Über die Mehrdeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung

Von GEORG MENZER

Aus dem Max-Planck-Institut, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen (Hohenz.)
(Z. Naturforschg. 4a, 11–21 [1949]; eingegangen am 4. September 1948)

A. L. Patterson machte in einigen Abhandlungen darauf aufmerksam, daß die röntgenographische Strukturanalyse nicht immer zu eindeutig bestimmbarer Strukturen zu führen braucht, weil es die Möglichkeit gibt, eine bestimmte Anzahl von Atomen im Gitter auf verschiedene Weise so anzuordnen, daß die Intensitäten aller Reflexe (hkl) für die verschiedenen Anordnungen die gleichen sind. In dieser Mitteilung werden die Kriterien dafür aufgestellt, wann zu einer gegebenen Struktur eine andere möglich ist, die zu den gleichen Reflexintensitäten führt, und welche Atomlagen diese Struktur aufweisen muß.

Zu einer vollständigen Strukturbestimmung gehört außer der Festlegung der Elementarzellenform und -größe und der Raumgruppe auch die Ermittlung der Orte aller Atome einer Zelle. Für diese Aufgabe ist die Kenntnis der Intensitäten der gebeugten Strahlen notwendig, denn die Berechnung der Atomörter ist im Grunde die Lösung der Intensitätsgleichungen

$$I_{hkl} = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2) P_{hkl}, \quad (1)$$

$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi (h m_i + k n_i + l p_i), \quad (1a)$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \sin 2\pi (h m_i + k n_i + l p_i)^* \quad (1b)$$

nach den Parametern m_i , n_i , p_i aller in der Zelle enthaltenen Atome, durchnummeriert von $i = 1$ bis $i = N$. Dabei ist I_{hkl} die Intensität des an der Netzebene (hkl) reflektierten Strahls, P_{hkl} ein von m, n, p unabhängiger Faktor, der leicht zu berechnen ist, und f_i das Beugungsvermögen des i -ten Atoms.

Der Ausdruck für B_{hkl} verschwindet, wenn in der Struktur zu jedem Punkt $m_i n_i p_i$ ein von der gleichen Atomart besetzter Punkt $\bar{m}_i \bar{n}_i \bar{p}_i$ existiert, d. h. wenn der Koordinatenursprung Inversionszentrum ist. Fehlt das Inversionszentrum, so hat die zu einer gegebenen Struktur inverse die gleichen A_{hkl} , und nur durch die Vorzeichen

der B_{hkl} unterscheiden sich die beiden Strukturen. In die Intensitäten (1) gehen aber auch die B im Quadrat ein. Zwei inverse Strukturen geben daher für gleiche (hkl) gleiche Intensitäten.

Daß es aber auch nicht-inverse Gitter gibt, die gleiche Intensitäten entsprechender Beugungsmaxima liefern, darauf haben gelegentlich einer unvollständigen Bestimmung der Struktur von Bixbyit, $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$, L. Pauling und M. D. Shappel¹ hingewiesen. Sie fanden, daß die 24-zählige zentrosymmetrische Punktlage mit einem Freiheitsgrad $T_h^7 - 24(d)^2$ für die Parameterwerte m und $-m$ gleiche, oder nur im Vorzeichen verschiedene A_{hkl} ergibt und trotzdem zu zwei Punktanordnungen führt, die sich durch keine Symmetrioperation zur Deckung bringen lassen. Einen analogen Fall entdeckte A. L. Patterson³ in der 48-zähligen, ebenfalls zentrosymmetrischen Punktlage $O_h^{10} - 48(f)^4$ mit einem Freiheitsgrad. Patterson fand keine weiteren Punktlagen, die sich ähnlich verhielten, und drückte die Hoffnung aus, daß dies anderen beschieden sein möge. Daher sei hier ein dritter Fall erwähnt, der ebenfalls der Raumgruppe O_h^{10} angehört: die beiden 24-zähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad 24(c) und 24(d) weisen gleiche oder im Vorzeichen verschiedene Strukturamplituden A_{hkl} auf⁵. Beide Punktlagen lassen sich durch keine Symmetrioperation als Ganzes zur

² Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1935, Bd. I, S. 323.

³ A. L. Patterson, Nature [London] 143, 939–940 [1939].

⁴ Internationale Tabellen, Bd. I, S. 375; bei Patterson³ versehentlich als 24(f) bezeichnet.

⁵ G. Menzer, Z. Kristallogr. 69, 312, 314 [1928].

* In den folgenden analogen Gleichungen sind die Ausdrücke für B nicht vollständig ausgeschrieben; sie unterscheiden sich von denen für A nur durch den Sinus an Stelle des Cosinus.

¹ L. Pauling u. M. D. Shappel, Z. Kristallogr. 75, 128 [1930].

Deckung bringen. Dagegen kann man durch bloße Parallelverschiebung zwei Drittel der Punkte der einen Punktlage mit Punkten der anderen zusammenfallen lassen; der Rest der ersten Punktlage nimmt dann eine inverse oder spiegelbildliche Lage gegenüber dem Rest der zweiten ein. Die beiden Punktlagen sind partiell-invers oder partiell-enantiomorph (teilweise spiegelbildlich). Das gleiche gilt auch für die beiden, durch das Vorzeichen des Parameters m unterschiedenen Lagen von $T_h^7 - 24$ (d) und $O_h^{10} - 48$ (f). Die letztere Punktlage geht übrigens für $m = 1/8$ in 24 (c), für $m = -1/8$ in 24 (d) über.

In einer zweiten, ausführlichen Arbeit versucht Patterson das Problem allgemeiner zu lösen. Er geht von der Frage aus, ob es verschiedene Strukturen mit gleichen Atomabständen, die er homometrische Strukturen nennt, gibt. Die Frage ist identisch mit jener, ob verschiedene Strukturen gleiche Intensitäten aller analogen Reflexe liefern können. Patterson untersucht im wesentlichen lineare Gitter (Punktreihen). Er unterteilt deren Identitätsperioden zunächst in n gleiche Teile ($n \leq 16$) und besetzt die Teilpunkte auf verschiedene Weise mit $r \leq n$ Gitterpunkten. Er erhält so 2664 verschiedene Punktkomplexe, darunter 390 homometrische Paare, 7 Triplets und 3 Quadruplets. Im weiteren Verlauf der Abhandlung wird die Lage der Gitterpunkte durch Herausrücken aus den äquidistanten Teilmarken verallgemeinert und ein Weg gewiesen, die Resultate auf zwei- und dreidimensionale Gitter zu übertragen. Es ergaben sich so, nach einem Ausdruck Pattersons, recht pessimistische Aussichten für die Strukturbestimmung, die dadurch gemildert werden, daß die homometrischen Punktlagen meist zusammen mit solchen Punktlagen auftreten, die nicht mehrdeutig sind und deshalb auch eine eindeutige Auswahl unter den homometrischen Punktlagen zulassen⁶. Trotzdem bleibt ein Gefühl der Unsicherheit in der Strukturbestimmung bestehen, solange man keine allgemeinen Kriterien für das Erkennen

homometrischer Strukturen hat. Streng genommen können bis dahin alle Strukturen angezweifelt werden, die mit Hilfe der Methode des „trial and error“ bestimmt wurden. Diese Methode liegt aber den meisten Strukturbestimmungen zugrunde, denn auch die Fourier- und die Patterson-Analyse bauen auf ihr auf.

Die Zusammenstellung solcher Kriterien ist die Aufgabe dieser Untersuchung. Das Problem wäre vollständig gelöst, könnte man alle Punktkomplexe $m_i n_i p_i, m'_i n'_i p'_i, \dots$ angeben, die für jeden Reflex (hkl) die gleichen Intensitäten I zur Folge haben. Diese vollständige Lösung läßt sich erreichen, wenn die homometrischen Punktkomplexe einzelne *einfache* Punktlagen der 230 Raumgruppen, oder aus wenigen solcher Punktlagen aufgebaut sind. Die aufzuwendende Arbeit wird um so größer, je mehr Punktlagen eine Struktur enthält. In diesen Fällen ist es deshalb zweckmäßig, sich auf die Feststellung zu beschränken, ob zu einer gegebenen Struktur eine homometrische möglich ist und, wenn das zutrifft, wie sie beschaffen sein muß.

Beschränkt man sich aber auf die Ermittlung solcher Kriterien, so läßt sich eine sehr starke Vereinfachung der Untersuchung dadurch erzielen, daß man zunächst nicht nach Punktkomplexpaaren oder -gruppen fragt, die für *jeden* Reflex (hkl) die gleiche Intensität aufweisen, sondern nur für jeden Reflex ($h00$), ($0k0$), ($00l$) an den drei Koordinatenebenen. Hierdurch werden die Kriterien zu weit gefaßt, und zu den homometrischen Komplexen gesellt sich eine weit größere Anzahl von Komplexen, die nicht homometrisch sind, weil sie sich in den Intensitäten *allgemeiner* Reflexe (hkl) unterscheiden. Man muß deshalb in einem zweiten Schritt nachprüfen, ob das Komplexpaar oder die Komplexgruppe für jeden möglichen Reflex (hkl) zur gleichen Intensität führt. Erst wenn das zutrifft, liegt ein Fall von Homometrie vor.

I. Einfache Punktlagen

In einfachen Punktlagen sind im allgemeinen alle Punkte von einer einzigen Atomart besetzt. Seltener sind zwei oder mehr Atomarten über die Punktlage statistisch verteilt. In beiden Fällen ist das Beugungsvermögen f_i für alle Glieder der Summen (1a) und (1b) das gleiche und kann deshalb vor die Summenzeichen gezogen werden. Wir

⁶ Daher führte auch der Verzicht, die Parameter der von den Sauerstoffatomen besetzten allgemeinen Punktlage des Bixbyits zu bestimmen, zum ersten Auffinden zweier homometrischer Lagen. Umgekehrt hat die Ermittlung der allgemeinen Lage der Sauerstoffatome in der Granatstruktur des Verf. die eindeutige Zuordnung der Si- und Ca-Atome auf die homometrischen Punktlagen 24 (c) und 24 (d) zur Folge gehabt. Deshalb wurde die Frage, ob sich diese Punktlagen zur Deckung bringen lassen oder nicht, damals nicht aktuell.

setzen zur Abkürzung $A' = A/f$, $B' = B/f$ und $S = A'^2 + B'^2 = I/f^2 P$.

Die Gln. (1) bis (1b) vereinfachen sich dann z. B. für Reflexe an Netzebenen parallel der YZ-Ebene zu

$$S_{h00} = A_{h00}'^2 + B_{h00}'^2, \quad (2)$$

$$A_{h00}' = \sum_{i=1}^N \cos 2\pi h m_i, \quad B_{h00}' = \dots, \quad (2a, b)$$

worin N die Zähligkeit der Punktlage ist. Für Reflexe an $(0k0)$ - und $(00l)$ -Ebenen sind, statt $h m_i$, die Argumente $k n_i$ und $l p_i$ zu setzen.

Die Summen in (2a) und (2b) nehmen für alle Punktlagen der 230 Raumgruppen einfache Ausdrücke von der Form

$$A_{h00}' = \frac{N}{R} \sum_{i=1}^R \cos 2\pi h m_i$$

an. Dabei ist im triklinen, monoklinen und rhombischen System ganz allgemein, und im tetragonalen und hexagonalen System für $(00l)$ $R = 1$. (Zum hexagonalen System sollen in dieser Untersuchung auch alle trigonalen oder alle rhomboedrischen Klassen gezählt werden.) Für $(h00)$ und $(0k0)$ wird im tetragonalen System $R = 2$. Im kubischen System ist $R = 3$ für $(h00)$, $(0k0)$ und $(00l)$. Das hexagonale System ist durch das Punkttupel $m n p$, $\bar{n} m - n p$ und $n - m \bar{m} p$ charakterisiert; auch hier ist für $(h00)$ und $(0k0)$ $R = 3$, die drei m_i sind für $(h00)$ m , $\bar{n}$, $n - m$ und für $(0k0)$ n , $m - n$, $\bar{m}$.

Setzen wir ferner $A'' = A' \cdot R/N$ und $B'' = B' \cdot R/N$, so gehen die Gln. (2) bis (2b) über in

$$F = A''^2 + B''^2, \quad (3)$$

$$A_{h00}'' = \cos 2\pi h m, \quad A_{0k0}'' = \cos 2\pi k n, \quad (3a)$$

$$A_{00l}'' = \cos 2\pi l p, \quad B_{h00}'' = \sin 2\pi h m, \quad B_{0k0}'' = \sin 2\pi k n, \quad (3b)$$

$$B_{00l}'' = \sin 2\pi l p$$

für das triklone, monokline und rhombische System; A_{00l}'' und B_{00l}'' außerdem für das tetragonale und hexagonale System;

$$A_{h00}'' = A_{0k0}'' = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi k n, \quad B_{h00}'' = \dots \quad (4a, b)$$

für das tetragonale,

$$A_{h00}'' = A_{0k0}'' = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi k n + \cos 2\pi h(n-m) \quad (5a)$$

$$B_{h00}'' = -B_{0k0}'' = \sin 2\pi h m - \sin 2\pi k n + \sin 2\pi h(n-m) \quad (5b)$$

für das hexagonale und

$$A_{h00}'' = A_{0k0}'' = A_{00l}'' = \cos 2\pi h m + \cos 2\pi k n + \cos 2\pi l p, \quad B_{h00}'' = \dots \quad (6a, b)$$

für das kubische System.

Die Beschränkung auf die Betrachtung der Reflexe $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ bringt noch eine weitere Vereinfachung mit sich. Die B'' (und B') dieser Reflexe verschwinden nämlich nicht nur dann, wenn die Punktlage ein Inversionszentrum im Koordinatenursprung hat; sie verschwinden auch, wenn beiderseits einer Koordinatenebene in gleichen Entfernungen von ihr gleich stark besetzte Netzebenen vorhanden sind. Das wird nicht nur durch Inversion bedingt, sondern auch durch Drehung oder Schraubung um 180° um eine in der Koordinatenebene liegende Symmetrieachse oder durch eine Spiegelung, Drehspiegelung oder Gleitspiegelung an der Koordinatenebene. In all diesen Fällen wollen wir die Netzebenenfolge eine *symmetrische* nennen. Ist aber keines der aufgezählten Symmetrieelemente vorhanden, dann wird $B \neq 0$ und die Netzebenenfolge *unsymmetrisch*. Die Tatsache, daß hier einfache Symmetrioperationen und Translationssymmetrioperationen (Schraubungen, Gleitspiegelungen) zum gleichen Ergebnis führen, bringt es mit sich, daß in der ersten Untersuchungsstufe nicht die 230 Raumgruppen, sondern nur die 32 Kristallklassen betrachtet zu werden brauchen.

In Tab. 1 sind 1 die Identität, i das Inversionszentrum, 2, 3, 4, 6 zwei- bis sechszählige Drehungsachsen, $\bar{4}$, $\bar{6}$ Inversionsachsen, n Spiegelebenen. An erster Stelle der Klassensymbole steht die Hauptachse, die im monoklinen System zur Y-

triklin	1	i	n	2	2i	monoklin
	(2)	(2i)	2 n	22	22i	rhombisch
	3	3i	3 n	32	32i	rhomboedrisch
$\bar{4}$	4	4i	4 n	42	42i	tetragonal
$\bar{6}$	6	6i	6 n	62	62i	hexagonal
	23	23i	23 n	43	43i	kubisch

Tab. 1. Die 32 Kristallklassen.

Achse, in allen übrigen zur Z -Achse gewählt wird; im kubischen System sind die drei aufeinander senkrechten zwei- oder vierzähligen Achsen die Koordinatenachsen. Die an zweiter Stelle genannten Drehungsachsen sind die zu den Hauptachsen senkrechten Nebenachsen; nur die dreizähligen Achsen des kubischen Systems verlaufen schräg unter $54^\circ 44'$ zu den Hauptachsen. Die Spiegelebenen n sind Nebensymmetrieebenen: sie verlaufen stets parallel, nie senkrecht zu den Hauptachsen. Jedes Symbol enthält nur so viel Symmetrieelemente, wie zur Ableitung der vollständigen Symmetrie einer Klasse notwendig sind. So läßt sich für jede der 32 Klassen aus deren Symbolen leicht ableiten, ob die Netzebenen $(h00)$, $(0k0)$ und $(00l)$ in symmetrischer oder unsymmetrischer Folge angeordnet sind. Symmetrische Anordnung parallel allen drei Koordinatenebenen liegt vor in den 11 Klassen mit Inversionszentrum und in den 10 Klassen: 22, 32, $\bar{4}$, $\bar{4}2$, $\bar{4}2$, $\bar{6}2$, 62, 23, $23n$, 43. Für die restlichen 11 Klassen sind die Beträge von B in Tab. 2 zusammengestellt.

Klasse	B_{h00}	B_{0k0}	B_{00l}
1	$\sin 2\pi hm$	$\sin 2\pi kn$	$\sin 2\pi lp$
n	$\sin 2\pi hm$	0	$\sin 2\pi lp$
2	0	$\sin 2\pi kn$	0
$2n$	0	0	$\sin 2\pi lp$
3	s. Gl. (5b)	s. Gl. (5b)	$\sin 2\pi lp$
$3n, \bar{4}, \bar{4}n, 6, 6n$	0	0	$\sin 2\pi lp$
$\bar{6}$	s. Gl. (5b)	s. Gl. (5b)	0

Tab. 2. Beträge der Strukturfaktorgröße B .

In den meisten der Fälle, in denen $B \neq 0$ ist, wird nach Gl. (3)

$$F = A''^2 + B''^2 = 1; \quad (7)$$

nur bei den Klassen $\bar{6}$ und 3 gilt nach Gl. (5) für die Reflexe $(h00)$

$$F = A''^2_{h00} + B''^2_{h00} = 3 + 2 [\cos 2\pi h(m+n) + \cos 2\pi h(2n-m) + \cos 2\pi h(n-2m)] \quad (8)$$

und ein ähnlicher Ausdruck für die Reflexe $(0k0)$.

Auch neun Raumgruppen der Kristallklassen $3n$, 32 und $\bar{6}2$ ($C_{3v}^{1,3,5,6}$, $D_3^{1,3,5}$, $D_{3d}^{1,2}$) führen in ihrer einfachsten Aufstellung zur Gl. (8), weil die Nebensymmetrieelemente mit der X - oder der Y -

Achse Winkel von 30° bilden. Dreht man jedoch das Koordinatensystem um 30° um die Z -Achse, so wird $B'' = 0$, und es gelten die Gl. (5a). Dann treten die Interferenzen $(h00)$ nur in durch 3 teilbaren Ordnungen auf.

1. Symmetrische Netzebenenfolge ($B'' = 0$)

Wenn $B = 0$ ist, wird der Strukturfaktor F durch die Strukturamplitude A'' allein bestimmt. A'' kann aber $\pm \sqrt{F}$ sein, d. h. zwei Punktlagen, deren Strukturamplituden sich nur im Vorzeichen unterscheiden, können homometrisch sein. Um festzustellen, welche Punktlagen mit verschiedenen Parametern absolut genommen gleiche A'' zur Folge haben, lösen wir für die verschiedenen Kristallsysteme die Gl. (3a), (4a), (5a) und (6a) nach den Parametern m, n, p bei konstantem A''_{h00} auf. Der Gl. (3a) geben wir die allgemeine Form

$$A'' = \cos 2\pi h_i m_i, \quad (9)$$

worin der Index i sich auf die Koordinatenachsen X, Y, Z bezieht. Die Gl. (9) läßt nur die mit der Symmetrie der trigonometrischen Funktionen zusammenhängenden Lösungen

$$m_i, -m_i, \quad 1/2 + m_i, \quad 1/2 - m_i$$

zu, die wir aus diesem Grunde *symmetrische* nennen wollen.

Die Gl. (4a) mit zwei Variablen m und n hat die symmetrischen Lösungen:

$$\pm m, \pm n; \quad 1/2 \pm m, 1/2 \pm n; \\ \pm n, \pm m; \quad 1/2 \pm n, 1/2 \pm m.$$

Darüber hinaus gibt es noch ein und nur ein Paar unsymmetrischer Lösungen, nämlich die beiden Parameterpaare:

$$m, n = m, 1/2 - m \\ \text{und } m', n' = 1/4 - m, 1/4 + m; \quad (10)$$

sie haben die gleichen Amplituden A''_{h00} zur Folge, wenn h ungerade oder durch 4 teilbar ist, und unterscheiden sich durch das Amplitudenvorzeichen für $h = 4n + 2$, $n = \text{ganze Zahl}$.

⁷ Die mathematischen (meist trigonometrisch-zahlentheoretischen) Sätze werden hier, der Raumersparnis wegen, nicht abgeleitet. Das soll in einer kristallographischen Zeitschrift später erfolgen.

Die ebenfalls auf den beiden Variablen m und n beruhende Gl. (5a) läßt nur symmetrische Lösungen zu: $m, n; \bar{m}, \bar{n}; n, m; \bar{n}, \bar{m}$ ⁸.

Die Gl. (6a) hat als symmetrische Lösungen die Parametertripel $\pm m, \pm n, \pm p$ und $1/2 \pm m, 1/2 \pm n, 1/2 \pm p$ sowie die Permutationen dieser Parameter. Dazu kommt ein einziges Paar unsymmetrischer Lösungen:

$$m, n, p = m, \quad 1/2 - m, \quad 1/8 \\ \text{und } m', n', p' = 1/4 - m, \quad 1/4 + m, \quad 1/8 \quad (11)$$

mit im Vorzeichen verschiedenen Amplituden für $h = 4n + 2$ und mit gleichen A''_{h00} für alle übrigen h .

Die in diesem Abschnitt aufgezählten Lösungen gelten unter der Bedingung, daß die Reflexe an den Koordinatenebenen in allen Ordnungen erscheinen. Meist sind aber die ungeraden Ordnungen ausgelöscht; bei manchen Raumgruppen kommen sogar nur die durch 3, 4 oder 6 teilbaren Ordnungen vor.

Ist q der gemeinsame Teiler aller auftretenden Ordnungen, z. B. der Reflexe $(q \times h, 0, 0)$, $h = 1, 2, 3, \dots$, so lassen sich die Gln. (3a) bis (6a) in der Form

$$A'' = \sum_i \cos 2\pi (q h) m_i = \sum_i \cos 2\pi h (q m_i) \\ = \sum_i \cos 2\pi h m_i^* \quad (12)$$

schreiben. Dann beziehen sich die Lösungen dieses Abschnitts auf die $m_i^* = q m_i$. Um zu den wirklichen Parametern m_i zu gelangen, muß man daher alle Parameterwerte der Lösungen durch q dividieren. Die variablen Größen m_i^*/q bekommen nun wieder die Bezeichnungen m_i . Aber an Stelle der konstanten Werte $1/2, 1/4, 1/8$ treten nun $1/2q, 1/4q, 1/8q$ usw. Außerdem gehören die Koordinaten $(1 + m_i^*)/q, (2 + m_i^*)/q, \dots, (q - 1 + m_i^*)/q$ nicht mehr wie für $q = 1$ identischen Punkten an, sondern Punkten innerhalb einer Identitätsperiode. Dadurch wird die Zahl der Parameter, die zu gleichen Amplituden führen, erheblich größer als für $q = 1$. So sind z. B. die Lösungen der Gl. (3a): $M/q \pm m, (M + 1/2)/q \pm m, M = 0, 1, 2, \dots, q - 1$.

⁸ Die weiteren Lösungen $\bar{n}, m - \bar{n}$ und $n - m, m$ sind die X- und die Y-Koordinaten zweier Punkte, die aus Symmetriegründen neben dem Punkt m, n, p in jedem hexagonalen Gitter vorhanden sind.

Die Ausdrücke (10) nehmen die Form an:

$$m, n = m, \quad 1/2q - m \\ \text{und } m', n' = 1/4q - m, \quad 1/4q + m, \quad (13)$$

und (11) geht über in

$$m, n, p = m, \quad 1/2q - m, \quad 1/8q \\ \text{und } m', n', p' = 1/4q - m, \quad 1/4q + m, \quad 1/8q. \quad (14)$$

Die Amplituden der zwei Punktlagen haben in beiden Fällen verschiedene Vorzeichen für $h = (4n + 2)/q$.

Im tetragonalen System, für das die Gleichungen (10) und (13) gelten, nimmt q bei $(h00)$ -Reflexen nur die Werte 1 und 2 an; im kubischen System kommt außerdem $q = 4$ vor. Die Lösungen (10) und (11) gehen nicht verloren, wenn $q = 2$ wird; sie büßen nur ihren unsymmetrischen Charakter ein und werden zu Spezialfällen der symmetrischen Lösungen. Und ebenso verhalten sich beim kubischen System die Lösungen von (11) und diejenigen von (14) für $q = 2$, in dem Fall, daß $q = 4$ wird.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Der Strukturfaktor bei unsymmetrischer Netzebenenfolge ist entweder nach (7) $F = 1$ oder für die Kristallklassen $\bar{6}$ und 3 durch (8) gegeben. $F = 1$ bedeutet, daß der Strukturfaktor vom Parameter m_i unabhängig ist. Trotzdem gibt es in diesem Fall keine homometrischen Lagen, denn die dem Parameter m_i entsprechenden Koordinaten sind entweder sämtlich einander gleich oder unterscheiden sich nur durch einfache Bruchteile der Identitätsperiode. Jede Änderung von m_i kann daher nur als Verschiebung der ganzen Punktlage oder des Koordinatenursprungs gedeutet werden.

Setzt man in der Gl. (8)

$$2n - m = \mu \quad \text{und} \quad 2m - n = -\nu, \quad (15)$$

so geht der eingeklammerte Ausdruck der Gl. (8) in die rechte Seite der Gl. (5a) über, wenn man dort μ, ν statt m, n schreibt. In jener Gleichung kann man μ, ν nur durch $-\mu, -\nu; \nu, \mu$ oder $-\nu, -\mu$ ersetzen, ohne A''_{h00} zu ändern. Daraus folgt bei Berücksichtigung von (15), daß sich F in (8) nicht ändert, wenn man m, n durch $C + m, -C + n; C + n, -C + m; C - m, -C - n; C - n, -C - m, C = 0, 1/3, 2/3$ ersetzt.

In der Raumgruppe $R3 - C_3^4$ sind alle Reflexe ($h00$), mit Ausnahme der durch 3 teilbaren Ordnungen, ausgelöscht. Das hat eine Vermehrung der Parameterpaare, die zu gleichem Strukturfaktor führen, zur Folge, von der Art, wie allgemein am Schluß des vorigen Abschnitts (I, 1) gezeigt wurde.

Die verhältnismäßig große Anzahl der symmetrischen Lösungen und ihre Vervielfältigung durch systematische Auslöschungen der Reflexe ($q \neq 1$) können den Eindruck erwecken, daß es sehr viele einfache homometrische Punktlagen gibt. Zieht man jedoch auch die allgemeineren Reflexe (hkl) für die Betrachtung heran, so zeigt es sich, daß die Homometrie bei einfachen Punktlagen recht selten ist und sich fast ganz auf das kubische System beschränkt⁹.

Zu den symmetrischen Fällen kubischer homometrischer Punktlagen gehören diejenigen der Raumgruppen T_h^7 und O_h^{10} , die in der Einleitung erwähnt wurden und die sämtlich Spezialfälle der allgemeinen Punktlagenpaare $m0p$ und $\bar{m}0p$ sind.

II. Kompositionspunktlagen

In manchen Strukturen sind zwei und mehr Punktlagen von der gleichen Atomart besetzt. Solche Komplexe von einfachen Punktlagen, die den Namen Kompositionspunktlagen tragen, sind selten in den hochsymmetrischen Systemen, häufiger in den geringer symmetrischen, dem rhombischen, monoklinen und triklinen. Die Atome, die eine Kompositionspunktlage besetzen, haben ebenso wie die Atome einer einfachen Punktlage das gleiche Beugungsvermögen. Man kann daher auch bei den Kompositionspunktlagen im Strukturfaktor das gemeinsame Beugungsvermögen f außer acht lassen und von den Gln. (2a) und (2b) ausgehen. Die Größen A' und B' erhält man dann durch Summation der Ausdrücke (2a) und (2b) über alle einfachen Punktlagen, aus denen sich die Kompositionspunktlage zusammensetzt. Besteht eine solche aus P einfachen Punktlagen der Zähligkeiten $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_P$, so ist z. B. für Reflexe an der YZ -Ebene

$$A'_{h00} = \sum_{i=1}^P \left(\sum_{j=1}^{N_i} \cos 2\pi h m_j \right), \quad B'_{h00} = \dots \quad (16)$$

⁹ Eine Zusammenstellung aller homometrischen einfachen Punktlagen soll bald dieser Mitt. folgen.

Ist N der größte gemeinsame Teiler der Zähligkeiten N_i , und $Q_i = N_i/N$, so lassen sich die Gln. (16) schreiben

$$A''_{h00} = A'_{h00}/N = \sum_{i=1}^P Q_i \cos 2\pi h m_i, \quad B''_{h00} = \dots \quad (17)$$

Bei den Kristallsystemen höherer Symmetrie sind hinter $\sum Q_i$ an Stelle von $\cos 2\pi h m_i$ oder $\sin 2\pi h m_i$ die rechten Seiten der Gln. (3a) bis (6b) einzusetzen und dabei die m, n, p mit dem Index i zu versehen.

Für die Überlegungen der beiden folgenden Abschnitte II, 1 und II, 2 ist es jedoch zweckmäßiger, den Gln. (17) eine Form zu geben, in der die einzelnen Punktlagen nicht mehr getrennt erscheinen. Ist R die Anzahl der Summanden der rechten

Seiten der Gln. (3a) bis (6b) und $S = \sum_{i=1}^P Q_i$, so lassen sich die Gln. (17) für alle Kristallsysteme zusammenfassen zu einem einzigen Paar

$$A''_{h00} = \sum_{i=1}^{RS} \cos 2\pi h m_i, \quad B''_{h00} = \dots, \quad (18a, b)$$

worin mit m_i sämtliche Parameter bezeichnet sind, also auch diejenigen, die sich auf die Y - und Z -Achse beziehen. In den Gleichungen, die (3a) und (3b) entsprechen, muß $h00$ und h sinngemäß durch $0k0$ und k oder $00l$ und l ersetzt werden.

1. Symmetrische Netzebenenfolge ($B = 0$)

Der Strukturfaktor wird durch die Gl. (18a) allein bestimmt. A''_{h00} bleibt unverändert, wenn beliebig viele m_i negativ genommen werden oder ihre Reihenfolge wechseln. Der Reihenfolgewechsel ist bedeutungslos, wenn, wie im Falle der Gl. (3a), alle einfachen Punktlagen nur durch einen Parameter in einer für sie alle gleichen Koordinatenrichtung bestimmt sind. Dagegen entstehen neue Punktlagen, wenn einzelne Parameter verschiedener zwei- oder dreiparametrischer Punktlagen miteinander vertauscht werden.

Ersatz einzelner m_i durch $\frac{1}{2} + m_i$ führt zum Vorzeichenwechsel einiger Glieder der Summe (18a) und daher zur Änderung des absoluten Wertes von A''_{h00} . Änderung aller m_i in $\frac{1}{2} + m_i$ bedeutet bloß die Verschiebung der ganzen Kompositionspunktlage um die halbe Identitätsperiode.

die den m_i zugeordnet ist. Im tetragonalen System verschiebt sich in einem solchen Fall das Gitter um die halbe Basisdiagonale, im kubischen System um die halbe Raumdiagonale. Bei hexagonalen Punktlagen hat der Ersatz aller m_i durch $1/2 + m_i$ und aller n_i durch $1/2 + n_i$ sogar die Änderung des absoluten Betrages von A''_{h00} zur Folge, es sei denn, daß entweder

$$\sum_{i=1}^P (\cos 2\pi h m_i + \cos 2\pi h n_i)$$

oder $\sum_{i=1}^P \cos 2\pi h (n_i - m_i)$ verschwindet.

Außer den aufgezählten symmetrischen Lösungen läßt die Gl. (18a) nur noch ein Paar unsymmetrischer zu. Bei beliebiger Anzahl RS der Parameter m_i unterscheiden sich die beiden Kompositionspunktlagen nur durch die Werte je zweier Parameter, die wir mit m_1, m_2 und m'_1, m'_2 bezeichnen wollen und die durch (10) bestimmt sind:

$$\begin{aligned} m_1, m_2 &= m_1, \quad 1/2 - m_1; \\ m'_1, m'_2 &= 1/4 - m_1, \quad 1/4 + m_1; \end{aligned} \quad (19a)$$

für alle übrigen m_i gilt aber außerdem die Bedingung, daß sie in beiden Punktlagen bei geradem RS die gemeinsamen Werte annehmen müssen:

$$m_3, m_4 = 1/4 \pm m_3, \quad m_5, m_6 = 1/4 \pm m_5, \dots, \quad (19b)$$

während bei ungeradem RS das Glied $m_{RS} = 1/8$ die Reihe abschließt. Dabei muß in beiden Punktlagen m_{2n} entweder gleich $1/4 + m_{2n-1}$ oder gleich $1/4 - m_{2n-1}$ sein, weil für ungerade h die beiden Werte zu verschiedenen Vorzeichen des entsprechenden Cosinus führen.

Die unsymmetrische Lösung (19) ist in allen Kristallsystemen, mit Ausnahme des hexagonalen, möglich, in dem das Argument des dritten Cosinus in (5a) kein unabhängiger Parameter, sondern eine Funktion der beiden ersten, m und n , ist. Hier tritt ein anderes Paar von Parameterreihen auf, das sich ebenfalls nur in den beiden ersten Parametern

$$m_1, n_1 = m_1, 1/2; \quad m'_1, n'_1 = 1/4 - m_1, 1/2 \quad (20)$$

unterscheidet. Die übrigen, beiden Kompositions-

punktlagen gemeinsamen Parameter müssen die Bedingung

$$\sum_{i=2}^P Q_i [\cos 2\pi h m_i + \cos 2\pi h n_i + \cos 2\pi h (n_i - m_i)] = -1 \quad (21)$$

erfüllen, weil nur dann die Strukturamplitude für $h = 4n + 2$ in beiden Fällen den gleichen absoluten Wert erhält.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Wie bei den einfachen Punktlagen sind die beiden Fälle zu untersuchen: a) A'' und B'' sind nur von Parametern abhängig, die einer einzigen Koordinatenachse entsprechen [Gl. (3a, b)]; b) A'' und B'' hängen von den X - und Y -Parametern des hexagonalen Systems ab.

a) Im ersten Fall folgt aus (18a) und (18b), wenn man berücksichtigt, daß $R = 1$ ist, für die Intensität der Reflexe an einer Koordinatenebene

$$\begin{aligned} F &= \left(\sum_{i=1}^S \cos 2\pi h m_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^S \sin 2\pi h m_i \right)^2 \\ &= S + 2 \sum_{j=1}^{S-1} \sum_{i=j+1}^S \cos 2\pi h (m_i - m_j). \end{aligned} \quad (22)$$

Wählt man in (22) einen beliebigen Punkt, etwa m_1 , zum Koordinatenursprung, so lauten die neuen Koordinaten $m_1^* = 0$, $m_i^* = m_i - m_1$, und (22) geht über in

$$\begin{aligned} F &= S + 2 \left[\sum_{i=2}^S \cos 2\pi h m_i^* \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=2}^{S-1} \sum_{i=j+1}^S \cos 2\pi h (m_i^* - m_j^*) \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Die Gl. (23) läßt keine unsymmetrischen Lösungen zu, weil diese für $h = (4n + 2)q$ für die beiden sich aus ihnen ergebenden Punktlagen verschiedene Vorzeichen des eingeklammerten Ausdrucks bedingen würden, während S stets eine positive Zahl ist. Daher könnte F nicht den nämlichen Wert für beide Punktlagen annehmen. Es sind somit nur symmetrische Lösungen möglich: Vorzeichenwechsel beliebiger vieler m_i^* und

beliebige Vertauschungen der m_i^* , einschließlich der Differenzen $(m_i^* - m_j^*)$. Dabei werden Argumente der ersten Summe von (23) durch solche der zweiten ersetzt; die Differenzen dieser ergeben die neuen Argumente der zweiten Summe. Jedem Cosinus des Ausdrucks (23) vor der Vertauschung muß ein ihm gleicher nach der Vertauschung, oder auch nach dem Vorzeichenwechsel eines Teils der Parameter entsprechen. Ist das der Fall, so können homometrische Kompositionspunktlagen vorliegen. Durch die Auflösung der Gleichungen mit den Variablen m_i^* und $(m_i - m_j^*)$ lassen sich die Beziehungen zwischen den m_i^* angeben, die die Bedingungen für Homometrie darstellen. Wegen der mit zunehmender Parameterzahl sehr rasch anwachsenden Anzahl von Permutationsmöglichkeiten ist die Durchführung einer solchen Rechnung äußerst langwierig. Für $S = 4$ mit den Parametern $m_1 = 0$, m_2 , m_3 , m_4 konnte auf diesem Wege festgestellt werden, daß die verallgemeinerte Lösung Pattersons („generalized four-point pair“): das Paar

$$\begin{aligned} m_1 = 0, \quad m_2 = 1/2, \quad m_3, m_4 = m_3 + 1/4, \\ m'_1 = 0, \quad m'_2 = 1/2, \quad m'_3 = m_3, \\ m_4 = m_3 - 1/4 = m_4 + 1/2 \end{aligned} \quad (24)$$

die allgemeinste Lösung ist. Außer dieser gibt es noch eine spezielle, nämlich das Punktlagenpaar

$$\begin{aligned} m_1 = 0, \quad m_2 = 1/13, \quad m_3 = 5/13, \quad m_4 = 11/13, \\ m'_1 = 0, \quad m'_2 = 1/13, \quad m'_3 = 8/13, \quad m'_4 = 10/13, \end{aligned}$$

das ebenfalls von Patterson angegeben wird. Alle übrigen, von Patterson für vier Punkte aufgezählten speziellen Fälle („cyclotomic sets“) folgen aus (24), wenn man dort $m_3 = Z/4n$ setzt, worin $Z = 1, 2, 3, \dots < n/2$, $n = 2, 3, 4, \dots$ ist¹⁰.

Schon für $S = 5$ und erst recht für $S = 6, 7, \dots$ erscheint es ratsam, keine expliziten Lösungen zu suchen, sondern die Parameter experimentell bestimmter Strukturen den Permutationen und Vorzeichenwechseln zu unterwerfen, wie es die Gl. (23) verlangt.

b) Für $(h00)$ -Interferenzen an hexagonalen Gittern gilt eine der Gl. (22) ähnliche:

$$\begin{aligned} F = 3S + 2 \left\{ \sum_{j=1}^{S-1} \sum_{i=j+1}^S \left[\cos 2\pi h(m_i - m_j) + \cos 2\pi h(n_i - n_j) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - n_j + m_j) \right] \right. \\ \left. + \sum_{i=1, j=1}^S \left[\cos 2\pi h(m_i + n_j) + \cos 2\pi h(n_i + n_j - m_j) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - m_j) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

Auch hier können nur Vorzeichenwechsel und Vertauschungen der Argumente zu gleichen F führen. Im Gegensatz zu (23) hat es keinen Zweck, in (24) die m_i durch m_i^* zu ersetzen, weil in hexagonalen Gittern das Koordinatensystem bis auf den Freiheitsgrad in der Z -Richtung festliegt.

Bereits bei Kompositionspunktlagen, die aus zwei einfachen hexagonalen Punktlagen zusammengesetzt sind, also für $S = 2$ und bei vier unabhängigen Variablen m_1, n_1, m_2, n_2 , führt die Gl. (25) zu der nämlichen Zahl von 15 Gliedern hinter den Summenzeichen wie die Gl. (22) oder (23) für sechs unabhängige Variable, weil bei hexagonalen Punktlagen außer den unabhängigen noch die von ihnen abhängigen Veränderlichen $n_1 - m_1$ und $n_2 - m_2$ in die Gl. (25) eingehen.

¹⁰ Danach gibt es für $4n = 16$ nur ein Paar. Patterson führt in Tab. 1 deren zwei an: das zweite ist das Paar mit $m_3 = 2/16 = 1/8$ und gehört bereits in die Gruppe $4n = 8$.

Die Beziehungen zwischen den Variablen beider Art setzt die Anzahl der Parametervertauschungen und Vorzeichenwechsel erheblich herab.

Die homometrischen Lagen, die Patterson in seiner 1944 erschienenen Mitteilung aufzählt, sind im wesentlichen spezielle und verallgemeinerte Lösungen der Gl. (24) mit $S = 4$ bis $S = 16$. Ein kleinerer Teil stellt symmetrische Lösungen der Gl. (18a) dar, wobei es vorkommt, daß homometrische Paare oder Tripel sich aus Punktlagen mit symmetrischer und unsymmetrischer Punktfolge zusammensetzen. Während, wie gezeigt wurde, unsymmetrische Lösungen der hier aufgestellten Gleichungen stets zu einem Paar homometrischer Lagen führen, deren Amplituden für $h = (4n + 2)q$ umgekehrte Vorzeichen haben, können bei symmetrischen Lösungen verschiedene Vertauschungen oder Vorzeichenwechsel der Parameter homometrische Lagen ergeben und damit homometrische Tripel, Quadrupel usw. erzeugen. Hierbei kann es geschehen, daß ein Teil des

Paares, Tripels usw. symmetrische Parameter- und damit Netzebenenfolge aufweist, der andere unsymmetrische. Das bedeutet, daß zwei Punktlagen, die zwei verschiedenen Kristallklassen und folglich zwei verschiedenen Raumgruppen angehören, homometrisch sein können.

III. Strukturen mit mindestens zwei Atomarten

Bei den bisher betrachteten einfachen Punktlagen und Kompositionspunktlagen konnte das Beugungsvermögen f außer Betracht gelassen werden, weil es für alle Punkte solcher Punktlagen wenigstens im Mittelwert das gleiche ist. Aber nur chemische Elemente oder mischkristallartige Legierungen können in einfachen Punktlagen oder Kompositionspunktlagen erscheinen. Das ist ein kleiner Teil aller Strukturtypen, deren Gitter meist sehr einfach aufgebaut sind und kaum Gelegenheit zur Homometrie bieten. Komplizierteren Bau haben die Strukturen chemischer Verbindungen von zwei oder mehreren Atomarten. Jede Atomart besetzt in der Regel eine eigene Punktlage, und nur in Ausnahmefällen können sich einige Atomarten in einer gemeinsamen Punktlage vertreten. Deshalb dürfen die Beugungsvermögen der verschiedenen Atomarten bei der Summation der Amplitudenglieder nicht mehr wie in Abschn. I und II weggelassen werden.

Für die Berechnung der Strukturaktoren gehen wir von den Gl. (18) aus, wobei wir zunächst über die RS_i Atome jeder Atomart mit dem Beugungsvermögen f_i und dann über die Anzahl V der Atomarten summieren:

$$A''_{h00} = \sum_{t=1}^V \left(f_t \sum_{i=1}^{RS_t} \cos 2\pi h m_i \right), B''_{h00} = \dots \quad (26a, b)$$

$$F = \sum_{t=1}^V f_t^2 \left[S_t + 2 \sum_{i=1}^{S_t-1} \sum_{j=i+1}^{S_t} \cos 2\pi h (m_i - m_j) \right] + 2 \sum_{t=1}^{V-1} \sum_{t'=t+1}^V \left[f_t f_{t'} \sum_{i=1}^{S_t} \sum_{i'=1}^{S_{t'}} \cos 2\pi h (m_i - m_{i'}) \right]. \quad (27)$$

Die Indizes i und j beziehen sich wie bisher auf Punkte einer Punktlage; die Punkte mit den Indizes i und i' gehören zwei verschiedenen Punktlagen mit den Indizes t und t' an. Die Glieder der ersten Summe sind von der gleichen Art wie diejenigen der Gl. (22). Sie lassen die gleichen symmetrischen Lösungen zu wie diese. Der zweite Teil der Gl. (27) kombiniert die Parameter je zweier, von verschiedenen Atomarten besetzten Punktlagen. Soll F unverändert bleiben, so müssen die mehrdeutigen Lösungen des ersten Teils der Gleichung, in den zweiten Teil eingesetzt, auch diesen unverändert lassen. Tun sie das nicht, so ergeben die aus dem ersten Teil ermittelten Parametersätze keine homometrischen Strukturen.

Für das hexagonale System sind in Gl. (26) an Stelle der einfachen Cosinus- und Sinusfunktionen die rechten Seiten von (5a) bzw. (5b) zu setzen. Daraus folgt der Strukturfaktor

1. Symmetrische Netzebenenfolge ($B=0$)

In (26a) sind die Beugungsvermögen f_i keine einfachen Funktionen der Reflexordnungen h ; sie fallen für verschiedene Atome sehr verschieden rasch mit wachsendem h ab. Deshalb müssen die V eingeklammerten Ausdrücke von (26a), die auch keine gemeinsamen oder in einfacher Weise miteinander verbundenen Variablen m_i besitzen, als voneinander unabhängig betrachtet werden. A''_{h00} bleibt unverändert, wenn die Variationen der m_i alle Klammerausdrücke unverändert lassen, also für symmetrische Lösungen. In diesem Fall kann schon die erfolgreiche Variation innerhalb eines einzigen eingeklammerten Ausdrucks, d. h. Homometrie einer einzigen Punktlage, eine Mehrdeutigkeit der Gesamtstruktur zur Folge haben.

Die Strukturamplitude A''_{h00} wechselt das Vorzeichen, wenn alle Klammerausdrücke von (26a) ihr Vorzeichen zugleich wechseln, sofern sie nicht vor und nach der Variation gleich Null sind. Ein derartiger Vorzeichenwechsel hängt aber mit einer unsymmetrischen Lösung zusammen und tritt bei Reflexen der Ordnung $h = (4n+2)q$ auf. Es müssen in diesem Fall alle V Punktlagen der Struktur einer Doppeldeutigkeit von der Art der Punktlagenpaare (10), (11), (19) oder (20) fähig sein oder für $h = (4n+2)q$ den Beitrag Null zur Gl. (26a) liefern.

2. Unsymmetrische Netzebenenfolge ($B \neq 0$)

Für den Fall, daß alle m_i einer einzigen Koordinatenrichtung angehören, folgt aus (26a, b), indem $R=1$ wird:

$$\begin{aligned}
 F = & \sum_{i=1}^V f_i^2 F_i + 2 \sum_{i=1}^{V-1} \sum_{i'=i+1}^V f_i f_{i'} \sum_{i=1}^{s_i} \sum_{i'=1}^{s_{i'}} \left[\cos 2\pi h(m_i - m_{i'}) + \cos 2\pi h(n_i - n_{i'}) + \cos 2\pi h(m_i + n_{i'}) \right. \\
 & + \cos 2\pi h(n_i + m_{i'}) + \cos 2\pi h(m_i - n_i + m_{i'}) \\
 & + \cos 2\pi h(n_i + n_{i'} - m_{i'}) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - m_{i'}) \\
 & \left. + \cos 2\pi h(n_i - m_i + n_{i'}) + \cos 2\pi h(n_i - m_i - n_{i'} + m_{i'}) \right].
 \end{aligned} \quad (28)$$

Dabei sind für F_i die F der Gl. (25) für jede Atomart einzusetzen. Deren Lösungen geben die möglichen homometrischen Formen an. Die zweite Summe in (28) schränkt wie bei (27) die Zahl dieser Formen ein.

IV. Anwendung der Ergebnisse zur Feststellung von Mehrdeutigkeiten röntgenographisch bestimmter Strukturen

Im Abschn. III wurde die Frage nach der Homometrie von Strukturen mit mehreren Atomarten auf die Untersuchung von einfachen Punktlagen und Kompositionspunktlagen zurückgeführt. Das Nebeneinander der Atomarten setzt bloß die Anzahl der möglichen homometrischen Lagen herab. Fragt man also, ob es zu einer ermittelten Struktur eine oder mehrere homometrische Formen gibt, so ist zunächst festzustellen, ob die einzelnen Atomarten in homometrischen Punktlagen angeordnet sein können. Für einfache Punktlagen lassen sich die homometrischen Formen angeben⁹. Eine Überprüfung aller ermittelten Strukturen wird daher keine Mühe machen, solange die Atomarten einfache Punktlagen besetzen. Auch das Problem der Kompositionspunktlagen, die aus 2, 3 oder 4 einfachen Punktlagen bestehen, kann als gelöst betrachtet werden; nur bei den Klassen 6 und 3 können schon Kompositionen aus zwei einfachen Punktlagen Schwierigkeiten bereiten.

Eine gewisse Komplikation bringt die Tatsache mit sich, daß Strukturen verschiedener Symmetrie, nämlich solche mit symmetrischer und unsymmetrischer Netzebenenfolge, homometrisch sein können. So hat z. B. eine Struktur der Klasse 4i symmetrische Netzebenenfolge parallel der Basis (001). Würde man alle Variationen der Parameter unter der Voraussetzung symmetrischer Netzebenenfolge (Abschn. II, 1) durchführen, so bekäme man nur homometrische Strukturen mit symmetrischer Folge. Geht man jedoch von einer Struktur etwa der Klasse 4 mit unsymmetrischer Folge aus, so können die nach II, 2 auftretenden homometrischen Strukturen auch symmetrische

Netzebenenfolge aufweisen, die allerdings nicht der Klasse 4, sondern einer höher symmetrischen angehören müssen, z. B. der Klasse 4i. Das bedeutet, daß es zu Strukturen mit symmetrischer Netzebenenfolge auch homometrische Formen mit unsymmetrischer Folge geben kann, die man nicht finden würde, wenn man die Untersuchung nach II, 1 durchführte. Deshalb ist bei Klassen mit symmetrischer Netzebenenfolge jede Punktlage zunächst in zwei Teile, am einfachsten in zwei symmetrisch zueinander liegende Hälften, zu zerlegen und die Untersuchung nach II, 2 vorzunehmen. Diese Vorsichtsregel fällt fort, wenn es in einem Kristallsystem nur Kristallklassen mit symmetrischer Folge gibt. Dies ist der Fall bei allen kubischen und für (h00)-Reflexe bei allen tetragonalen Kristallklassen.

Wenn zwei Strukturen die gleichen Strukturfaktoren für Reflexe an Netzebenen parallel zwei Koordinatenachsen liefern sollen, müssen, wie gezeigt wurde, bereits zahlreiche und eng begrenzte Bedingungen erfüllt sein. Meist werden sich dann aber verschiedene Strukturfaktoren für allgemeinere Interferenzen (hkl) ergeben. Daher werden homometrische Strukturen wahrscheinlich sehr selten sein. Aber vorausgesetzt, daß es wirklich welche gibt: wird man sie immer feststellen können? Zwei Gründe sprechen dagegen.

Erstens: Die Röntgenanalyse liefert Parameterwerte, die mit Grenzfehlern von der Größe einiger Tausendstel der Gitterkonstanten behaftet sind. Es seien z. B. bei einer Struktur drei Parameter gefunden worden, die innerhalb der Fehlergrenzen die Werte m_1 , $m_2 = 1/2 - m_1$, $m_3 = 1/8$ haben. Es gäbe ferner eine dazu homometrische Struktur mit den Parametern $m'_1 = 1/8 - m_1$, $m'_2 = 1/8 + m_1$, $m'_3 = 1/8$. Die beiden Strukturen sind aber nur dann homometrisch, wenn die Beziehungen $m_2 = 1/2 - m_1$ und $m_3 = 1/8$ streng erfüllt sind. Weichen die Parameterwerte in Wirklichkeit nur ein wenig davon ab, so gibt es kein homometrisches Strukturpaar. Der Fehlergrenzen wegen läßt sich eine solche Abweichung nicht nachweisen. Möglicherweise

können hier Untersuchungsmethoden, in denen die Friedelsche Regel nicht gilt, Abhilfe schaffen.

Die Parameter hängen auch von der Temperatur ab. Bei Temperaturänderung kann es vorkommen, daß zwei homometrische Strukturen *A* und *B* in eine Struktur *C* übergehen, zu der es keine homometrische gibt. Dabei könnte vielleicht *A* durch kleine Atomverschiebungen stetig in *C* übergehen; von *B* müßte aber ein Teil der Atome beim Übergang in *C* beträchtliche Wege zurücklegen.

Zweitens: Nicht selten haben in zwei homometrischen Strukturen, besonders in den partiell-inversen, die Atome sehr ähnliche Umgebungen: sowohl die Anzahl wie die Abstände der umgebenden Atome sind in beiden Strukturen die gleichen, nur ihre Verteilung im Raum ist verschieden. In solchen Fällen können beide Strukturen im gleichen Kristall gewissermaßen zwillingsartig durchwachsen nebeneinander vorkommen. Dann werden mit Hilfe der Strukturanalyse überhaupt nicht die wirklichen Parameter einer der beiden homometri-

schen Strukturen bestimmt, sondern die Interferenz der an beiden Gittern gebeugten Strahlen kann ganz andere Parameter vortäuschen, die zu keiner homometrischen Struktur zu führen brauchen. Man müßte schon alle homometrischen Strukturen mit einer gewissen, nicht geringen Anzahl von Parametern explizite ableiten, um gegen derartige Komplikationen gewappnet zu sein.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich kurz zusammenfassen: Es ist möglich, auszusagen, ob es zu einer beliebigen bestimmten Kristallstruktur eine homometrische geben kann, und welche Atomlagen diese haben muß. Pattersons Pessimismus in bezug auf die Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenanalyse ist unbegründet: Homometrie ist sehr wahrscheinlich keine verbreitete Erscheinung. Mit ihrem gelegentlichen Auftreten muß aber gerechnet werden. Ungenauigkeit der röntgenographischen Parameterbestimmung erschwert das Auffinden homometrischer Formen, und zwillingsartige Verwachsungen homometrischer Strukturen können es verhindern.

Zur erzwungenen Kondensation beim Arsenik¹

Von IWAN N. STRANSKI und GÜNTHER WOLFF

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 4a, 21–27 [1949]; eingegangen am 10. September 1948)

Es werden die Zusammenhänge bei der erzwungenen Kondensation im Arsenikdampf näher untersucht. Dabei ergeben sich weitere Argumente für die Vermutung, daß die erzwungene Kondensation mit einer Anregung der As_4O_6 -Dampfmolekel ursächlich verknüpft ist.

Im einzelnen wird gezeigt, daß die Anregung sowohl thermisch als auch durch Ionenstoß erfolgen kann. Die Anregungsenergie wird größenordnungsmäßig bestimmt; sie umfaßt wahrscheinlich mehrere Stufen, entsprechend dem Übergang von einer teilweisen Dissoziation (Anreißung) bis zur vollständigen Dissoziation der As_4O_6 -Molekel in einzelne As_2O_3 -Molekel.

Die Struktur des erzwungenen Kondensates selbst ist glasig. Unter dem katalytischen Einfluß feuchter Luft nimmt es Übergangs- (Claudetit- bzw. claudetitähnliche), schließlich Arsenolithstruktur an.

Eine rechnerische Auswertung der Versuchsergebnisse gewährt tieferen Einblick in den Mechanismus der Erscheinung. Die Voraussetzung für das Zustandekommen des Effektes bildet die erhöhte Konzentration an angerissenen bzw. dissoziierten Molekeln im Verein mit einer abnorm geringen Verdampfungsgeschwindigkeit des dabei entstehenden Kondensates.

Der Effekt wird auch bei anderen Substanzen gefunden: P_2O_5 , As_2S_2 , P, As und Sb_2O_3 .

Das regelwidrige Verhalten der Modifikationen des Arsens gab den Anlaß zu Untersuchungen, die zur Entdeckung eines bisher un-

bekannten Kondensationseffektes führten². In einem evakuierten, mit Platindrahtspirale ver-

¹ Gekürzte Wiedergabe der Diss. von G. Wolff, Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1948.

² I. N. Stranski u. A. Korb, Naturwiss. 33, 220 [1946]; I. N. Stranski, A. Korb u. K. Becker, Z. Naturforsch. 2a, 173 [1947].