

XXIV. Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit.

Von

W. F. de Jong in Delft.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Mineralien Tiemannit, $HgSe$, und Koloradoit, $HgTe$, gehören zu der kubisch tetraedrischen Gruppe des Sphalerit¹⁾, dessen Struktur schon mehrmals untersucht worden ist (Bragg, Swald, Gerlach).

Die Bestimmung der Tiemannitstruktur geschah mittels einer Röntgenaufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren.

Die gemessenen Werte von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, worin ϑ den Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl angibt, genügen der quadratischen Beziehung:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,04625 (h^2 + k^2 + l^2);$$

h , k und l sind die Indizes nach Miller.

Eine beobachtete Linie, deren $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,085$ ist, wird durch diese Funktion nicht dargestellt, wohl aber alle übrigen Linien, so daß es wahrscheinlich ist, daß ein zweites Mineral in kleiner Menge beigemengt war, das diese schwache Linie ergab. Aus dem Faktor 0,04625 folgt für die Länge des Elementarkubus $a = 6,04 \text{ \AA}$. Dieser Kubus besitzt ein Gewicht von $1870 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, enthält also vier Moleküle $HgSe$ ($4 \times 465,2 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1861 \cdot 10^{-24} \text{ g}$). Unter der Voraussetzung, daß die Hg - und ebenso die Se -Atome unter sich vollkommen gleichwertig sind²⁾, geben in der tetraedrischen Klasse die Raumgruppen T_d^4 und T_d^2 mögliche Anordnungen der Atome.

In T_d^4 sind die Koordinaten³⁾:

$$Hg \begin{array}{l} uu u \\ u \bar{u} \bar{u} \\ \bar{u} u \bar{u} \\ \bar{u} \bar{u} u \end{array} \quad Se \begin{array}{l} v v v \\ v \bar{v} \bar{v} \\ \bar{v} v \bar{v} \\ \bar{v} \bar{v} v \end{array}$$

1) Dana, A System of Mineralogy.

2) Cf. Physica 5, 292 (1923), eine Diskussion über diese Voraussetzung.

3) Wyckoff, The analytic expression of the results of the theory of space-groups. 1922.

Zur Untersuchung von allen Fällen von $u = 0 - 1$ und $v = 0 - 1$ genügt eine Durchrechnung der Trajekte $u = 0 - 0,5$ und $v = 0 - 1$, die weiteren möglichen Werte der Koordinaten ergeben keine neuen Anordnungen. Und außerdem sind $u < 0,15$ und $u > 0,40$ wegen ihrer aus bekannten Strukturen entnommenen Atomwirkungsradien ausgeschlossen¹⁾.

Tabelle 4.

Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität		Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität	
	beob.	ber.	gesch.	ber.		beob.	ber.	gesch.	ber.
111	0,051	0,049	8	34 500	500				
200	67	65	2	5 300	430				
210	80	81	1	—	310				
211				—	431				
220	131	130	10	29 900	330	489	439	6	9 000
300				—	511				
221				—	432				
310				—	520				
311	179	179	9	23 100	521				
222	196	195	4	19 000	440	520	521	1	4 800
320	209	212	1	—	441				
321				—	522				
400	260	264	4	5 900	433				
410				—	530				
322				—	321	567	569	2	10 500
330				—	442				
411				—	600		385		4 800
331	309	309	6	10 800	610				
420	323	325	1	2 800	531				
421				—	611				
332				—	620	651	649	1	8 300
422	390	391	8	13 500					

In Fig. 4 ist in fünf Zeichnungen der Verlauf der Intensitäten der Linien von (210), (220), (320) und (400) entworfen. Die Kurven sind graphisch auf folgende Weise konstruiert worden.

Es sei die Intensität

$$I \sim \frac{|S|^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot n \cdot (1 + \cos^2 \vartheta)^2,$$

1) Bragg, X-rays and Crystal structure. 1924.

2) $|S|$ = Strukturfaktor, $\frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$ = Lorentzfaktor, n = Anzahl der Kristallflächen,

$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$ = Polarisationsfaktor.

Fig. 1.

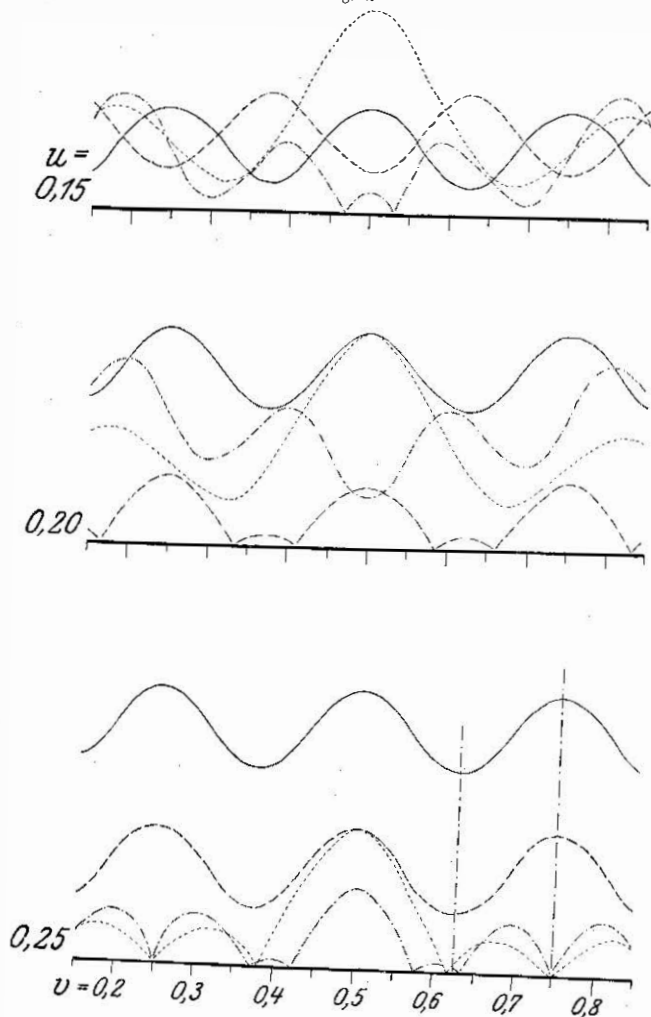
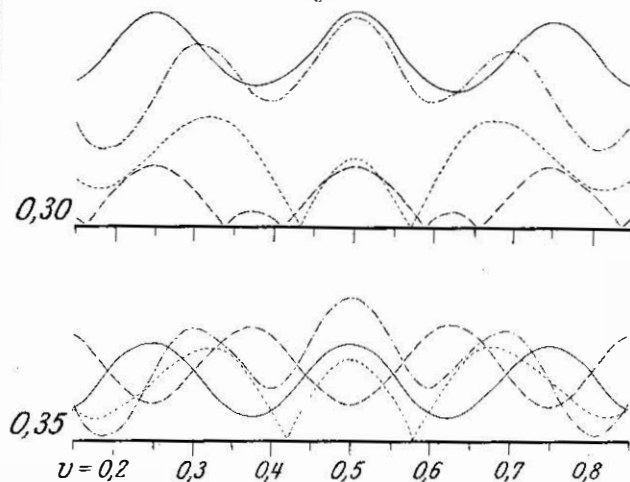


Fig. 1.



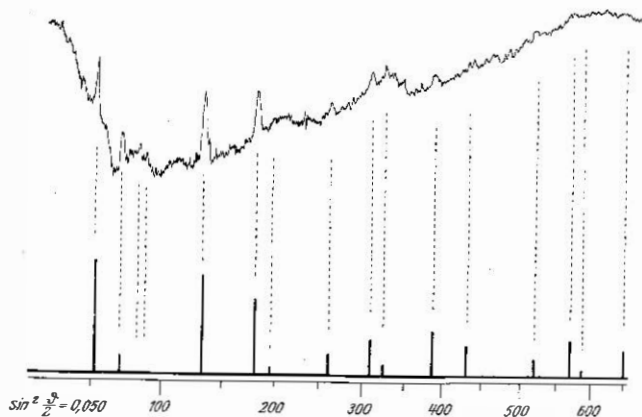
- (210) -----
 (220) -----
 (320) -----
 (400) -----

dann besteht S^2 aus zwei vierteiligen Größen, von denen die erste Kosinus- und die zweite Sinuswerte enthält. Wenn es nun möglich ist Flächen anzugeben, für welche das Sinusglied = 0 wird, dann ist die Wurzel aus dem oben gegebenen Ausdruck konstruierbar, und diese Wurzel kann ein ziemlich genaues Bild der Intensität geben. Auf diese Weise ist das zeitraubende Durchrechnen des Einflusses von zwei Parametern in manchen Fällen zu umgehen.

Bei der zu untersuchenden Struktur verschwinden die Sinusglieder der Flächen, die einen Index 0 enthalten. Aus den Zeichnungen geht hervor, daß nur bei $u = 0,25$ und $v \sim 0,25$ oder $\sim 0,375$ und $u = 0,25$, $v \sim 0,625$ oder $\sim 0,75$ das Verhältnis der konstruierten Intensitätswerte den beobachteten nahe kommt.

$u = 0,25$ und $v = 0,25$ oder $0,375$ brauchen nicht näher untersucht zu werden, weil die Atomwirkungsradien von *Hg* und *Se* größer sind, als daß diesen Werten einige Wahrscheinlichkeit zukommt. $u = 0,25$ und $v = 0,625$ ergibt für die Intensitäten von (222) und (400) bzw. 7100 und 960, die vollkommen in Widerspruch mit der Beobachtung stehen. $u = 0,25$ und $v = 0,75$. Die Koordinaten wären dann:

Fig. 2.



Die registrierten und berechneten Intensitäten für *Hg*[000] usw. und *Se*[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$] usw. (Sphaleritstruktur).

$$\begin{array}{c}
 \text{Hg} \\
 \left(\begin{array}{ccc}
 1 & 1 & 1 \\
 \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\
 \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4}
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{Se} \\
 \left(\begin{array}{ccc}
 3 & 3 & 3 \\
 \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\
 \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\
 \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4}
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Diese Struktur ist dieselbe wie die des Steinsalzes. Die berechneten Intensitäten stimmen nicht alle mit der Beobachtung, z. B. Linie (200) würde bei *NaCl*-Struktur stärker sein als (111), und nicht, wie auf den Aufnahmen, beträchtlich schwächer.

$T_{\frac{1}{4}}$. Die möglichen Anordnungen sind wie bei Steinsalz und Sphalerit. Die erstgenannte genügt nicht der Beobachtung, bei der zweiten aber sind die berechneten Intensitäten recht gut mit den Beobachtungen in Einklang.

In der Tabelle 1 auf S. 467 sind alle berechneten Werte eingetragen. Das Photometerdiagramm, aufgenommen mit dem selbstregistrierenden Apparat nach Moell¹⁾, gestattet, die gute Übereinstimmung schnell zu überblicken (Fig. 2). Nur die Linien der Flächen (210) und (320) sind unregelmäßig.

Auf gleiche Weise folgt aus der Aufnahme des Koloradoit, *HgTe*, daß Sphaleritstruktur mit den Beobachtungen recht gut übereinstimmt. Korrespondierende Linien mit $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,080$ und $0,085$ des Tiemannit kommen zwar nicht vor, aber die mit $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,209$ übereinstimmende ist ohne Zweifel anwesend.

Auf verschiedenen Aufnahmen von Sphalerit sind die mit diesen Linien übereinstimmenden Linien nicht vorhanden, und ebensowenig wurden sie bei Metacinnabarit, dem kubischen *HgS*, gefunden¹⁾. Da weys Daten über *ZnSe*, in dieser Hinsicht von großem Interesse, sind mangelhaft²⁾. Wir haben eine Aufnahme gemacht mit $F_{C_{K\alpha}}$ und γ -Strahlen und folgende Linien unzweifelbar ablesen können.

Tabelle 2.

Fläche	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$		Fläche	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
144 β	0,073	0,074	331	554	534
	78	?	420	574	580
144	86	87	422	695	696
220 β	190	188	333		
220	229	232	344	784	782
344 β	260	264			
344	319	319	530	838	840
320	376	377	440	938	929
400	463	463			

$$[\alpha = 3,66 \text{ \AA.}]$$

Die Linien $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,376$ und $= 0,838$ weisen allerdings darauf hin, daß der Strahlungsmittelpunkt *Se* nicht genau die Koordinaten $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ hat, wenn für die *Hg*-Lage (000) gesetzt wird.

1) Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 60, 379 (1924). — Kolkmeier, Bijvoet en Karsen, Versl. v. d. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, XXXIII, 1, 327 u. 2, 228 (1924).
2) Phys. Rev. 21, 380 (1923).

Eine kleine Verschiebung bedeutet aber sofort, daß das Mineral nicht mehr der hexakistetraedrischen Klasse zugehört, sondern der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen, und zwar die auf S. 466 genannte Voraussetzung behauptend, der Gruppe T^4 ; die Koordinaten sind dann:

$$\begin{array}{l}
 Hg \begin{cases} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \bullet \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{cases} \\
 Se \begin{cases} u & u & u \\ u + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - u & \bar{u} \\ \bar{u} & u + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - u \\ \frac{1}{2} - u & \bar{u} & u + \frac{1}{2} \end{cases} \\
 [u \sim \frac{1}{4}].
 \end{array}$$

Zusammenfassend können wir also behaupten, daß Tiemannit und Koloradoit annähernd oder genau Sphaleritstruktur besitzen (T^2_a). Der Parameterwert von *Se* ist wahrscheinlich nicht genau $\frac{1}{4}$ ($Hg[000]$ usw. genommen); diese Abweichung ist bei Sphalerit und Metacinnabarit, wenn überhaupt anwesend, so klein, daß das leichte *S*-Atom an den im Text genannten Stellen keine wahrnehmbaren Linien erzeugt.

Aus $a = 6,04 \text{ \AA}$ folgt für das s. G. des Tiemannit $8,41$ (Dana, A System of Mineralogy, gibt $8,30-8,47$ an), für Koloradoit $a = 6,43$, s. G. $8,20$ (Dana: $8,627$). Die Entfernung $Hg-Se$ beträgt $2,62 \text{ \AA}$ und $Hg-Te$ $2,78 \text{ \AA}$ (Sphaleritanordnung), was in befriedigender Übereinstimmung ist mit den aus anderen Strukturen berechneten Atomwirkungsradien:

$$\begin{array}{l}
 Se = 1,17 \text{ \AA}^1), \\
 Te = 1,33 \text{ \AA}^1), \\
 Hg = 1,50 \text{ \AA}
 \end{array}$$

(aus Metacinnabarit, $a = 5,80^2$), und dem Atomwirkungsradius von $S = 1,02^1$)).

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Grutterink herzlich Dank sagen dafür, daß er so liebenswürdig war, diese Untersuchungen zu ermöglichen und zu unterstützen.

Delft (Holland).

Mineralogisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

1) Mauguin, La structure des cristaux. 459 (1924).

2) Lehmann l. c.; Kolkmeyer, Bijvoet en Karsen, l. c.