

Die Kristallstruktur des Bixbyits $(Fe, Mn)_2O_3$ ¹

Von H. DACHS

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. März 1956)

Die Struktur des Bixbyits, von PAULING und SHAPPELL² nach der trial and error-Methode bestimmt, sollte nach einer Methode neu bestimmt werden, bei der auch der Nachweis für die Eindeutigkeit des Ergebnisses erbracht wird.

Es wurden folgende Daten gefunden:

Gitterkonstante $a = 9,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$

Zahl der Moleküle pro Zelle $Z = 16$

Raumgruppe $T_2^7 - Ia\bar{3}$.

Einzig mögliche Verteilung der Atome auf die Punktlagen³

(Fe, Mn) in $8(b)$ und $24(d)$

O in $48(e)$

Die Festlegung der Atomkoordinaten erfolgte auf Grund der Intensitäten von einer Pulver- und von sechs Schwenkaufnahmen nach der Parametermethode. Es ergab sich

$$\begin{aligned}x_{(Fe, Mn)} &= -0,0344 \pm 0,003 \\x_0 &= 0,338 \pm 0,01 \\y_0 &= 0,100 \pm 0,01 \\z_0 &= 0,125 \pm 0,01\end{aligned}$$

Dies bedeutet nur eine kleine Änderung gegen die von PAULING und SHAPPELL angegebenen Werte. Eine weitere Atomanordnung erwies sich nicht als möglich.

Die exakte Strukturbestimmung bestätigte das nach der trial and error-Methode gefundene Ergebnis.

A. Einleitung

Die ersten strukturellen Studien über den Bixbyit stammen von V. M. GOLDSCHMIDT⁴ und von W. ZACHARIASEN⁵. 1930 legten dann L. PAULING und M. D. SHAPPELL Zahlenwerte für alle strukturellen Bestimmungsstücke des Bixbyits vor². Sie gaben an als Gitterkonstante

¹ Inaugural-Dissertation der Universität München.

² L. PAULING und M. D. SHAPPELL, Z. Kristallogr. **75** (1930) 128.

³ Die Bezeichnung der Punktlagen ist die gleiche wie die in den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, „Geochem. Verteilungs-Gesetze der Elemente“, IV, V. Vidensk. Skrift., **5, 7**, Oslo 1925.

⁵ W. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **67** (1928) 455.

$a = 9,365 \pm 0,02$ (kX), als Zahl der Moleküle in der Zelle $Z = 16$ und als Raumgruppe $T_h^7 - I a 3$. Die 32 Metallionen der Zelle verteilten sie gemeinsam auf die zwei Punktlagen 8(b) und 24(d) (siehe Tab. 5), von denen letztere einen Freiheitsgrad enthält. Die 48 Sauerstoffionen brachten sie in der Punktlage 48(e), die drei Freiheitsgrade enthält, unter. Ohne Berücksichtigung des Beitrags des Sauerstoffs wurde aus geschätzten Intensitäten von Röntgenaufnahmen der Parameter für die Metallionen festgelegt auf

$$x_{(Fe, Mn)} = \pm 0,030 \pm 0,005.$$

Den beiden Vorzeichen des Parameters entsprechen dabei ganz verschiedene Atomanordnungen, die sich durch keine Symmetrieeoperation zur Deckung bringen lassen. Die Verfasser waren die ersten, die im Zusammenhang mit diesem Ergebnis darauf hinwiesen, daß verschiedene Atomanordnungen gleiche Intensitäten für alle Beugungsreflexe liefern können.

A. L. PATTERSON erkannte als gittergeometrische Entsprechung dieser physikalischen Eigenschaft, daß solche Strukturen dadurch ausgezeichnet sind, daß sie gleiche Verbindungsvektoren zwischen den Atomen haben⁶. Aus diesem Grunde nannte er solche Strukturen homometrisch. PATTERSON wies auch auf die Fehlermöglichkeit hin, die die Homometrie für die Strukturbestimmung bedeutet. Dies wurde von G. MENZER eingehend diskutiert⁷.

Da es PAULING und SHAPPELL für aussichtslos hielten, die Atomkoordinaten des Sauerstoffs aus den Intensitäten der Beugungsreflexe zu ermitteln, probierten sie, wie sich die Sauerstoffionen zwischen die schon festgelegten Metallionen einbauen ließen, wenn man beide als Kugeln mit den bekannten Ionenradien betrachtete. Sie fanden so als Koordinaten für den Sauerstoff

$$\begin{aligned} x_0 &= 0,355 \pm 0,005 \\ y_0 &= 0,120 \pm 0,005 \\ z_0 &= 0,125 \pm 0,005. \end{aligned}$$

Dabei ist für die (Fe, Mn) -Koordinate das negative Vorzeichen zu wählen. Die zweite homometrische Lage für (Fe, Mn) wurde als mit keiner Sauerstoffanordnung verträglich verworfen.

⁶ A. L. PATTERSON, Nature **143** (1939) 939.

⁷ G. MENZER, Z. Naturforsch. **4 a** (1949) 11.

B. Aufgabenstellung

Ein Großteil der bisher veröffentlichten Strukturen wurde nach der trial and error-Methode ermittelt. Gegen diese Methode bestehen Bedenken, da man bei Strukturbestimmungen auf Grund von Ionenradien nicht übersehen kann, ob die gefundene Struktur auch die einzige Anordnung der Atome ist, die Intensitäten liefert, die mit den beobachteten innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Es scheint daher geboten, die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Strukturbestimmungen zu überprüfen, bei denen auch der Nachweis für die Eindeutigkeit des Ergebnisses erbracht wird.

Aus diesem Grunde sollte in der vorliegenden Arbeit eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung für den Bixbyit durchgeführt werden. Der Bixbyit zeichnet sich durch die strukturelle Besonderheit aus, daß eine Punktlage besetzt ist, in der homometrische Anordnungen existieren. Dies bedeutet eine zusätzliche Fehlermöglichkeit für die trial and error-Methode.

Die Anregung zu dieser Arbeit ging von Prof. Dr. G. MENZER aus. Für die von ihm erfahrene Förderung bin ich zu großem Dank verpflichtet.

C. Durchführung der Untersuchung

I. Verwendetes Material

Die Untersuchungen wurden an Material von einer Bixbyit-Stufe aus Postmasburg, Südafrika, durchgeführt, die würfelförmige Kristalle bis zu 3 mm Kantenlänge trug. Über diesen Fundort liegt eine Arbeit von H. SCHNEIDERHÖHN vor⁸.

II. Gitterkonstante und Zahl der Moleküle in der Elementarzelle

Zur Ermittlung der Gitterkonstante wurde eine Röntgenaufnahme nach der STRAUMANIS-Methode an einem Pulverstäbchen (Durchmesser 0,5 mm) mit CrK_{α} -Strahlung hergestellt. Die β -Strahlung wurde durch ein Vanadium-Filter weitgehend ausgefiltert. Der Kameraumfang betrug hier, wie bei allen Aufnahmen, 180 mm. Zur Ausschaltung der Fehler, die Stäbchendicke und Filmschrumpfung bei der Ermittlung der Beugungswinkel ϑ erzeugen, wurden die üblichen Korrekturformeln verwendet.

⁸ H. SCHNEIDERHÖHN, Neues Jb. Mineralog. B.-B. 64 (1931) 701.

Tabelle 1

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$h^2 + k^2 + l^2$
17,25	0,0879	6
22,45	0,1458	β 12
24,9	0,1773	12
27,0	0,2061	14
29,15	0,2378	16
31,2	0,2684	18
33,1	0,2982	20
34,8	0,3257	22
36,8	0,3588	24
38,4	0,3858	26
41,85	0,4451	30
43,55	0,4747	32
45,3	0,5052	34
47,25	0,5392	36
48,65	0,5635	38
50,4	0,5937	40
52,2	0,6243	42
53,9	0,6528	44
55,7	0,6824	46
57,5	0,7113	48
59,45	0,7416	50
61,5	0,7723	52
63,6	0,8023	54
65,8	0,8320	56
73,85	0,9227	62
76,85	0,9483	64

Die Aufnahme ließ sich kubisch indizieren — siehe Tab. 1 — und zwar fanden sich nur Linien mit gerader Indexquadratsumme, darunter auch die mit $h^2 + k^2 + l^2 = 14, 30, 56$. Es ist darum nicht möglich die Reflexe mit halb so großen Zahlen zu indizieren, da sich 7, 15, 28 nicht als Summe von drei Quadratzahlen darstellen lassen. Daraus folgt, daß das Gitter innen zentriert ist.

Mit einer mittleren Wellenlänge für CrK_α von $\lambda = 2,290 \text{ \AA}$ errechnet sich aus den Beugungswinkeln eine Gitterkonstante von

$$a = 9,400 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Im Handbuch von HINTZE findet sich als Dichte für Bixbyit $\rho = 4,95$. Das Molekulargewicht beträgt, wenn man Mn und Fe im

Molverhältnis 1:1 annimmt, $M = 159$. Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle in der Zelle

$$Z = \frac{9,4^3 \cdot 4,95}{159} \cdot 0,603 = 15,6 \approx 16.$$

Eine eigene Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode ergab $\rho = 4,92$. Da das zur Verfügung stehende Material porös war, dürfte der von HINTZE mitgeteilte Wert der zuverlässigere sein und wurde darum auch für die Berechnung von Z benutzt.

III. Raumgruppe

Auf Grund der Pulveraufnahme wurde der Bixbyit dem kubischen System zugeordnet. In Schwenkaufnahmen um $[110]$, die mit CrK_{α} -Strahlung hergestellt waren, zeigten symmetrisch zum Äquator liegende Reflexe verschiedene Intensitäten. Die Kristallklassen O_h , O , T_d sind somit nicht möglich, es bleiben nur noch T_h und T . Weiterhin wurden die nullten, ersten und zweiten Schichtlinien zweier Schwenkaufnahmen um $[100]$ indiziert (die Aufnahmen waren mit CrK_{α} -Strahlung hergestellt, der Schwenkwinkel betrug 30°). Die Indizierung erfolgte graphisch nach einer Methode, wie sie von STRAUMANIS empfohlen wird⁹. Es fanden sich folgende Reflexe:

$4\bar{2}0$ $6\bar{2}0$ $8\bar{2}0$ 200 400 800 620 640 460 280

$4\bar{3}1$ $3\bar{2}1$ $5\bar{2}1$ $7\bar{2}1$ $6\bar{1}1$ 411 611 811 521 721 631 541 651

$2\bar{2}2$ $4\bar{2}2$ $1\bar{1}2$ $5\bar{1}2$ $7\bar{1}2$ 402 602 312 512 422 622 532 642 552 .

Daraus läßt sich folgendes Auslöschungsgesetz ablesen:

Für $l = 0$ nur Reflexe mit $h = 2n$ und $k = 2m$ vorhanden. Zusammen mit der schon oben genannten Auslöschung für das innenzenrierte Gitter ist diese Auslöschung charakteristisch für die Raumgruppe T_h^7 .

IV. Atomlagen

Die Lage der Atome in der Zelle erschließt man aus den Intensitäten der Beugungsreflexe auf Grund der Gleichungen

$$I_{hkl} = C \cdot N \cdot A \cdot L \cdot P \cdot D \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (1a)$$

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}, \quad (1b)$$

die über eine Reihe von Faktoren Atomkoordinaten und Intensitäten in Verbindung bringen. Es bedeutet dabei:

I_{hkl} Intensität des Reflexes hkl ,
 C Proportionalitätsfaktor,

⁹ M. STRAUMANIS, Z. Kristallogr. **104** (1942) 18.

N	Flächenhäufigkeitsfaktor,
A	Absorptionsfaktor,
$L \cdot P$	Lorentz- \times Polarisationsfaktor,
D	Debyescher Wärmefaktor,
F_{hkl}	Strukturfaktor; summiert wird bei seiner Berechnung über alle Atome der Zelle,
f_i	Atomformfaktor des i -ten Atoms,
$x_i y_i z_i$	Koordinaten des i -ten Atoms in Bruchteilen der Gitterkonstante.

Die Faktoren sind zum Teil Funktionen des Beugungswinkels ϑ und von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ (λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung).

a) Rohe Festlegung der Atomkoordinaten

1. Experimentelles

Um die Gleichungen (1a) und (1b) auswerten zu können, sind eine Reihe von experimentellen Daten nötig.

aa. Relative Intensitäten

Als Intensitäten wurden die einer Debye-Scherrer-Aufnahme an einem Pulverplättchen verwendet. Diese Art der Intensitätsmessung wurde von G. MENZER ausgearbeitet und beschrieben¹⁰. Die Aufnahme (Abb. 1) wurde mit CrK_α hergestellt, die β -Strahlung durch ein Vanadiumfilter weitgehend ausgefiltert. Die Betriebsspannung der Röntgenröhre war 18 kV. Cr -Strahlung wurde benutzt, da bei einer kurzwelligen Strahlung wie MoK_α die Beugungsringe zu enge liegen und bei CuK_α die Fluoreszenzstrahlung des Eisens und Mangans stört. Die Abmessungen der zur Aufnahme benutzten Spaltblende waren: Länge 58 mm, Spaltgröße $3 \times 0,3$ mm. Auf den selben Film wurde noch eine Schwärzungsskala mit aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde ein Teil des Films bei der Pulveraufnahme vor Strahlung geschützt und dann über einen rotierenden Sektor hin direkt bestrahlt. Zwölf verschieden große Ausblendungen im Sektor sorgten dafür, daß verschiedene Stellen verschieden lang der Strahlung ausgesetzt waren, und da die Ausblendungen 30° , 60° , ... betragen, verhielten sich die Belichtungszeiten wie $1 : 2 : \dots : 12$ (siehe Abb. 1).

Die Aufnahme und die Schwärzungsskala wurden mit einem von Prof. RENNIGER in Marburg gebauten Registrierphotometer bei gleicher Einstellung des Instrumentes vermessen. Die Photometer-

¹⁰ G. MENZER, Z. Naturforsch. **2 a** (1947) 335.

kurven zeigt die Abb. 2. Die Längenvergrößerung von Film zu Photometerdiagramm war 1:10, die Größe des Photometerspaltes $3 \times 0,05\text{mm}$.

Die Intensitäten wurden durch Abmessung der Photometerzacken unter Berücksichtigung der Schwärzungskurve bestimmt: Die Zacken wurden durch horizontale Gerade in Höhe der Schwärzungsmarken in Teile zerlegt, die Flächen der einzelnen Teile ausgemessen und durch ihre Höhen dividiert. Dann wurden die Beiträge aller Teilstücke eines Zackens summiert. Wo es die Genauigkeit erforderte, wurden graphisch halbe Schwärzungsstufen interpoliert.

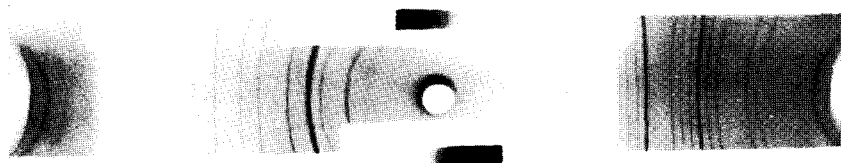


Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme mit CrK_α an einem Pulverplättchen von Bixbyit

Die Untergrenze der Photometerzacken läßt sich bei der Rauheit des Untergrundes nicht genau angeben. Dies macht den wichtigsten Fehler bei der Intensitätsmessung aus. Die Fläche, berechnet aus der Breite eines Zackens an seiner Unterseite mal Maximalschwankung des Untergrundes in der nächsten Umgebung, dienten als Maß für den Fehler der Intensitätsmessung.

Tab. 3 bringt die so erhaltenen relativen Intensitäten, soweit sie zur Berechnung verwendet wurden, und den in Rechnung gesetzten Meßfehler. Dieser wurde stets größer genommen als aus dem angegebenen Kriterium folgen würde und insbesondere nie kleiner als 5%. Tab. 6 bringt die relativen Intensitäten aller vermessenen Linien.

bb. Der Absorptionsfaktor

Für Pulverplättchen lautet der Absorptionsfaktor¹⁰, wenn der abgebeugte Strahl das Plättchen durchsetzt,

$$A = \frac{1}{\mu} \frac{\cos \delta}{\cos \psi - \cos \delta} (e^{-\mu d / \cos \psi} - e^{-\mu d / \cos \delta}) \quad (2)$$

und, wenn er zurückgeworfen wird,

$$A = \frac{1}{\mu} \frac{\cos \delta}{\cos \psi - \cos \delta} (e^{-\mu d / \cos \psi} + e^{-\mu d / \cos \delta} - 1), \quad (3)$$

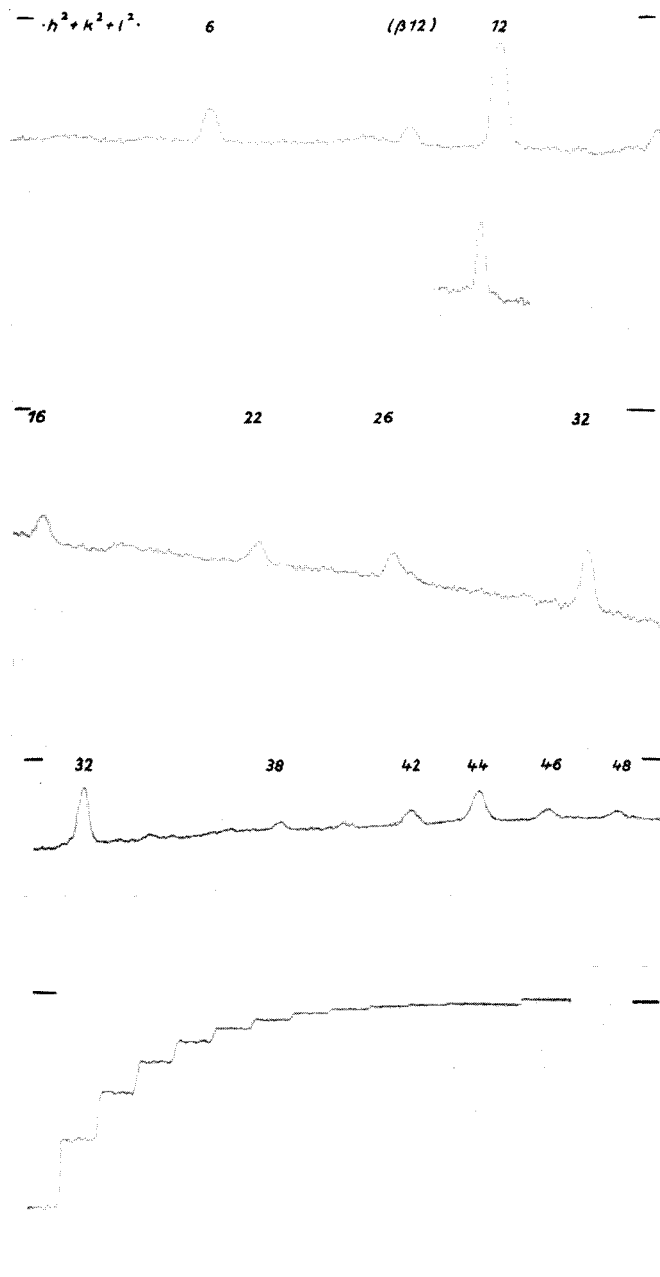


Abb. 2. Photometerdiagramme der Plättchenaufnahme

wobei ψ = Winkel zwischen dem abgelenkten Strahl und der Plättchennormale

$$\delta = \vartheta - \psi \text{ in Gleichung (2)}$$

$$\delta = \vartheta + \psi \text{ in Gleichung (3)}$$

$$\mu = \text{Absorptionskoeffizient}$$

$$d = \text{Plättchendicke.}$$

ψ läßt sich aus der Schattengrenze der Fluoreszenzstrahlung auf der Aufnahme ermitteln. Es war $\psi = 28,5^\circ$. Der Faktor $1/\mu$ kann mit in die Proportionalitätskonstante der Intensitätsgleichung aufgenommen werden. Die Größe μd wurde durch Vergleich der Intensitäten des durchgehenden und zurückgeworfenen Reflexes 440 aus den obigen Gleichungen errechnet. Es fand sich $\mu d = 2$. Dieser Wert wurde durch Vergleich der zwei Reflexe 222 zu beiden Seiten des Primärstrahls überprüft. Die Ermittlung von μd durch direkten Vergleich des Absorptionsvermögens des Plättchens mit dem eines Stufenkeils aus Al-Folien erwies sich als nicht zuverlässig.

Um einen Anhaltspunkt zu haben, wie gut die Formeln (2) und (3) bei hohem μd noch arbeiten, wurde noch eine weitere Aufnahme von Bixbyit nach genau der gleichen Methode hergestellt und die Reflexe 222, 440 und 622 ausgewertet. Nur Plättchendicke und Neigung waren eine andere: $\mu d = 2,15$, $\psi = 51^\circ$.

Die Tab. 2 bringt die Intensitäten und die durch den Absorptionsfaktor geteilten Intensitäten, letztere noch mit einer passenden Normierung versehen. Zum Vergleich wurden die stärksten Reflexe herangezogen. Für den Reflex 440 sind die Intensitäten des durchgehenden (D) und zurückgeworfenen (Z) Strahles angegeben, aus denen μd berechnet wurde, bei der Hauptaufnahme die beiden Werte von 222, als Kriterium der Genauigkeit von μd .

Tabelle 2

		222	222	440 _D	440 _Z	622
Vergleichsaufnahme:	I		17,7	5,6	18,3	14,5
($\psi = 51^\circ$)	$\frac{I}{A \cdot 34,0}$		2,29	0,995	1	0,725
Hauptaufnahme:	I	3,3	29	5,4	14,9	15,2
($\psi = 28,5^\circ$)	$\frac{I}{A \cdot 45,3}$	2,35	2,42	1,005	1	0,740

Diese Art der Fehlerdiskussion wurde gewählt, da die übliche Fehlerrechnung nicht zeigen kann, wie sehr sich die rauhe Oberfläche und schlechte Planparallelität des Plättchens auswirkt.

cc. Der Lorentz- und Polarisationsfaktor

Man setzt dafür bei Pulveraufnahmen, wenn nur relative Intensitäten bestimmt werden sollen:

$$L \cdot P = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2}. \quad (4)$$

dd. Der Debyesche Wärmefaktor

Er lautet:

$$D = e^{-B \left(\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \right)^2}. \quad (5)$$

Für B wurde $0,5 \cdot 10^{-16}$ eingesetzt, das ist der Wert für den Pyrit, wie er sich aus der in den Internationalen Tabellen angegebenen charakteristischen Temperatur errechnet, denn der Pyrit steht als Eisenerz von den in der Tabelle aufgeführten Substanzen dem Bixbyit am nächsten.

ee. Die Atomformfaktoren

Nur für den Sauerstoff konnte der Atomformfaktor direkt aus den Internationalen Tabellen entnommen werden, nicht aber für Eisen und Mangan, da bei diesen Stoffen die Wellenlänge von CrK_α größer ist als die, die zur K -Absorptionskante gehört. Es wurde darum experimentell ein Korrekturglied ermittelt.

Zu diesem Zweck wurde eine Plättchenaufnahme an MnO , das $NaCl$ -Struktur hat, hergestellt. Aufnahmemethode, verwendete Strahlung und Art der Auswertung waren bei dieser Aufnahme wie bei der Hauptaufnahme. Das Plättchen war so dick, daß $\mu d = \infty$ gesetzt werden konnte. Dementsprechend konnten auch nur zurückgeworfene Reflexe verwendet werden. Dabei war $\psi = 66^\circ$.

Da die Atomkoordinaten bei MnO und der Atomformfaktor von O^{-2} bekannt sind, läßt sich nach Gleichung (1) der Atomformfaktor für Mn für verschiedene $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ -Werte aus den Intensitäten berechnen, aber nur, wenn auch die Konstante C bekannt ist, d. h. wenn eine absolute Intensitätsmessung vorliegt. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man ansetzt

$$f_{Mn} = f_{Mn}^{\text{Int. Tab.}} + A + A' \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}. \quad (6)$$

Man nimmt dabei an, daß ein in $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ lineares Korrekturglied die Abweichung des Atomformfaktors vom tabellierten Wert hinreichend genau beschreibt. Da es sich hier nur um ein kleines Intervall von

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ handelt, ist dieser Ansatz berechtigt. Man bekommt dann für jeden Reflex eine Gleichung

$$\frac{1}{\sqrt{C}} \cdot \sqrt{\frac{I}{NAPLD}} = 4 \left(f_{Mn}^{\text{Int. Tab.}} + \Delta + \Delta' \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \pm f_{O^2} \right), \quad (7)$$

wobei für die Reflexe 111 und 311 das Minus-Zeichen, für 200, 220 und 222 das Plus-Zeichen gilt. Man kann dann aus drei der Gleichungen $1/\sqrt{C}$, Δ und Δ' ausrechnen, oder um keine Messung zu verlieren, nach der Methode der kleinsten Quadrate auch aus allen fünf. So erhielt man:

$$f_{Mn} = f_{Mn}^{\text{Int. Tab.}} - 5,4 + 7 \cdot 10^{-8} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}; \quad \frac{1}{\sqrt{C}} = 41,5 \text{ } (\lambda \text{ in cm}).$$

Wie gut diese Formel die gemessenen Werte wiedergibt, zeigt die Tab. 3.

Tabelle 3

hkl		$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	$f_{Mn}^{\text{Int. Tab.}}$	I	$\frac{1}{\sqrt{C}} \sqrt{\frac{I}{NAPLD}}$	$F_{\text{berechnet}}$
111	53,2	0,195	18,3	22,8	34,6	34,8
200	62,0	0,225	17,3	55,9	71,6	74,0
220	93,6	0,318	14,6	48,2	61,5	60,0
311	117,6	0,373	13,2	25,6	29,5	29,6
222	126,6	0,386	12,9	34,6	54,7	52,4

Bei der Berechnung der Bixbyit-Struktur wurde für (Fe , Mn) folgender Atomformfaktor benutzt

$$f_{(Fe, Mn)} = \frac{1}{2} (f_{Fe}^{\text{Int. Tab.}} + f_{Mn}^{\text{Int. Tab.}}) - 5,4 + 7 \cdot 10^{-8} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}. \quad (8)$$

Die Fehlerrechnung liefert als mittleren Fehler für das Korrekturglied 0,5 Einheiten. Dazu kann ein systematischer Fehler kommen, verursacht durch die schlechte Gültigkeit der Formel für den Absorptionsfaktor für den Reflex 111, der das Plättchen unter relativ kleinem Winkel verläßt.

Einen Fehler bedeutet es auch, daß die für Mn bestimmte Korrektur auf Fe übertragen wurde. Eine graphische Darstellung der Korrekturgröße für den Atomformfaktor von Fe , berechnet für den Beugungswinkel $\vartheta = 0$ in Abhängigkeit von λ , findet sich im Buch von M. v. LAUE¹¹. Auf Grund dieser graphischen Darstellung läßt sich der Fehler abschätzen zu 10 % des Korrekturglieds.

In der Tabelle finden sich nur die Atomformfaktoren für die neutralen Fe - und Mn -Atome. Experimentell wurde der Atomform-

¹¹ M. v. LAUE, Röntgenstrahlinterferenzen. 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 54.

faktor für das zweiwertige *Ion* bestimmt. Das Korrekturglied enthält somit auch den Unterschied zwischen dem Atom und dem Ion. Im Bixbyit liegen dreiwertige Ionen vor; daß trotzdem Atomformfaktoren für zweiwertige Ionen benutzt wurden, bedeutet einen kleinen Fehler, der aber das entgegengesetzte Vorzeichen wie der zuvor angeführte hat.

ff. Absolute Intensitäten

Um mit absoluten Intensitäten arbeiten zu können, wurde auch die Proportionalitätskonstante C der Gleichung (1a) ermittelt.

Mischt man Pulver von zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine eine schon bekannte Struktur besitzt, in abgewogenen Mengen zusammen und stellt von dem Gemisch eine Debye-Scherrer Aufnahme her, so kann man die Intensitäten der unbekanntes Struktur in absoluten Einheiten angeben, denn die Proportionalitätskonstante C in Gleichung (1) ist dann für beide Komponenten die gleiche. Nur ist folgendes zu beachten:

1. Der LORENTZ-Faktor enthält in seiner allgemeinen Form einen Faktor, der Zahl N und Volumen V der bestrahlten Elementarzellen berücksichtigt. Dieser Faktor kann bei Aufnahmen an einem Stoff mit in die Proportionalitätskonstante aufgenommen werden. Hier hingegen ist er zu berücksichtigen, und es ist zu setzen:

$$L \cdot P = \frac{N}{V} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta/2 \cdot \cos \theta/2}. \quad (9)$$

2. Selbst wenn in einem Pulverplättchen die zwei Komponenten ideal gemischt sind, kann man nicht in Strenge mit dem gleichen μ für alle Reflexe rechnen, denn für das Körnchen, an dem die Beugung erfolgt, liegt die Stoffart fest, und nur für die anderen, die der Strahl sonst noch durchsetzt, gilt die Statistik. Bei Präparaten, die nur aus einer einzigen Lage von Körnchen bestehen, müßte man zur Berechnung des Absorptionsfaktors für die Reflexe der zwei Substanzen die μ -Werte der reinen Stoffe verwenden. Mit zunehmender Plättchendicke nimmt dann der Unterschied zwischen den Absorptionsfaktoren für die zwei Reflexarten ab, doch kann durch unvollständige Mischung, wenn gleichartige Körnchen noch zu Klümpchen zusammengeballt sind, der Unterschied wieder beträchtlich werden.

Wurde für ein solches Mischpräparat nach der oben beschriebenen Methode μd berechnet, so fanden sich tatsächlich ver-

schiedene Werte, je nachdem, ob es aus Beugungsringen des ersten oder zweiten Stoffes berechnet wurde. Benutzt man nur zurückgeworfene Reflexe bei einem $\mu d = \infty$, so schreibt sich der Absorptionsfaktor:

$$A = -\frac{1}{\mu} \frac{\cos \delta}{\cos \psi - \cos \delta} . \quad (10)$$

Das Glied $1/\mu$ ist bei einem Mischpräparat für die beiden Komponenten verschieden. Da man den Unterschied nicht kennt, kann man ihn nicht in Rechnung setzen und begeht damit einen Fehler.

In unserem Fall wurde Magnetit Fe_3O_4 als Vergleichssubstanz gewählt. Seine Gitterkonstante ist $a = 8,40 \text{ \AA}$. Sein Gitter ist eine kubisch dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen, in deren Tetraeder- und Oktaederlücken das Eisen eingebaut ist. Da er ähnliche Dichte und chemische Zusammensetzung hat wie der Bixbyit, hat er auch ein ähnliches μ . Aus den Dichten und den in den Internationalen Tabellen aufgeführten Massenabsorptionskoeffizienten berechnet sich

$$\begin{aligned} \text{für Magnetit } \mu &= 487 \\ \text{Bixbyit } \mu &= 435 . \end{aligned}$$

Von beiden Substanzen wurden Proben von je 50 mg zusammengewogen und eine Stunde lang miteinander verrieben. Von dieser Mischung wurde wieder eine Plättchenaufnahme hergestellt, nach der gleichen Methode und mit derselben Strahlung wie die anderen, und auch in gleicher Weise ausgewertet. Dabei war $\psi = 63^\circ$, $\mu d = \infty$. Verglichen wurden die 440-Reflexe der beiden Substanzen, da für diesen Reflex bei Magnetit alle Punkte der dichtesten Kugelpackung und alle Schwerpunkte der Tetraeder- und Oktaederlücken gleichwertig sind, so daß die Frage, wie das Eisen über diese Lücken verteilt ist, hier keine Rolle spielt. Zur Berechnung des Strukturfaktors des Magnetits wurde der Atomformfaktor für O^{-2} aus den Internationalen Tabellen entnommen, für Fe an den Wert aus der Tabelle noch die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilte Korrektur angebracht. So berechnet sich:

$$F_{440}^{Fe_3O_4} = 390 .$$

Die Photometrierung der Aufnahme ergab:

$$\frac{I_{440}^{Fe_3O_4}}{I_{440}^{(Fe, Mn)_2O_4}} = \frac{44,3}{31} .$$

Nach der umgeschriebenen Formel (1a)

$$F_{(Fe, Mn)_2O_3} = \left(\sqrt{\frac{I}{NALPD}} \right)_{(Fe, Mn)_2O_3} \cdot \left(\sqrt{\frac{NALPD}{I}} \right)_{Fe_3O_4} \cdot F_{Fe_3O_4} \quad (11)$$

findet man $F_{440}^{(Fe, Mn)_2O_3} = 440$.

A wird dabei nach Formel (10). LP nach (9) berechnet. Das Verhältnis der Größen N/V läßt sich durch die Gitterkonstanten, Molekulargewichte und Zahl der Moleküle pro Zelle der zwei Stoffe darstellen.

Der Fehler dieser Absolutmessung setzt sich zusammen aus den Fehlern zweier Intensitätsmessungen starker Reflexe, die mit je 5% anzusetzen sind, und dem Fehler des Absorptionsfaktors, der durch das Glied $1/\mu$ bedingt wird. Dieser wurde mit 10% angesetzt, entsprechend dem Unterschied der berechneten μ . Ein Fehler wegen unvollständiger Mischung wurde nicht mehr in Rechnung gesetzt, über die Auswirkung eines Fehlers der Atomformfaktoren siehe nächsten Abschnitt.

gg. Zusammenstellung der experimentellen Daten

Unter Verwertung der in den Abschnitten aa bis ff ermittelten Größen und deren Fehler lassen sich aus Gleichung (1) Grenzen für die Strukturformfaktoren der einzelnen Reflexe angeben.

Tabelle 4

hkl	I	$\frac{\Delta I}{I}$	$ F $	$f_{(Fe, Mn)}$
200	< 1		$0 < F < 80$	18,0
211	5	0,25	50 100	17,2
220	< 1		0 80	16,5
222	29	0,05	420 550	15,1
400	3,4	0,15	200 290	14,1
411	< 1		0 95	13,6
332	2,6	0,15	115 170	12,8
440	5,4	0,05	400 480	11,3
433	< 1		0 110	11,0
444	3	0,35	150 270	9,6

Für die Berechnung der Strukturformfaktoren können nicht alle Beugungsringe Verwendung finden, da verschiedene Reflexe gleiche Indexquadratsumme haben können und dann in einer Pulveraufnahme zusammenfallen; dies um so mehr, als der Bixbyit nicht der kubischen Holoedrie angehört. Für den Reflex 440 ist der Fehler allein durch den der Absolutmessung bestimmt. Er beträgt für die Intensität 20%, für

die Amplitude 10%. Für die andern Reflexe setzt sich der Fehler zusammen aus:

Fehler der Absolutmessung 20%

Fehler der Intensität von 440 und des Absorptionsfaktors
(vgl. Tab. 2) 5%

Fehler der Intensitätsmessung siehe Tab. 4

Die halbe Summe dieser Einzelfehler gibt den Fehler für den Strukturfaktor.

Die letzte Spalte der Tab. 4 bringt die nach Gleichung (8) berechneten Atomformfaktoren für (Fe , Mn). Bei Reflexen, die in ähnlicher Weise durch Beiträge von (Fe , Mn) und O zustandekommen wie der Reflex 440 des Magnetits, kann sich ein Fehler der Atomformfaktoren nur zum Teil auswirken. Er wurde, da alle anderen Fehlerabschätzungen sehr großzügig gehandhabt wurden, hier nicht berücksichtigt. Bei andern Reflexen wurde der Fehler von $f_{(Fe, Mn)}$ mit 1,5 Einheiten angesetzt.

2. Durchführung der Rechnung

Da es Aufgabe der Untersuchung war, zu zeigen, ob sich in eindeutiger Weise eine Struktur für den Bixbyit ermitteln läßt, wurde keine FOURIER-Synthese durchgeführt, sondern für die Auswertung der Gleichungen (1) die Parametermethode gewählt. Diese Methode arbeitet im Prinzip wie folgt: Man unterteilt den Raum in allen drei Richtungen in n gleiche Teile, nimmt alle möglichen Verteilungen der Atome auf die so entstandenen n^3 Gitterpunkte vor, berechnet für alle Verteilungen die Intensitäten und scheidet alle Verteilungen aus, deren berechnete Intensitäten nicht mit den gemessenen übereinstimmen.

Dieses Verfahren wäre nicht durchführbar, wenn man alle Atome unabhängig voneinander variieren könnte. Nun hängen aber mit jedem Atom eine Anzahl anderer auf Grund der Symmetrie zusammen, deren Koordinaten durch die des ersten Atoms bestimmt sind. Über die möglichen Gruppen durch Symmetrie gekoppelter Atome gibt die Tabelle der Punktlagen Auskunft.

aa) Verteilung der Atome auf die Punktlagen

In der Raumgruppe T_h^7 gibt es folgende Punktlagen:

Tabelle 5

Punktlagen:

$$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \quad 8(a)$$

$$+ \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right) \quad 8(b)$$

$$\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \pm \left(xxx; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x \right) \quad 16(c)$$

$$\pm \left(x0\frac{1}{4}; \frac{1-x}{4} \frac{1}{2} \right) \circlearrowleft \quad 24(d)$$

$$\pm \left(xyz; x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, z \right) \circlearrowleft. \quad 48(e)$$

\circlearrowleft bedeutet die durch zyklische Vertauschung der 3 Koordinaten hervor-
gehenden Ausdrücke. Die x, y, z können zwischen 0 und 1 variieren und beudeu-
ten die Atomkoordinaten, wobei die Gitterkonstante als Längeneinheit genom-
men wird.

Die 32 Metallatome können auf folgende Weisen auf die Punktlagen verteilt werden:

1. (a), (b), (c)
2. (c), (c)
3. (b), (d) [gleichwertig mit (a), (d)].

Die Verteilungen 1 und 2 sind nicht möglich, da sie für den Reflex 222 eine zu kleine Intensität liefern, gleichgültig wie der Sauerstoff verteilt ist. (In beiden Fällen liegen auf der Raumdiagonalen 8 Atome, die auf Grund ihrer Größe ungefähr gleiche Abstände voneinander haben. Ihre Beiträge zum Reflex 222 heben sich durch Interferenz gegenseitig nahezu auf.)

Die möglichen Verteilungen der 48 Sauerstoffatome auf die Punktlagen sind folgende:

1. (a), (c), (d)
2. (c), (c), (c)
3. (d), (d)
4. (e).

Im Fall 1 liegen, da für (Fe, Mn) nur die Punktlagen (b), (d) in Frage kommen, auf der Raumdiagonalen 2 (Fe^{+3}, Mn^{+3}) und 6 O^{-2} . Mit den üblichen Ionenradien errechnet sich daraus für die Gitterkonstante eine Mindestgröße von 10,7 Å. Auch liefert diese Verteilung für 222 eine zu kleine Intensität, da sich die Beiträge von (Fe, Mn) in (b) und O in (a) und ebenso von (Fe, Mn) in (d) und O in (d) gegenseitig schwächen.

Im Fall 2 liegen auf der Raumdiagonalen noch sechs O^{-2} mehr als im Fall 1, und die Gitterkonstante ist somit mindestens 19,8 Å.

Im Fall 3 ist die Gerade $\left[x0 \frac{1}{4} \right]$ mit 2 (Fe^{+3}, Mn^{+3}) und 4 O^{-2} besetzt. Daraus folgt eine Gitterkonstante, größer als 13,2 Å.

Die Werte für die Gitterkonstante sind zu groß gegenüber dem gemessenen Wert von 9,4 Å, als daß diese Anordnungen noch möglich

wären. Die einzig mögliche Verteilung der Atome auf die Punktlagen ist somit:

$$\begin{array}{l} (Fe, Mn) \text{ in } 8(b) \text{ und } 24(d) \\ O \quad \quad \quad \text{in } 48(e). \end{array}$$

Auf Grund der Symmetrie läßt sich jetzt auch die Summe, die den Strukturfaktor definiert, in einfacher Weise ausdrücken. Spaltet man in Beiträge für (Fe, Mn) und für O auf, $F = F_{(Fe, Mn)} + F_O$, so gilt: für $hkl = ggg$ ($g = \text{gerade}$)

$$\begin{aligned} F_{(Fe, Mn)} &= 8f_{(Fe, Mn)} \cdot \left(\cos 2\pi \frac{h+k+l}{4} + \cos 2\pi h x_{(Fe, Mn)} \cos 2\pi \frac{l}{4} \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\pi l x_{(Fe, Mn)} \cos 2\pi \frac{k}{4} + \cos 2\pi k x_{(Fe, Mn)} \cos 2\pi \frac{h}{4} \right) \\ F_O &= 16f_O \cdot (\cos 2\pi h x_0 \cdot \cos 2\pi k y_0 \cdot \cos 2\pi l z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi l x_0 \cdot \cos 2\pi h y_0 \cdot \cos 2\pi k z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi k x_0 \cdot \cos 2\pi l y_0 \cdot \cos 2\pi h z_0). \end{aligned} \quad (12)$$

Für $hkl = uug$

$$\begin{aligned} F_{(Fe, Mn)} &= -8f_{(Fe, Mn)} \sin 2\pi l x_{(Fe, Mn)} \cdot \sin 2\pi \frac{k}{4} \\ F_O &= -16f_O \cdot (\cos 2\pi h x_0 \cdot \sin 2\pi k y_0 \cdot \sin 2\pi l z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi l x_0 \cdot \cos 2\pi h y_0 \cdot \sin 2\pi k z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi k x_0 \cdot \sin 2\pi l y_0 \cdot \cos 2\pi h z_0). \end{aligned} \quad (13)$$

Bei der Parameterrechnung muß nunmehr der Ort eines Metallatoms längs einer Geraden und der Ort eines Sauerstoffatoms über den Raum hin variiert werden. Die Koordinaten aller anderen Atome sind durch diese zwei schon festgelegt.

Wegen der Symmetrie sind auch bestimmte Gebiete der Elementarzelle gleichwertig. Es ist darum hinreichend, die Variation nur über einen Teilbereich der Zelle vorzunehmen und zwar wurde folgender Bereich gewählt:

$$\begin{array}{l} \text{Für } (Fe, Mn) \quad -\frac{1}{4} \leq x_{(Fe, Mn)} \leq \frac{1}{4} \\ \text{für } O \quad \quad \quad 0 \leq x_0 \leq 1; 0 \leq y_0 \leq \frac{1}{4}; 0 \leq z_0 \leq \frac{1}{4}. \end{array}$$

Der Bereich für den Sauerstoff ist dann immer noch 3 mal so groß als nötig. Dies hat zur Folge, daß man am Ende der Rechnung drei gleichwertige Lagen findet. Wollte man einen kleinstmöglichen Bereich wählen, so würde man unübersichtliche Grenzen erhalten.

Bei der Berechnung der Strukturfaktoren für die verschiedenen Parameterwerte und beim Vergleich der berechneten mit den aus den Beobachtungen gewonnenen Werten wurde eine von G. MENZER

konstruierte Rechenmaschine eingesetzt¹². Die Gleichung (1b) läßt sich in unserem Fall schreiben:

$$\frac{\pm |F| - F_{(Fe, Mn)}}{16f_0} = A(y, z) \cos 2\pi h x_0 + B(y, z) \cos 2\pi k x_0 + C(y, z) \cos 2\pi l x_0. \quad (14)$$

(Für den Fall $hkl = uug$ sind die letzten zwei \cos -Glieder durch entsprechende \sin -Glieder zu ersetzen.)

Die Rechenmaschine löst diese Gleichung wie folgt: Die drei \cos -Glieder bekommt man durch drei Exzenteranordnungen aus einer Drehbewegung. Die Amplituden A , B und C werden als Abstände der Exzenter vom Drehpunkt eingestellt. Diese drei Bauelemente werden von einer gemeinsamen Antriebswelle über Zahnradübersetzungen, die den drei Indizes hkl der Interferenzen entsprechen, in Bewegung gesetzt. Die Summation erfolgt durch ein Stahlband, das über alle drei Exzenter geführt ist. Die Lage einer Kontaktmarke auf diesem Band stellt dann die rechte Seite der Gleichung (14) dar. Beim Betrieb der Maschine bewegt sich diese Marke gegen zwei Kontaktstrecken, deren Lagen und Längen die möglichen Werte von $\frac{\pm |F| - F_{(Fe, Mn)}}{16f_0}$ bedeuten, wie sie sich aus den Fehlergrenzen von F (siehe Tab. 4) ergeben. Die Drehung wird auch auf eine Trommel übertragen, auf die ein Schreiber eine Linie aufträgt, die dann unterbrochen wird, wenn der Kontakt geschlossen ist. Eine Umdrehung der Welle bedeutet somit eine kontinuierliche Variation des Parameters x_0 bei festem y_0 und z_0 . Die Linie auf der Trommel bedeutet die nicht in Frage kommenden Parameterwerte, ihre Unterbrechungen die erlaubten. Für andere y - und z -Werte müssen neue Amplituden A , B und C eingestellt, für einen anderen Parameter von (Fe, Mn) die Kontaktstrecken verschoben werden. Für y_0 und z_0 wurden die Werte 0; 0,025; 0,050; 0,075; ... 0,250 genommen. (Diese Art der Unterteilung rührt daher, daß die Rechnung in Neugraden durchgeführt wurde.)

bb) Reihenfolge der benutzten Reflexe

Es wäre unnötige Arbeit, wollte man von vornherein die Parameter für (Fe, Mn) und O so fein unterteilen, wie es das Endergebnis verlangt. Es wurde vielmehr die Unterteilung schrittweise verschärft, zu Beginn der Beitrag der einen Atomart einfach als Fehler in Höhe seines größtmöglichen Wertes berücksichtigt.

¹² G. MENZER, Fortschr. Mineralog. **29/30** (1950/51) 53.

Es wurden folgende Reflexe verwendet:

- 220: $|F| < 80$; $F_{(Fe, Mn)} = 0$,
 daraus folgt eine Einengung der Parameterwerte von O ;
 222: $|F| > 420$; im nach 220 noch erlaubten Gebiet $|F_O| < 180$, da-
 raus folgt $|x_{(Fe, Mn)}| < 0,125$;
 440: $|F| > 400$; $|F_O| < 183$,
 daraus folgt $|x_{(Fe, Mn)}| < 0,06$;
 200: $|F| < 80$; da $|x_{(Fe, Mn)}| < 0,06$, ist $-10 < F_{(Fe, Mn)} < 0$, daraus
 folgt zusammen mit den Einschränkungen durch 220:

$$0,05 < y_0 < 0,2 \text{ und } 0,05 < z_0 < 0,2.$$

Nun wurde der Parameter von (Fe, Mn) unterteilt und für $x_{(Fe, Mn)} = \pm 0,0125, \pm 0,025, \pm 0,0375, \pm 0,05$ die mit den gemessenen Intensitäten von 400, 440 und 444 verträglichen Parameterwerte für O aufgesucht. Dabei ergab sich:

$$0,0125 < |x_{(Fe, Mn)}| < 0,05.$$

cc) Ausschließung der einen homometrischen Lage für (Fe, Mn)

Für Reflexe *uug* lautet der Strukturfaktor für (Fe, Mn) :

$$F_{(Fe, Mn)} = -8f_{(Fe, Mn)} \sin 2\pi l x_{(Fe, Mn)} \sin 2\pi \frac{k}{4}.$$

Geht man von $+x$ zu $-x$ über, so ändert $F_{(Fe, Mn)}$ das Vorzeichen und $(F_{(Fe, Mn)} + F_O)^2$ und damit auch die Intensität ihre Größe. Es kann darum auf Grund der Reflexe *uug* zwischen den beiden Lagen unterschieden werden. Diese Unterscheidung wird erst dadurch möglich, daß außer den Punktlagen 8(b) und 24(d) noch eine weitere besetzt ist, in der keine homometrischen Anordnungen existieren, die sich im Vorzeichen in gleicher Weise wie die beiden von 24(d) unterscheiden. Bei Reflexen *ggg* ist $F_{(Fe, Mn)}$ nur aus cos-Gliedern aufgebaut. Der Übergang von $+x$ zu $-x$ bewirkt hier keine Änderung.

Durch ein Vorgehen wie bei 440, 400 und 444 konnte durch die Reflexe 211, 411, 332 und 433 die eine homometrische Punktlage für (Fe, Mn) ausgeschlossen und der mögliche Bereich für O weiter eingeschränkt werden:

$$\begin{aligned} -0,05 &< x_{(Fe, Mn)} < -0,0125 \\ 0,325 &< x_0 < 0,375 \\ 0,075 &< y_0 < 0,15 \\ 0,075 &< z_0 < 0,15. \end{aligned}$$

b) Nachweis der Verzwillingung

Durch Photometrierung der für die Raumgruppenbestimmung hergestellten Schwenkaufnahmen um [110] wurden die Intensitätsverhältnisse

$$\frac{I_{620}}{I_{260}} = 1,1 \text{ oder } 0,9; \quad \frac{I_{624}}{I_{264}} = 1,15 \text{ oder } 0,87$$

gewonnen. Die Reflexe, deren Intensitäten zu einer Quotientenbildung verwendet wurden, liegen symmetrisch zum Äquator der Aufnahme. Die Intensitätsfaktoren in Gleichung (1a) sind darum für beide die gleichen, wenn kein Justierfehler vorliegt und wenn die Extinktion keine Rolle spielt. Es gilt darum:

$$0,75 < \left| \frac{F_{hkl}}{F_{khl}} \right| = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{I_{khl}}} < 1,35.$$

Den genannten Fehlermöglichkeiten wurde durch die hohe Fehlergrenze Rechnung getragen.

Der Quotient der Strukturformfaktoren wurde dann bei doppelt so feiner Unterteilung aller Parameter, als sie im vorhergehenden Abschnitt angewandt wurde, berechnet. Bei allen Parametern lag wenigstens für eine der zwei Flächenkombinationen der Wert des Quotienten außerhalb des erlaubten Bereichs. Auch in den anderen Paaren, die nicht photometrisch vermessen wurden, wichen die Intensitäten der zwei Reflexe nicht stark voneinander ab.

Daß mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen von Reflexen hkl und khl keine Atomanordnung verträglich ist, läßt sich so erklären: Der verwendete Bixbyitkristall ist nach (110) verzwillingt. Es fallen dann stets die hkl -Reflexe des einen mit den khl -Reflexen des anderen Teilkristalls zusammen. Wären beide Teile in gleicher Weise am Zustandekommen des Reflexes beteiligt, so würde überhaupt kein Unterschied in den Intensitäten von symmetrisch zum Äquator liegenden Reflexen zu beobachten sein. So findet sich aber noch ein kleiner Unterschied, der vom Überwiegen des einen Beitrags herrührt.

Eine Verzwillingung nach (110) stellte auch SCHEINDERHÖHN erzmikroskopisch am Bixbyit von Postmasburg fest^{8, 13}.

¹³ Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit hatte ich die Möglichkeit, Bixbyit-Kristalle von Valle de las Plumas, Argentinien, zu untersuchen:

Da Cr -Strahlung nicht mehr zur Verfügung stand, wurde mit CuK_{α} -Strahlung eine Schwenkaufnahme um [110] hergestellt, die Fe, Mn -Fluoreszenzstrahlung durch ein 0,15 mm starkes Al -Blech ausgefiltert. Der Schwenkbereich betrug 8° . Die photometrische Vermessung der Reflexe 602 und 620 lieferte das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{602}}{I_{620}} = 2,1$. Mit den am Schluß der Arbeit mitgeteilten Para-

c) Genaue Festlegung der Koordinaten

1. Experimentelles

Da die Auswertung der restlichen Reflexe der Pulveraufnahme keinen Fortschritt mehr brachte, mußte ein neuer Weg gesucht werden. Zu diesem Zweck wurden 6 Schwenkaufnahmen um $[110]$ mit MoK_{α} -Strahlung hergestellt (Röhrenbetriebsspannung 40 kV). Durch MoK_{α} -Strahlung wird Fe und Mn zur Emission von Röntgenstrahlen ange-

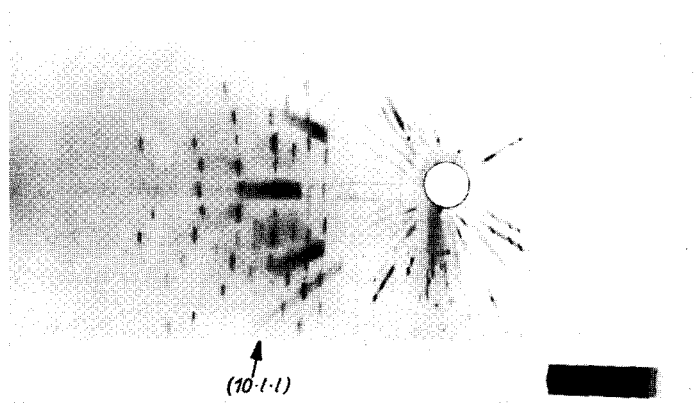


Abb. 3. Schwenkaufnahme von Bixbyit um $[110]$ mit MoK_{α}

regt, doch ist es leicht, diese Fluoreszenzstrahlung durch ein etwa 0,15 mm starkes Al -Blech, das über den Film gelegt wird, auszuschalten. Zur Aufnahme wurde eine Spaltblende von solchen Ausmaßen benutzt, daß der Primärstrahl noch voll von der einen (100) Fläche des verwendeten Kristalls aufgefangen wurde. Da die Flächen des Kristalls korrodiert waren, wurde die zur Aufnahme verwendete leicht abgeschliffen. Die genaue Justierung des Kristalls erfolgte röntgenographisch. Geschwenkt wurde jeweils um die Reflexionsstellung von $10.0.0$, $12.0.0$, . . . $20.0.0$. Der Schwenkbereich war 8° bei den ersten

meterwerten für den Bixbyit von Postmasburg und mit den unkorrigierten Atomformfaktoren für Fe und Mn berechnet sich dieses Verhältnis für einen nicht verzwilligten Kristall zu 2,75. Läßt man einen Meßfehler von 50% zu, wie dies auch sonst bei Intensitätsmessungen an Einkristallen geübt wurde, so stimmt der gemessene Wert noch mit dem für den unverzwilligten Kristall berechneten überein.

Die hier untersuchten Kristalle können also unverzwilligt sein.

Herrn Professor H. STRUNZ in Regensburg, der mir die Kristalle für diese Untersuchung überließ, möchte ich dafür vielmals danken.

vier, 5° bei den letzten zwei Aufnahmen. Der kleine Schwenkbereich war gefordert, damit nicht mit dem interessierenden Reflex andere zusammenfielen. Die erste Aufnahme zeigte dann in der nullten, zweiten und vierten Schichtlinie übereinanderliegend die Reflexe 10.0.0, 10.1.1, 10.2.2 und entsprechend die anderen Aufnahmen (siehe Abb. 3).

Auf diese Schwenkaufnahmen wurden in gleicher Weise Schwärzungsskalen mit aufgenommen wie bei der Pulveraufnahme. Die Photometrierung erfolgte mit dem gleichen Photometer, die Übersetzung war wieder 1:10, die Spaltgröße $1,5 \times 0,1$ mm. Interferenzen, die sich über und unter dem Äquator finden, wurden zweimal vermessen und das Mittel aus den zwei Messungen genommen.

Da diese Methode keine absoluten Intensitäten liefert, wurden die Verhältnisse $\frac{I_{10.0.0}}{I_{10.2.2}}$, $\frac{I_{10.1.1}}{I_{10.2.2}}$ und analog gebildet.

Für die Tripel übereinanderliegender Reflexe sind die LORENTZ- und Wärmefaktoren praktisch gleich. Auch für die Absorptionsfaktoren gilt dies, da die Winkel zwischen den ein- und ausfallenden Strahlen und der Flächennormale in allen drei Fällen fast gleich sind. Ein Unterschied kann durch schlechte Justierung und durch Extinktion zustande kommen. Um diesen Fehlerquellen Rechnung zu tragen, wurde als mögliches Intervall das 0,66 bis 1,5fache des gemessenen Intensitätsverhältnisses zugelassen. Waren die Reflexe so schwach, daß sie schlecht zu messen waren, so wurden die Fehlergrenzen entsprechend ausgeweitet (siehe Tab. 7).

2. Durchführung der Rechnung

Die Größen $\frac{F_{h00}}{F_{h22}}$, $\frac{F_{h11}}{F_{h22}}$ mit $h = 10, 12, \dots, 20$ wurden für die folgenden Parameterwerte berechnet. Diese sind hier in Neugraden angegeben; der Länge der Gitterkonstanten entsprechen 400 Neugrad.

$$\begin{aligned} x_{(Fe, Mn)} &= -7,5, -10, -12,5, -13,75, -15, -16,25, -17,5, \\ x_0 &= 135, 140, 145, \\ y_0 &= 35, 40, 45, 50, 55, \\ z_0 &= 35, 40, 45, 50, 55. \end{aligned}$$

Die Atomformfaktoren konnten dabei direkt aus den Internationalen Tabellen entnommen werden, da die Aufnahmen mit MoK_α -Strahlung hergestellt waren. Durch den Vergleich der berechneten Werte von $\frac{F_{14.0.0}}{F_{14.2.2}}$ und $\frac{F_{10.0.0}}{F_{10.2.2}}$ mit den gemessenen wurden die Parameter $x_{(Fe, Mn)} =$

– 7,5, – 10, – 12,5, $y_0 = 55$ und $z_0 = 55$ ausgeschieden, darauf durch $\frac{F_{16.0.0}}{F_{16.2.2}}$, $\frac{F_{10.1.1}}{F_{10.2.2}}$ und $\frac{F_{16.1.1}}{F_{16.2.2}}$ die Parameter $x_{(Fe, Mn)} = -16,25$, $-17,5$, $y_0 = 50$ und $z_0 = 35$. Mit den gemessenen Werten von $\frac{F_{10.1.1}}{F_{10.0.0}}$, $\frac{F_{20.0.0}}{F_{20.2.2}}$ und $\frac{F_{20.1.1}}{F_{20.2.2}}$ waren dann nur noch zwei Parameterkombinationen verträglich:

$$\begin{aligned} x_{(Fe, Mn)} &= -13,75, & x_0 &= 135, & y_0 &= 40, & z_0 &= 50 \\ x_{(Fe, Mn)} &= -13,75, & x_0 &= 140, & y_0 &= 45, & z_0 &= 45. \end{aligned}$$

Auch der hier gewählte Raster war für die endgültige Festlegung der Sauerstoffparameter noch zu grob. Es wurden darum für $z_0 = 45$ und 50 die Grenzen der durch die einzelnen Reflexpaare verbotenen Gebiete graphisch dargestellt, wobei die Fehlergrenzen etwas enger gezogen wurden als bei der vorhergehenden Betrachtung. Der Schwerpunkt des verbliebenen Gebietes wurde als endgültige Sauerstofflage genommen.

Die endgültigen Koordinaten – in Bruchteilen der Gitterkonstante – sind:

$$\begin{aligned} x_{(Fe, Mn)} &= -0,0344 \pm 0,003 \\ x_0 &= 0,338 \pm 0,01 \\ y_0 &= 0,100 \pm 0,01 \\ z_0 &= 0,125 \pm 0,01. \end{aligned}$$

Es mag vielleicht überraschen, daß allein durch Reflexe hhl – andere waren wegen der Verzwilligung des Kristalls nicht verwendbar – alle Parameter eindeutig festgelegt werden konnten. Es war dies auch nur darum möglich, weil die Raumgruppe T_h^7 nur durch Hinzufügen von Gleitspiegelebenen und nicht von Spiegelebenen zu einer Raumgruppe der kubischen Holoedrie ausgebaut werden kann. Andernfalls gäbe es nämlich zu einer gefundenen Anordnung der Sauerstoffe eine zweite in dieser Raumgruppe ebenfalls mögliche, die aus der ursprünglichen durch Spiegelung an einer $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebene hervorgeht. Beide würden für alle hhl -Reflexe die gleichen Intensitäten liefern, denn ein an einer $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebene gespiegelter Punkt hat von jeder beliebigen (hhl) -Ebene den gleichen Abstand wie der zugehörige Ausgangspunkt, da die Verbindungsgerade der zwei Punkte senkrecht auf $(\bar{1}\bar{1}0)$ steht und damit parallel zu allen (hhl) -Ebenen verläuft.

d) Verifizierung der Struktur

Zur Verifizierung wurden für die angegebenen Atomkoordinaten die Intensitäten aller vermessenen Beugungsringe der Pulveraufnahme

berechnet. Man findet sie in Tab. 6. Die gemessenen Intensitäten wurden so normiert, daß für 222 gemessener und berechneter Wert zusammenfielen. Es wurde davon abgesehen, noch weitere Linien der Pulveraufnahme zu vermessen, da zur Berechnung ihrer Intensitäten keine zuverlässigen Atomformfaktoren zur Verfügung standen.

Über die Güte der Absolutmessung gibt folgende Gegenüberstellung Auskunft:

$$F_{440} \text{ berechnet} = 412$$

$$F_{440} \text{ gemessen} = 440$$

Tabelle 6

<i>hkl</i>	$NALPD \cdot F^2 \cdot 10^{-4}$	$I_{\text{gemessen}} \cdot \frac{376}{29}$
200	5	< 13
211	93	65
220	1	< 13
222	376	376
321	5	} < 13
312	4	
400	39	44
411	1	< 13
420	1	} < 13
402	1	
332	29	34
422	3	< 13
431	17	} 49
413	17	
521	2	} < 13
512	3	
440	70	70
433	7	< 13
600	3	} < 13
442	1	
611	16	} 30
532	6	
523	0	
620	2	} < 13
602	7	
541	33	} 62
514	35	
622	189	195
631	25	} 52
613	29	
444	28	39

Die Tab. 7 bringt die gemessenen und berechneten Intensitätsverhältnisse für die 6 Schwenkaufnahmen.

Tabelle 7

h	$\frac{I_{h00}}{I_{h22}}$			$\frac{I_{h11}}{I_{h22}}$		
	ge-messen	Fehler-grenzen	be-rechnet	ge-messen	Fehler-grenzen	be-rechnet
10	0,5	0,33 .. 1	0,44	0,15	0,1 .. 0,22	0,13
12	1,2	0,64 .. 1,8	1,66	0,07	0,0 .. 0,13	0,02
14	2,3	1,5 .. 3,5	1,75	0,05	0,0 .. 0,2	0,0
16	1,1	0,74 .. 1,66	0,9	0,07	0,0 .. 0,2	0,1
18	0,4	0,21 .. 0,65	0,34	0,17	0,0 .. 0,3	0,1
20	2,4	1,2 .. 4,8	3,2	0,6	0,15 .. 0,9	0,2

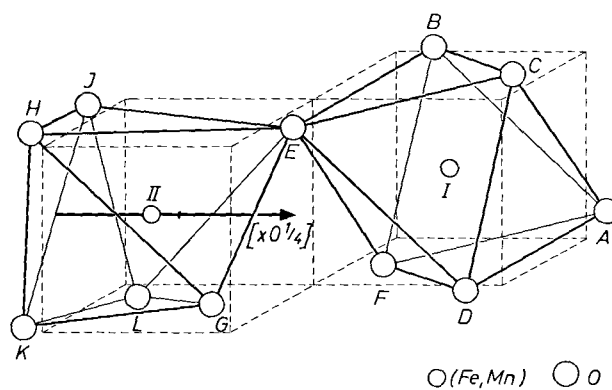


Abb. 4. Teil der Bixbyit-Struktur, der die Koordinationsverhältnisse zeigt. Die Kantenlänge der Würfel beträgt $a/4$

Tabelle 8

$(Fe, Mn)_I - O_A$	2,01 Å, bei PAULING: 2,01 Å	
$O_A - O_B$	3,00	3,13
$O_A - O_D$	2,67	2,52
$(Fe, Mn)_{II} - O_E$	1,90	2,01
$(Fe, Mn)_{II} - O_L$	2,24	2,01
$(Fe, Mn)_{II} - O_K$	1,92	2,01
$O_K - O_G$	2,52	2,50
$O_L - O_E$	3,07	3,12
$O_E - O_G$	2,86	2,92
$O_I - O_K$	3,00	3,38
$O_I - O_L$	2,66	2,51

Von einer Beschreibung der Struktur kann abgesehen und auf jene in der Arbeit von PAULING und SHAPPELL² verwiesen werden, denn die neue Strukturbestimmung brachte nur kleine Koordinatenänderungen. Die Abstandstabelle wurde neu berechnet. Die Bezeichnung der Atome ist die gleiche wie bei PAULING, dessen Werte in der Tabelle zum Vergleich mit aufgeführt werden (siehe auch Abb. 4).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die Apparate zu danken, die sie für die Durchführung des experimentellen Teils der Arbeit zur Verfügung stellte.

Universitätsinstitut für Kristallographie und Mineralogie, München