

the IBr molecule is sufficiently strong to produce orientation in the lattice, even at room temperature.

Table 3. Values of the function $\sin^2 2\theta \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right)$

θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$
10	1.34	20	2.39	30	2.93
11	1.47	21	2.47	31	2.96
12	1.59	22	2.55	32	2.97
13	1.70	23	2.61	33	2.98
14	1.81	24	2.67	34	2.98
15	1.92	25	2.73	35	2.99
16	2.03	26	2.79	36	2.98
17	2.12	27	2.83	37	2.97
18	2.22	28	2.88	38	2.95
19	2.30	29	2.90	39	2.93

References

- BLAIR, C. M. & YOST, D. M. (1933). *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 4489.
 COHEN, M. V. (1935). *Rev. Sci. Instrum.* **6**, 68.
 HARRIS, P. M., MACK, E., JR., & BLAKE, F. C. (1928). *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 1583.
 McMORRIS, J. & YOST, D. M. (1931). *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 2625.
 NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **57**, 160.
 STRAUMANIS, M. (1943). *Z. phys. Chem. B.* **53**, 320.
 TERWOGT, M. (1905). *Z. anorg. Chem.* **47**, 203.
 VONNEGUT, B. & WARREN, B. E. (1936). *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2459.

Acta Cryst. (1950). **3**, 200

Affine Gitterkonstanten

VON N. N. PADUROW

(13a) Fladungen 41, Bayern, Deutschland

(Eingegangen am 26. Mai 1949 und wiedereingereicht am 10. September 1949)

The *affine lattice constants* are a set of six constants, five of them angular and one linear. The former characterize extensions and shears by which the general, i.e. triclinic, crystal cell may be deformed into a cubic cell, and the linear constant gives the absolute length of the edge of this cube. Two of the five angles used coincide with angles introduced by Fedorow. Two angular constants may be interpreted as the two extensions required to transform an orthogonal cell of volume equal to that of the crystal cell into a cube without changing the length of the edge; this length being the linear constant. The three other angular constants are the shear angles by which the triclinic cell may be made orthogonal without change of volume. Formulae are given for the various crystal systems for transforming the usual axial constants (three lengths, three angles) into the affine constants, and vice versa.

Zur Charakterisierung der triklinen Kristalle benutzt Fedorow in seinem Lebenswerk *Das Kristallreich* fünf Winkel, die graphisch mit Hilfe des stereographischen Netzes gefunden werden (Fedorow, 1920; Niggli, 1926, S. 663, 1928, S. 297; Padurow, 1931, 1932a).

In den affinen Gitterkonstanten haben wir eine weitere Entwicklung der Fedorow'schen Idee. In ihnen fallen zwei Winkel (Δ und Δ_β) mit denen von Fedorow zusammen. Grundsätzlich neu ist die Einführung des Gittermaßstabs a_0 .

Mit Hilfe der affinen Gitterkonstanten können bedeutende Vereinfachungen bei der Auffindung der 'richtigen Aufstellung' der Kristalle (Niggli, 1928, S. 297; Padurow, 1931, 1932a) und bei verschiedenen strukturmorphologischen Forschungen erreicht werden.

Die Anwendung affiner Gitterkonstanten bei der Verwertung der Ergebnisse der goniometrischen Messung der Kristalle und bei dem Indizieren der Röntgenfilme führt auch zu bedeutenden Vereinfachungen.

Der Verfasser ist wiederholt auf die Ausarbeitung dieser Frage zurückgekommen (Delonay, Padurow & Alexandrow, 1934; Padurow, 1931, 1932a, b; Agafonow, 1934), aber eine zufriedenstellende Lösung ist erst Ende 1947 gefunden worden. Die Ausarbeitung

der neuen Methode ist gegenwärtig so weit fortgeschritten, daß die Methode an einigen Objekten geprüft werden konnte. Als erstes Beispiel wurde Chrysotil-Asbest gewählt, dessen Strukturzelle ermittelt wurde.

Allgemeine Bemerkungen

Die Strukturzellen sind verschiedenartige Parallelepipede und können stets mit Hilfe von homogenen Deformationen (Dehnung und Schiebung) in einen Kubus mit einer Kante a_0 verwandelt werden. Die affinen Gitterkonstanten charakterisieren die Größe und die Richtung solcher Deformationen.

Im allgemeinen Fall, also bei einem triklinen Kristall, sind sechs affine Konstanten vorhanden. Fünf von ihnen charakterisieren die Winkelverhältnisse und können wie aus den Ergebnissen goniometrischer Kristallmessungen, so auch auf dem Wege der Röntgenanalyse errechnet werden.

Die affinen Winkelkonstanten werden entweder als Winkel $\Delta, \Delta_2, \Delta_\beta, \Delta_\alpha$ und Δ_γ , oder als Tangenten dieser Winkel, $t = \text{tg} \Delta, t_2 = \text{tg} \Delta_2$, etc., angegeben.

Die Winkelkonstanten t und t_2 charakterisieren die Dehnungen, die übrigen, t_β, t_α und t_γ , die Schiebungen.

Hauptausdehnung (t)

Bei der Dehnung des Kubus (Fig. 1) mit der Kante $a_0 = AO$ längs seiner senkrechten Achse $c = [001]$ entsteht ein tetragonales Parallelepiped mit Achsen a, a, c . Als Maß der Dehnung längs der vierzähligen Achse sprechen wir das Verhältnis $t = c/a$ an. Hier ist

$$t = tg\Delta = tg\rho_{101} \text{ und } \Delta = \rho_{101}.$$

Bei tetragonalen Kristallen sind drei Fälle möglich:

positive	(A)	$c > a$	$t > 1$	$\Delta > 45^\circ$	$\rho_{111} > 54^\circ 44'$
Kubus	(B)	$c = a$	$t = 1$	$\Delta = 45^\circ$	$\rho_{111} = 54^\circ 44'$
negative	(C)	$c < a$	$t < 1$	$\Delta < 45^\circ$	$\rho_{111} < 54^\circ 44'$

Für rhombische Kristalle (Fig. 1) sind auch $t = c/a$ und $\Delta = \perp(001) : \perp(101) = \rho_{101}$.

Für monokline und triklone Kristalle (Fig. 2 und 3) ist $t = c/a_0$, wo $a_0 = OA_0$ die Kante des orthogonalen Parallelepipeds ist, das durch Schiebungen allein (ohne Dehnungen) aus den gegebenen monoklinen und triklonen Parallelepipeden erhalten wird.

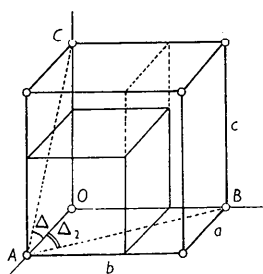


Fig. 1. Dehnung des Kubus und der tetragonalen und rhombischen Kristalle.

Für Kristalle der hexagonalen Syngonie (h) ist $t = c/a$. Dieselbe Charakteristik wird auch für Kristalle der trigonal-rhomboedrischen Syngonie mit der hexagonalen Zelle (h_3) angenommen. Bei $c/a = 1$ ist der Winkel $\rho_{1011} = 49^\circ 14'$.

Für rhomboedrische Kristalle, d.h. für Kristalle der trigonal-rhomboedrischen Syngonie mit einer rhomboedrischen Strukturzelle, ist $t = (c/a)_h = z/a_0$, wo (Fig. 4) $z = CD$ eine senkrechte Diagonale des Rhomboeders und $a_0 = AB$ die waagerechte Diagonale der Rhomboederfläche ist. Die Länge dieser Diagonalen ist im Falle eines Kubus mit der Kante a gleich $z = a\sqrt{3}$ und $a_0 = a\sqrt{2}$. Daher ist für den Kubus in der rhomboedrischen Aufstellung $t = \sqrt{3/2} = 1,2247$. Dies beachtend, können wir für das Rhomboeder folgende drei Fälle unterscheiden:

positives Rhomboeder	(A)	$\alpha < 90^\circ$	$t > \sqrt{3/2}$	$\rho_{001} > 54^\circ 44'$
Kubus	(B)	$\alpha = 90^\circ$	$t = \sqrt{3/2}$	$\rho_{001} = 54^\circ 44'$
negatives Rhomboeder	(C)	$\alpha > 90^\circ$	$t < \sqrt{3/2}$	$\rho_{001} < 54^\circ 44'$

Zweite Dehnung (t_2)

Das tetragonale Parallelepiped (Fig. 1) kann durch Dehnung längs der zweiten Achse $b = [010]$ in ein rhombisches Parallelepiped mit drei ungleichen Achsen $a \neq b \neq c$ verwandelt werden. Wir wollen das Verhältnis

$t_2 = b/a$, oder Winkel $\Delta_2 = \perp(010) : \perp(110) = \phi_{110}$, als Maß für die zweite Dehnung nehmen. Dabei sind drei Fälle möglich:

positive zweite Dehnung	$b > a$	$t_2 > 1$	$\phi_{110} > 45^\circ$
tetragonale Hauptzone	$b = a$	$t_2 = 1$	$\phi_{110} = 45^\circ$
negative zweite Dehnung	$b < a$	$t_2 < 1$	$\phi_{110} < 45^\circ$

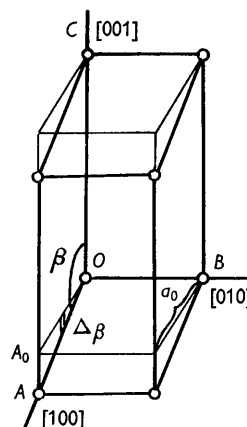


Fig. 2. Dehnung der monoklinen Kristalle.

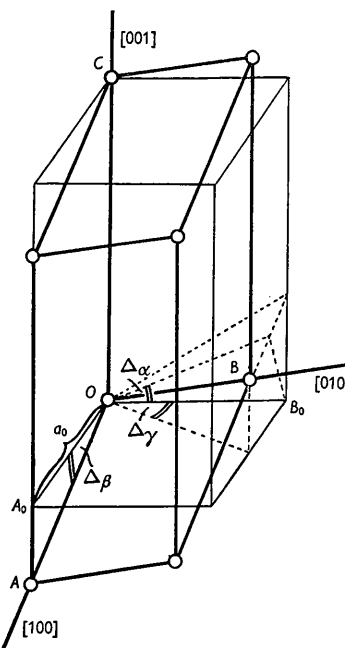


Fig. 3. Dehnung der triklonen Kristalle.

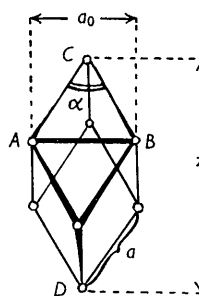


Fig. 4. Dehnung der rhomboedrischen Kristalle.

Für ein monoklines und triklines Parallelepiped wird die zweite Dehnung durch das Verhältnis der Achsen b_0/a_0 eines solchen orthogonalen Parallelepipeds charakterisiert, das aus diesen lediglich durch Schiebungen, ohne Dehnungen, erhalten wird (Fig. 2 und 3):

$$t_2 = OB_0/OA_0 = b_0/a_0.$$

Die Konstanten t und t_2 drücken die Hauptdehnung und die zweite Dehnung aus und können in der allgemein angenommenen Form als Verhältnis der Achsen aufgezeigt werden:

$$1 : t_2 : t = 1 : b_0/a_0 : c/a_0 = a_0 : b_0 : c.$$

Dabei dürfen wir nicht vergessen, daß im Falle der monoklinen und der triklinen Syngonien a_0 und b_0 Achsen eines gewissen orthogonalen Hilfsparallelepipeds und nicht die kristallographischen Achsen a und b sind. Bei rhomboedrischen Kristallen ist t überhaupt nicht ein Verhältnis der kristallographischen Achsen und kann daher nicht in der allgemeinen Form aufgezeigt werden.

Monokline Anorthogonalität (t_β)

Die Größe der 'monoklinen' Schiebung, mit deren Hilfe ein monoklines Parallelepiped in ein orthogonales verwandelt werden kann, wird durch den Winkel Δ_β oder seine Tangente $t_\beta = \tan \Delta_\beta$ gemessen.

In monoklinen Kristallen ist $\alpha = \gamma = 90^\circ \mp \beta$ und $\Delta_\beta = \beta - 90^\circ$. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, drückt $\Delta_\beta = \angle AOA_0$ die Neigung der ersten Achse des monoklinen Parallelepipeds zu der entsprechenden Achse des orthogonalen Parallelepipeds aus. Bei der stereographischen Projektion (Fig. 5) ist $\Delta_\beta = [001] : \perp(001)$. Einen monoklinen Kristall kann man immer so orientieren, daß der Winkel $\perp(100) : \perp(001)$ kleiner als 90° ist und die Projektion (001) unter dem Zentrum des stereographischen Netzes liegt. Das entspricht einem stumpfen Winkel $\beta = [100] : [001]$ und einem positiven Wert $\Delta_\beta > 0$.

In den triklinen Kristallen (Fig. 3) wird ihre monokline Anorthogonalität auch durch den Winkel $\Delta_\beta = \beta - 90^\circ$ ausgedrückt. Dieser Winkel liegt in der Koordinatenfläche $(010) = AOC$. In der stereographischen Projektion des triklinen Kristalls (Fig. 6) mißt Winkel Δ_β die Abweichung der Zone $(010)-(001)-(0\bar{1}0)$ von ihrer Lage in rhombischen Kristallen.

In der gnomonischen Projektion des triklinen Kristalls (Fig. 7) ist es vorteilhafter statt des Winkels Δ_β den Tangens, und zwar $t_\beta = \tan \Delta_\beta$ zu benutzen.

Trikline Anorthogonalität (t_α und t_γ)

Die Größe der 'triklinen' Schiebung, mit deren Hilfe ein triklines Parallelepiped in ein monoklines verwandelt werden kann, wird durch zwei Winkel Δ_α und Δ_γ oder ihre Tangenten $t_\alpha = \tan \Delta_\alpha$ und $t_\gamma = \tan \Delta_\gamma$ gemessen. Der geometrische Ausdruck der Winkel Δ_α und Δ_γ ist aus Fig. 3 und 6 zu ersehen. Winkel Δ_γ charakterisiert die Lage von (100) und ist dem Winkel

$$[\perp(010) : (100)] - 90^\circ$$

oder $\phi_{100} - 90^\circ$ gleich. Winkel Δ_α charakterisiert mit Winkel Δ_β die Verschiebung der Fläche (001) des triklinen Parallelepipeds im Verhältnis zur wagerechten Fläche (001) des orthogonalen Parallelepipeds.

Wenn, wie oben angenommen, $\Delta_\beta > 0$ ist, so können Winkel Δ_α und Δ_γ in positive wie negative Werte haben. Aus den Vorzeichenkombinationen ergeben sich vier verschiedene Typen von gnomonischen Projektionen der triklinen Kristalle.

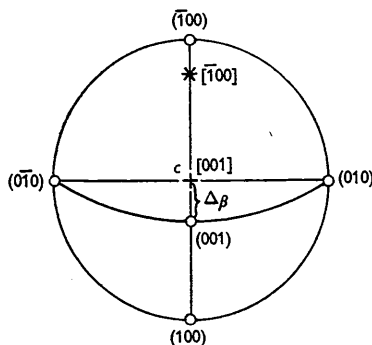


Fig. 5. Monokline stereographische Projektion.

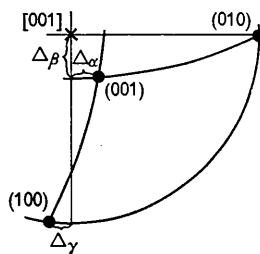


Fig. 6.

Fig. 6. Triklone stereographische Projektion.

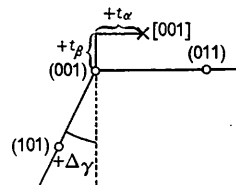


Fig. 7.

Fig. 7. Triklone gnomonische Projektion.

Der Gittermaßstab (a_0)

Die fünf oben charakterisierten affinen Gitterkonstanten t , t_2 , t_β , t_α und t_γ sind Winkelcharakteristiken und sind für alle ähnlichen Raumgitter gleich. Die absoluten Maße der Struktur werden durch die sechste Konstante a_0 charakterisiert, welche die Unterscheidung ähnlicher Gitter von einander möglich macht. Dies ist die einzige Konstante für Kristalle der kubischen Syngonie.

Bei den Kristallen kubischer, tetragonaler, orthorhombischer und hexagonaler Syngonien ist $a_0 = a$, d.h. a ist eine der Achsen ihrer Strukturzelle. In rhomboedrischen Kristallen wird die wagerechte Diagonale der Rhomboederfläche (Fig. 3) $a_0 = AB$ als Maßstab genommen.

In monoklinen und triklinen Kristallen ist $a_0 = OA_0 = a \sin \beta = a \cos \Delta_\beta$ die Kante eines solchen orthogonalen Parallelepipeds (Fig. 2 und 3), das mit Hilfe bloßer Schiebungen (ohne Dehnungen) aus entsprechenden monoklinen und triklinen Parallelepipeden erhalten wird.

Aufzeichnen der affinen Gitterkonstanten

Es ist bequem die affinen Gitterkonstanten in folgender Form zu geben: Maßstab von a_0 in Ångströmeinheiten; Haupt- und zweite Dehnung als Tangenten t und t_2 ; monokline und trikline Anorthogonalitäten als Winkel Δ_β , Δ_α und Δ_γ in Grad.

In der Tabelle 1 ist angegeben, welche affinen Gitterkonstanten zur Charakteristik der Strukturzelle in Kristallen verschiedener Syngonien notwendig sind.

Tabelle 1. *Notwendige Gitterkonstanten in Kristallen verschiedener Syngonien*

Wirkliches Gitter	Affine Gitterkonstanten						
	(t)	a_0	t	t_2	Δ_β	Δ_α	Δ_γ
triklin	(t)	a_0	t	t_2	Δ_β	Δ_α	Δ_γ
monoklin	(m)	a_0	t	t_2	Δ_β		
orthorhombisch	(o)	a	t	t_2			
tetragonal	(q)	a	t				
hexagonal	(h, h_3)	a	t				
rhomboedrisch	(r)	a_0	t				
kubisch	(c)	a					

Berechnung der affinen Gitterkonstanten

Sind die röntgenometrischen Konstanten $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ gegeben, so werden die affinen Gitterkonstanten nach folgenden Gleichungen berechnet:

triklines Gitter

$$\Delta_\beta = \beta - 90^\circ, \quad t_\beta = \text{tg} \Delta_\beta,$$

$$\sin \Delta_\gamma = \frac{\cos \gamma + \cos \alpha \sin \Delta_\beta}{\sin \alpha \cos \Delta_\beta}, \quad t_\gamma = \text{tg} \Delta_\gamma,$$

$$t_\alpha = \text{tg} \Delta_\alpha = \frac{\text{ctg} \alpha + t_\beta \sin \Delta_\gamma}{\cos \Delta_\gamma},$$

$$a_0 = a \cos \Delta_\beta = a \sin \beta,$$

$$b_0 = b \sin \alpha \cos \Delta_\gamma, \quad t = c/a_0, \quad t_2 = b_0/a_0;$$

monoklines Gitter

$$\Delta_\beta = \beta - 90^\circ, \quad a_0 = a \cos \Delta_\beta = a \sin \beta,$$

$$t = c/a_0, \quad t_2 = b/a_0;$$

orthorhombisches Gitter

$$a_0 = a, \quad t = c/a, \quad t_2 = b/a;$$

tetragonales Gitter

$$a_0 = a, \quad t = c/a;$$

kubisches Gitter

$$a_0 = a;$$

hexagonales Gitter

$$a_0 = a, \quad t = c/a;$$

rhomboedrisches Gitter

$$a_0 = 2a \sin \frac{1}{2}\alpha, \quad t = \sqrt{\left(\frac{9}{4 \sin^2 \frac{1}{2}\alpha} - 3\right)}.$$

Berechnung der röntgenometrischen Gitterkonstanten

Zur Lösung der entgegengesetzten Aufgabe, also zur Berechnung der röntgenometrischen Gitterkonstanten bei gegebenen affinen Gitterkonstanten, dienen folgende Gleichungen:

triklines Gitter

$$\beta = \Delta_\beta + 90^\circ,$$

$$\text{ctg} \alpha = t_\alpha \cos \Delta_\gamma - t_\beta \sin \Delta_\gamma,$$

$$\cos \gamma = \sin \alpha \cos \Delta_\beta \sin \Delta_\gamma - \cos \alpha \sin \Delta_\beta,$$

$$a = a_0 / \cos \Delta_\beta,$$

$$b = a_0 t_2 / \sin \alpha \cos \Delta_\gamma,$$

$$c = t a_0;$$

monoklines Gitter

$$\beta = \Delta_\beta + 90^\circ, \quad a = a_0 / \cos \Delta_\beta, \quad b = t_2 a_0, \quad c = t a_0;$$

orthorhombisches Gitter

$$a = a_0, \quad b = a t_2, \quad c = t a;$$

tetragonales Gitter

$$a = a_0, \quad c = t a;$$

kubisches Gitter

$$a = a_0;$$

hexagonales Gitter

$$a = a_0, \quad c = t a;$$

rhomboedrisches Gitter

$$\sin \frac{1}{2}\alpha = \frac{3}{2\sqrt{(3+t^2)}}, \quad a = \frac{a_0}{2 \sin \frac{1}{2}\alpha}.$$

Schrifttum

AGAFONOW, T. N. (1934). *Zap. min. Obshch., Petrograd*, **63**, 167.
 DELONAY, B., PADUROW, N. & ALEXANDROW, A. (1934). *Mathematische Grundlagen der Kristallstrukturanalyse*. Moskau.
 FEDOROW, E. VON (1920). *Das Kristallreich*. Petrograd.
 NIGGLI, P. (1926). *Lehrbuch der Mineralogie. II. Spezielle Mineralogie*, 2. Auf. Berlin: Bornträger.
 NIGGLI, P. (1928). *Handb. d. Experimentalphysik*, **7**, 1.
 PADUROW, N. N. (1931). *Die kristallochemische Analyse und die Methoden der geometrischen Kristallographie*. Moskau.
 PADUROW, N. N. (1932a). *Zap. min. Obshch., Petrograd*, **61**, 1.
 PADUROW, N. N. (1932b). *Zap. min. Obshch., Petrograd*, **61**, 303.