

NOTIZ ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR DER KORUND-HÄMATITGRUPPE.

VON
FR. ULRICH.

Vorliegender Bericht möge als vorläufige Mitteilung betrachtet werden über eine systematische Untersuchung der Kristallstruktur der Sesquioxyde, mit welcher ich mich seit April d. J. auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT im mineralogischen Institut der Universität Kristiania beschäftige.

Die ersten (allerdings relativ unvollständigen) Messungen vom *Korund* und *Hämatit* nach ihrer Reflexionsmethode haben bekanntlich die Herren W. H. und W. L. BRAGG publiziert¹, ohne jedoch genauere Festlegung der Atomschwerpunktslagen durchzuführen. Auf Grund derselben haben sowohl A. JOHNSEN als auch P. NIGGLI geschlossen, daß $\{3\bar{1}\bar{1}\} = \{40\bar{4}1\}$ Elementarparallelepiped ist und zwei Moleküle enthält. Später hat J. A. HEDVALL² unanalytierte *Debye-Scherrer Diagramme* publiziert, während neuerdings W. P. DAVEY in zwei Notizen³ Angaben über die Dimensionen des Elementarparallelepipeds auf Grund der Pulveraufnahmen veröffentlicht hat, jedoch ohne jeglichen Beleg. Übrigens weichen die Angaben der Dimensionen wenigstens für Al_2O_3 in beiden Notizen sehr stark voneinander ab und wenn DAVEY in der Notiz „Precision measurments of the crystal structures of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 “, Phys. Rev. 21, 6, 716,

¹ W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, X rays and crystal structure, London 1915, 1918.

² Arkiv f. Kemi, Mineral. Geol. 8, Nr. 11; Zeitschr. f. anorg. Chem. 120, 327, 1922.

³ W. P. DAVEY, E. O. HOFFMANN, Phys. Rev. 15, 1922, 333. W. P. DAVEY, Phys. Rev. 21, 6, 716, 1923.

1923“ über *drei* Moleküle im Elementarparallelepiped spricht, so ist dies mir nicht verständlich, denn es kommt im ganzen hexagonalen System keine *neunzählige Punktlage* vor. Die Symmetrie der Verbindung Al_2O_3 hat G. SHEARER¹ sehr ausführlich diskutiert. In der letzten (4.) Auflage ihres klassischen Buches (1924) kommen die Herren BRAGGS auf die Struktur des Korundes nochmals zurück, und geben als definitive Daten folgendes an:

1 Molekül im Grundrhomboeder, $a = 4.75, c = 6,49 \cdot 10^{-8}$ cm

Auf die neueste Arbeit von CH. MAUGUIN² werde ich noch später zurückkommen.

Bei meinen Untersuchungen über Korund habe ich zuerst synthetischen Leukosaphir gebraucht, später wurden mir für LAUE- und Drehspektralaufnahmen die FRÉMYschen Rubine durch gefälliges Entgegenkommen des H. Prof. A. LACROIX in Paris zur Verfügung gestellt.

Bereits bei der Berechnung des ersten Pulverdiagramm von Korund hat sich gezeigt, daß sich die auftretenden Linien nicht durch eine quadratische Form interpretieren lassen, welche auf Grund des Elementärparallelepipedes $a = 4,75, c = 6,49$ aufgestellt wurde. Weil aber *Lauebilder* die beste Kontrolle einer Struktur bilden, habe ich dann eine Reihe Aufnahmen an verschiedenem Material und unter zweckmäßig geänderten Versuchsbedingungen gemacht. Es wurde dabei eine Coolidge-röhre mit Wolframantikathode gebraucht und als Lauekamera die von A. HADDING³ angegebene einfache Form. Die Diagramme wurden dann nach der von WYCKOFF⁴ angegebenen Methode in die gnomonische Projektion übergeführt und nach der GOLDSCHMIDTSchen Methode beziffert. Eventuelle Nachprüfung wurde auf Grund der von RINNE⁵ und SCHIEBOLD⁶

¹ Proceedings of the Phys. Soc. of London, Vol. 35, 2, 1923, 81.

² C. R. 1924, 25. II. Sur la structure cristalline du corindon et de l'oligiste.

³ De röntgenkristallografiska apparaterna och deras användning. Lund 1921.

⁴ Am. J. of Sc. 50, 317, 1920.

⁵ Beiträge zur Kenntnis der Kristallröntgenogramme. I. II. 1915. Abh. der math.-phys. Klasse der Ges. Wiss. zu Leipzig. Bd. LXVII.

⁶ Die Verwendung der Lauediagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates. Abh. der math. phys. Kl. der Ges. Wiss. Leipzig XXXVI. II. 1920.

angegebenen Arbeitsweise durchgeführt. Die nebenstehende Figur Nr. 1 zeigt das Lauediagramm eines 0.28 mm dicken FRÉMYschen Rubins, welcher genau senkrecht zur Basis (111) durchstrahlt wurde. Abstand Krystall—Platte war gleich 40 mm, Spannung betrug ca. 67 KV, Stromstärke 3 MA, Expositionszeit 3 Stunden. Fig. 3 zeigt die gnomonische Projektion der im Lauediagramm auftretenden Strukturflächen. Das Diagramm zeigt eine trigonale Symmetrie, entsprechend der Klasse D_3^d , welcher die ganze Gruppe angehört. Sein charakteristisches Gepräge ist durch die Büschel von Zonenkurven bedingt, welche alle durch die Reflexe des negativen Rhomboeders (02 $\bar{2}$ 1) hindurchgehen. Es wurden folgende Formen festgestellt:

No.	Index		Laue- positions- winkel α (Glanz- winkel) berechnet	d berech- net nach Bragg	d in Wirk- lichkeit	Primitiv (02 $\bar{2}$ 1) = {11 $\bar{1}$ }	Inten- sität
	Bravais (h i k l)	Miller (p q r)					
1	(20 $\bar{2}$ 1)	(5 $\bar{1}$ 1)	17° 36'	0.654 Å	1.307 Å	($\bar{1}$ 22)	1/2
2	(02 $\bar{2}$ 1)	(11 $\bar{1}$)	17° 36'	1.961 "	3.923 "	(010)	3
3	(11 $\bar{2}$ 1)	(41 $\bar{2}$)	20° 07'	0.743 "	0.743 "	($\bar{1}$ 52)	1/2
4	(21 $\bar{3}$ 1)	(20 $\bar{1}$)	13° 29'	1.512 "	1.512 "	($\bar{1}$ 21)	4
5	(40 $\bar{4}$ 1)	(3 $\bar{1}$ 1)	9° 01'	1.016 "	2.032 "	($\bar{1}$ 11)	4
6	(13 $\bar{4}$ 1)	(21 $\bar{2}$)	9° 59'	1.124 "	1.124 "	($\bar{1}$ 30)	5
7	(24 $\bar{6}$ 1)	(31 $\bar{3}$)	6° 50'	0.775 "	1.451 "	($\bar{1}$ 20)	3
8	(62 $\bar{8}$ 1)	(5 $\bar{1}$ 3)	5° 02'	0.571 "	1.142 "	($\bar{2}$ 21)	1/2
9	(31 $\bar{4}$ 2)	(30 $\bar{1}$)	19° 23'	1.041 "	1.041 "	($\bar{1}$ 32)	2
10	(50 $\bar{5}$ 2)	(4 $\bar{1}$ 1)	14° 14'	0.7975 "	0.7975 "	($\bar{2}$ 33)	5
11	(23 $\bar{5}$ 2)	(31 $\bar{2}$)	16° 14'	0.906 "	0.906 "	($\bar{1}$ 41)	5
12	(15 $\bar{6}$ 2)	(32 $\bar{3}$)	12° 50'	0.720 "	0.720 "	($\bar{1}$ 50)	3
13	(61 $\bar{7}$ 2)	(5 $\bar{1}$ 2)	10° 57'	0.616 "	0.616 "	(343)	1/2
14	(34 $\bar{7}$ 2)	(41 $\bar{3}$)	11° 47'	0.662 "	0.662 "	($\bar{2}$ 51)	1/2
15	(53 $\bar{8}$ 2)	(50 $\bar{3}$)	10° 16'	0.578 "	0.578 "	($\bar{3}$ 52)	1/2
16	(41 $\bar{5}$ 3)	(40 $\bar{1}$)	21° 38' 1/2'	0.829 "	0.829 "	($\bar{1}$ 43)	2
17	(14 $\bar{5}$ 3)	(32 $\bar{2}$)	21° 38' 1/2'	0.829 "	0.829 "	(051)	2
18	(52 $\bar{7}$ 3)	(50 $\bar{2}$)	16° 57'	0.630 "	0.630 "	($\bar{2}$ 53)	2
19	(25 $\bar{7}$ 3)	(42 $\bar{3}$)	16° 57'	0.630 "	0.630 "	($\bar{1}$ 61)	2
20	(44 $\bar{8}$ 3)	(51 $\bar{3}$)	15° 22'	0.5726 "	1.145 "	($\bar{1}$ 31)	3
21	(71 $\bar{8}$ 3)	(61 $\bar{2}$)	14° 09'	0.528 "	0.528 "	(354)	1
22	(17 $\bar{8}$ 3)	(43 $\bar{4}$)	14° 09'	0.528 "	0.528 "	($\bar{1}$ 70)	1
23	(8.2. $\bar{1}$ 0.3)	(7 $\bar{1}$ 3)	11° 44'	0.4395 "	0.879 "	($\bar{2}$ 32)	2
24	(2.8. $\bar{1}$ 0.3)	(53 $\bar{5}$)	11° 44'	0.4395 "	0.879 "	($\bar{1}$ 40)	2

No.	Index		Laue- positions- winkel α (Glanz- winkel) berechnet	d berech- net nach Bragg	d in Wirk- lichkeit	Primitiv (02 $\bar{2}$ 1) = {1 $\bar{1}$ 1}	Inten- sität
	Bravais (h i k l)	Miller (p q r)					
25	(70 $\bar{7}$ 4)	(6 $\bar{1}$ 1)	19° 55'1/2'	0.5525 Å	0.5525 Å	($\bar{2}$ 55)	1 1/2
26	(43 $\bar{7}$ 4)	(51 $\bar{2}$)	22° 39'	0.624 „	0.624 „	($\bar{1}$ 63)	1
27	(16 $\bar{7}$ 4)	(43 $\bar{3}$)	21° 12'	0.585 „	0.585 „	(071)	1
28	(07 $\bar{7}$ 5)	(44 $\bar{3}$)	24° 22'1/2'	0.535 „	0.535 „	(181)	2 1/2
29	(80 $\bar{8}$ 5)	(7 $\bar{1}$ 1)	21° 38'	0.478 „	0.956 „	($\bar{1}$ 33)	1/2
30	(45 $\bar{9}$ 5)	(62 $\bar{3}$)	22° 06'	0.488 „	0.488 „	($\bar{1}$ 83)	1/2
31	(72 $\bar{9}$ 5)	(70 $\bar{2}$)	21° 11'	0.4687 „	0.4687 „	($\bar{2}$ 73)	1/2
32	(6.4. $\bar{1}$ 0.5)	(71 $\bar{3}$)	19° 59'1/2'	0.4435 „	0.887 „	($\bar{1}$ 42)	1
33	(3.7. $\bar{1}$ 0.5)	(63 $\bar{4}$)	19° 38'	0.436 „	0.436 „	($\bar{1}$ 92)	1
34	(10.2. $\bar{1}$ 2.5)	(9 $\bar{1}$ 3)	15° 54'	0.355 „	0.710 „	(243)	1
35	(7.1. $\bar{8}$.6)	(70 $\bar{1}$)	26° 29'	0.4866 „	0.4866 „	($\bar{1}$ 76)	1
36	(8.8. $\bar{1}$ 6.9)	(11.3. $\bar{5}$)	22° 23'	0.2745 „	0.549 „	($\bar{1}$ 73)	1/2

Aus dem Diagramm kann man sofort erkennen, daß das Raumgitter des Korundes die *Schönfliessche* Translationsgruppe Γ_{Rh} zu Grunde hat, außerdem aber folgt daraus *die Flächenzentrierung des kristallographischen Grundrhomboeders*. Es treten nämlich bei den Strukturebenen mit hohen Indizes ausschließlich ungerade Indizes (pqr) auf, was das Kennzeichen des flächenzentrierten Raumgitters ist, da bei ihm der Strukturfaktor für gemischte Indizes in erster Ordnung der Interferenz verschwindet. Übrigens hat auch neuestens CH. MAUGUIN auf Grund der Reflexionsmessungen beim Korund und Hämatit gefunden, daß die Entfernung d (pqr) bei den Flächen mit allen ungeraden Indizes doppelten Wert beträgt, als man auf Grund der BRAGGSchen Angaben herausrechnet. Es ist gerade für das flächenzentrierte Gitter charakteristisch, daß die Röntgenperiode bei den Flächen mit gemischten Indizes die Hälfte der Identitätsperiode beträgt, während sie bei den Flächen mit allen ungeraden Indizes der Identitätsperiode gleich ist. Wenn aber das Grundrhomboeder flächenzentriert ist, so kann es nicht 1 Molekül Al_2O_3 enthalten, wie die Herren BRAGGS angeben. Daß wirklich ein flächenzentrierter Bautypus vorliegt, geht auch aus dem Vergleiche mit Flußspatdiagramm nach (111) hervor,

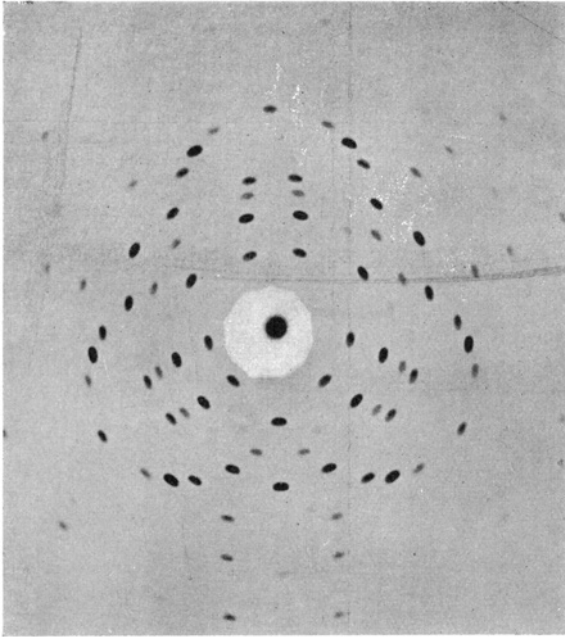


Fig. 1. Das Lauediagramm von Korund nach der Basis (111).

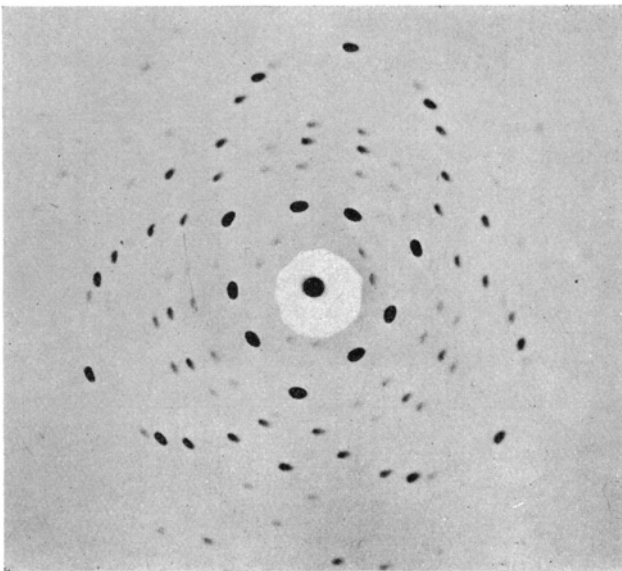


Fig. 2. Das Lauediagramm von Flußspat (111).

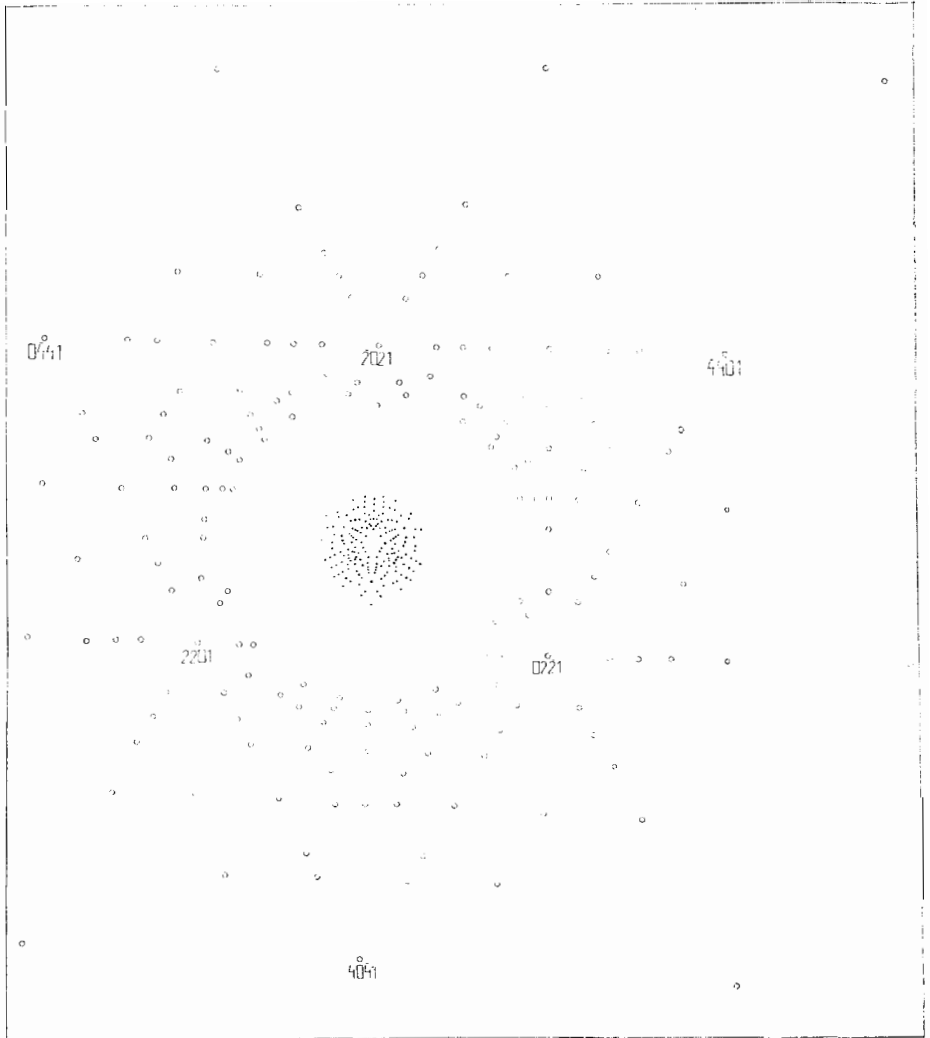


Fig. 3. Gnomonische Projektion der im *Lauediagramm* vom Korund nach der Basis (111) auftretenden Strukturflächen.

welches in Fig. 2 abgebildet ist. Die geometrische Ähnlichkeit der beiden Bilder ist frappant.

Weiteren Beweis dafür, daß die BRAGGSche Angabe eines Moleküls im Grundrhomboeder nicht richtig ist, bekommen wir durch die Untersuchung der in einzelnen Interferenzpunkten enthaltenen Wellenlängen. Mittels eines KCI Diagramms, welches unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, habe ich als kleinste noch wirksame Wellenlänge λ_{\min} 0.208 Å gefunden. Die Entfernung der Strukturebenen im Korund kann man entweder auf Grund der von BRAGGS oder von HULL mitgeteilten Formeln berechnen und dann unter Benutzung des Glanzwinkels α findet man nach der Reflexionsgleichung $n\lambda = 2d \sin \alpha$ die zugehörige Wellenlänge. Es müßte so zum Beispiel im sehr kräftig geschwärzten Punkte von (313) eine Wellenlänge von 0.184 Å vorhanden sein, im (513) sogar 0.10. Und doch erscheint die Form (313) mit großer Intensität auch auf solchen Diagrammen, welche bei einer Spannung von 50 KV, resp. 43 KV aufgenommen wurden. Wenn man bei der Fläche (513) mit wirklich gefundenen $\lambda_{\min} = 0.20$ Å die Kantenlänge des Grundrhomboeders berechnet, kommt man zu dem Werte $a = 7.08$ Å, welcher acht Molekülen entspricht. Auf Grund der quadratischen Form mit acht Molekülen im Grundrhomboeder ist es auch gelungen, alle Linien des Debye-Diagrammes restlos zu deuten. Dabei wurde für a der Wert 6.982 Å gefunden. Wenn das kristallographische Grundrhomboeder 8 Moleküle enthält, muß natürlich das Rhomboeder $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$ zwei Moleküle enthalten und Elementarparallelepiped sein, wie es die Herren BRAGGS im weiteren aus Symmetriegründen auch annehmen.

Das Lauediagramm von Eisenglanz weist denselben Charakter auf, nur sind infolge der anderen Zusammensetzung einige neue Strukturflächen sichtbar geworden, und außerdem ist die Intensität anderer Punkte anders verteilt. Die Ableitung der Struktur auf Grund von Drehspektalaufnahmen wird in der ausführlichen Publikation mitgeteilt werden, welche voraussichtlich im Frühjahr 1925 erscheinen wird.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß ich auch die β -Modifikation vom Al_2O_3 untersucht habe, welches Material

durch liebenswürdige Vermittlung des H. Dr. WYCKOFF dem mineralogischen Institut der Universität Kristiania zur Verfügung gestellt wurde. Das β - Al_2O_3 ist hexagonal.

Neuestens ist es mir gelungen, mittels *Debye*-Diagrammen noch eine dritte, reguläre Al_2O_3 -Modifikation, γ - Al_2O_3 , festzustellen. Sie ist bis ca. 930° existenzfähig, bei höherer Temperatur geht sie in Korund über; vielleicht ist diese mit TAMMANN'S „säurelöslichem Al_2O_3 “ identisch.

Kristiania, im Oktober 1924.
