

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Die wahrscheinlichsten Atombewegungen im Wismut während einer Schiebung.

Von **A. Johnsen** in Kiel.

Mit 4 Textfiguren.

#### Einleitung.

Seitdem festgestellt worden ist, welche Atombewegungen während der Kalkspat-Schiebung so einfach wie möglich und daher die wahrscheinlichsten sind<sup>1</sup>, haben W. H. BRAGG<sup>2</sup> und W. L. BRAGG<sup>2</sup> die atomistische Kristallstruktur des Wismuts bekannt gemacht. Daher soll in ähnlicher Weise wie Kalkspat nunmehr Wismut untersucht werden. Dieser Untersuchung gehen zweckmäßigerweise zwei Kapitel voraus: in dem einen wird der Begriff der „Strukturschiebung“ entwickelt, der die Ermittlung der möglichst einfachen Atombewegungen sehr erleichtert; in dem andern erfährt die von BRAGG's zwar eindeutig, aber nur in einem kurzen Satz gekennzeichnete Wismutstruktur eine ausführlichere und quantitative Darstellung.

#### I. Strukturschiebung.

Durchläuft jeder Punkt eines Punktgitters eine gerade, seinem Normalabstand von einer und derselben Ebene proportionale Strecke derart, daß das Gitter in sich übergeht, so vollzieht sich „Gitterschiebung“.

Streut man in den kleinen, unsymmetrischen Fundamentalbereich  $\varphi$  irgend einer Raumgruppe in beliebiger Weise beliebig viele Punkte und führt dann mit  $\varphi$  alle Operationen der Raumgruppe aus, so entsteht ein unendliches „Punktsystem“; dieses besteht aus Punktgittern, die sämtlich einander kongruent und parallel sind. Jede Kristallstruktur geht in ein solches Punktsystem über, wenn ihre Atome oder Atomgruppen durch deren Schwerpunkte ersetzt werden.

Durchläuft jeder Punkt eines Punktsystems eine gerade, seinem Normalabstand von einer und derselben Ebene proportionale Strecke derart, daß das Punktsystem in sich übergeht, so vollzieht sich „Strukturschiebung“.

<sup>1</sup> A. JOHNSEN, Physikal. Zeitschr. 15. p. 715. 1914.

<sup>2</sup> W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, X-rays and crystal structure. p 228. London 1915.

Nachdem kürzlich die Bedingungen der Gitterschiebung in neun Gleichungen festgelegt worden sind<sup>1</sup>, sollen hier diejenigen der Strukturschiebung angegeben werden.

Soll ein Punktsystem eine Strukturschiebung erfahren, so muß es zwei Bedingungen erfüllen.

Erste Bedingung. Jedes der das Punktsystem bildenden Punktgitter muß eine Gitterschiebung erfahren; das ist dann der Fall, wenn irgend eines und daher jedes dieser Punktgitter den neun Gleichungen der Gitterschiebung gehorcht.

Zweite Bedingung. Die gegenseitige Lage der das Punktsystem bildenden Punktgitter muß in sich übergehen. Sie ist offenbar durch die gegenseitige Lage derjenigen Punkte gekennzeichnet, welche von irgendeinem primitiven Parallelepipeda irgend eines jener Punktgitter absorbiert werden.

Nun wird aber ein beliebiges Gitterparallelepiped, während sein Gitter in sich übergeht, im allgemeinen nicht in sich deformiert; daher braucht auch die von ihm absorbierte Gruppe von Punkten nicht in sich überzugehen. Jedoch lassen sich Gitterparallelepipeda angeben, die in sich übergeführt werden; daher muß die Gruppe der in und auf einem solchen Parallelepipeda liegenden Punkte eine Deformation in sich erfahren. Indem wir also ein derartiges Gitterparallelepiped ausfindig machen und dann die Bedingungen aufdecken, unter denen die von ihm umfaßte Gruppe von Systempunkten in sich übergeht, erhalten wir die zweite der beiden für Strukturschiebung geltenden Bedingungen.

Ist die Schiebung von der ersten Art, so konstruieren wir mit irgendeinem parallel der Gleitfläche  $K_1$  liegenden Paar konjugierter Parameter  $k_1$  und  $k_1'$ , sowie mit dem parallel der Grundzone  $\sigma_2$  liegenden Parameter  $s_2$  ein Parallelepipeda  $\{k_1, k_1', s_2\}$  (Fig. a und b). Ist die Schiebung von der zweiten Art, so konstruieren wir mit irgendeinem parallel der zweiten Kreisschnittebene  $K_2$  liegenden Paar konjugierter Parameter  $k_2$  und  $k_2'$ , sowie mit dem parallel der Gleitrichtung  $\sigma_1$  liegenden Parameter  $s_1$  ein Parallelepipeda  $\{k_2, k_2', s_1\}$  (Fig. a und b). Jedes dieser beiden Parallelelepipeda  $\{k, k', s\}$  wird offenbar in sich deformiert und ist im übrigen entweder primitiv oder einfach zentriert. Wir betrachten  $\{k, k', s\}$  als Gitterparallelepiped von irgendeinem der das Punktsystem bildenden Punktgitter;  $\{k, k', s\}$  umfaßt dann eine Gruppe von Punkten der übrigen Punktgitter, und diese Gruppe muß daher in sich übergehen. Die hierzu erforderlichen Punktlagen der Gruppe beziehen wir auf die Richtungen von  $k_1, k_1', s_2$  bzw. von  $k_2, k_2', s_1$  als Koordinatenachsen X, Y, Z. Hat nun ein Punkt P der Gruppe die Koordinaten x, y, z, so muß ein Punkt P' mit den Koordinaten x', y', z' existieren, wo x', y', z'

<sup>1</sup> A. JOHNSEN, dies. Centralbl. 1916. p. 121—122.

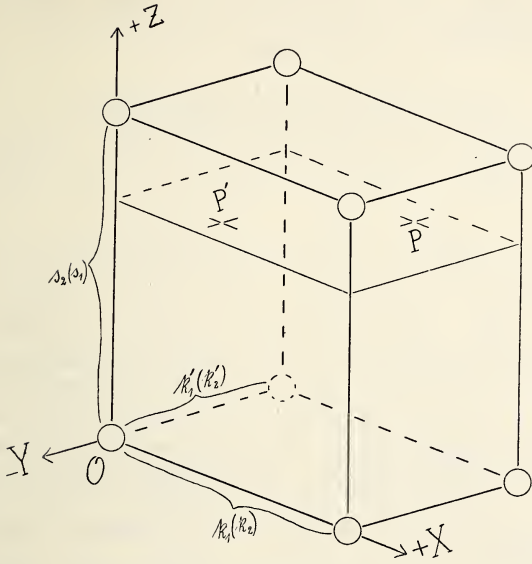


Fig. a.

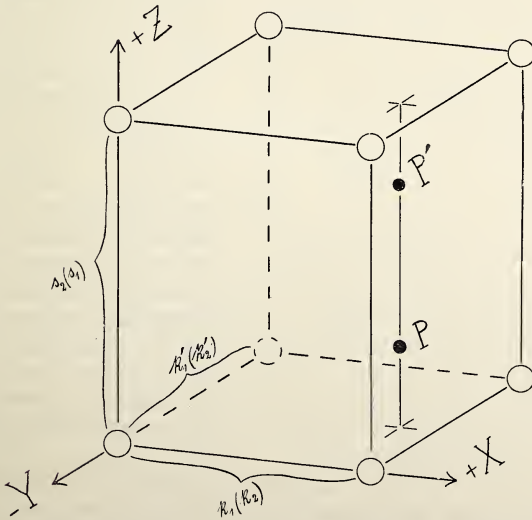


Fig. b.

in folgender Weise von  $x, y, z, k_1, k_1', s_2$  bzw. von  $x, y, z, k_2, k_2', s_1$  abhängen.

### 1. Schiebung erster Art.

Punkte P und P' in oder auf dem Parallelepipid  $\{k_1, k_1', s_2\}$ .

- Entweder (1 a)  $x' = k_1 - x, y' = k_1' - y, z' = z$  (Fig. a)  
 oder (1 b)  $x' = x, y' = y, z' = s_2 - z$  (Fig. b).

### 2. Schiebung zweiter Art.

Punkte P und P' in oder auf dem Parallelepipid  $\{k_2, k_2', s_1\}$ .

- Entweder (2 a)  $x' = k_2 - x, y' = k_2' - y, z' = z$  (Fig. a)  
 oder (2 b)  $x' = x, y' = y, z' = s_1 - z$  (Fig. b).

Das Parallelepipid  $\{k_1, k_1', s_2\}$  wird durch Hemitropie um eine Normale von  $K_1$  nur im Falle (1 a) in sich übergeführt, durch Spiegelung an  $K_1$  nur im Falle (1 b); das Parallelepipid  $\{k_2, k_2', s_1\}$  wird durch Hemitropie um  $s_1$  nur im Falle (2 a) in sich deformiert, durch Spiegelung an einer Normalebene von  $s_1$  nur im Falle (2 b). Durch andere Symmetrieoperationen aber als jene Hemitropien und Spiegelungen läßt sich eine Schiebung bekanntlich niemals ersetzen.

Aus (1 a) bis (2 b) folgt: Ist für eine Schiebung erster Art (1 a) erfüllt, so ist für die reziproke Schiebung (2 a) befriedigt, und umgekehrt; ist für eine Schiebung erster Art (1 b) erfüllt, so ist für die reziproke Schiebung (2 b) befriedigt, und umgekehrt. Daraus ergibt sich ganz allgemein:

Ist in einem Punktsystem irgendeine Strukturschiebung möglich, so ist auch die reziproke möglich.

Ist eine Strukturschiebung sowohl von der ersten als auch von der zweiten Art, so gehorcht das Punktsystem mindestens einem der vier Gleichungstripel (1 a) bis (2 b).

Wir wenden nunmehr den Begriff der Strukturschiebung auf eine gegebene Schiebung einer gegebenen Kristallart, d. h. auf eine gegebene „Kristallschiebung“ an, indem wir fragen: Welche Atome oder Atomgruppen vermögen sich während der Kristallschiebung so zu bewegen, daß das Punktsystem ihrer Schwerpunkte eine Strukturschiebung ausführt? Hierbei müssen in dem Punktsystem erstens alle Punkte eines und desselben Gitters die Schwerpunkte kongruenter oder spiegelbildlich gleicher Atome bzw. Atomgruppen bilden und zweitens die Punkte P und P' zweier Gitter ebenfalls die Schwerpunkte kongruenter oder spiegelbildlich gleicher Atome bzw. Atomgruppen sein.

Die obige Untersuchung gibt Anlaß zu folgender Hypothese: Die Struktur jeder schiebungsfähigen Kristallart ist aus Atomen oder Atomgruppen so aufgebaut, daß deren Schwerpunkte während der Kristallschiebung eine Strukturschiebung ausführen. Hiermit ist

die Kristallschiebung in zwei Vorgänge zerlegt: Strukturschiebung eines Schwerpunktsystems und Deformation von Atomen oder Atomgruppen derart, daß der Effekt der Kristallschiebung zustande kommt.

## II. Die Struktur der Wismutkristalle.

BRAGG'S<sup>1</sup> beschreiben die Struktur von Wismut und von Antimon lediglich mit folgenden Worten: „Bismuth and antimony have been found to be exactly like the diamond in construction, except that the whole structure is distorted along a trigonal axis.“

Das Raumgitter ist also rhomboedrisch mit  $\{\bar{1}11\}$  als primitivem Rhomboeder, und zwar bilden die Atomschwerpunkte zwei derartige Gitter, die annähernd um den Betrag  $c$  längs der dreizähligen Achse gegeneinander verschoben sind, wenn der Abstand der beiden Polecken des primitiven Rhomboeders  $\{\bar{1}11\}$  mit  $4c$  bezeichnet wird. Inmitten der Verbindungsstrecken je zweier längs  $[111]$  benachbarter Atome liegen die Inversionszentren, in denen drei Scharen zweizähliger Drehungsachsen, eine Schar dreizähliger Drehungsachsen und drei Scharen von Spiegelungsebenen einander schneiden. Die Atome werden nur von den dreizähligen Drehungsachsen und den Spiegelungsebenen durchsetzt, so daß jedes Atom als „Minimal-symmetrie“ die Symmetrie des Turmalins besitzt. Die Raumgruppe enthält keine zusätzlichen Translations-

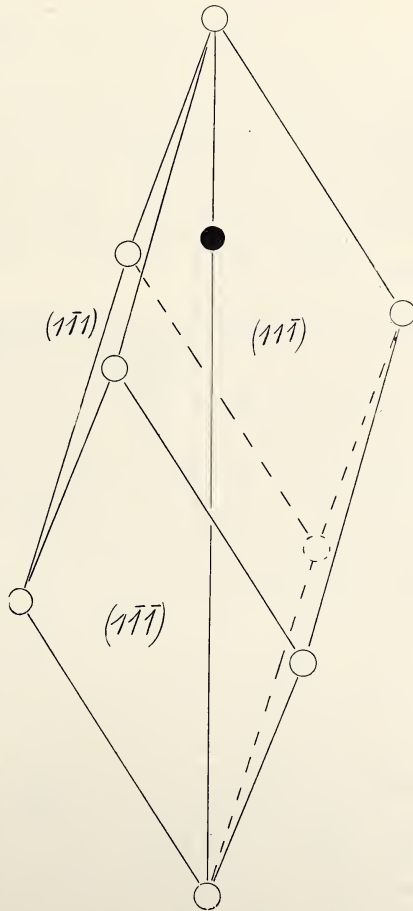


Fig. c.

<sup>1</sup> W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, X-rays and crystal structure. p. 228. London 1915.



komponenten und ist demnach symmorph; sie heißt nach der SCHÖENFLIES'schen Nomenklatur  $\mathfrak{D}_3^5, a$ .

Setzt man für Wismut den inneren Winkel der Flächen  $(\bar{1}11)$  und  $(1\bar{1}1)$  gleich  $\varphi = 69^\circ 27'$ , die Dichte gleich  $D = 9,78$  und das absolute Atomgewicht gleich  $A = 208,0 \times 1,64 \times 10^{-24}$  g, so ist der Parameter  $[0.1.1]$  der Kante  $[011]$  des primitiven Rhomboeders  $\{\bar{1}11\}$  in Zentimetern gleich

$$k = \sqrt[3]{\frac{2A}{D \sin \varphi \left(1 - \operatorname{ctg}^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi}{2}\right)}} = 4,72 \times 10^{-8}.$$

Daraus ergibt sich der Parameter  $[1.1.1]$  der Kante  $[111]$  gleich  $4c = 11,80 \times 10^{-8}$  cm und mithin als angenäherter Minimalabstand der Atomschwerpunkte die Strecke  $c = 2,95 \times 10^{-8}$  cm. Fig. c zeigt als leere Kreise die ein primitives Rhomboeder  $\{\bar{1}11\}$  bildenden Atome des einen Gitters und als vollen Kreis das im Innern jenes Rhomboeders befindliche Atom des andern Gitters.

Ähnliche Strukturkonstanten findet man auf gleichartigem Wege für Antimon.

### III. Die wahrscheinlichsten Atombewegungen während einer Schiebung im Wismut.

Die Wismut-Schiebung besitzt zwei „rationale Paare von Schiebungselementen“, nämlich  $K_1 = (011)$ ,  $\sigma_2 = [011]$ , sowie  $\sigma_1 = [100]$ ,  $K_2 = (100)$ . Einer Gitterschiebung nach diesem Schema sind, wie früher<sup>1</sup> gezeigt wurde, unter den rhomboedrischen Gittern nur diejenigen drei fähig, deren primitives Rhomboeder entweder  $\{011\}$  oder  $\{100\}$  oder  $\{\bar{1}11\}$  ist. Also können im Wismut die beiden von den Atomschwerpunkten gebildeten Gitter, da sie rhomboedrisch und mit dem primitiven Rhomboeder  $\{\bar{1}11\}$  ausgestattet sind, obige Gitterschiebung ausführen; sie gehorchen daher der ersten der zwei von Strukturschiebung gestellten Forderungen. Zweitens wird, da die Wismutschiebung sowohl von der ersten als auch von der zweiten Art ist, die Geltung irgendeines der vier Gleichungstripel (1 a) bis (2 b) verlangt.

Wir prüfen hieraufhin zunächst das von obigen beiden Gittern gebildete Punktsystem aller Atomschwerpunkte.

Fig. d ist mit den in  $K_1$  liegenden konjugierten Parametern  $k_1 = [0.1.\bar{1}]$  (d. i. parallel der Kante  $[01\bar{1}]$ ) und  $k_1' = [1.0.0]$ , sowie dem in  $\sigma_2$  liegenden Parameter  $s_2 = [0.1.1]$  konstruiert, und zwar in gleicher Projektionsebene und in gleichem Maßstabe wie Fig. c. Nun sind aber  $k_1$  bzw.  $s_2$  zugleich zwei in  $K_2$  liegende konjugierte Parameter  $k_2$  bzw.  $k_2'$  und ist  $k_1'$  zugleich der in  $\sigma_1$  liegende Parameter  $s_1$ . Daher kann Fig. d außer auf

<sup>1</sup> A. JOHNSEN, dies. Centralbl. 1916. p. 125.

die Geltung von (1 a) oder (1 b) auch auf die Geltung von (2 a) oder (2 b) geprüft werden; sie vereinigt in sich die zwei Figuren a und b, und ihre drei Flächenpaare sind offenbar parallel den beiden Kreisschnittsebenen  $K_1$ ,  $K_2$  und der Ebene  $S$  der Schiebung. Die acht leeren Kreise stellen die das primitive Parallelepiped  $\{(011), (100), (01\bar{1})\} = \{K_1, K_2, S\}$  bildenden Atomschwerpunkte des einen Gitters dar, die zwei vollen Kreise  $P$  und  $P'$  bedeuten die einzigen in oder auf jenem Parallelepiped liegenden Atomschwerpunkte des

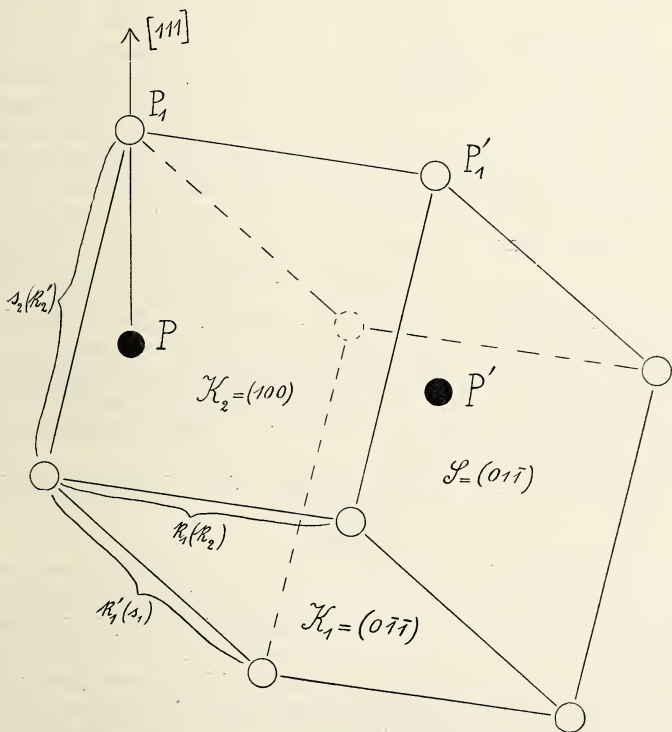


Fig d.

andern Gitters;  $P$  und  $P'$  liegen in den Ebenen  $(0\bar{1}1)$  und  $(01\bar{1})$ , annähernd im Abstände  $c$  (s. p. 389) unterhalb der Punkte  $P_1$  und  $P_1'$ .

Jetzt ist ersichtlich, daß  $P$  und  $P'$  den Gleichungen (1 b) oder (2 a) keinesfalls genügen, den Gleichungen (1 a) oder (2 b) aber nur dann, wenn die Strecken  $PP_1$ ,  $P'P_1'$  etc. genau gleich  $c$  sind; sie sind aber nur annähernd gleich  $c$ . Daraus folgt, daß das Punktsystem der Atomschwerpunkte keines der vier Gleichungstriple (1 a) bis (2 b) befriedigt und somit während der Wismut-schiebung keine Strukturschiebung erfahren kann.

Daher betrachten wir nunmehr die Wismutstruktur als aus

Atomgruppen aufgebaut. Die Schwerpunkte der Atomgruppen  $PP_1$ ,  $P'P_1'$  etc. (Fig. d) bilden ein Punktsystem, welches ein einziges Gitter darstellt; dieses ist durch ein primitives Rhomboeder  $\{111\}$  gekennzeichnet, führt also während der Wismutschiebung eine Gitterschiebung aus. Überdies befriedigt es auch die zweite Bedingung der Strukturschiebung, denn offenbar gilt folgender Satz: Ist ein Punktsystem ein einfaches Gitter und führt letzteres eine Gitterschiebung aus, so vollzieht sich eine Strukturschiebung, und zwei oder alle vier der Gleichungstripel (1 a) bis (2 b) sind befriedigt.

Folglich können während der Wismutschiebung die Schwerpunkte jener zweiatomigen Gruppen  $PP'$ ,  $P_1P_1'$  etc. geradlinige und ihrem Abstand von der Gleitfläche proportionale Strecken durchlaufen. Solche Atomgruppe besitzt die gleiche Symmetrie wie der Wismutkristall und besteht aus zwei Atomen, deren jedes vom andern nur etwa  $\frac{5}{8}$  so weit entfernt ist wie vom nächsten aller übrigen Atome.

Während der Schiebung bewegen sich wahrscheinlich je zwei Gruppenatome parallel der Ebene der Schiebung im konstanten Bogenabstand  $\pi$  auf einem Kreise, dessen Durchmesser annähernd gleich  $c$  ist, entlang einem Bogen von  $\frac{73.93\pi}{180}$  im Sinne der Kippung der zweiten Kreisschnittsebene. Jedes Atom beschreibt also eine Zykloide, die aus dem Abstand des betreffenden Atoms von der Gleitfläche, aus der gegenseitigen Entfernung der beiden Gruppenatome und aus der Größe der Schiebung berechnet werden kann. Im übrigen erfährt jedes Atom eine von seiner Symmetrie abhängige Deformation in sich.

Ebenso wie im Wismut vollzieht sich die Schiebung im Antimon.

### Schluß.

Das rhomboedrisch kristallisierte Wismut verhält sich während seiner Schiebung so, als bestände es aus zweiatomigen Molekeln, welche die gleiche Symmetrie wie der ganze Kristall und einen Abstand der beiden Atomschwerpunkte von etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  cm besitzen.

Bekanntermaßen löst sich Wismut in viel Blei zweiatomig, in viel Cadmium oder Quecksilber einatomig und liegt seine Dampfdichte bei 1600—1700<sup>0</sup> zwischen den für Bi und für Bi<sub>2</sub> berechneten. Größere Molekeln als Bi<sub>2</sub> scheinen nicht nachgewiesen zu sein.

## Ueber die Existenz, Größe und Bestimmung der Kristallmoleküle.

Von A. Fock.

Die neuerdings mit Hilfe der Röntgenstrahlen ermittelten Kristallstrukturen sollen nach P. v. GROTH<sup>1</sup> den Beweis dafür er-

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47. p. 2063. (1914.) Zeitschr. f. Krist. 54. p. 65 und 498. (1915.)



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [1916](#)

Autor(en)/Author(s): Johnsen Arrien

Artikel/Article: [Die wahrscheinlichsten Atombewegungen im Wismut während einer Schiebung. 385-392](#)