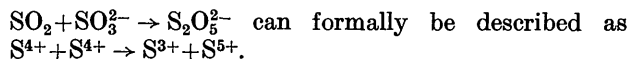


uses  $d$  orbitals for the molecular  $\pi$  orbitals. In the case of the thionate group, which was not discussed by Moffitt, these assumptions must be considered as superfluous for the description of the bonding conditions. All bonds can be described by the  $\sigma$  bond skeleton. The thionite group, on the other hand, may very well include  $d$  orbitals and double bonds. Dunitz (1956) has actually been able to explain the eclipsed structure of  $S_2O_4^{2-}$  by a simplified molecular-orbital treatment using  $pd$  hybridization. (The S-S bond in  $S_2O_5^{2-}$  cannot have any double-bond character, however, because of the hybridization in the  $SO_3^-$  group.) The discussion by Moffitt (1950) about the double-bond character of the S-O bonds in  $SO_2$ , sulfones and sulfoxides is also very convincing.

We have found it worth while, however, to enquire what information an exact discussion of the  $\sigma$  bonds may give, and the results seem to indicate that the bond lengths are principally determined by the  $\sigma$  bonds.

We have not discussed the polarity of the bonds in  $S_2O_5^{2-}$  and do not feel competent to do it. The formal oxidation numbers are +3 and +5 and the reaction



We wish to thank Prof. G. Hägg for all facilities put at our disposal, Dr D. Sayre for help with the refinement and Dr P. O. Löwdin for valuable theoretical discussions. The financial support of the Swedish Natural Science Research Council is gratefully acknowledged.

### References

- ABRAHAMS, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 661.  
 DUNITZ, J. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 579.  
 HÄGG, G. (1932). *Z. Phys. Chem. B*, **18**, 199.  
 LÖFGREN, T. (1957). (To be published).  
 LÖWDIN, P. O. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 496.  
 LU, C.-S. (1943). *Rev. Sci. Instrum.* **14**, 331.  
 MARTÍNEZ, S., GARCÍA-BLANCO & RIVOIR, L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 145.  
 MOFFITT, W. (1950). *Proc. Roy. Soc. A*, **200**, 409.  
 STANLEY, E. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 897.  
 WEISS, O., COCHRAN, W. & COLE, N. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 83.  
 ZACHARIASEN, W. (1932). *Phys. Rev.* **40**, 923.

*Acta Cryst.* (1957). **10**, 409

## Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$

VON ANNA ZEMANN UND J. ZEMANN

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 27. Januar 1957)

Langbeinite crystallizes in space group  $P2_13$  with  $a = 9.92_0$  Å; the unit cell contains 4 formula units  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . The structure is solved by two-dimensional methods with the aid of the isotypical  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  ( $a = 10.22_3$  Å). After two refinements, the  $R$  index for the  $hk0$  data (up to  $h^2 + k^2 = 173$ ) is  $0.14_8$ . The  $SO_4$  tetrahedra are in general position, K and Mg on the threefold axes. The coordination polyhedra around Mg are octahedra; the coordination around K is irregular. All interatomic distances are of the usual order of magnitude.

### Einleitung

Die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen an dem kubischen Salz Langbeinit beschränken sich auf Bestimmung der Gitterkonstante und Auslöschungseinheit. Gossner & Koch (1931) fanden:  $a = 9,96$  kX., wahrscheinliche Raumgruppe  $P2_13-T^4$ . Die Gitterkonstante wurde mit dem genau gleichen Wert von Ramsdell (1935) bestätigt. Bellanca (1947) untersuchte das isotype  $K_2Mn_2(SO_4)_3$  und fand dieselbe Raumgruppe; die Gitterkonstante des Mn-Langbeinit gibt er zu  $a = 10,014$  Å an.

Langbeinit zeigt einen schwachen piezoelektrischen Effekt (Bond, 1943) wie auch wir feststellen konnten. Er ist jedoch nach der Literatur (Luedecke, 1898; Gossner & Koch, 1931) nicht optisch aktiv. Auch ein

eigener Versuch, an einer 20 mm. dicken Kristallplatte Zirkularpolarisation nachzuweisen, verlief erfolglos. Da jedoch eine Reihe anderer Vertreter der Raumgruppe  $P2_13$  optisch aktiv sind ( $NaClO_3$ ,  $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ ,  $NaUO_2(CH_3COO)_3$ ), schien es interessant die Atomanordnung in diesem Salz aufzuklären; dies noch um so mehr, als es zu Langbeinit eine ganze Reihe isotypen Verbindungen gibt.

### Experimentelles

Zur Strukturanalyse dienten geschliffene Kügelchen (Bond, 1951) von natürlichen Kristallen aus Stassfurt sowie von synthetischem  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$ , welches Sulfat sich aus Pulveraufnahmen als isotyp mit  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  erwies. Von diesen wurden auf der Precession-Kamera

(Mo-Strahlung, Zr-Folie,  $\mu = 30^\circ$ ) nach der *multiple-exposure*-Methode die  $hk0$ -Intensitäten für beide Substanzen bestimmt, und zwar für  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  durch visuellen Vergleich, für  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  durch Photometrierung der Maximalschwärzung. Die Absorption wurde vernachlässigt; bei  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  entstand dabei wegen der Kleinheit des verwendeten Kügelchens ( $r \sim 0,005$  cm.) und der geringen Absorption ( $\mu = 17,2$ ) kein merklicher Fehler (Evans & Ekstein, 1952). Der Lorentz-Polarisationsfaktor wurde in der üblichen Weise berücksichtigt (Waser, 1951). Alle Fourier-Summationen wurden mit Hilfe von Beever-Lipson-Streifen durchgeführt; die Stützpunktdichte war stets  $1/60$  der Gitterkonstante.

Die Kristalle von  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  wurden durch Eindunsten einer entsprechenden Lösung bei  $90^\circ$  C. hergestellt. Bei einer Grösse von ungefähr 1 mm. zeigten sie ebensowenig wie  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  optische Aktivität.

### Gitterkonstante und Raumgruppe

Asymmetrische Pulveraufnahmen (Cr-Strahlung, V-Folie) ergaben folgende Gitterkonstanten ( $\lambda(CrK\alpha_1) = 2,28962$  Å) und röntgenographische Dichten ( $Z=4$ ):

$K_2Mg_2(SO_4)_3$ :

$a = 9,920 \pm 0,004$  Å,  $\rho = 2,824 \pm 0,003$  g.cm.<sup>-3</sup>;

$Tl_2Mn_2(SO_4)_3$ :

$a = 10,223 \pm 0,006$  Å,  $\rho = 5,015 \pm 0,009$  g.cm.<sup>-3</sup>.

Die röntgenographischen Dichte für Langbeinit stimmt gut mit den veröffentlichten experimentellen Werten, die sich um  $\rho_{exp.} = 2,825-2,830$  g.cm.<sup>-3</sup> gruppieren, überein (vgl. Hintze, 1930).

Zur Raumgruppenbestimmung dienten Precessions-Aufnahmen um [001] und [011], und zwar jeweils vom Äquator und mehreren Schichtlinien. Die Laue-Symmetrie ist  $m\bar{3}-T_h$ . Die symmetrischen Auslöschungen ( $h00$  nur mit  $h = 2n$ ) führen auf die charakteristische Raumgruppe  $P2_13-T^4$ ; sie wurde durch die Strukturbestimmung bestätigt. Auch die Morphologie der Kristalle entspricht im wesentlichen den Erwartungen in dieser Raumgruppe (Donnay & Harker, 1937).

### Gang der Strukturbestimmung

Falls wir statistische Besetzung von Punktlagen ausschliessen, was im vorliegenden Fall durchaus erlaubt ist, so lässt sich  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  nur so in die Elementarzelle einbauen, dass die Kalium- und Magnesiumionen je zweimal die Punktlage ( $a$ ):  $x, x, x$ , usw. besetzen; die  $SO_4$ -Tetraeder müssen aus Gründen der Raumerfüllung mit Schwerpunkt auf der allgemeinen Punktlage ( $b$ ):  $x, y, z$ , usw. liegen. Trotz dieser Anhaltspunkte konnte die Pattersonprojektion parallel [001] von  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  nicht gelöst werden; der ziemlich grosse Identitätsabstand in der Projektionsrichtung und das grössenordnungsmässig ähnliche Streuvermögen aller Atome sind die Ursache. Die Positionen

der positiven Gitterbestandteile konnten jedoch ohne Schwierigkeit mittels des isotypen  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  gefunden werden. Die Pattersonprojektion parallel [001] dieser Verbindung ergab sofort die Tl-Lagen; eine Fourierprojektion zeigte auch eindeutig die Mn- und S-Maxima. Es wurden nun Strukturamplituden unter Vernachlässigung der Sauerstoffe berechnet; die anschliessende Fourierprojektion ergab zwar verbesserte Koordinaten für diese Atome, die Sauerstoffe konnten jedoch nicht eindeutig lokalisiert werden. Es wurden folglich die Parameter von Tl, Mn und S auf K, Mg und S in  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  übertragen und die Fourierprojektion gerechnet. Diese lieferte nun auch die Sauerstofflagen; ihre Auffindung wurde dadurch wesentlich erleichtert, dass Form und ungefähre Dimensionen der Sulfatgruppe bekannt sind.

Nach zweimaliger Verfeinerung unter Zuhilfenahme von  $(F_o - F_c)$ -Synthesen sank der  $R$ -Index ( $R = \sum |F_o| - |F_c| \div \sum |F_o|$ ) von etwa  $R = 0,25$  auf  $R = 0,14_3$ . Bei der Berechnung dieses  $R$ -Index wurden die Glieder mit  $F_o = 0$  ausgelassen; setzt man für diese den wahrscheinlichen Wert für eine zentrosymmetrische Projektion,  $I = \frac{1}{3}I_{min.}$ , ein (Hamilton, 1955), so wird  $R' = 0,19_1$ .

Die relativen  $F_o$  wurden in absolute  $F_o$  durch Gleichsetzen von  $\sum |F_o| = \sum |F_c|$  übergeführt. Durch zonenweisen Vergleich dieser Summen nach Bereichen von  $\sin \theta/\lambda$  liess sich im Durchschnitt kein Temperaturfaktor erkennen. Der Grund dafür ist einerseits im ziemlich hohen Schmelzpunkt (F. P.:  $930^\circ$  C.) zu suchen; sicher jedoch auch darin, dass die Auswirkung des Temperaturfaktors auf den Gang der Intensitäten z. T. durch Extinktions- und Photometrieffekte kompensiert wird: alle extrem starken Reflexe liegen nämlich bei ziemlich kleinem  $\sin \theta/\lambda$ .

Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 zeigt den Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$ .

Tabelle 1. *Parameter*

Atomart	Punktlage	$x$	$y$	$z$
4 K(1)	4(a)	0,068	0,068	0,068
4 K(2)	4(a)	0,297	0,297	0,297
4 Mg(1)	4(a)	0,584	0,584	0,584
4 Mg(2)	4(a)	0,850	0,850	0,850
12 S	12(b)	0,625	0,467	0,268
12 O(1)	12(b)	0,651	0,498	0,412
12 O(2)	12(b)	0,754	0,488	0,196
12 O(3)	12(b)	0,573	0,327	0,258
12 O(4)	12(b)	0,521	0,557	0,213

Die Vorzeichen der  $F_c$  beziehen sich auf einen Ursprung, dessen Koordinaten in bezug auf die übliche Zelle  $(-\frac{1}{2}, 0)$  lauten und welcher damit auf einem Symmetriezentrum in der Projektion liegt. Die Grösse der Strukturamplituden entspricht zwei Formeleinheiten  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . Die  $F_c$  wurden mit den Streuvermögen für  $K^{1+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $S^{6+}$  und  $O^{2-}$  aus den *Internationalen Tabellen* gerechnet.

Die gute Übereinstimmung zwischen  $F_o$  und  $F_c$  liess

Tabelle 2. Vergleich zwischen  $F_o$  und  $F_c$ 

$h k$	$F_o$	$F_c$	$h k$	$F_o$	$F_c$	$h k$	$F_o$	$F_c$	$h k$	$F_o$	$F_c$
2 0	—	1,8	3 2	11,9	9,3	5 12	—	-1,8	9 1	—	3,7
4 0	34,9	35,2	3 3	—	9,3	6 1	45,3	-40,7	9 2	6,9	10,4
6 0	21,3	22,8	3 4	10,3	7,6	6 2	39,5	36,3	9 3	23,1	-20,3
8 0	—	-5,7	3 5	33,2	-27,4	6 3	38,0	32,0	9 4	—	7,9
10 0	—	6,7	3 6	50,9	-47,3	6 4	36,7	-30,3	9 5	40,8	-41,1
12 0	—	-1,3	3 7	28,4	-30,9	6 5	33,0	-31,2	9 6	6,9	-14,3
			3 8	—	-5,3	6 6	13,4	-11,8	9 7	6,9	-13,2
1 1	—	-0,3	3 9	13,7	-14,8	6 7	23,9	-20,0	9 8	15,3	-9,8
1 2	—	2,6	3 10	—	-7,9	6 8	12,1	-12,8	9 9	—	-4,6
1 3	63,3	-78,4	3 11	—	8,7	6 9	20,2	-20,1	10 1	—	-11,8
1 4	28,6	-25,2	3 12	24,4	-29,1	6 10	—	2,1	10 2	9,7	13,6
1 5	—	3,1	4 1	40,9	-41,2	6 11	6,9	-16,7	10 3	24,3	18,4
1 6	35,7	-32,4	4 2	24,5	-18,6	7 1	—	-6,1	10 4	—	-3,5
1 7	—	2,1	4 3	26,9	26,1	7 2	—	-5,9	10 5	—	-9,6
1 8	—	6,6	4 4	—	5,5	7 3	—	-4,9	10 6	—	4,3
1 9	20,1	17,9	4 5	24,1	-20,1	7 4	27,8	23,9	10 7	—	-9,7
1 10	14,1	-9,6	4 6	28,6	-24,7	7 5	36,7	-32,4	10 8	15,3	18,1
1 11	18,9	-19,7	4 7	29,5	-25,0	7 6	21,7	-24,3	11 1	—	-9,4
1 12	—	4,8	4 8	13,3	6,2	7 7	23,1	17,3	11 2	—	6,8
1 13	—	-7,4	4 9	15,5	18,6	7 8	—	-4,1	11 3	—	-0,8
2 1	—	4,4	4 10	19,0	19,6	7 9	9,7	-16,2	11 4	12,1	-8,9
2 2	10,3	7,3	4 11	—	-1,1	7 10	19,7	24,6	11 5	9,4	-13,9
2 3	53,8	52,3	4 12	13,7	-11,4	7 11	7,9	7,2	11 6	19,5	-22,3
2 4	8,2	12,2	5 1	—	-2,3	8 1	17,7	11,1	11 7	19,3	25,0
2 5	33,4	-26,7	5 2	—	-4,8	8 2	35,5	36,0	12 1	42,4	46,2
2 6	35,7	36,2	5 3	—	5,5	8 3	—	-3,5	12 2	9,4	16,2
2 7	40,1	37,1	5 4	27,2	24,8	8 4	6,9	-9,5	12 3	—	9,0
2 8	33,5	35,6	5 5	18,4	17,9	8 5	—	7,8	12 4	25,9	-33,4
2 9	22,6	23,1	5 6	—	-6,2	8 6	21,1	21,5	12 5	6,1	11,1
2 10	7,2	13,2	5 7	—	5,0	8 7	15,8	-17,5	13 1	—	4,2
2 11	—	-8,4	5 8	32,9	31,9	8 8	19,7	22,1	13 2	28,0	23,9
2 12	21,5	-20,9	5 9	37,2	38,1	8 9	17,6	15,4			
2 13	—	-8,5	5 10	—	-2,2	8 10	—	-2,7			
3 1	71,7	81,4	5 11	21,2	-21,2						

es bei der Projektionsdicke von beinahe 10 Å nicht sinnvoll erscheinen, die Struktur durch zweidimensionale ( $F_o - F_c$ )-Synthesen noch weiter verfeinern zu wollen. Da man für den mittleren Fehler bei der Intensitätsbestimmung im vorliegenden Fall wahrscheinlich etwa 25% annehmen kann (vor allem wegen der zahlreichen schwachen Reflexe und der unvermeidlichen Mängel in der Koinzidenz der zwei Reflexe auf einer Precession-Aufnahme, welche jeweils den beiden Reflexionsstellungen einer Netzebene entsprechen), so liegt der erhaltene  $R$ -Index praktisch im Optimum des Erreichbaren, oder jedenfalls diesem sehr nahe. Es wird geschätzt, dass der mittlere Fehler in den  $K$ -,  $Mg$ - und  $S$ -Parametern  $\pm 0,003$  und in den  $O$ -Parametern  $\pm 0,005$  nicht übersteigt.

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

Fig. 1(a) zeigt die absolute Fourierprojektion parallel [001], Fig. 1(b) die Atomschwerpunkte in derselben Projektionsrichtung. Tabelle 3 bringt die interatomaren Abstände. Die Sulfatgruppe bildet innerhalb der Fehlergrenzen ein ideales Tetraeder mit einem mittleren  $S-O$ -Abstand von 1,48 Å und einem mittleren  $O-O$ -Abstand von 2,42 Å. Die beiden kristallographisch ungleichwertigen  $Mg$  sind schwach verzerrt

oktaedrisch von je sechs Sauerstoffen umgeben. Jeder Sauerstoff verknüpft ein Sulfattetraeder mit einem  $Mg$ -Sauerstoff-Oktaeder, wodurch formal ein Gerüst  $[Mg_2^{[6]}(SO_4)_3]^{2-}$  entsteht, in dessen Hohlräumen die

Tabelle 3. Interatomare Abstände

Sulfatgruppe	Sauerstoffoktaeder um $Mg(2)$
$S-O(1)$	1,48 Å
$S-O(2)$	1,48
$S-O(3)$	1,48
$S-O(4)$	1,47
$O(1)-O(2)$	2,38
$O(1)-O(3)$	2,41
$O(1)-O(4)$	2,43
$O(2)-O(3)$	2,48
$O(2)-O(4)$	2,42
$O(3)-O(4)$	2,38
Sauerstoffoktaeder um $Mg(1)$	
$Mg(1)-O(1)$	2,02
$Mg(1)-O(2)$	2,08
$O(1)-O(1)$	2,94
$O(2)-O(2)$	2,99
$O(1)-O(2)$	2,97
$O(1)-O(2)$	2,69
$Mg(2)-O(3)$	2,12 Å
$Mg(2)-O(4)$	2,03
$O(3)-O(3)$	3,14
$O(4)-O(4)$	2,90
$O(3)-O(4)$	2,85
$O(3)-O(4)$	2,85
Kürzeste $K-O$ Abstände	
$K(1)-O(1)$	2,88
$K(1)-O(2)$	3,04
$K(1)-O(4)$	3,09
$K(1)-O(2)$	3,25
$K(2)-O(3)$	2,78
$K(2)-O(4)$	2,99
$K(2)-O(2)$	3,11

Die Abstände in den Koordinationspolyedern um  $Mg$  und  $K$  treten wegen der Lage der Kationen auf dreizähligen Achsen immer dreimal gleichwertig auf.

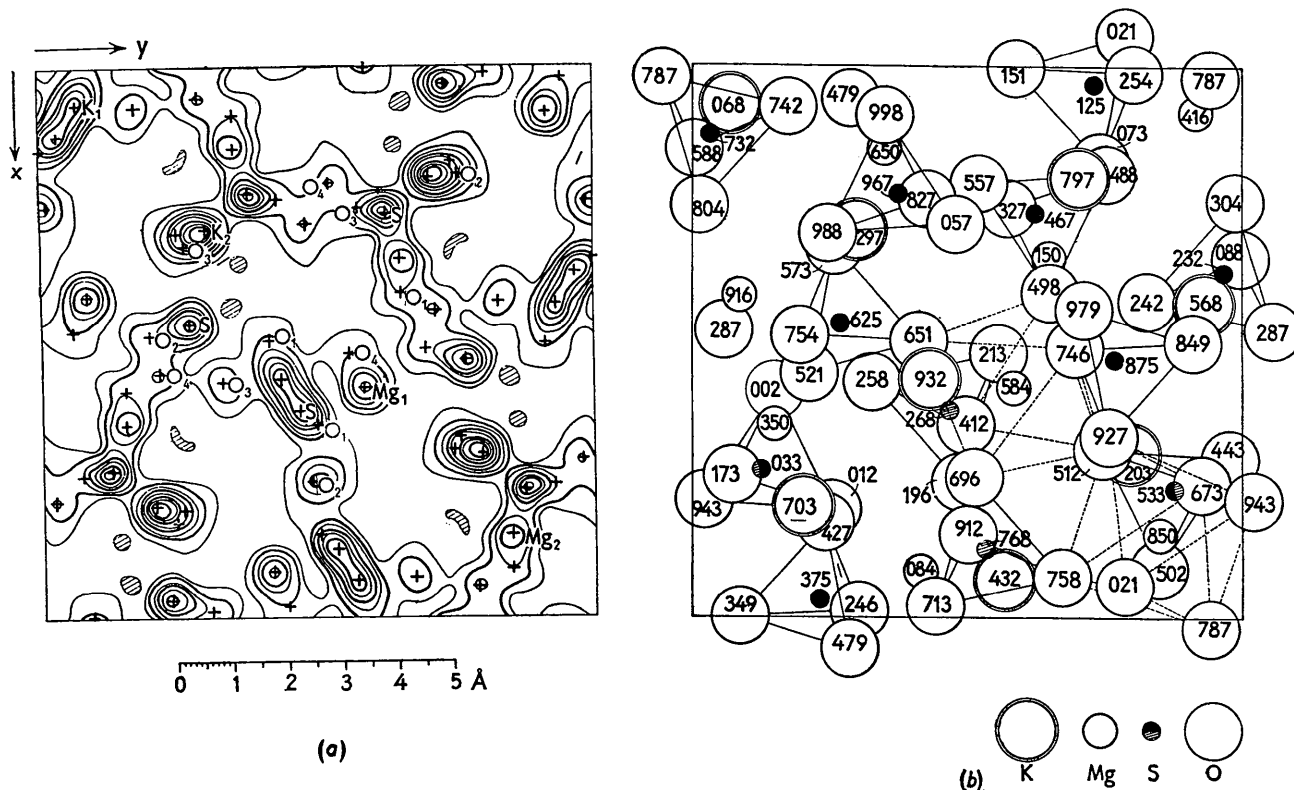


Fig. 1. (a) Absolute Fourierprojektion nach [001].  $F_0$  theoretisch eingeführt, Höhenschichtlinien von 5 zu 5  $e \cdot \text{Å}^{-2}$ . Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert. Konvergenzfaktor:  $\exp[-2,0(\sin \theta/\lambda)^2]$ . (b) Projektion der Atomschwerpunkte nach [001]. Die Sulfattetraeder sind mit ausgezogenen Linien, zwei von den acht Mg-Oktaedern mit gestrichelten Linien dargestellt.

Kaliumionen mit unregelmässiger Koordination sitzen. In die Tabelle 3 wurden K-O-Abstände grösser als 3,30 Å nicht aufgenommen.

Die Pauling'schen Regeln sind gut erfüllt. Die — streng ionogen aufgefasst — zweifach negative Ladung von Sauerstoff wird durch  $1\frac{1}{2}$  positive Ladungsanteile vom Schwefel und  $\frac{1}{3}$  positive Ladungsanteil vom Mg her weitgehend kompensiert; das fehlende  $\frac{1}{6}$  müssen die Kaliumionen beitragen.

Durch die gute elektrostatische Absättigung erklärt sich auch die bedeutende Stabilität von  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . Im Gegensatz zu den meisten anderen Mg-Doppelsulfaten vermag es bei erhöhter Temperatur wasserfrei aus seiner Lösung zu kristallisieren. Das Fehlen von Zirkularpolarisation bei Langbeinit ist keineswegs damit zu erklären, dass die Atomanordnung nur geringfügig von der in einer Raumgruppe ohne Möglichkeit für Zirkularpolarisation abweicht; es kommt vielmehr wahrscheinlich daher, dass hier eine Struktur mit hochsymmetrischen Gruppen ( $SO_4$ -Tetraeder) und sonst überwiegend ionogener Bindung vorliegt. In den zirkularpolarisierenden Vertretern von  $P2_13$  ist die chemische Bindung wesentlich komplizierter oder sie enthalten niedrigsymmetrische Radikale, wie  $ClO_3^-$ .

Die Vermutungen von Gossner & Koch (1931) über

die K-, Mg- und S-Positionen erwiesen sich bei unserer Strukturbestimmung als falsch. Da die genannten Autoren jedoch keinerlei Intensitätsrechnung durchführten, erübrigt es sich wohl darauf näher einzugehen.

Eine Arbeit über isotype Verbindungen zu  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  ist in diesem Institut im Gange. Es wird darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Frl. M. Binder hat an den numerischen Berechnungen zu dieser Strukturbestimmung grossen Anteil; Herr Dr Gattow hat bei der Herstellung von  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  geholfen. Herr Dr R. Kühn, Kalifornische Forschungsstelle Hannover, ermöglichte uns durch die freundliche Überlassung eines grossen Kristalles die Überprüfung der Zirkularpolarisation. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch apparative Unterstützung die Arbeit wesentlich gefördert. Ihnen allen sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

#### Literatur

- BELLANCA, A. (1947). *R. C. Accad. Lincei*, (8), 2, 451.  
 BOND, W. L. (1943). *Bell. Sys. Techn. J.* 22, 145.  
 BOND, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* 22, 344.

- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937). *Amer. Min.* **22**, 446.
- EVANS, H. T. JR. & EKSTEIN, M. G. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 540.
- GOSSNER, B. & KOCH, I. (1931). *Z. Kristallogr.* **80**, 455.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HINTZE, C. (1930). *Handbuch der Mineralogie*, I. Bd., 3. Abt., 2. Hälfte, S. 3723. Berlin; Leipzig: Gruyter.
- LUEDECKE, O. (1898). *Z. Kristallogr.* **29**, 255.
- RAMSDELL, L. S. (1935). *Amer. Min.* **20**, 569.
- WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563.

*Acta Cryst.* (1957). **10**, 413

## A New Method for Measuring Integrated Intensities Photographically\*

BY LEONID V. AZÁROFF

*Armour Research Foundation of Illinois Institute of Technology, Technology Center, Chicago, Illinois, U.S.A.*

(Received 31 January 1955 and in revised form 30 January 1957)

A bent-crystal monochromator is used in conjunction with a conventional Buerger precession camera. Each reflection intensity is recorded on the film as a rectangular spot having nearly constant intensity across the long direction and a narrow plateau across the short direction. The integrated intensity is obtained by direct measurement of the height of this plateau with a densitometer. The use of crystal monochromatized X-radiation permits the recording of the direct beam on the same film and the determination of the absolute value of each intensity. The use of crystal monochromatized X-radiation also permits increased exposure times to detect weak intensities owing to the very low background intensity. The accuracy of this method has been tested with a  $\text{CaF}_2$  crystal and the agreement between observed and measured structure factors was better than 2%.

### Introduction

In order to determine the magnitude of structure factors from experimentally observed X-ray diffraction intensities, it is necessary to measure the total X-ray power diffracted by each crystal plane, or, as it is commonly called, the *integrated intensity*. The integrated intensity can be measured directly by an ionization counter (Cochran, 1950) provided that the opening is large enough to admit all characteristic radiation diffracted by the crystal. Alternatively, photographic film can be used. In this case, the area of the film is large enough to intercept all the diffracted radiation; however, to make the blackening on the film proportional to the integrated intensity, it is necessary that a sufficient number of individual grains be exposed for equal increments of time to each equivalent area of the entire diffracted beam. A mechanical device for integrating the intensity on a film during the exposure has been described for the Weissenberg camera (Wiebenga & Smits, 1950) and for the Buerger precession camera (Nordman, Patterson, Weldon & Supper, 1955).

The experimental determination of the magnitude of structure factors has two aspects: the measurement of the integrated intensities, and the detection of

relatively weak intensities. Ionization counters are capable of doing both; however, for reasons of economy of time and cost, film methods are often preferred. The mechanical integrating devices for film methods satisfy the first condition, but actually worsen the second by increasing the background intensity during the increased exposure times.

Although the use of crystal monochromators in X-ray diffraction studies is not new, their use specifically for obtaining accurate diffraction intensities has been overlooked. The arrangement described herein has the advantage that integrated intensities can be determined with an accuracy and sensitivity approaching that of ionization counters while the inherent advantages of film methods (compact permanent records, low equipment costs, etc.) are retained.

### Integrated intensities

The total power diffracted by a set of planes in the specimen crystal is recorded on a photographic film by a blackening of the intersection of the reflected beam and the film. Provided that each and every part of an area large enough to be measured receives a contribution from each equivalent portion of the diffracted beam, the measured intensity is directly proportional to the *integrated intensity*. The necessary conditions for doing this without mechanically displacing the film are:

\* This research was supported by the U.S. Air Force through the Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command.