiheitsgraden.

Derartige Fälle sind bei Vierzähligkeit jeder Einzellage erkenntlich in \mathbb{C}_{2h}^1 seitenflächenzentriert, \mathbb{C}_{2h}^3 basisflächenzentriert, orthopinakoidal- oder innenzentriert. Alle diese Befunde ergeben sich in kürzester Zeit und mühelos aus den Darstellungen der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums.« Es wird ersichtlich sein, welche ungeheure Mannigfaltigkeit zur Verfügung steht. Dabei ist auf den Umstand noch keine Rücksicht genommen, daß das Achsenverhältnis anders gedeutet werden kann (siehe S. 264). Würde man systematisch alle Einzelfälle durchprobieren wollen, so müßten zur Ausrechnung der jeweiligen etwa 180 Intensitäten einige Wochen geopfert werden.

Wir wollen versuchen anders vorzugehen.

Aus der Tabelle 8 ist ersichtlich, daß eine große Zahl von Flächenformen sicher nicht merkbar reflektieren. Diese Selektion gilt es zu erklären. Vermutlich werden auch von denjenigen Flächen, deren Sinusquadrate mit beobachtbaren nahe übereinstimmen, viele keinen Beitrag zur Intensität liefern. Man darf ja nicht etwa schließen, daß diejenigen der besten Übereinstimmung tatsächlich die Beugung verursachen. Die Fehlergrenze ist zu berücksichtigen. Sie entspricht nicht etwa dem Intervall der verschiedenen Ablesungen, sondern ist davon unabhängig auf mindestens $\pm 1\%$ der Sinusquadrate zu veranschlagen. Dazu kommt die Unsicherheit der Dichtebestimmung, kommen die Fehler in der Bestimmung der kristallographischen Elemente. Auch λ wird etwas verschieden angegeben, der verwendete Wert 4,541 ist jedoch eher zu hoch. Alle derartigen Korrekturen werden absolut größer mit steigendem \sin^2 . Es ließen sich jedoch die ersten Werte (die alle etwas niedrig berechnet scheinen) den beobachteten besser anpassen, ohne daß die letzten Werte über die zulässigen Schwankungen hinausgehen. Es ist von solchen ja ganz unbestimmten Korrekturen abgesehen und dafür das Intervall der Vereinbarkeit mit der Beobachtung etwas größer gewählt worden. Zunächst ist zu versuchen, die beobachteten Linien auf Flächen zu beziehen, die bei einer möglichst weitgehenden gesetzmäßigen Selektion erhalten bleiben.

Man wird zuerst daran denken, daß eine oder zwei Achsen doppelt-primitiv genommen sein können. Dann treten starke Reduktionen auf. Alle Flächen, deren Indizes in den betreffenden Achsenrichtungen nicht gradzählig sind, ergeben die Intensität Null. Ein sorgfältiges Studium der Tabelle zeigt jedoch, daß dieser Weg nicht gangbar ist.

Für die Linie mit dem Sinusquadrat 265 läßt sich keine Fläche mit geradem h oder geradem l finden. Möglich scheint, daß die b -Achse doppelt-primitiv genommen ist. Sie ist jedoch die kleinste der drei Achsen und würde bei Annahme halber Größe zu einem kürzesten Cu - Cu -Abstand von $1,71 \cdot 10^{-8}$ cm Veranlassung geben, während diese Abstände in gediegen Kupfer und Cuprit zwischen 2,5 und 3 liegen. Eine weitgehende Selektion findet auch statt, wenn die Translationsgruppe innenzentriert oder flächenzentriert ist. Im ersteren Fall müßten nur bei gradzähliger Quersumme der Indizes Intensitäten bemerkbar sein. Die Linie mit dem Sinusquadrat 729, die auch β -Linie sein kann, scheint einzig nicht sehr gut durch eine Fläche mit $(h+k+l) = 2i$ deutbar. Rechnerisch erscheint der Fall somit möglich. Dann müßten jedoch an sich die Reflexionen von $(10\bar{1})$, (101) , (110) , (011) , $(21\bar{1})$, $(11\bar{2})$, (211) , $(10\bar{3})$, (310) , (124) , $(21\bar{3})$, $(30\bar{3})$, $(32\bar{1})$, (321) , um nur einige Anfangswerte zu nennen, nicht verschwinden. Der Ausfall dieser Linien müßte durch die spezielle Struktur gegeben sein. O kann jedoch Cu mit der viel größeren Ordnungszahl nur unter ganz bestimmten Umständen kompensieren. Es erscheint schwer, Gleichungen aufzustellen, die allen diesen Bedingungen gerecht werden. Beispielsweise liefern die Gleichungen VII und VIII unter 1, immer noch erste Ordnungen der Reflexion, wenn k gerade und $(h+l)$ gerade sind, beziehungsweise wenn bei relativ primären Indizes h und l ungerade, k gerade Zahlen darstellen. Es wäre das Fehlen von $(10\bar{3})$, (101) , (124) , $(32\bar{1})$ usw. nicht verständlich. Gleichungen XXXIX und XL liefern andererseits Reflexionen, wenn $(h+k)$ gerade und l gerade sind. Damit ist, da bei diesen speziellen Lagen die O -Ebenen die Cu -Ebenen nicht kompensieren, das Fehlen von (110) , $(11\bar{2})$ usw. nicht erklärt. Auch die Herbeziehung von Gleichungen XLI und XLII würde nicht viel ändern.

Berücksichtigung von Punktlagen mit Freiheitsgraden gestaltet das Problem natürlich viel komplizierter, eine Anpassung an die gefundenen Intensitäten erscheint nicht ganz unmöglich. Die Struktur wäre dann wohl sehr kompliziert, und es soll versucht werden, ob nicht in einfacherer Weise eine Lösung gefunden werden kann.

Denkt man sich irgendein Flächenpaar des Elementarparallelepipedes zentriert, so verschwinden die Reflexionen, wenn die Summe der zugehörigen Indizes ungerade wird. Nachprüfung zeigt, daß bei Zentrierung sowohl von (001) , wie (010) , wie (100) Flächen übrig bleiben, die mit Linien auf dem Film indentifiziert werden können. Das bedeutet aber nichts anderes,

als daß rein rechnerisch eine allseitig flächenzentrierte Translationsgruppe möglich erscheint. Dann müssen nur die fettgedruckten und mit Buchstaben versehenen Formen der Tabelle 8 Reflexionen geben, und man erkennt sofort, daß jetzt im Großen nicht nur das positive, sondern auch das negative Resultat, welches der Film vermittelt, verständlich wird.

Die einfachste Lösung ist dann die einer Kombination von IX und X. Sie entspricht der monoklin deformierten Steinsalzstruktur mit Cu in

$$[000], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}] \text{ und } O \text{ in } [\frac{1}{2}00], [0\frac{1}{2}0], [00\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}].$$

Überschlagsweise läßt sich nachprüfen, ob die Intensitäten mit den beobachteten übereinstimmen können. Der Strukturfaktor lautet:

$$27[1 + \cos II(h+k) + \cos II(l+k) + \cos II(h+l)] + 40[\cos IIIh + \cos IIIk + \cos IIIl + \cos III(h+k+l)].$$

Sind alle Indizes gerade, so wird dieser $\frac{\text{Strukturfaktor}}{4}$ zu 37, das Quadrat davon ist 1369.

Sind alle Indizes ungerade, so erhält man $27 - 40 = 17$, das Quadrat wird zu 289.

Die Quadrate sind mit dem Zerstreungsfaktor und der Ebenenzahl zu multiplizieren und durch das zugehörige $\sin^2 \frac{\delta}{2}$ zu dividieren. Dadurch ergeben sich der Intensität proportionale Zahlen. Sehen wir von dem durch den Zerstreungsfaktor und das Sinusquadrat gegebenen Gang ab, indem wir nur nahe beieinanderliegende Linien vergleichen. Dann sind für die Intensität wesentlich bestimmend die Zahl der Ebenen und der Charakter der Indizes. Formen $(0k0)$ und $(h0l)$ inklusive $(h00)$ und $(00l)$ treten als Pinakoide auf. Die zugehörige Ebenenzahl ist 2. Alle anderen Formen bilden Vierflächner. Der Faktor ist 4. An dem Zustandekommen der Linien 2 und 3 beteiligen sich je 6 Flächen beiderlei Art, die ähnliche Intensität steht mit der Annahme in Übereinstimmung. Die Linien 6, 7, 8 sollten abgesehen vom Zerstreungsfaktor und der Ebenendichte unter sich gleiches Verhalten aufweisen, bei mittlerer Intensität. 7 ist jedoch deutlich schwächer als 8. Auf 8 fällt indessen noch die β -Linie von 10 (stark), während bei dem breiten 7 die β -Linien mehr randlich liegen. Vielleicht darf das für das verschiedene Verhalten verantwortlich gemacht werden.

Die Linie 9 wird von einem Vierflächner mit ungeraden Indizes erzeugt. Zugleich ist sie β -Linie von 11. Mittel-schwache statt mittel-starke Intensität wäre zu erwarten, doch ist die Abschätzung des Einflusses der β -Linie schwierig.

Daß die zwei nächsten Linien, an denen sich jeweils 8 Flächen beteiligen, stärker sind, ist mit der Theorie im Einklang.

Ebenso läßt sich die geringere Intensität von 12 (Vierflächner, ungerade Indizes) und die stärkere von 13 (6 Flächen, gerade Indizes) verstehen. Sehr schwach ist die dem Zweiflächner $(40\bar{2})$ zugehörige Linie, während sich an der mittel-starken Linie 15 40 Flächen beteiligen, wovon 6 in tatsächlich 2. Ordnung. Die 2. Ordnung von Flächen mit lauter ungeraden Indizes ist jedoch von nicht geringerer Intensität als die 4. Ordnung. An der Linie 16 beteiligen sich nur 2 Flächen, doch sind die Indizes gerade, und sollte die Intensität nicht wesentlich schwächer als von 17 sein, das mitten zwischen zwei berechneten Werten von Vierflächnern mit ungeraden Indizes steht. Da sich (402) wie $(40\bar{2})$ und $(20\bar{1})$ verhält, ist richtig. Stärker muß 19 sein, wie die Beobachtung zeigt, noch stärker 20 (10 Flächen beiderlei Art). Schwer schätzbar sind die Intensitäten des letzten Filmteiles. In direktem Widerspruch mit theoretischen Folgerungen stehen die Beobachtungen nicht, so daß es bereits nach diesem Überblick möglich erscheint, Steinsalzstruktur anzunehmen. Immerhin erhält man den Eindruck, als ob die Differenz der Strukturfaktoren zwischen Ebenen vom Typus (200) und vom Typus $(11\bar{1})$ nicht so groß sei, wie die Formel ergibt. Dazu ist zu sagen, daß bei verschiedenem Bau der Ebenenserien sehr wohl individuelle Faktoren hinzukommen können, wenigstens liefern die Untersuchungen von Bragg und Vegard Anhaltspunkte dafür.

Vor allem aber ist folgendes zu berücksichtigen. Wir haben das Atomdiffraktionsvermögen proportional der Elektronenzahl gesetzt unter der Annahme, daß Cu^{++} und O^{--} vorliegen. Zweifellos gibt diese Annahme bei gleichem Atombau sehr gute Übereinstimmung. Aber sie setzt vergleichbaren Atombau voraus. Der ist nun sicherlich in unserem Falle nicht vorhanden. Die Elektronenzahl 27 des Cu^{++} -Atomes gehört nicht der Hauptreihe an, wie die Elektronenzahl 10 des O^{--} . Nach den im Band 56 dieser Zeitschrift sich vorfindenden Berechnungen scheint ein kondensierterer Atomtyp in Cu^+ und Cu^{++} vorzuliegen. Dessen Zerstreungsvermögen wird vermutlich relativ größer sein als das des gewöhnlichen Edelgastypus. Hinsichtlich der Intensitäten wird somit das Cu -Gitter stärker wirksam sein, als dem Verhältnis 27 : 10 entspricht.

In der Tat läßt sich etwas derartiges schon beim Vergleich der Intensitäten der Cupritlinien erkennen. Natürlich beeinflußt es hier den Gang der Intensitätsverteilung nicht, da 2 Cu auf 10 kommen, also schon von sich aus überwiegen. Aber die Linie der Ebene $(22\bar{2})$, bei der die O -Atome negativ in Rechnung kommen, sollte eine eher größere Intensität haben als die Linie (400) , bei der die O -Atome positiv zu nehmen sind. Die Berechnung ergibt, eben wegen des relativ großen Korrektionsgliedes von O , das Gegenteil. Bei Annahme einer geringeren Wirkung des O -Atomes wird das richtige Resultat erhalten. Eine Zusammenstellung zeigt nun sofort, daß

im Falle des Tenorites sogar die Annahme, daß nur das *Cu*-Gitter wirksam sei, qualitativ eine völlige Übereinstimmung mit den berechneten Intensitäten ergibt. Wo die Zahl an gleicher Stelle reflektierender Ebenen groß ist, ist auch starke Intensität vorhanden. Unter Berücksichtigung der Atomradien läßt sich jedoch in keiner Weise *O* so einordnen, daß es nicht bald stark positiv, bald stark negativ in Rechnung kommt.

Die *O*-Atome müssen also notwendigerweise mit geringeren Koeffizienten als 10 (relativ zu 27) in den Strukturfaktor eingehen. Nur dann bleibt im wesentlichen das *Cu*-Gitter bestimmend.

Da wir über das richtige Verhältnis nichts aussagen können, wird es daher unmöglich sein, durch Intensitätsvergleiche die gegenseitige Verschiebung der flächenzentrierten Gitter des *Cu* und des *O* zu errechnen. Sobald wir aber die beiden Gitter nicht flächenzentriert nehmen, erhalten wir nicht die für das Diagramm typisch scheinende Selektion der Linien.

Es bleibt uns so nichts übrig, als rein struktureometrisch die möglichen Fälle der Kombination zweier flächenzentrierter Gitter durchzugehen. Dabei wollen wir uns daran erinnern, daß in Wirklichkeit der Tenorit triklin ist; spezifisch monokline Atomanordnungen dürfen nicht allein erwartet werden. Keinerlei Beobachtungen sprechen jedoch dafür, daß das Symmetriezentrum der Struktur fehlt. Das Raumsystem \mathbb{C}_i muß somit unter allen Umständen erkannt werden können; läßt es sich dann wegen der besonderen Winkelverhältnisse auch monoklin deuten, so wird das recht sein. Das flächenzentrierte triklone Gitter ist zugleich ein einfaches triklones Gitter. Die Lage der Gitterpunkte ist durch Symmetriezentren des Raumsystemes gegeben.

Bei allseitig flächenzentrierter Translationsgruppe (bezogen auf das gewöhnliche Achsenverhältnis) nehmen also in Rücksicht auf ein triklones holoedrisches Raumsystem beide Punktarten die Lagen von Symmetriezentren ein. Auf primitives Elementarparallelepiped berechnet, sind im besprochenen Falle die Lagen $[0\ 0\ 0]$ und $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ besetzt. Es gibt jedoch in jedem triklinen Elementarparallelepiped achtzehn Symmetriezentren. Belassen wir *Cu* im Nullpunkt, so ergeben sich für die *O*-Atome (wieder in der Schreibweise des allseitig flächenzentrierten Gitters) noch folgende Möglichkeiten:

- | | |
|--|--|
| a) $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}]$, | d) $[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$, |
| b) $[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}]$, | e) $[0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]$, $[0\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]$, |
| c) $[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]$, | f) $[0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$, $[0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]$. |

Das auf *O* bezügliche Glied des Strukturfaktors würde für a) lauten:

$$a) 40 \left[\cos \frac{\pi}{2}(h+k) + \cos \frac{3\pi}{2}(h+k) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+2l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+2l) \right],$$

für b) würde man erhalten

$$40 \left[\cos \frac{\pi}{2}(h+3k) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+2l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+k+2l) \right],$$

c, d, e, f ergeben sich durch Indizesvertauschungen.

Die Summen zweier Indizes sind bei reflektierenden Ebenen immer gerade, die Summen vom Typus $(3h+k+2l)$ ebenfalls.

Ist bei a) die Summe $(h+k)$ nur durch zwei, nicht durch vier teilbar, so kommen die zwei ersten Glieder mit negativem Betrag in Rechnung, sonst mit positivem. Die gleiche Überlegung gilt für die Glieder mit $(3h+k+2l)$ und $(h+3k+2l)$. Sind alle Indizes ungerade, so müssen $(3h+k)$ und $(h+3k)$ nicht durch vier teilbar sein, damit die Summe mit $2l$ durch vier teilbar ist; das ist dann der Fall, wenn $h-k$ nicht durch vier teilbar ist. Sind die Indizes gerade, so gilt das Umgekehrte. Wir haben jetzt mehrere Ebenentypen zu unterscheiden.

1. Alle Indizes ungerade, $(h+k)$ nur durch zwei teilbar. Dann ist $(h-k)$ immer durch vier teilbar, und die *O*-Atome kommen mit negativem Betrag in Rechnung. Solche Ebenen sind: $(1\bar{1}\bar{1})$, (111) , $(11\bar{3})$, $(5\bar{1}\bar{1})$, (511) , $(51\bar{3})$ usw.
2. Alle Indizes ungerade, $(h+k)$ durch vier teilbar, $(h-k)$ nur durch zwei teilbar. Die *O*-Atome kommen mit positivem Betrag in Rechnung. Derartige Ebenen sind (311) , $(3\bar{1}\bar{1})$, (131) usw.
3. Alle Indizes gerade, $(h+k)$ nur durch zwei teilbar. Die *O*-Atome kommen mit negativem Betrag in Rechnung. Zu diesem Typus gehören: (200) , $(20\bar{2})$, (020) , (202) , (022) , $(20\bar{4})$, (420) , (204) , (024) , (422) , $(60\bar{2})$ usw.
4. Alle Indizes gerade, $(h+k)$ durch vier teilbar. Die *O*-Atome kommen mit positivem Betrag in Rechnung.

Es ergeben sich somit jetzt unabhängig davon, ob die Indizes gerade oder ungerade sind, nach der Summe von $(h+k)$ zweierlei verschiedene Belastungsverhältnisse. Statt $(h+k)$ können $(h+l)$ oder $(k+l)$ maßgebend sein. Für b, d und f würden sich die Folgerungen umkehren, soweit die ungeraden Indizes in Frage kommen.

Welcher von diesen sieben Fällen nun der wirklichen Tenoritstruktur entspricht, läßt sich auf Grund des Filmes (oder auf Grund von anderen Intensitätsmessungen) nach dem Vorhergehenden kaum entscheiden. Das maßgebende *Cu*-Gitter ist ja durchwegs das Gleiche. Mir scheint jedoch, daß vom kristallographischen Gesichtspunkte aus eine Lösung möglich ist.

Struktureometrisch ergibt sich nämlich folgender Wahrscheinlichkeitschluß. Die längste Seitenflächendiagonale ist $[10\bar{1}]$. Sie entspricht in

ihrer Länge ungefähr dem Vierfachen des kürzesten Abstandes $Cu-O$ im Cuprit. Es ist somit wohl denkbar, daß sie die Anordnung $Cu-O-Cu-O-Cu$ aufweist. Der Fall d des Strukturfaktors für Sauerstoff wäre dann verwirklicht.

$$40 \left[\cos \frac{\pi}{2}(h+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+2k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+2k+l) \right].$$

Der Betrag für O kommt negativ in Rechnung für:

$$\{44\bar{4}\}, \{344\}, \{443\}, \{31\bar{3}\}, \{43\bar{4}\}, \{54\bar{4}\}, \{334\}, \{41\bar{5}\}, \{433\},$$

ferner

$$\{200\}, \{002\}, \{220\}, \{022\}, \{40\bar{2}\}, \{20\bar{4}\}, \{402\}, \{204\}, \{42\bar{2}\}, \{22\bar{4}\}, \{422\}.$$

Er kommt positiv in Rechnung für:

$$\{444\}, \{34\bar{4}\}, \{44\bar{3}\}, \{434\}, \{343\}, \{33\bar{4}\}, \{544\}, \{43\bar{3}\}, \{54\bar{3}\}, \{445\}, \{34\bar{5}\}, \{20\bar{2}\}, \{020\}, \{202\}, \{400\}, \{22\bar{2}\}, \{222\}, \{004\}, \{420\}, \{024\}, \{40\bar{4}\}, \{040\}, \{60\bar{2}\}.$$

Zum Vergleich mit der ersten Annahme (Steinsalzgitter bei üblichem Achsenverhältnis) wurden unter Berücksichtigung aller bei Cuprit angegebenen Faktoren die Intensitäten nach der sicherlich falschen Voraussetzung: »Zerstreuungsvermögen von $Cu = 27$, von $O = 10$ « berechnet, gleichzeitig auch diejenigen, welche nur vom Cu -Gitter herkommen. Es wurden hierbei die Intensitäten nahe beieinander liegender Reflexionen (unter Berücksichtigung der Linienbreite) addiert, doch ist natürlich die Zusammenfassung manchmal etwas willkürlich. Alle Linien (β und α)¹⁾, die erscheinen sollten, sind berücksichtigt.

Die Tabelle 9 zeigt quantitativ, daß das Cu -Gitter weitaus bestimmend ist. Berücksichtigung von O im Verhältnis $\frac{Cu}{O} = \frac{27}{10}$ führt in beiden Fällen zu schlechterer Übereinstimmung. Manche Befunde ließen sich besser unter der ersten, viele aber unter der zweiten Annahme erklären, sofern dem O -Atom ein geringerer Koeffizient als 10 zugeschrieben wird. Von den zwei ersten sehr starken Linien scheint beispielsweise die zweite etwas stärker zu sein, doch ist die Deutung zweifelhaft.

¹⁾ Die β -Linie werde mit $\frac{1}{2}$ der Intensität in Rechnung gestellt, die ihr als α -Linie zukommen würde. Die Buchstaben beziehen sich auf Tabelle 8.

Tabelle 9.
Intensitätsvergleiche für Tenorit.

Linien	Mittleres $\sin^2 \frac{\delta}{2} \cdot 10^3$		Monoklin gew. Aufst. Intensität	Triklone neue Aufst. Intensität	Cu -Gitter allein. Intensität	Beobachtete Intensität
	ber.	beob.				
β von a, b	77	78	21,69	9,66	28	mittel-schwach
α von a, b; β von c, d . .	93	94	87,46	58,68	412	sehr stark
α von c, d	444	442	56,07	88,33	72	sehr stark
β von e	444	444	7,36	7,36	4	sehr schwach
α von e; β von f	470	474	28,9	28,9	18	stark
α von f; β von g	200	203 bis 242	23,24	23,24	44	mittel-schwach, breit
β von h	247		4,76	8,33	5	
α von g; β von i und k . .	243	243	23,42	22,99	47	mittel
α von h; β von l und m . .	261	265	43,26	28,25	23	mittel-stark
β von n	290	—	4,47	4,47	3	stark- sehr stark
α von i und k; β von o, p .	302	302	33,80	33,41	34	
α von l und m	344	320	24,43	8,4	24	mittel-stark
α von n; β von q	348	354	5,79	4,05	12	mittel-schwach
β von r und s	362		4,94	4,94	3	
α von o, p; β von t . . .	372	377	25,44	25,44	15	mittel-stark
β von u	394	—	4,83	0,39	4	—
α von q; β von v, w . . .	447	446	8,48	6,45	9	sehr schwach
α von r, s, t	442	442	24,49	24,49	49	mittel-stark
β von x	457	—	4,50	0,32	4	—
α von u; β von y	473	477	8,70	4,42	5	sehr schwach
β von z	486		0,60	2,82	2	
α von v; β von A	499	503	3,69	2,62	8	mittel
α von w; β von A ₁ , B . .	542		5,49	44,80	40	
β von C	536	—	2,57	2,57	4,5	—
α von x; β von D, E . . .	553	557	8,03	4,40	6	sehr schwach
α von y; β von F	570	579 bis 585	40,98	40,98	7	mittel, breit
α von z; β von G, H, I . .	586		4,05	44,94	40	
α von A; β von K	606	—	5,24	4,50	3	mittel-stark
α von A ₁ und B; β von L, M	620	649	44,04	4,92	46	
β von N	626	—	0,49	2,33	4,5	—
α von C	649	648	9,49	9,49	6	schwach-mittel
α von D, E; β von O, P, Q	670	674 bis 677	44,94	44,94	45	mittel
α von F; β von R	686		5,02	6,84	4	

Linien	Mittleres $\sin^2 \frac{\beta}{2} \cdot 10^3$		Monoklin gew. Aufst. Intensität	Triklone neue Aufst. Intensität	Cu- Gitter allein. Intensität	Beobachtete Intensität
	ber.	beob.				
α von S und H; β von S, T, U	693	696	6,58	19,99	14	mittel
α von J	716	—	4,92	4,92	5	—
α von K, ein β	734	729	4,19	4,19	7	schwach-mittel, verwaschen
α von L, M, N; zwei β .	753	753	21,58	13,97	21	stark, breit
α von O, P; ein α	807	805	16,37	8,99	10	mittel-stark
α von Q; ein α	847	—	2,48	11,75	7	—

Nun müssen aber eine Reihe kristallographischer Gesetzmäßigkeiten besprochen werden, die alle mit zwingender Logik dartun, daß die zweite Lösung die wahrscheinlichere ist.

Diese neue Struktur läßt sich natürlich ebenfalls als deformiertes Steinsalzgitter beschreiben, denn von den Symmetriezentren trikliner Raumsysteme sind ja an sich keine ausgezeichnet, und das Parallelepiped läßt sich immer als allseitig flächenzentriertes wählen. Die Transformation muß derart beschaffen sein, daß alle Ebenen (bis jetzt sind sie noch als monokline Formen aufgeschrieben), bei denen die Strukturformeln des Sauerstoffes negativ in Rechnung kommen, lauter ungerade Indizes besitzen, die anderen lauter gerade. Unter den letzteren besitzen in der alten Symbolik die Flächen $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}\}$ die kleinsten Sinusquadrate, das heißt die größten Abstände. Sie können zudem als neue Koordinatenebenen gewählt werden. Nun ergibt sich die erste Überraschung. Diese drei Flächenpaare stehen auch nahezu senkrecht aufeinander.

Der Winkel $\{111\}/\{1\bar{1}1\} = 85^\circ 6'$, der Winkel $\{111\}/\{20\bar{2}\} = 86^\circ 6'$, der Winkel $\{1\bar{1}1\}/\{20\bar{2}\} = 86^\circ 6'$, bzw. auf untenstehende Transformation bezogen lauten die Achsenpinakoidwinkel: $94^\circ 54'$, $93^\circ 54'$, $86^\circ 6'$. Winkel von $99^\circ 32'$ treten jetzt nicht mehr auf, das neue Gitter ist als Ganzes geringer deformiert kubisch als das alte. In der alten Symbolik werden jetzt zu neuen Koordinatenachsen die Gittergeraden: $[40\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[121]$, so daß die Transformationsformeln lauten:

$$\begin{aligned} h^* &= h - l, \\ k^* &= -h + 2k - l, \\ l^* &= h + 2k + l. \end{aligned}$$

Daß tatsächlich das neue Gitter ein weniger deformiertes Steinsalzgitter darstellt als das der gewöhnlichen Achsenlage, wird durch einen Vergleich der beiden Indizesreihen (Reihenfolge der Sinusquadrate) offenbar. Nur diejenigen für die Reflexion erster Ordnungen bis \sin^2 um 700 sind aufgeschrieben.

Tabelle der Indizes in der Reihenfolge der Röntgenperioden.

Alte Indizes		Neue Indizes		Alte Indizes		Neue Indizes		
$\{11\bar{1}\}$	$\{111\}$	} eine Linie	$\{13\bar{1}\}$	$\{133\}$	} eine Linie	$\{133\}$	$\{133\}$	
$\{111\}$	$\{111\}$		$\{134\}$	$\{133\}$		$\{024\}$	$\{042\}$	$\{042\}$
$\{200\}$	$\{1\bar{1}1\}$		$\{134\}$	$\{134\}$		$\{024\}$	$\{042\}$	$\{042\}$
$\{111\}$	$\{00\bar{2}\}$	} eine Linie	$\{134\}$	$\{134\}$	} eine Linie	$\{133\}$	$\{133\}$	
$\{1\bar{1}1\}$	$\{0\bar{2}0\}$		$\{020\}$	$\{020\}$		$\{402\}$	$\{433\}$	$\{433\}$
$\{002\}$	$\{1\bar{1}1\}$		$\{134\}$	$\{134\}$		$\{420\}$	$\{204\}$	$\{204\}$
$\{202\}$	$\{200\}$	} eine Linie	$\{134\}$	$\{134\}$	} eine Linie	$\{420\}$	$\{204\}$	
$\{020\}$	$\{022\}$		$\{022\}$	$\{022\}$		$\{204\}$	$\{204\}$	$\{204\}$
$\{202\}$	$\{0\bar{2}2\}$		$\{422\}$	$\{422\}$		$\{313\}$	$\{313\}$	$\{313\}$
$\{31\bar{1}\}$	$\{202\}$	} eine Linie	$\{322\}$	$\{322\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{311\}$	$\{311\}$		$\{311\}$	$\{311\}$		$\{313\}$	$\{313\}$	$\{313\}$
$\{311\}$	$\{311\}$		$\{311\}$	$\{311\}$		$\{313\}$	$\{313\}$	$\{313\}$
$\{220\}$	$\{113\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{313\}$	$\{313\}$	
$\{220\}$	$\{131\}$		$\{024\}$	$\{024\}$		$\{204\}$	$\{204\}$	$\{204\}$
$\{113\}$	$\{202\}$		$\{024\}$	$\{024\}$		$\{240\}$	$\{240\}$	$\{240\}$
$\{113\}$	$\{022\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{022\}$	$\{134\}$		$\{224\}$	$\{224\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{022\}$	$\{134\}$		$\{224\}$	$\{224\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{311\}$	$\{134\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{311\}$	$\{134\}$		$\{224\}$	$\{224\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{311\}$	$\{134\}$		$\{224\}$	$\{224\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{413\}$	$\{113\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{413\}$	$\{113\}$		$\{311\}$	$\{311\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{413\}$	$\{113\}$		$\{311\}$	$\{311\}$		$\{334\}$	$\{334\}$	$\{334\}$
$\{40\bar{2}\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{313\}$	$\{311\}$		$\{334\}$	$\{334\}$		$\{115\}$	$\{115\}$	$\{115\}$
$\{313\}$	$\{311\}$		$\{334\}$	$\{334\}$		$\{115\}$	$\{115\}$	$\{115\}$
$\{20\bar{1}\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{311\}$	$\{311\}$	} eine Linie	$\{334\}$	$\{334\}$	
$\{20\bar{1}\}$	$\{311\}$		$\{115\}$	$\{115\}$		$\{313\}$	$\{313\}$	$\{313\}$

Kubisch ordnen sich in der Reihenfolge der Abstände die Formen folgendermaßen: 1. Flächen des Oktaeders, 2. Flächen des Hexaeders, 3. Flächen des Rhombendodekaeders, 4. Flächen von $\{311\}$, 4. und 5. mit geringem Unterschied Flächen von $\{334\}$ und $\{204\}$, 5. und 6. Flächen von $\{211\}$ und $\{511\}$.

Berücksichtigt man die Angaben über den Zusammenfall, so erkennt man, daß die neue Aufstellung die Sukzession fast ideal wiedergibt. Es folgen zuerst die Einheitsflächen, dann die Achsenpinakoide, dann die deformierten Rhombendodekaederflächen und schließlich alle zwölf Flächenpaare des deformierten $\{311\}$.

Mit einem Schlage lassen sich nun eine Reihe schwer verständlicher kristallographischer Eigentümlichkeiten von Tenorit deuten. Tenorit spaltet ziemlich vollkommen nach $\{111\}$ und $\{1\bar{1}1\}$ der alten Aufstellung. Steinsalzstruktur nach dieser Aufstellung läßt die Spaltbarkeit nicht verstehen. Größere Abstände weist ja $\{11\bar{1}\}$ auf¹⁾. Die neue Aufstellung zeigt, daß

¹⁾ Dies gilt nebenbei bemerkt im monoklinen System immer, wenn β nach vorne stumpf ist.

die Cu -Ebenen von $\{11\bar{1}\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{100\}$ Zwischenebenen von Sauerstoff enthalten, diejenigen von $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ aber nicht. Nach der neuen Aufstellung spaltet Tenorit nach (001) und (010) , also nach zwei deformierten Würfelflächenpaaren wie Steinsalz. Vielleicht ist auch die Spaltbarkeit nach (100) alias $(10\bar{1})$ vorhanden, wenigstens lassen sich Bemerkungen von Kalkowsky so deuten. Eine zweite Spaltbarkeit nach alias (001) jetzt $(\bar{1}\bar{1}1)$ ist unsicher und von einzelnen Beobachtern nicht gefunden worden.

Tenorit ist pseudohexagonal nach alias (100) als Basisfläche. In der neuen Auffassung bedeutet dies nichts anderes als die Pseudotrignonalität nach einer ursprünglichen Würfeldigonale, denn (100) wird nun $(\bar{1}\bar{1}1)$.

Bereits bei Beginn der Berechnungen fiel mir die nahe Übereinstimmung des Abstandes von $\{11\bar{1}\}$ mit dem halben Abstand von $\{100\}$ auf. Die Vermutung, daß es sich um eine Pseudosymmetrie handle, ist nun bestätigt worden. Alle mit dem Sinusquadrat $0,094$ reflektierenden Flächen sind deformierte Oktaederflächen. Tenorit bildet Zwillinge nach alias (100) , das heißt nach neu $(\bar{1}\bar{1}1)$, also dem Spinellgesetz entsprechend. Eine zweite Zwillingbildung wird nach (011) , das heißt $(\bar{1}13)$ bzw. (131) angegeben. Tenorit ist meist tafelig nach $(\bar{1}\bar{1}1)$ der neuen Schreibweise, die Struktur läßt die Wichtigkeit dieser Form als Wachstumsform sofort ableiten. Die bei Tenorit beobachteten Formen erhalten nun folgende Indizes

$$\{\bar{1}\bar{1}1\}, \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}, \{\bar{1}13\}, \{001\}, \{010\}, \{111\}, \{\bar{1}\bar{1}1\}.$$

Deformierte Rhombendodekaederflächen treten (genau wie bei Steinsalz) zurück. Auch rein strukturegemäß ist die Lösung besser als die erst vorgeschlagene. Steinsalzstruktur gewöhnlicher Aufstellung liefert auf den Koordinatenachsen die Abstände $Cu-O$ in Ängströmeinheiten:

$$b\text{-Achse} = 4,71, \quad c\text{-Achse} = 2,34, \quad a\text{-Achse} = 2,56.$$

Der entsprechende Abstand $Cu-O$ bei Cuprit ist $4,85-4,84$.

Die neue Aufstellung liefert folgende Werte:

$$a = 3,74, \quad b = 4,67, \quad c = 4,67; \quad \alpha = 85^\circ 21', \quad \beta = 86^\circ 25', \quad \gamma = 93^\circ 35'.$$

Abstände $Cu-O$ auf den Koordinatenachsen:

$$\text{auf der } a\text{-Achse} = 4,87, \quad \text{auf der } b\text{- und } c\text{-Achse} = 2,33.$$

Alle diese Befunde¹⁾ müssen überzeugen, daß für die Struktur von Tenorit eine richtig erscheinende Lösung gefunden wurde. Von rein röntgeno-

1) Nach Beendigung der Untersuchung erschien die interessante Arbeit von J. A. Hedvall: Studien über die durch verschiedene Herstellungsweise hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen einiger glühbeständiger Metalloxyde mit Hilfe von Röntgenstrahleninterferenz. (Z. f. anorg. u. allg. Chemie, Bd. 120, 1922, S. 327 ff.) Interferenzbilder (mit Fe-Antikathode) von CuO verschiedener Herstellungsweisen wurden aufgenommen. Ich verdanke der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. J. A. Hedvall die Zu-

metrischem Standpunkte allerdings bleiben sieben einfache und vielleicht noch andere Möglichkeiten offen. Doch wird der Kristallograph das letzte Wort immer den allgemeinen kristallographischen Gesetzmäßigkeiten lassen

sendung zweier Filmaufnahmen von CuO zum Vergleich mit meinen Ergebnissen. Die von Herrn Hedvall tabellarisch zusammengestellten Beobachtungsdaten ließen sich bestätigen. In der Tabelle Hedvalls ist lediglich vor der ersten sehr starken Linie Platz für drei Linien gelassen, während mir in Übereinstimmung mit der Scherrer'schen Aufnahme nach Untersuchung der Filme nur eine Linie als solche sichergestellt erscheint. 1 und 2 der Zusammenstellung von Hedvall sind diffuse Scheine, die in den übersandten Aufnahmen ganz anderen Charakter tragen als die sehr scharfen Interferenzlinien. Im übrigen zeigt eine Umrechnung auf Cu -Strahlung gute Übereinstimmung mit Scherrer's Aufnahme.

Die Identifikation scheint mir folgendermaßen durchgeführt werden zu können:

Nr. Hedvall	Nr. Niggli	Tabelle 9	Intensität nach Hedvall	Nr. Hedvall	Nr. Niggli	Tabelle 9	Intensität nach Hedvall
3	4	β von a, b	mittel	45	41	α von l, m	stark
4	2	α von a, b; β von c, d	sehr stark	46	42	α von n . . .	schwach
5	3	α von c, d	sehr stark	47	43	α von o, p . . .	mittel
6	4	β von e	schwach	48	—	β von u	sehr schwach
7, 8	5	?	sehr schwach	49	44	α von q . . .	sehr schwach
9	6	α von e; β von f	stark	20	45	α von r, s, t	mittel
10	7	α von f; β von g	mittel	21	46	α von u . . .	sehr schwach
11	—	β von h	sehr schwach	22	47	α von v, w . . .	stark
12	8	α von g; β von i, k	mittel	23	—	β von C	schwach
13	9	α von h; β von l, m	sehr stark	24	48	α von x . . .	mittel
14	10	α von i, k; mehr. β	stark	25	49	α von y . . .	mittel
				26		α von z . . .	stark

Auch die Intensitätsangaben entsprechen einander. Drei von uns nicht beobachtete β -Linien konnten in diesen Filmen aufgefunden werden. Ferner ist die Linie 49 in ihre 2 Komponenten zerlegt, ebenso die bei Kupferstrahlung diffuse Linie 7. Alles das bestätigt aufs beste unsere Deutung. Merkwürdig ist, daß auch hier zwischen der 4. und 6. (d. h. nach Hedvall 6. und 9.) Linie äußerst schwache, fragliche Interferenzen aufzutreten scheinen. Sind sie tatsächlich von CuO herkommend, so müßten sie Flächen (201) , (210) , (102) , $(2\bar{1}1)$ oder (012) entsprechen. Handelt es sich nicht um Störungen (in Hedvalls Aufnahme scheint es sich z. T. um zwei Interferenzen zu handeln, in Scherrer's nur um eine sehr fragliche), so müßte angenommen werden, daß die O-Atome nicht genaue flächenzentrierte Gitter bilden. Die Intensitäten sind jedoch für diesen Diagrammteil so anormal schwach, daß mir eine Zurückführung auf die CuO -Struktur sehr unwahrscheinlich erscheint.

Die Betrachtung der Gesamtintensitätsverteilung, die im übrigen auch in Hedvalls Filmen von Aufnahme zu Aufnahme etwas variiert, ergibt die gleichen Resultate, wie sie oben diskutiert wurden. Die Cu -Atome müssen offenbar vorwiegend zur Geltung kommen. Immerhin sprechen viele Ergebnisse gegen die gewöhnliche monokline Aufstellung und zu Gunsten der »triklinen«. Lediglich die Stärke der Linie 45(44) bleibt auch so merkwürdig.

müssen. Das Resultat ist unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte folgendes:

Tenorit kristallisiert triklin pseudokubisch mit einer Annäherung an monokline Symmetrie, indem (011) auf [011] senkrecht steht¹⁾. Die beste Aufstellung liefert folgende Elemente:

$$a : b : c = 0,9883 : 4 : 4; \quad \alpha = 85^\circ 21', \beta = 86^\circ 25', \gamma = 93^\circ 35'.$$

Das Mineral ist dann meist tafelig nach {111} und darnach typisch pseudohexagonal. Die Hauptspaltbarkeiten verlaufen parallel {001} und {010}. Häufigste Zwillingsbildungen parallel der Tafelfläche.

Mit demjenigen Wahrscheinlichkeitsschluß, der bei Strukturbestimmungen nach der Methode von Debye und Scherrer bei niedrigsymmetrischen Kristallarten möglich ist, ergibt sich, daß die Struktur vermutlich analog derjenigen von Steinsalz ist. Folgendes sind (bei Annahme der 2. Variante) (auf die obige neue Aufstellung bezogen) die Strukturkonstanten:

$$a = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad b = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad c = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Jedes Cu-Atom ist in den beinahe aufeinander senkrecht stehenden Abständen von 4,87 bzw. 2,33 bzw. $2,33 \cdot 10^{-8}$ cm von 6 O-Atomen umgeben und umgekehrt²⁾. Damit ist eine erste triklone Substanz annäherungsweise strukturell bestimmt worden. Die Diskussion wird gezeigt haben, daß ohne völlige Vertrautheit mit kristallographischen Gesetzen an eine Lösung kaum gedacht werden kann. Vor allem hat sich wieder das Fedorowsche Problem der »richtigen Aufstellung« als wichtig erwiesen und im angewandten Fall eine überraschende Neuaufstellung gezeitigt.

4. Vergleich der Strukturen von Gediegen Kupfer, Cuprit und Tenorit.

Man kennt jetzt die wahrscheinlichen Strukturen von gediegen Kupfer, Cuprit und Tenorit, d. h. von drei paragenetisch verwandten Mineralien.

¹⁾ Die Atomanordnung ist auch jetzt mit monokliner Symmetrie verträglich. Im Raumsystem \mathcal{C}_{2h}^3 sind mit der Symmetriebedingung C_{2h} derartige Punktlagen vorhanden. (Siehe Gleichungen: IX, X, IXa, Xa.) Wir hätten somit die monokline Symmetrie nicht zu verlassen brauchen, um zur richtigen Deutung zu gelangen.

²⁾ Das Cu-Gitter scheint mir endgültig bestimmt zu sein. Die Lage der O-Atome ist noch einer Nachprüfung zu unterwerfen, sobald die Gesetze der Reflexion besser bekannt sind.

In allen drei Mineralien bilden die Cu-Atome flächenzentrierte kubische oder pseudokubische Gitter. Die Dimensionen¹⁾ dieser Cu-Gitter sind die folgenden:

$$\begin{aligned} \text{Cu:} \quad a = b = c &= 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \\ \text{Cu}_2\text{O:} \quad a = b = c &= 4,26 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \\ \text{CuO:} \quad a = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad b = c &= 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \\ &\alpha = 85^\circ 21', \beta = 86^\circ 25', \gamma^2 = 93^\circ 35'. \end{aligned}$$

Die Volumina dieser Gitter sind:

	Cu_4	Cu_4O_2	Cu_4O_4
in 10^{-24} cm ³	46,97	77,32	80,97.

Daraus ist die merkwürdige Tatsache ersichtlich, daß beim Hinzufügen eines Sauerstoffzweipunktgitters (zu dem Vierpunktgitter des Cu) eine nur wenig geringere Volumenausdehnung erfolgt als beim Hinzufügen eines Sauerstoffvierpunktgitters. Andererseits ist im letzteren Fall die Deformation eine größere, die kubische Symmetrie wird verlassen. Der Grad der Deformation des Cu-Gitters von Tenorit gegenüber dem Cu-Gitter von Cuprit ist am besten ersichtlich beim Vergleich der $\sin^2 \frac{\delta}{2}$ -Formeln für die beiden Cu-Gitter bei gleicher Strahlung (Kupfer K_α). Wir beziehen die Formeln auf die primitiven Translationen, die beim »flächenzentrierten« Gitter parallel den Flächendiagonalen gehen. Es gelten dann folgende allgemeinen Gesetzmäßigkeiten.

Ist das resultierende flächenzentrierte Gitter kubisch, so müssen in der Gleichung:

$$Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 - D_1hk - D_2hl - D_3kl.$$

$A=B=C$, ferner $D_1=D_2=D_3$ sein, und es ist $D_1=D_2=D_3=\frac{2}{3}A$.

Ist das resultierende flächenzentrierte Gitter rhombisch, so lauten für obige Gleichung die Bedingungen:

$$A = B = C; \quad D_1 + D_2 + D_3 = 2A.$$

Ergibt sich ein monoklines flächenzentriertes Gitter, so müssen nur mehr zwei der Koeffizienten von h^2, k^2, l^2 einander gleich und $\frac{1}{2}$ von $D_1 + D_2 + D_3$ sein.

Für das Cu-Gitter von Cuprit ergibt sich:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 98h^2 + 98k^2 + 98l^2 - 65hk - 65hl - 65kl,$$

¹⁾ Mit λ_α von Kupfer = 4,541 berechnet. Mit dem neuen Wert von Siegbahn und Gerlach ergeben sich nur in der letzten Dezimale Abweichungen. (Siehe die Angaben für Cuprit bei A_{g_2O} .)

²⁾ γ kann bei anderer Transformation natürlich auch gleich β gewählt werden, so ist es Supplement dazu.

für das *Cu*-Gitter von Tenorit beispielsweise in der monoklinen Aufstellung:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 93h^2 + 93k^2 + 110l^2 + 15hk - 94hl - 110kl.$$

In der »triklinen« Aufstellung¹⁾ wird die Gleichung zu:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 93h^2 + 112k^2 + 93l^2 - 95hk - 76hl - 34kl.$$

Bekanntlich sind die Koeffizienten *A*, *B*, *C* für die Quadrate der Ebenenabstände der neuen Achsenpinakoide charakteristisch, die Werte *D*₁, *D*₂, *D*₃ aber von den Achsenwinkeln abhängig. Man erkennt auch daraus wieder, daß besonders hinsichtlich der Winkelwerte die »trikline« Strukturvariante von *CuO* geringere kubische Deformation aufweist als die übliche monokline, wo ein Glied von *D* positiv in Rechnung kommt. Es ist $93 + 112 + 93 = 298$; $95 + 76 + 34 = 205$, entsprechend der Summe $93 + 112 = 205$.

Das Verlassen der kubischen Symmetrie bei Bildung der Verbindung *CuO* ist vom Standpunkte der Atomkonstitution aus von Interesse. Da es scheint, als ob sich die einfache Steinsalzstruktur einstellen wolle, liegt im Charakter der Verbindung an sich nichts, was die niedrige Symmetrie verständlich machen würde. Wenn wir jedoch bedenken, daß zweiwertiges *Cu* die Elektronenzahl 27 besitzt, ergibt sich von selbst, daß die Atomkonstitution dafür in erster Linie verantwortlich zu machen ist. Entspricht der Atombau dem Edelgastypus, so stellt sich im allgemeinen eine relativ hohe Symmetrie ein. Nächste stabile Typen (siehe diese Zeitschrift, Bd. 56, S. 173) sind die mit den Elektronenzahlen 30 oder 28 usw. Die Zahl 28 kommt einwertigem *Cu* zu. Dieses muß somit einen relativ einfachen, symmetrischen Bau aufweisen, da es sowohl in gediegen Kupfer wie in Cuprit Kristallstrukturen kubischer Symmetrie ergibt. Es ließe sich etwa denken (andere Möglichkeiten sind in der früheren Arbeit erwähnt worden), daß die Elektronen wie folgt angeordnet sind, 2, 4—4, 6, 6, 6 wobei einzelne Sechseringe kombiniert sein können. Unmöglich erscheint jedoch eine einfache Elektronenanordnung mit der Zahl 27. Das entsprechende Atom muß irgendwie asymmetrisch gebaut sein, und diese Asymmetrie ist es, welche Tenorit triklin kristallisieren läßt. Sie kommt schon in den verschiedenen Abständen zum Ausdruck, in welchem ein *Cu*-Atom von Sauerstoffatomen umgeben ist. Die Differenz ist eine ziemlich große, damit verliert auch die Berechnung eines »Atomradius« beziehungsweise des Radius einer Wirkungssphäre an Eindeutigkeit, weil hierbei vorausgesetzt wird

1) Es handelt sich um das gleiche Gitter nur mit anderem, primitivem Tripel. Über die Transformationen von Steinsalzgittern wird im Anschluß daran L. Weber in dieser Zeitschrift berichten.

daß Kugelgestalt angenommen werden darf. Die kleinste Entfernung $Cu \rightarrow O = 1,87 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht allerdings sehr gut der Entfernung $Cu \rightarrow O$ in Cuprit $= 1,85 \cdot 10^{-8}$ cm. Wird für *O* der Wert 0,65 als Radius eingesetzt, so ergeben sich unter dieser Annahme 1,2 bzw. 1,22 als kürzeste Radien der Wirkungssphäre von *Cu* in Verbindungen mit Sauerstoff. Aus gediegen Kupfer resultiert 1,27 für den Radius der Wirkungssphäre von *Cu*.

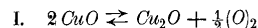
Das thermodynamische Verhalten der drei kristallisierten Substanzen gediegen Kupfer, Cuprit und Tenorit ist neuerdings durch H. S. Roberts und F. Hastings Smyth¹⁾ gründlich studiert worden. Es ließe sich daher unter Berücksichtigung der Gitterpotentiale nachprüfen, wie die Beobachtungsdaten mit berechneten Größen übereinstimmen. Deshalb scheint es mir wichtig, hier einige dieser Daten zu reproduzieren. Die Schmelztemperaturen unter Atmosphärendruck sind die folgenden:

$$Cu = 1083^\circ, \quad Cu_2O = 1235^\circ,$$

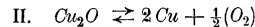
CuO nicht bestimmt, durch Extrapolation wohl etwas über 1300°.

Beim Schmelzpunkt von *Cu₂O* = 1235° beträgt der Dissoziationsdruck bereits 0,6 mm. Ein Eutektikum zwischen *CuO* und *Cu₂O* liegt bei 1080,2° und 402,3 mm Hg-Druck.

Die Gleichgewichtskurven für die Reaktionen

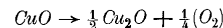


und



sind in diesen Arbeiten sehr genau bestimmt worden.

Für die erstere Reaktion geschrieben als



ergibt sich als Wärmetönung in der Nähe von 1000° die Zahl von 15180 cal.

Es ist das die Wärmemenge, welche dem System pro Mol. zugeführt werden muß beim Umsatz von links nach rechts. Sie entspricht gittertheoretisch einer Wegnahme und einem Platzwechsel der Sauerstoffatome bei gleichzeitiger Deformation des Gitters (bzw. Rückgang der Deformation). Für die vierfach genommene Gleichung ist die Abnahme der freien Energie bei Atmosphärendruck $-AF = -60719 + 43,604 T$.

Unsicherer ist die Bestimmung der Schmelzwärme von *Cu₂O*. Sie wird zu 87 cal. per Gramm angegeben. Zwischen *Cu* und *Cu₂O* wurde, wie auch von andern Experimentatoren, die Bildung zweier Flüssigkeiten konstatiert. Mischkristalle konnten keine nachgewiesen werden.

1) Journ. Am. Chem. Soc., vol. XLII u. XLIII, S. 2382 u. 4061, 4920 u. 4921.

Schließlich seien noch einige Dissoziationsdrucke wiedergegeben.

$4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$		$\text{CuO} \rightarrow \text{Schmelze} + \text{O}_2$		$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Schmelze} + \text{O}_2$	
$^{\circ}\text{C}$	mm Hg	$^{\circ}\text{C}$	mm Hg	$^{\circ}\text{C}$	mm Hg
900°	12,6	1180	8210	1119,2	0,028
1000°	97,2	1200	15200	1150,4	0,035
1080°	401,0	1220	29100	1184,6	0,041

Die genannten Reaktionen spielen aber auch in dem einen wie in dem anderen Sinne eine wichtige mineralogische Rolle. Die Pseudomorphosen gediegen Kupfer nach Cuprit sind schon von R. Blum¹⁾ und A. Knop²⁾ beschrieben worden. Es liegt hier der interessante Fall vor, daß als solches das Gitter erhalten bleibt, aber eine Kontraktion um nahezu 40 Vol. % erfahren muß. Die Beobachtungen lassen keinen Zweifel, daß diese Kontraktion im allgemeinen nicht homogen erfolgt, sondern, daß ein Zerfall und eine Neukristallisation statthat, allerdings sehr häufig unter Wahrung der äußeren Form. Entsprechend der starken Kontraktion sind die Pseudomorphosen vom gediegen Kupfer nach Cuprit oft löcherig und feinporös. Kupfer ist neu dendritisch-ästig gebildet. Die bekannten Pseudomorphosen der Matchless-Mine scheinen auch eine nichtparallele Anordnung der neuentstandenen dendritischen Kupfermasse aufzuweisen. Doch wäre es wohl der Mühe wert, zu untersuchen, ob die kristallographischen Richtungen des Cuprites nicht bis zu einem gewissen Grad bestimmend wirkten. Leider fehlt mir genügendes Material zur Ausführung dieser Untersuchung, die vielleicht am besten röntgenometrisch erfolgen könnte.

Daß tatsächlich Parallelverwachsungen auftreten, hat O. Mügge³⁾ an Kristallen von Burra-Burra gezeigt. Auch von Cornwall und Massa maritima sind sie bekannt. Es handelt sich jedoch hierbei um den ja häufig wahrgenommenen umgekehrten Prozeß der Bildung von Cuprit aus Cu durch Oxydation.

Tenoritpseudomorphosen nach Cuprit hat P. von Jeremejeff⁴⁾ von der Mjednorudjanskischen Grube im Ural beschrieben. Er spricht von »oktaedrischen« Pseudomorphosen von Tenorit nach Cuprit und einer späteren Chalkotrichitbildung. Es liegt hier der Fall vor, daß Produkt und Edukt in bezug auf das gemeinsame Gitter ähnliche Dimensionen besitzen, bei relativ starker Deformation. Es wäre ein eingehendes Studium dieser relativ seltenen Pseudomorphosen außerordentlich erwünscht; bei gesetz-

1) Die Pseudomorphosen des Mineralreiches 1843 und Dritter Nachtrag dazu 1863.

2) Neues Jahrb. f. Min. usw. 1864, S. 513 ff.

3) Neues Jahrb. f. Min. usw. 1898, 2, S. 154—155. Referat diese Zeitschr., Bd. 33, (1900), S. 182—183.

4) Verh. k. k. russ. min. Ges. 1894, 31, S. 398—400. Referat diese Zeitschr., Bd. 26, (1896), S. 334.

mäßiger Orientierung könnte die Untersuchung die abgeleiteten Strukturen noch wahrscheinlicher machen.

B. Die Struktur von Ag_2O .

In P. Groths »Chemischer Kristallographie I, S. 67« steht folgender Satz: »Ob beide Körper (Cu_2O und Ag_2O) isomorph sind, könnte durch Darstellung von Mischkristallen und Vergleich der Äquivalentvolumina (das spezifische Gewicht von Ag_2O ist nicht bestimmt) entschieden werden.« Ein mir von P. Scherrer zur Verfügung gestellter Film, das Silberoxyd betreffend, gestattet die Bestimmung der Konstanten und die Nachprüfung der Strukturgleichheit. Die Aufnahme ist sehr flau, die Intensitäten und teils auch die Lagen der Linien sind links und rechts etwas asymmetrisch. Die letzten Linien sind außerordentlich schwer bestimmbar. Doch genügt die unter gleichen Bedingungen wie bei Cuprit hergestellte Aufnahme vollkommen zum Nachweis der Strukturgleichheit. Nachstehend das Beobachtungsmaterial und seine Deutung. Die gleiche Selektion wie bei Cuprit ist erkennbar. Auch die Intensitätsverhältnisse sind qualitativ die gleichen¹⁾. Die Strukturisomorphie ist somit endgültig erwiesen. Zur Berechnung diene die Gleichung

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 0,0266h^2 + 0,0266k^2 + 0,0266l^2.$$

Für Cuprit war bestimmt worden:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = 0,03267h^2 + 0,03267k^2 + 0,03267l^2.$$

Daraus folgt:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\sqrt{266}}{\sqrt{326,7}},$$

wo a_1 , Kantenlänge des Cupritelementarwürfels, a_2 entsprechende Größe bei Ag_2O ist.

Berechnung ergibt

$$\frac{a_1}{a_2} = 0,90.$$

Das analoge Verhältnis bei gediegen Kupfer und Silber ist 0,89.

1) Die Diskussion ist die gleiche wie bei Cuprit. Die nur auf Sauerstoffebenen zurückzuführenden Reflexionen sollten relativ noch stärker zurücktreten. Sie sind auch meist kaum erkennbar. Die Intensitäten der anderen Ebenen sollten mehr ausgeglichen sein, wie tatsächlich die Beobachtung zeigt.

Tabelle 10.
Film von Ag_2O .

Intensitäten	d in mm	$\frac{\delta}{2}$ beob.	$\sin \frac{\delta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\delta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\delta}{2}$ ber.	Indizes	Intensität bei Cu_2O
1. sehr sehr schwach.	28,0	18,4	.231	.053	.053	(440)	sehr schwach-schwach.
2. schwach	34,0	14,95	.258	.066	β von 3	—	schwach-mittel.
3. stark	33,85	16,45	.283	.080	.080	(444)	sehr sehr stark.
4. stark, breit	39,3	19,2	.328	.108	.106	(200)	stark.
5. sehr schwach, verwaschen	47,0	23,1	.393	.155	.160	(244)	Andeutung.
6. sehr sehr schwach.	50,4	24,8	.420	.176	β von 7	—	sehr schwach.
7. stark	55,75	27,5	.462	.213	.213	(220)	sehr stark.
8. sehr sehr schwach.	58,5	29,0	.485	.235	.238	(224) oder β von 10	sehr sehr schwach.
9. Andeutung	62,5	31,0	.515	.265	.266	(340), β von 11	Andeutung.
10. stark	66,0	32,8	.542	.294	.293	(344)	stark-sehr stark.
11. schwach-mittel	69,0	34,3	.563	.317	.319	(222)	schwach-mittel.
12. sehr sehr schwach (fragl.)	72 (?)	35,8	.584	.341	.345	(320) oder β	—
13. schwach	79,3	39,6	.637	.406	—	—	—
14. sehr schwach dopp. ?	bis 82	bis 41	bis .656	bis .430	.426	(400)	schwach.
15. schwach-mittel	90,5	45,3	.711	.505	.505	(384)	mittel-stark.
16. schwach-mittel	93,5	46,85	.739	.531	.532	(240)	mittel-schwach.
17. Andeutung	um 99	50	.766	.587	.585	(332)	—
18. mittel	106	53,25	.804	.642	.638	(224)	mittel-stark.
19. mittel-stark	113,5	58,05	.848	.719	.719	(333), (454)	mittel-stark.

Nehmen wir als Mittelwert des K_{α} -Dublettes der Kupferstrahlung mit W. Gerlach¹⁾ $\lambda = 1,539$ an, so werden folgende absolute Dimensionen erhalten.

Für Ag_2O .

$a = 4,748 \cdot 10^{-8}$ cm. Der kürzeste Abstand zweier Ag -Atome beträgt $3,336 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Entfernung $Ag-O$ mißt $2,043 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die entsprechenden Größen für Cu_2O , ebenfalls mit $\lambda = 1,539$ berechnet, sind 4,257, 3,01 und 1,843. Der Radius der Wirkungssphäre²⁾ von Ag ist somit um 10–16% größer als der von Cu bei gleicher Struktur.

Aus der Gleichung

$$s = \frac{4 \cdot M}{a^3 \cdot 0,605 \cdot 10^{24}}$$

wo M das Molekulargewicht und s das spezifische Gewicht sind, berechnet sich das spezifische Gewicht zu:

$$s = 7,798.$$

Die strukturelle Untersuchung hat somit in wertvoller Weise die kristallographischen Daten vervollständigt. Cu_2O und Ag_2O besitzen tatsächlich gleiche Struktur, das spezifische Gewicht von Ag_2O konnte indirekt bestimmt werden, die Dimensionen sind vergleichbar geworden¹⁾. Fig. 2 und 3 zeigen, wie unter gleichen Bedingungen aufgenommene Filme isomorpher Substanzen mit schon erheblichen Dimensionsunterschieden aussehen.

Natürlich ist auch bei kubischen Substanzen die Struktur nicht an sich eindeutig bestimmt. Das natürliche Elementarparallelepiped kann ein Vielfaches des angenommenen sein. Sowohl bei Ag_2O wie bei Cu_2O treten Linien auf, die als β -Linien gedeutet wurden, aber auch als neue α -Linien angesprochen werden können. Es mag sein, daß ihnen bei einer Deutung im Vielfachen reeller Wert als α -Linien zukommt²⁾. Jedoch die Intensitätsvergleiche lassen in beiden Fällen keinen Zweifel, daß mindestens angenähert das einfache Strukturbild zutreffend gewählt ist. Gerade der Umstand, daß auch bei Ag_2O , mit dem ganz anderen Verhältnis der Ordnungszahlen (bzw. Elektronenzahlen) der beiden Atomarten, die Intensitätsverteilung zutreffend wiedergegeben wird, ist ein Beweis für die praktisch richtige Deutung. Diskussionen über die immer vorhandene Vieldeutigkeit sind in der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« gegeben. Auch in den Arbeiten von R. Wyckoff finden sie sich in Anlehnung daran stets wiederholt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Dr. L. Weber für Mithilfe bei der Berechnung der Intensitäten und Transformationen zu danken, vor allem aber meinem Kollegen Herrn Prof. P. Scherrer für die Überlassung der Filme.

1) Inzwischen hat auch R. Wyckoff (Am. Journ. of Science vol. III, 1922) einige spärliche Daten über Ag_2O publiziert. Seine Werte ($a = 4,768$) lassen sich noch nicht diskutieren, da Angaben über angebrachte Korrekturen bei der Filmausmessung und über λ fehlen.

2) In beiden Filmaufnahmen finden sich zwischen (222) und (400) eine schwer deutbare Unregelmäßigkeit, indem sehr schwache Linien merkwürdig verschoben erscheinen. Die Linie 12 im Ag_2O -Film liegt ziemlich genau da, wo die Linie für (320) hinfallen sollte. Im Cu_2O -Film liegt eine als (324) angesprochene Linie in Wirklichkeit zwischen theoretischer (320) und (324) Linie. Eine als β -Linie angesprochene Linie liegt da, wo die α -Linie für (240) hinfallen sollte. Vielleicht werden später einmal diese Beobachtungen verwertbar.

1) Physik. Zeitschr. XXIII, 1922, S. 116.

2) Siehe diese Zeitschrift, 1921, Bd. 56, S. 42–45 und 467–490.