

Grundlagen der Kristall-Röntgenogrammetrie.

1. Feinbaulehre (Leptologie).

Ganz besonders rege Bestrebungen der modernen Naturforschung zielen darauf ab, die morphologische, physikalische und chemische Natur der Teilchen zu erkunden, aus denen sich die Materie zusammensetzt; es sind das die Elektronen, Atome, Ionen und Molekeln, die man zusammenfassend Leptonen (von $\lambda\epsilon\pi\tau\tau\acute{o}\varsigma$, fein, zart) genannt hat. Es gehen die einschlägigen Vorstellungen auf die Gedanken der alten griechischen Philosophen Leukipp und Demokrit zurück. In der Kristallographie setzten entsprechende Bemühungen gleich bei der Begründung dieser Wissenschaft durch René Just Haüy (1743 bis 1822) ein. Er entwickelte die Formen der Kristalle auf Grund der

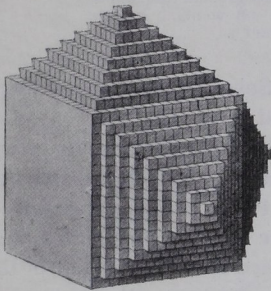


Fig. 529. Dekreszenz nach Haüy.

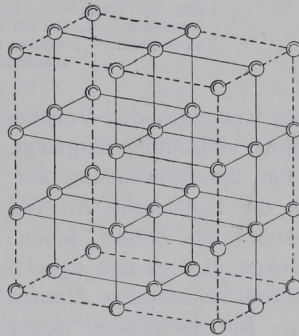


Fig. 530 Raumgitter.

Annahme ihres regelmäßigen Aufbaues aus »integrierenden Molekülen«; als die Form solcher nahm er die Spaltgestalt an, z. B. für den Kalkspat das Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$. Durch gesetzmäßige Zahlverringern (Dekreszenz) dieser kleinen Bausteine in aufeinanderfolgenden Ebenen leitete er die Kristallformen und ihre Abhängigkeit vom Gesetz der einfachen rationalen Indizes (S. 4) ab (vgl. Fig. 529). Es ist nach ihm die submikroskopische Art der Kleinstufigkeit, welche die Flächen glatt erscheinen läßt.

Setzt man an Stelle dieser Kristallbausteine Häuys ihre Schwerpunkte, so wird man zur Vorstellung der Bravais'schen Raumgitter geführt; die Fig. 530 versinnbildlicht deren den Kristall kennzeichnende dreidimensional geradlinig periodische Partikelanordnung. Die Kristallflächen sind Ebenen durch Punkte des regelmäßigen Systems Fig. 530. Bevorzugt sind die »engdichten« Flächen, die überdies wegen ihres verhältnismäßig weiten Abstandes voneinander auch die Spaltflächen abgeben (Fig. 531). Die sieben Kristallsysteme werden durch 14 Raumgittertypen verkörpert²⁾ (Fig. 532). Alle auf dem Boden des kristallographischen Grundgesetzes mathematisch möglichen Raum-

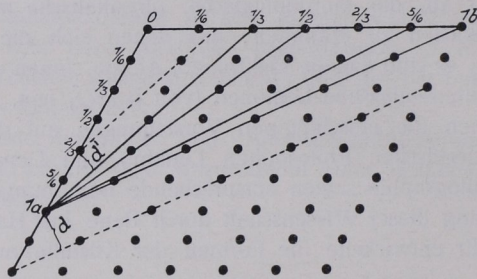


Fig. 531. Netzebene. Netzflächen mit einfachen Achsen-schnitten (z. B. $1a:1b$) dicht und mit großem Abstand d , verwickeltere Flächen (z. B. $1a:\frac{1}{2}b$) weniger Punkte schneidend, d kleiner¹⁾.

figuren sind nach den Vorstudien von Sohncke durch Schönflies und Fedorow vollständig dargelegt. Es sind ihrer 230.

Für die Entwicklung der 230 kristallographischen Raumfiguren spielt die leptonische Art der »Gitterpunkte«, ob Molekelkomplexe, Molekeln oder Atome, keine Rolle. P. v. Groth entwickelte den Gedanken, daß es sich dabei um Atome handele. Jede stofflich und strukturell selbständige Atomart bildet nach ihm im Kristall ein Raumgitter. Die ineinander stehenden verschiedenen Raumgitter eines Kristalls liefern das ganze »Punktsystem«.

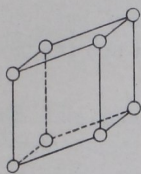
2. Symmetrieelemente des Feinbaus der Kristalle.

Der Gegensatz von nur 32 Symmetriemöglichkeiten in der äußeren Erscheinung der Kristalle und den 230 typischen kristallographischen

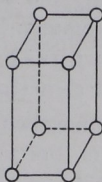
¹⁾ In Fig. 531 sind die doppelten Werte d gezeichnet.

²⁾ Der Typ 3 läßt sich durch Einstellen eines zweiten Raumgitters vom Typ 2 in Fig. 2 unter Zentrierung von $\{001\}$ herstellen. Entsprechendes gilt für die Typen 5, 6, 7; 9; 13, 14 in bezug auf 4; 8; 12.

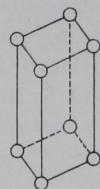
Fig. 532. Raumgitter.



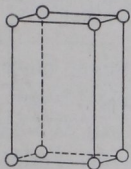
1. Triklinisches Raumgitter.



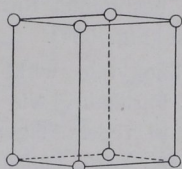
2. Monoklin pinakoidales Raumgitter.



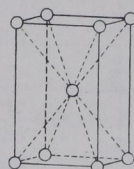
3. Monoklin prismatisches Raumgitter.



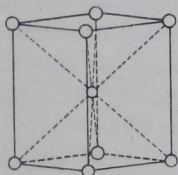
4. Rhombisch pinakoidales Raumgitter.



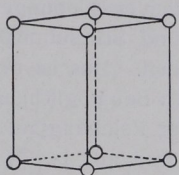
5. Rhombisch prismatisches Raumgitter.



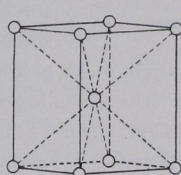
6. Körperzentriertes rhombisch pinakoidales Raumgitter.



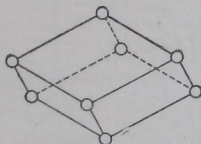
7. Körperzentriertes rhombisch prismatisches Raumgitter.



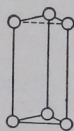
8. Tetragonales Raumgitter.



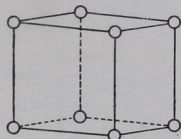
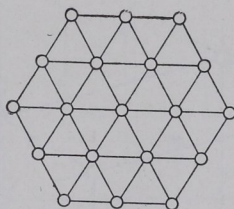
9. Körperzentriertes tetragonales Raumgitter.



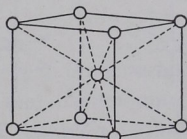
10. Rhomboedrisches Raumgitter.



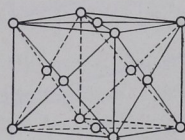
11. Trigonal bzw. hexagonal prismatisches Raumgitter.



12. Würfeliges Raumgitter.



13. Körperzentriertes würfeliges Raumgitter.



14. Flächenzentriertes würfeliges Raumgitter.

Raumfiguren der Partikelanordnung beruht auf einer Erweiterung der Symmetrieelemente im Feinbau, die sich in den Kristallformen nicht geltend machen kann. Es kommen nämlich zu den Spiegelungsebenen hinzu Gleitspiegelungsebenen und zu den Drehachsen (Gyralen) Schraubungsachsen (Helikogyralen).

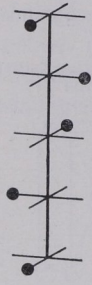


Fig. 533.
Vierzählige
Schraubungs-
achse (Tetra-
helikogyre.)

Gleitspiegelungsebenen kennzeichnen eine Anordnung der Partikel, bei welcher einem Punkte nicht (wie in Fig. 538, S. 211) unmittelbar sein Spiegelbild gegenübergestellt wird, sondern letzteres vor der Festlegung erst noch in bestimmter Richtung um ein festes Maß verschoben ist (Fig. 539).

Eine Helikogyrale wirkt in dem Sinne einer Anordnung von Partikeln, wie sie sich zeigt, wenn man einen Punkt in regelmäßiger Periode ein Winkelmaß $360^\circ/n$ um eine Achse laufen, aber vor der Festlegung eine bestimmte Verschiebung in Richtung dieser Achse machen läßt (Fig. 533). Wegen der Kleindimensionalität solcher Parallelverschiebungen (Translationen) bei Gleitspiegelung und Schraubung können sie sich makroskopisch nicht geltend machen. Das ist der Grund für die Reduktion der 230 kristallographischen Baumöglichkeiten auf die 32 der Kristallklassen. Die Zähligkeit der Feinbaugyralen ist die nämliche wie im Äußeren der Kristalle: es sind nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen möglich.

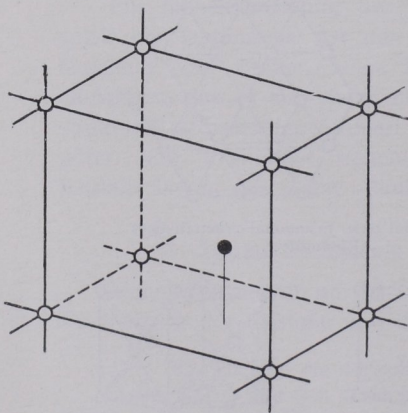


Fig. 534. Unsymmetrischer Elementarkörper.

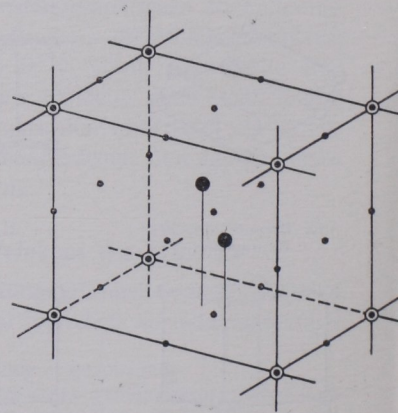


Fig. 535. Zentrosymmetrischer Elementarkörper.

Ein weiteres Charakteristikum des Kristallfeinbaus besteht in dem Umstande, daß sich jedes Symmetrieelement an analogen Stellen wiederholt, wonach zum Beispiel das Symmetriezentrum eines triklin-pinakoidalen Baues (Fig. 535) nicht nur in der Mitte des Gebildes

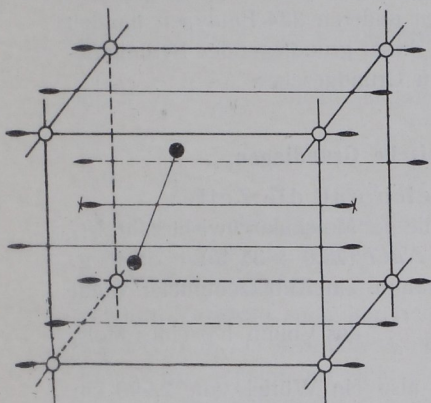


Fig. 536. Dignyrischer Elementarkörper.

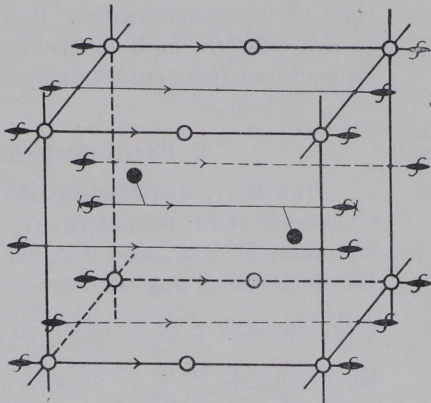


Fig. 537. Helikodignyrischer Elementarkörper.

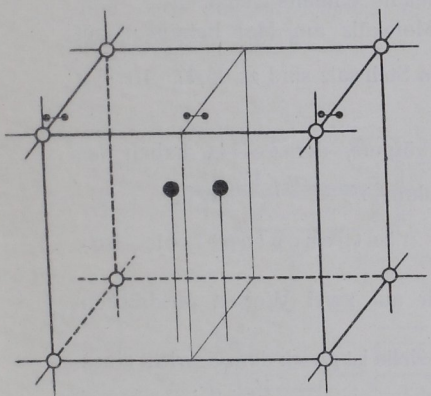


Fig. 538. Spiegelungssymmetrischer Elementarkörper.

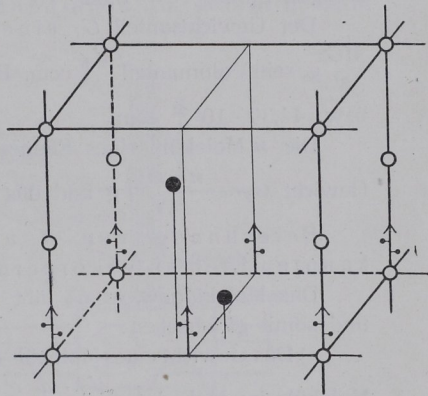


Fig. 539. Gleitspiegelungssymmetrischer Elementarkörper.

erscheint, sondern außerdem (entsprechend der Gitterperiodizität) sich in allen Flächenmitten und Kantenmitten des Raumgitters vorfindet.

In Fig. 534/39 sind die sechs Grundschema des kristallographischen Feinbaues gekennzeichnet. Fig. 534 stellt den symmetriellosen

Fall dar; er wird durch die schiefe Raumeinheit und ein inneres Teilchen, zu dem im Elementarkörper sich kein zugeordnetes gesellt, gekennzeichnet. Fig. 535 versinnbildlicht das Walten lediglich eines Symmetriezentrums, Fig. 536 das einer Digyre, Fig. 537 einer Heliokidigyre, Fig. 538 das einer Spiegelungsebene und Fig. 539 das einer Gleitspiegelungsebene. In allen anderen 224 Bautypen handelt es sich lediglich um Kombinationen dieser grundlegenden Symmetrieelemente im Rahmen des Häüyschen Grundgesetzes.

3. Physikalisch-chemische Grundlagen.

Das Mol, der Molekülbereich und die Zelle.

Das Mol ist die g -Menge G_M , die der Molekulargewichtszahl MG entspricht, beim H_2 also 2 g, beim $NaCl$ $(23,0 + 35,46) = 58,46$ g. Da die Dichte d angibt, wieviel Gramm ein Kubikzentimeter wiegt (beim Steinsalz z. B. 2,173 g), so ist $\frac{G_M}{d}$ das Volum V_M eines Mols, beim Steinsalz $\frac{58,46}{2,173} = 26,90$ ccm, also ein Würfel von 2,996 cm Kantenlänge.

Die Loschmidtsche Zahl N sagt aus, daß im Mol eines beliebigen Stoffes $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthalten sind.

Der Gewichtsanteil G_L eines Moleküls am Mol beträgt somit $\frac{MG}{N}$ g, sein Volumanteil $\frac{V_M}{N}$ ccm. Beim Steinsalz sind es $96,47 \cdot 10^{-24}$ g bzw. $44,39 \cdot 10^{-24}$ ccm.

Die n Moleküle eines Elementarkörpers, der Zelle, haben das Gewicht $G_z = \frac{n \cdot MG}{N}$ g und das Volum $V_z = \frac{n \cdot V_M}{N}$ ccm.

Berechnung von n aus röntgenographisch bekannten Elementarkörpern.

Das Molekulargewicht G_L läßt sich auf zwei Weisen ausdrücken und somit gleichsetzen:

a) Das Gewicht eines Moleküls der Zelle ist gleich dem Gewicht eines Moleküls im Mol, d. h. $\frac{V_z \cdot d}{n} = \frac{MG}{N}$, somit $n = \frac{V_z \cdot d \cdot N}{MG}$. Beim Steinsalz ist $n = \frac{5,63^3 \cdot 10^{-24} \cdot 2,173 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{58,46} = 4,01 = \text{rund } 4^1)$. Da $1/N$ (entsprechend dem Gewicht eines Wasserstoffatoms) $= 1,64 \cdot 10^{-24}$ g

¹⁾ 5,63 ist die röntgenographisch ermittelte Kantenlänge der würfelförmigen Steinsalzzelle in 10^{-8} cm.

so kann man auch schreiben $\frac{V_s \cdot d}{n} = MG \cdot 1,64$ und $n = \frac{V_s \cdot d}{MG \cdot 1,64}$;

beim Steinsalz $\frac{5,633 \cdot 10^{-24} \cdot 2,173}{58,46 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}} = \frac{5,633 \cdot 2,173}{58,46 \cdot 1,64} = 4,01$.

β) Entsprechend läßt sich die Identität der Volumverhältnisse zur Berechnung von n ansetzen. Es ist $\frac{V_s \cdot N}{n} = V_M = \frac{G_M}{d}$, mithin $n = \frac{V_s \cdot N \cdot d}{G_M}$, beim Steinsalz $n = \frac{5,633 \cdot 10^{-24} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 2,173}{58,46} = 4,01$.

4. Wesen der Röntgenstrahlung.

Daß es sich bei der Röntgenstrahlung um elektromagnetische Schwingungen sehr kleiner Wellenlänge handelt, ist 1912 durch von M. v. Laue angeregte und von W. Friedrich und P. Knipping ausgeführte Versuche endgültig festgestellt; sie erbrachten den Nachweis von Beugung der X-Strahlen mittels Kristallraumgitter. Auf ein feines Bündel Röntgenstrahlen wirkt eine Kristallplatte in der nämlichen Art, wie ein zartes Gitter das gewöhnliche Licht beeinflusst. Es treten Beugungen auf, und die so entstandenen Sekundärstrahlen können samt dem Primärstrahl auf einer photographischen Platte aufgefangen und nach der Entwicklung als Lauediagramm sichtbar gemacht werden (Fig. 540 1).

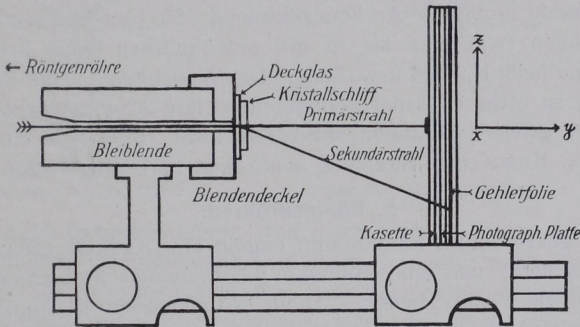


Fig. 540. Anordnung zur Aufnahme eines Lauediagramms.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn der schnelle Lauf negativer Elektronen (Kathodenstrahlen) durch den Aufprall legerer auf feste Stoffe plötzlich gebremst wird. Die frei werdende Energie äußert sich in starker Erhitzung des getroffenen Materials und (zu nur 0,2 ‰) in der Aussendung der Röntgenstrahlung. Es sind zweierlei Arten

zu unterscheiden: kontinuierliche und selektive Strahlung. Erstere geht von den aufprallenden Elektronen aus, die je nach ihrer Geschwindigkeit v Strahlungen bestimmter Wellenlänge aussenden; da v der Elektronen im selben Kathodenstrahlbündel stark wechselt, so macht sich eine stetige Reihe von Strahlungen mit einem Intensitätsmaximum (das der größten Zahl von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit entspricht) geltend. Die untere Grenze dieses kontinuierlichen Spektrums, also die Strahlung mit kleinster Wellenlänge schneidet scharf ab; sie entspricht nach der Quantenformel von Einstein $\lambda = 1/\nu = h/e V^1$ der Scheitelspannung, d. h. der maximalen Voltzahl der Apparatur.

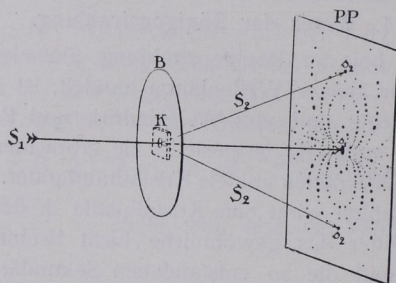


Fig. 541. Schema der Aufnahme eines Lauediagramms.

Die selektive Strahlung (Eigenstrahlung) geht von den von Elektronen getroffenen Atomen aus und ist für deren durch die Ordnungszahl bestimmte Art kennzeichnend. Sie besteht aus einzelnen Spektrallinien (wie man sie in der gewöhnlichen Optik bei Gasen findet) und heißt K, L, M usw.-Serie. Die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ist etwa 1000mal geringer (also ihre Schwingungszahl entsprechend größer) als beim sichtbaren Licht ($\lambda = 10^{-8}$ cm gegen 10^{-5} cm). Kurzwellige Strahlung nennt man hart, langwellige weich.

5. Röntgenröhren.

Der gasverdünnte Röhrenraum enthält eine Kathode (gewöhnlich aus Aluminium) und eine kupferne mit besonders hochschmelzigem Metall (etwa Platin) belegte Anode (Antikathode genannt). Die negativ elektrisch aufgeladene Kathode zieht die zu Folge des Zusammenprallens der Gasteilchen (durch Stoßionisation) sich bildenden positiven Ionen an (Fig. 542); sie stoßen auf die Kathode und setzen negative Elektronen in Freiheit, die im Felde der positiven Antikathode stark beschleunigt werden und beim Auftreffen auf sie

¹⁾ h = Plancks Wirkungsquantum, ν = Schwingungszahl, e = Ladung eines Elektrons, V = Spannung.

Röntgenstrahlen liefern. Verhältnismäßig großer Gasreichtum bringt geringe Geschwindigkeit der Ionen und Elektronen und damit, bei bedeutender Stromstärke, weiche Strahlung mit sich; geringer Gasgehalt der Röhre läßt den Ionen und Elektronen freiere Bahn, verstärkt also den Aufprall, so daß kurzwellige Strahlung entsteht. Bei noch stärkerer Gasverdünnung geht der Effekt durch Ionenarmut zurück.

Durch Gasabgabe der Röhrenteile (zufolge eintretender Temperaturerhöhung) wird die Strahlung weicher. Andererseits werden die

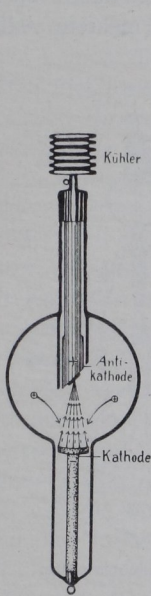


Fig. 542. Röntgenröhre.

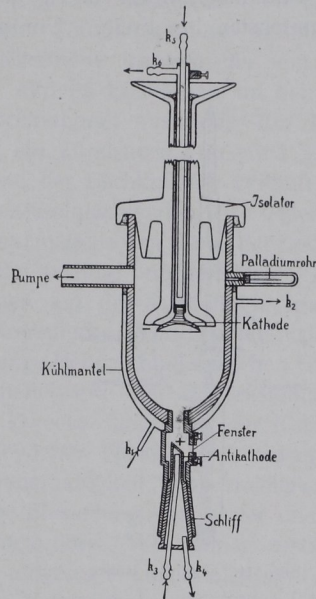


Fig. 543. Siegbahn-Röhre.

Röhren beim Gebrauch härter, weil das verstäubte Elektrodenmaterial Gas aufnimmt. Eine Regelung wird durch Gaszufuhr z. B. mittels eines durch die Rohrwandung gehenden Palladiumdrahtes ausgeübt; beim Erhitzen durch eine Bunsenflamme leitet er durch sich hindurch Wasserstoff aus den Flammgasen in die Röhre. Die sogenannten Bauerventile sind Luftventile mit porösen Tonpfropfen und Quecksilberdichtung. Für Kühlung sorgt die große Oberfläche der Röhre; die Siegbahn-Röhre (Fig. 543) hat eine doppelte Metallwand mit Wasserlauf. Die Antikathode wird zum Zwecke der Abkühlung rippenförmig gestaltet, oder durch das Wasser einer isolierten Pumpenleitung in ihrem Wärmegrad niedrig gehalten. Bei der C. H. F. Müllerschen

Siederöhre bringt die Hitze der Antikathode sie bespülendes Wasser zum Sieden und Verdampfen, so daß die Temperatur nicht über 100° steigt. Eine Kühlung der Kathode erübrigt sich im allgemeinen. Bei den Siegbahn-Röhren ist auch hier Wasserkühlung vorgesehen. Um selektive Strahlung zu erhalten, verwendet man als Antikathodenbelag Kupfer, Eisen, Nickel, Molybdän. Bei einer Spannung von 35–40 000 Volt erhält man bei Kupfer $K_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$, bei Molybdän $K_{\alpha} = 0,712 \text{ \AA}$ bei etwa 70 000 Volt.

Die γ Strahlung dringt durch das Glas der Röhre oder durch Aluminiumfenster ins Freie. Um gleichzeitig mehrere Aufnahmen

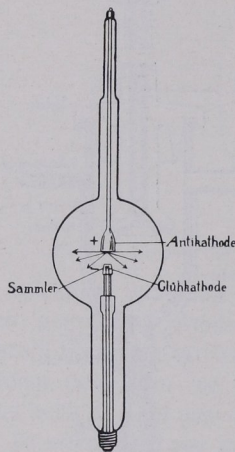


Fig. 544. Coolidge Röhre.

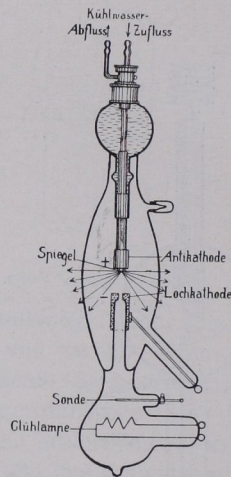


Fig. 545. Lilienfeldröhre.

machen zu können, bündelt man entsprechend viele Strahlen durch Blenden aus. Besonders bei horizontal gestellter Antikathodenfläche läßt sich das leicht bewerkstelligen. Lange Wege der Strahlung bis zum Kristall sind wegen der Absorption in Luft zu vermeiden.

Röhren mit sehr geringem Gasgehalt haben Coolidge und Lilienfeld konstruiert. Auf die Mitwirkung der positiven Gasionen wird somit verzichtet. Vielmehr wird die Elektronenaussendung glühender Drähte (also einer Glühlampe) benutzt. Die Coolidge-Röhre (Fig. 544) ist, um eine starke Streuung der Kathodenstrahlen zu vermeiden, mit einer sehr kleinen Wolframlampe als Kathode versehen, die von einem abschirmenden hohlspiegelartigen Molybdänmantel umgeben ist. Aus demselben Grunde wird der Antikathoden-

spiegel der Kathode stark genähert, auch wohl noch erstere durch eine Kappe vor vagabundierenden Elektronen geschützt. Ein Nachteil hierbei ist die große Nähe der negativen Kathode und positiven Antikathode, deren Anziehung leicht zu einer Zerreißung des durch die Glhige erweichenden Glhlampendrahtes führt; er muß also bequem ausgewechselt werden können. Um Schwankungen in der von der Temperatur abhängigen Elektronenzahl zu vermeiden, wird die Lampe von einer selbständigen Akkumulatorenbatterie gespeist.

Bei der Lilienfeldrhre (Fig. 545) werden nicht die Elektronen der Glühlampe zur Erzeugung der Röntgenstrahlung unmittelbar benutzt; die Lampe dient als Hilfskathode insofern die von ihr ausgeschickten Elektronen erst die aktiven Elektronen an den Rändern einer zweiten Kathode (der Lochkathode) auslösen. Ein Heizstrom bringt die Lampe zum Glühen, ein Zündstrom von etwa 5000 Volt, der zwischen der Glühlampe und der Lochkathode verläuft, schnürt den Elektronenstrom ein. Durch Kieselglasblenden wird letzterer soweit abgeblendet, daß er lediglich den metallischen Rand der Lochkathode trifft. Vor der Kathodenbohrung bedingt ein Kieselglas ein ringförmiges Auftreffen der Elektronen auf die Antikathode und auf ihr einen entsprechend gestalteten »Brennfleck«. Von Besonderheiten seien noch erwähnt ein Homogenisierungs-Nebenschluß zwischen Glühlampe und Kathode, um nur die Scheitelwerte der Rührens­pannung zuzuführen und eine demselben Zwecke dienende, der Kathode angeschlossene »Sonde«. Eine Leydener Flasche soll etwaige Oberschwingungen unterdrücken. Dauerhaftigkeit, Gleichmäßigkeit, hohe Intensität und die Möglichkeit der Einstellung von harter und weicher Strahlung sind Vorteile der Lilienfeldrhre. Wie immer verstärkt noch eine der photographischen Platte aufgelegte »Gehlerfolie« den optischen Effekt (Fig. 540, S. 213). Unter Verwendung einer Molybdän- oder Nickelantikathode kann man auch die Lilienfeldrhre monochromatisch betreiben.

6. Beziehung der Sekundärstrahlen zu den Netzebenen des Feinbaus.

W. H. und W. L. Bragg gleichwie G. Wulff erschlossen aus dem oben erwähnten Laueeffekt, daß die Sekundärstrahlen sich formell als Reflexe des in den Kristall dringenden Primärstrahls an Strukturebenen kennzeichnen lassen. Ist in Fig. 546 das primäre Bündel Röntgenstrahlen durch S_1 gegeben und s_1 sein Einstich auf einer senkrecht zu ihm gestellten photographischen Platte *Ph. P.* sowie α der »Glanzwinkel« zwischen S_1 und einer Strukturfläche *K* (die senkrecht zur Zeichenebene gedacht sei), so erscheint S_1 von *K* nach

s_2 in Form des Sekundärstrahls S_2 reflektiert. Das gleiche vollzieht sich an sonstigen, in schräger Richtung zu S_1 verlaufenden Strukturebenen des Kristalls. Die Gesamtheit der s -Einstiche auf der photographischen Platte liefert das Muster des Lauediagramms. Die zu jedem Sekundärstrahl gehörige Fläche läßt sich hiernach leicht feststellen in der Erwägung, daß sie, senkrecht zur Einfallsebene $S_1 S_2$ gelegen, den Winkel zwischen Primärstrahl und dem Sekundärstrahl hälftet. Das

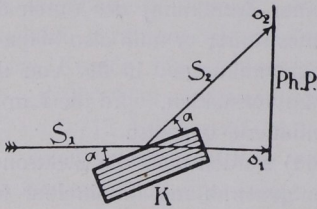


Fig. 546. Reflexion eines Röntgenstrahls.

Winkel zwischen Primärstrahl und dem Sekundärstrahl hälftet. Das Lauediagramm ist danach eine neue oder doch früher in der kristallographischen Praxis nicht verwendete Projektionsart; es stellt eine »Reflexprojektion« dar.

7. Zonenverband im Lauediagramm.

In Fig. 547 bedeutet Punkt K den Kristall, $S_1 S_1$ den Primärstrahl, welcher die photographische Platte PP in s_1 senkrecht durchsticht, und Ks eine zunächst zur Zeichenebene der Fig. 547 senkrecht gedachte Strukturfläche des Kristalls. Der Strahl $S_1 K$ wird von ihr unter dem Spiegelungswinkel α als S_2 reflektiert und auf PP in s_2 aufgefangen. Beim Drehen der reflektierenden Struktur-

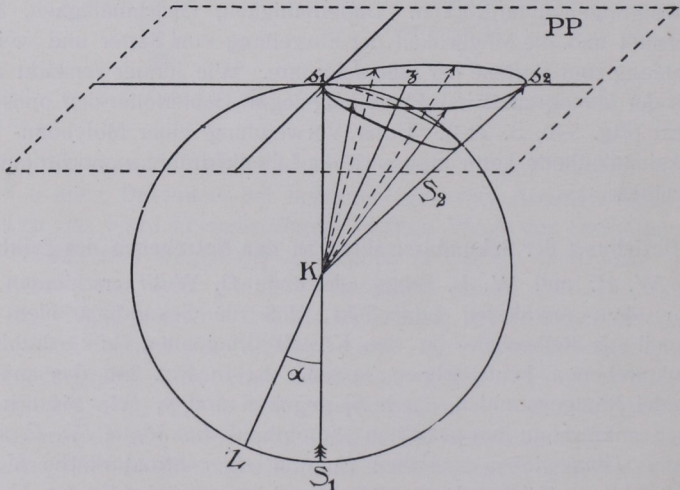


Fig. 547. Zonenverband in der Reflexprojektion.

ebene um die Linie Ks beschreibt S_2 um Ks einen Kreiskegel. Auf ihm liegen also Ks_1 und S_2 im gleichen Winkelabstande von Ks . Auf PP schneidet dieser Kreiskegel der Fig. 547 in einer entsprechenden Ellipse ein. Da Ks die Zonenachse der oben rotierend gedachten Flächen darstellt, so ist die Ellipse des Lauediagramms das Merkmal der Reflexe von tautozonalen Flächen mit Ks als Zonenachse, die als Winkelhalbierende von Ks_1 und Ks_2 in s einsteicht.

Die besondere Art der Zonenlinie hängt vom Öffnungswinkel 2α des Zonenkegels bzw. von α , der Neigung der betreffenden Zonenachse zum Primärstrahl, ab. Ist $\alpha = 0^\circ$, fällt also die Zonenachse in den Primärstrahl, so liegen alle Reflexe dieser dem Primärstrahl parallelen tautozonalen Flächen in s_1 der Fig. 547. Bei

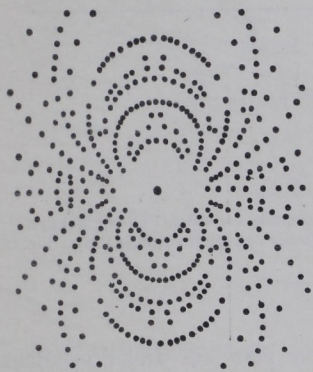


Fig. 548. Lauediagramm von $\{001\}$ des Anhydrits.

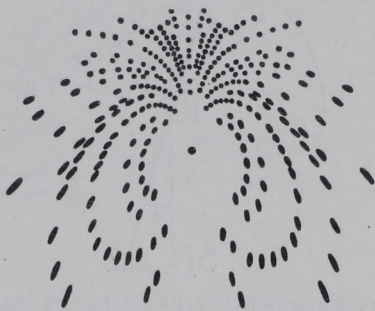


Fig. 549. Lauediagramm von $\{001\}$ des Anhydrits bei schräg gestellter auffangender Fläche.

Winkeln α bis zu 45° erscheinen im Diagramm als Zonenkurven Ellipsen. Eine solche ist in Fig. 547 gezeichnet. Ist der Öffnungswinkel des Zonenkegels gleich 90° , α also 45° , so drückt sich dieser Zonenverband durch eine Parabel aus. Bei Zonenkegeln mit $\alpha > 45^\circ$ stellen sich Hyperbeln ein, und ist schließlich $\alpha = 90^\circ$, d. h. die Zonenachse senkrecht zum Primärstrahl, so ist im Lauediagramm eine Gerade das Zonensymbol.

Alle diese Zonenlinien gehen durch s_1 , den Einstichpunkt des Primärstrahls, denn er ist eine Erzeugende aller Zonenkegel und somit die allen gemeinsame Durchschnittslinie.

Als Beispiel für eine schöne Mannigfaltigkeit der Art, wie sich im Lauediagramm der Zonenverband bekundet, diene die Fig. 548, die an einem Spaltblättchen nach $\{001\}$ des Anhydrits erzielt ist.

Schräge Lagen der photographischen Platte zum Primärstrahl liefern mehr und mehr veränderte Kegelschnitte (vgl. Fig. 549). Auf Platten, die parallel zum Primärstrahl seitlich vom Kristall aufgestellt sind, ergeben sich als Zonenlinien nur Parabeln oder Hyperbeln bzw. gerade Linien. Eine eigentliche Seiten- und Rückwärtsstrahlung ist nur beim Diamant bekannt.

8. Beziehungen der Reflexprojektion zur stereographischen und gnomonischen Projektion.

Die zu erörternden Beziehungen sind in Fig. 550 gekennzeichnet. In ihr ist $K\mathcal{S}$ die reflektierende Strukturfläche; ihre stereographische Projektion auf PP ist der Punkt d , ihre gnomonische e und ihre Reflexprojektion s_2 . In Ansehung des Verhältnisses von stereographischer

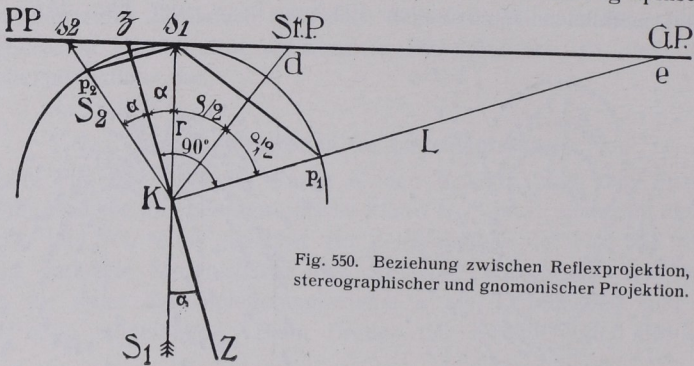


Fig. 550. Beziehung zwischen Reflexprojektion, stereographischer und gnomonischer Projektion.

zu gnomonischer Projektion (S. 18) kann man die drei Projektionspunkte leicht in derselben Ebene zeichnen; sie liegen auf der nämlichen Zentralen und sind durch folgende Beziehungen verknüpft.

$$\rho = 90^\circ - \alpha; s_1 \mathcal{S} \cdot s_1 e = r^2; s_1 \mathcal{S} = r \operatorname{tg} \alpha; s_2 s_1 = r \cdot \operatorname{tg} 2 \alpha; s_1 d = r \operatorname{tg} \rho/2; s_1 e = r \operatorname{tg} \rho.$$

Der gemessene Abstand der photographischen Schicht von der Berührungsebene des Kristallschliffes mit seiner Glasunterlage (Fig. 540) muß bei parallelstrahligem Röntgenlicht wegen der Präparatdicke d um $d/2$ verringert werden, um r zu erhalten. Divergente Strahlung bringt eine entsprechende Abweichung mit sich.

9. Übertragung des Lauediagramms in gnomonische Projektion.

Man fertigt sich ein Bild des Lauediagramms durch Übertragen auf durchscheinendes Papier an, wobei man sich eines Kopierapparates mit von unten beleuchteter Mattscheibe bedient, auf welche man das Lauephotogramm und darüber das Pauspapier legt. Für die Über-

tragung dieses Bildes in gnomonische Projektion kann man die in Fig. 551 dargestellte Konstruktion für die gnomonischen Punkte benutzen. Es wird zu dem Zwecke die auf der Projektionsebene senkrecht stehende Ebene $s_2 K s_1$ um ihren Einschnitt $s_2 s_1$ als Scharnier aufgeklappt, so daß K nach K' gelangt. Dann lassen sich aus den bekannten Größen $s_2 s_1$ und r in Ansehung der Rechtwinkligkeit von $s_2 s_1 K$ leicht $K' s$ als Winkelhalbierende von $s_2 K' s_1$, ferner L' als Lot auf $s K'$ in K' sowie e als Durchschnitt von L' mit der Verlängerung von $s_2 s_1$ konstruieren. Einfacher noch (aber weniger genau) findet man L in Fig. 550 (und damit L' in Fig. 551) als Parallele zur Kreissehne zwischen s_1 und dem Schnittpunkt p_2 von S_2 mit dem Kreise um K .

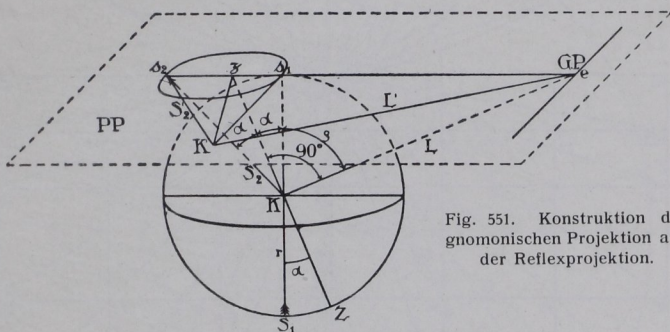


Fig. 551. Konstruktion der gnomonischen Projektion aus der Reflexprojektion.

Weit bequemer ist es, die Glanzwinkel α und Azimute φ mittels eines aus konzentrischen Kreisen und Radien bestehenden Winkelnetzes der Reflexprojektion abzulesen¹⁾ und darauf in einem zweiten Netz die gnomonischen Projektionspunkte einzutragen. Im erst-erwähnten Schema bedeuten konzentrische Kreise die α -Werte bei bestimmtem Abstand r der Kristallplatte von der photographischen Schicht (z. B. 40 mm) und radiale Geradenbüschel die Azimute φ . Konstruktion nach $s_1 s_2 = r \operatorname{tg} 2 \alpha$ (Fig. 550). Im zweiten Netz werden die Werte $s_1 e = r \cdot \operatorname{cotg} \alpha$ durch Kreise vorgestellt. Man braucht bei der Zeichnung des Schemas α -Werte unter $2^{1/2} 0$ und über $30 0$ nicht zu berücksichtigen, da sich dort keine Reflexpunkte befinden.

Auch ist es sehr praktisch eine Tabelle zu benutzen, die zu jedem Abstand $s_1 s_2$ der Fig. 550 den Wert $s_1 e$ angibt (Schiebold). Man berechnet $s_1 s_2 = r \cdot \operatorname{tg} 2 \alpha$ und $s_1 e = r \cdot \operatorname{cotg} \alpha$. Ein Maßstab mit

¹⁾ Man kann dazu auch ein Zyklotometer benutzen, das R. Groß konstruierte.

doppelter Skala bringt denselben Vorteil (Wyckoff). Die gnomonischen Zonenlinien sind wie bekannt Gerade. Im übrigen kann man sich des von V. Goldschmidt hervorgehobenen großen Vorteils der gnomonischen Projektion senkrecht zu einer Achse bedienen, wonach nach Annahme einer $\{111\}$ - oder einer abgeleiteten Fläche die Indizes aller durch den Laueeffekt symbolisierten Ebenen ohne weiteres ab-

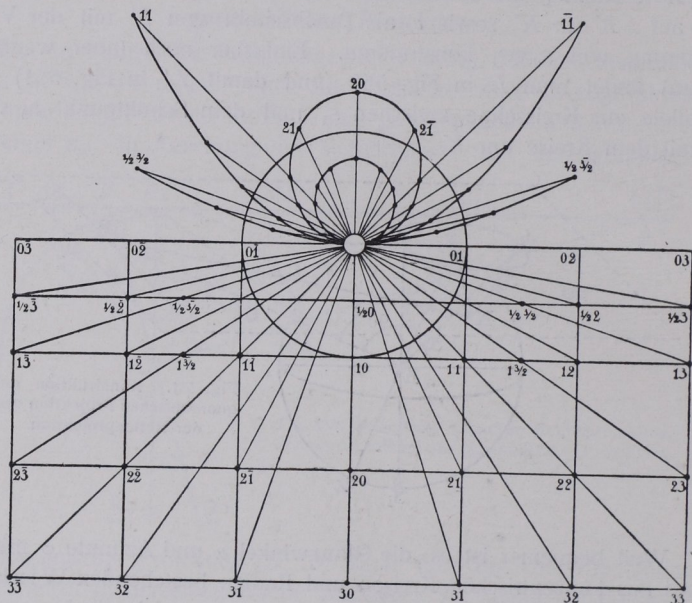


Fig. 552. Gnomonische Feststellung der Indizes eines Lauediagramms.

zulesen sind. Man zieht die Leitlinien vom Reflexpunkt durch s_1 bis zu den Zonengeraden und mißt die Schnittpunkte nach Koordinaten aus.

Als Beispiel diene die schematische Figur eines isometrischen Kristalls (Fig. 552).

10. Übertragung des Lauediagramms in stereographische Projektion.

Will man die Vorzüge der stereographischen Projektion gegenüber der gnomonischen ausnutzen, so überträgt man das Lauediagramm gemäß Fig. 550, S. 220. Es wandeln sich dann die Ellipsen, Parabeln und Hyperbeln der Zonen in Kreise um. Die Zonengeraden im Lauediagramm bleiben bei der Umwandlung des Bildes bestehen. Die Einstichpunkte der Sekundärstrahlen rücken natürlich auf gerader

Leitlinie um ihren halben Winkelabstand von s_1 der Fig. 550 näher an diesen Punkt heran. Im Vergleich zur gnomonischen Projektion werden die Zonengeraden zu größten Kreisen. Als Beispiel der stereographischen Projektion eines Lauediagramms diene Fig. 553, die das Beugungsmuster von $\{001\}$ einer Steinsalzplatte vorstellt. Man erkennt die Leichtigkeit, den Zonenverband zu überblicken und die Indizes abzulesen.

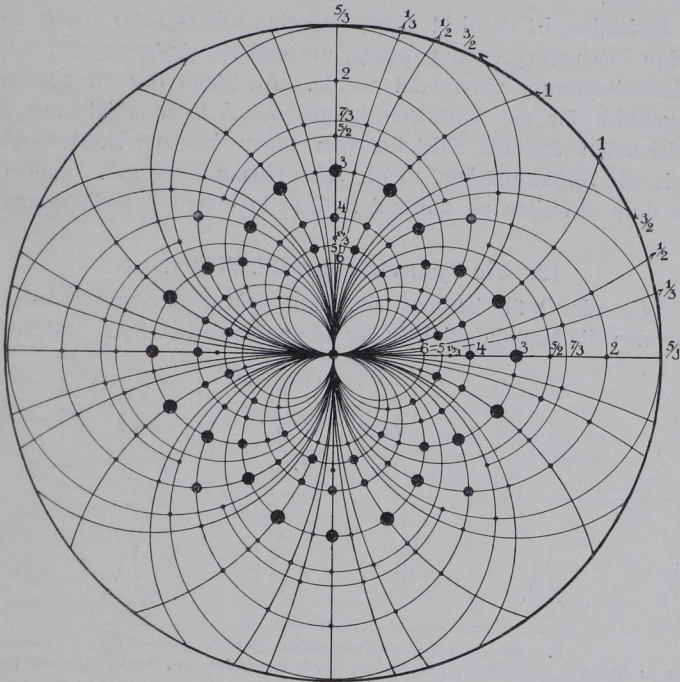


Fig. 553. Stereographische Projektion eines Lauediagramms von $\{001\}$ des Steinsalzes.

Anmerkung. Bei der Übereinstimmung aller isometrischen Kristalle hinsichtlich der Lage der Sekundärstrahlen empfiehlt es sich, nach dem Vorschlage von E. Schiebold, zur Entzifferung der Lauediagramme in solchen Fällen auf Glasplatten photographierte Diagrammschablonen zu benutzen, die man auf die Aufnahmen legt. Man liest dann die Indizes unmittelbar ab.

Auch die Berechnung nach allgemeinen und für die Kristallsysteme spezialisierten mathematischen Formeln führt zum nämlichen Ziel.

11. Bestimmung des Achsenverhältnisses aus dem Lauediagramm.

Die mittleren Fehler bei der Ausmessung von α und φ der Sekundärstrahlen im Lauediagramm betragen bei sorgfältigen Aufnahmen etwa $0,4^\circ$. Die Ablesungen können also außer zur Bestimmung von Indizes auch zur Ermittlung eines ziemlich angenäherten Achsenverhältnisses dienen. Man führt das rechnerisch auf Grund der ermittelten Winkel oder graphisch etwa in der auf S. 25 angegebenen Weise aus.

Ersichtlich ist es nicht nötig, daß eine Kristallplatte äußere regelmäßige Flächenbegrenzung besitzt, auf daß sie röntgenogrammetrisch im Lauediagramm verwendet werde. An Stelle der oft spärlichen, gelegentlich für die volle Berechnung des Achsenverhältnisses nicht zureichenden äußeren Kristallflächen treten bei der Röntgenogrammetrie die Strukturflächen in oft sehr reicher Fülle auf. Beobachtet man doch zuweilen an tausend Reflexe in einem Lauediagramm.

12. Die Symmetrie der Lauediagramme.

Wie alle Optik ist auch der Laueeffekt zentrosymmetrisch. Es wird also die Mannigfaltigkeit der 32 geometrischen Symmetrieklassen

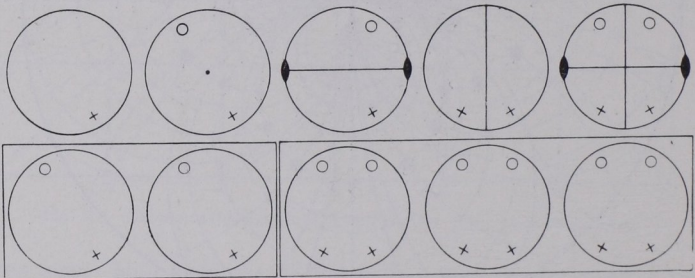


Fig. 554. Triklines und monoklines System (Urformen).

Reihe a: Stufen 1–5 (pediale, pinakoidale sowie sphenoidische, domatische und prismatische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

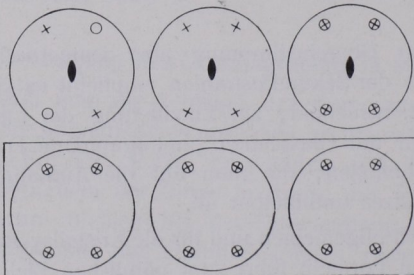


Fig. 555. Rhombisches System (digonaler Rhythmus).

Reihe a: Stufen 3, 4, 5 (digonisch sphenoidische, domatische und prismatische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

reduziert, und zwar auf 11 Abteilungen. Man erhält sie durch Zu-
fügung eines Symmetriezentrums in den Gruppen, welchen es fehlt.
Es ist somit die Symmetrie des (bei üblicher Orientierung des Primär-

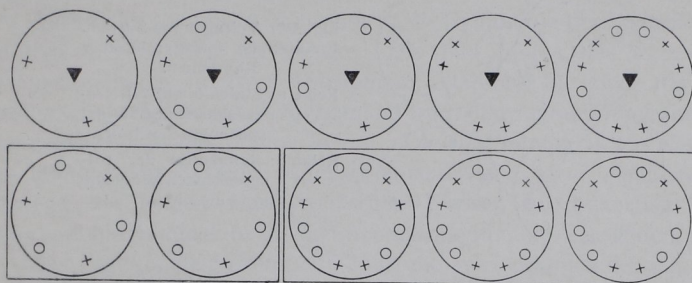


Fig. 556. Trigonales System. 1. Abteilung (trigyrischer Rhythmus).

Reihe a: Stufen 1–5 (trigyrisch-pediale, pinakoidale, sphenoidische, domatische und prismatiche Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

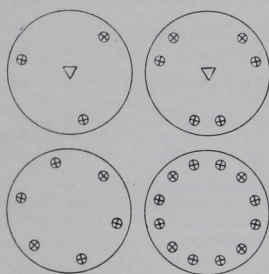


Fig. 557. Trigonales System.
2. Abteilung (trigyroidischer
Rhythmus).

Reihe a: Stufen 1a und 4a (trigyroidisch-pediale und sphenoidische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

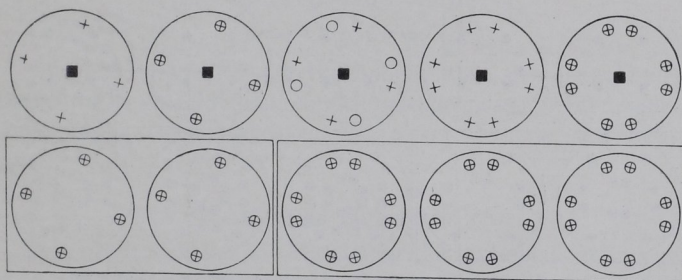


Fig. 558. Tetragonales System. 1. Abteilung (tetragyrischer Rhythmus).

Reihe a: Stufen 1–5 (tetragyrisch-pediale, pinakoidale, sphenoidische, domatische und prismatiche Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

strahls senkrecht zur Kristallfläche) an einer Platte aufgenommenen
Lauediagramms gegenüber dem geometrischen Bau, soweit er sich
in der allgemeinen Flächenanlage ausdrückt, in allen Fällen erhöht,

wo es sich um Kristalle ohne geometrisches Symmetriezentrum handelt, und zwar in dem Sinne, als wäre ihnen dies Element als

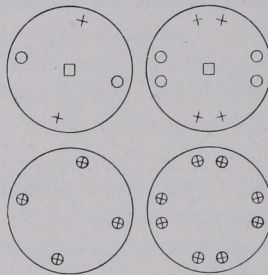


Fig. 559. Tetragonales System.
2. Abteilung (tetragryroidischer Rhythmus).

Reihe a: Stufen 6 und 7 (tetragryroidisch-pediale und sphenoidische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

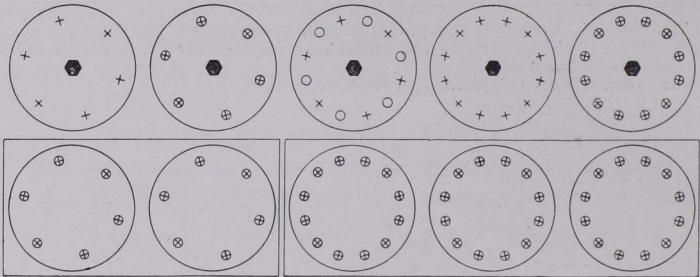


Fig. 560. Hexagonales System (hexagyrischer Rhythmus).

Reihe a: Stufen 1–5 (hexagyrisch pediale, pinakoidale, sphenoidische, domatische und prismatische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

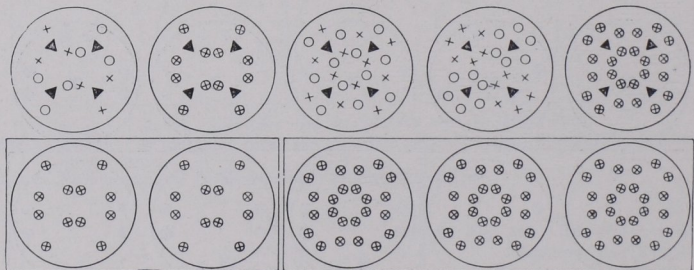


Fig. 561. Isometrisches System (isometrisch-trigyrischer Rhythmus).

Reihe a: Stufen 1–5 (isometrisch trigyrisch-pediale, pinakoidale, sphenoidische, domatische und prismatische Stufe).

Reihe b: Symmetrie der entsprechenden Röntgenogramme.

Zusatzsymmetrie gegeben. Welche von den 32 Kristallklassen auf die Weise zusammenfallen, zeigen die Gadolinischen Projektionen der Figuren 554/61.

Das triklin und monokline System bilden also nach diesen figürlichen Darlegungen hinsichtlich der Symmetrie des Laueeffektes nur je einen Typus, und zwar vom Charakter der triklin pinakoidalen und monoklin prismatischen Klasse.

Auch beim rhombischen System ist die Symmetrie des Laueeffektes bei den drei Klassen die gleiche. Die fünf Stufen des trigonalen Systems zerfallen in zwei Abteilungen, während die zwei trigonoidischen Gruppen hexagonal-bipyramidal bzw. dihexagonal-bipyramidal-symmetrische Lauediagramme liefern. Die fünf tetragyrischen Klassen des tetragonalen Systems ergeben entsprechend zwei Abteilungen, während die beiden tetragyrroidischen Klassen im Laueeffekt wie tetragonal-bipyramidal bzw. ditetragonal-bipyramidal erscheinen.

Das hexagonale System zerfällt in die zwei Gruppen der Fig. 560 und ebenso schließlich das isometrische System entsprechend Fig. 561.

In übersichtlicher Zusammenfassung lassen sich diese Verhältnisse gleichsymmetrischer röntgenographischer Wirksamkeit von Gruppen der Kristallklassen in folgendem Schema übersehen (vgl. S. 30):

Die jeweils unterstrichenen Klassen geben gleichen Röntgeneffekt.

<u>p</u>	<u>pi</u>	<u>s</u>	<u>d</u>	<u>m</u>
		<u>$2s$</u>	<u>$2d$</u>	<u>$2m$</u>
<u>$3p$</u>	<u>$3pi$</u>	<u>$3s$</u>	<u>$3d$</u>	<u>$3m$</u>
<u>$4p$</u>	<u>$4pi$</u>	<u>$4s$</u>	<u>$4d$</u>	<u>$4m$</u>
<u>$6p$</u>	<u>$6pi$</u>	<u>$6s$</u>	<u>$6d$</u>	<u>$6m$</u>
<u>ip</u>	<u>ipi</u>	<u>is</u>	<u>id</u>	<u>im</u>
<u>$3p = 6pi$</u> ;		<u>$3s = 6m$</u>		
<u>$4p = 4pi$</u> ;		<u>$4s = 4m$</u>		

Sei noch besonders hervorgehoben, daß geometrischer Hemimorphismus lauediagrammatisch nicht nachgewiesen werden kann und enantiomorphe Gegensätzlichkeit bei dieser Methode sich nicht bekundet.

13. Das Indizesfeld.

Es handelt sich um die Eintragung der im Lauediagramm reflektorisch wirksamen Netzebenen als Punkte in ein Koordinatensystem mit den Abszissen Z und den Ordinaten J^2 . Als Z benutzt man Indizes bzw. Indizeskombinationen, die der Durchstrahlungsrichtung zugeordnet sind; J bezeichnet den Inhalt des Elementarparallelogramms der reflektierenden Netzebenen. Im Koordinatensystem werden drei Grenzlinien eingezeichnet unter Verwendung 1) des größten be-

obachteten Glanzwinkels α , 2) des Wertes der kleinsten wirksamen Wellenlänge $\lambda_{\min.}$ im Primärspektrum, 3) des größten beobachteten Wertes von J^2 .

Verfahren zur Aufstellung des Indizesfeldes: a) Man ordne die Symbole der reflektierenden Flächen nach ihren Z -Werten und stecke diese auf der Abszissenachse ab. Eintragung von J^2 der betreffenden Ebene als Ordinate jeweils über Z . b) Festlegung der unteren Grenze: Einsetzung des größten beobachteten α -Wertes in $\sin \alpha = Z/J \cdot J_0$, wo J sich auf die jeweilige reflektierende Ebene und J_0 auf die Ebene des Diagrammes bezieht, mithin $J = Z/J_0 \cdot \sin \alpha$. Für den Abszisseneinheitswert von Z findet man durch Einsetzen in $J = Z/J_0 \cdot \sin \alpha$ ein J , das man in Form von J^2 über Z einträgt. Entsprechend berechnet man die J^2 -Werte für die Vielfachen des Einheits-

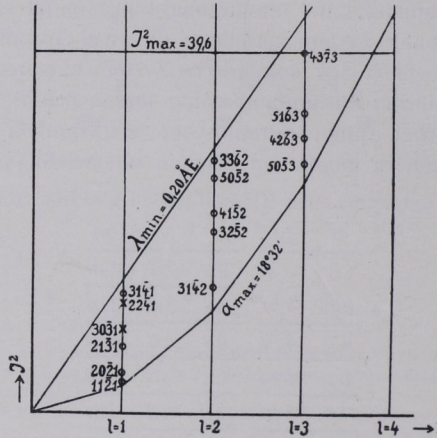


Fig. 562. Indizesfeld von Zinkoxyd auf $\{0001\}$

wertes und zeichnet nun danach den parabolischen Linienzug der unteren Grenze ein. c) Eintragung der $\lambda_{\min.}$ -Grenze: In der Gleichung $\lambda = 2r \sin \alpha$ einer Fläche hkl ersetzt man r und α durch Koordinatenwerte des Indizesfeldes, und zwar r aus der Beziehung: $r = V/J$ (zunächst unter Gleichsetzung von $r =$ Röntgenperiode mit $d =$ kleinster Abstand paralleler identischer Netzebenen) und α aus $\sin \alpha = Z/J \cdot J_0$. Man nimmt dann $\lambda = \lambda_{\min.}$ und findet für einen beliebigen Z -Wert einen J^2 -Punkt, durch den die gesuchte Grenze vom Ursprung des Koordinatensystems als Gerade hindurchgeht. d) Eintragung der oberen Grenze: Sie verläuft als Horizontale durch den Punkt für J^2_{\max} .

Zum Zwecke einer Indizeskontrolle und für feinbauliche Schlussfolgerungen beachte man: 1. Es darf kein beobachteter Punkt über die Grenze $\lambda_{\min.}$ hinausfallen. 2. Es soll normalerweise eine gleichmäßige Verteilung der Indizes statthaben. 3. Man kontrolliere, ob im Indizesfeld Flächen fehlen, die man in Rücksicht auf obige Grenzen erwarten mußte. Z. B. stellt Fig. 562 das Indizesfeld zum Luediagramm $\parallel \{0001\}$ des Zinkoxyds nach G. Aminoff dar.

Abszissen sind die Werte l der Flächensymbole ($h i \bar{k} l$), Ordinaten die Werte von $J^2 = h^2 + i^2 + k^2 + 34 a^2/c^2 l^2$. Die mit Kreis versehenen Punkte sind beobachtet; die mit Kreuz gekennzeichneten stellen mögliche, aber nicht auftretende Flächen dar, z. B. (3031) und (2241). Eine nähere, hier nicht darzulegende Erwägung ergibt, daß dieses Ausfallen ein Kennzeichen dichtester hexagonaler Kugelpackung ist.

14. Das Verfahren von W. H. und W. L. Bragg.

Die Methode dieser Forscher hat den Vorzug der Verwendung von selektiven Röntgenstrahlungen, wie man sie bei Benützung von Antikathoden aus Palladium oder aus Rhodium neben nur schwacher allgemeiner Strahlung erhält und weiterhin in dem Umstande, mit ziemlich großer Genauigkeit (bis auf etwa 1') den Winkel α festlegen zu können. Diese Möglichkeit ist durch die Eigenschaft der Röntgenstrahlen, mithin auch der Sekundärstrahlen, jonisierend auf Gase zu wirken, gegeben. Dementsprechend besteht der Braggsche Apparat aus einer monochromatisches Licht liefernden Röntgenröhre, von dem ein Büschel ausgesondert wird, das in eine in ihrer kristallographischen Lage bekannte Platte eindringt und einen Sekundärstrahl als Reflex liefert, dessen Richtung und Intensität mittels einer Ionisationskammer und angeschlossenem Galvanometer erkannt wird, wenn der Strahl in der Achse dieser Kammer verläuft.

Der grundlegende Vorgang besteht hierbei nicht in einer Reflexion nach der üblichen optischen Art, bei der, wie bekannt, jeder auffallende Lichtstrahl unter seinem Einfallswinkel zurückgeworfen wird, sondern in einem Beugungseffekt, der nur eintritt, wenn die Gleichung

$$n \lambda = 2 r \cdot \sin \alpha$$

erfüllt ist. In ihr ist $n = 1, 2, 3 \dots$, λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenlichtes, $2 r$ der doppelte Abstand der Niveauebenen parallel zur Kristallfläche und α der Glanzwinkel (Fig. 563). Der Vergleich dieser Beugung mit einer Reflexion ist also nur ein formaler.

Die Gleichung $n \lambda = 2 r \sin \alpha$ erklärt sich leicht mit Hilfe der Fig. 563. Strahl 1 durchläuft die Strecke $au = bw$; Strahl 2 die Strecke $b_0 + u = b_0 + u'$. Die Streckendifferenz Δ von 2 und 1 ist mithin $b_0 + u' - bw = w u' = 2 r \sin \alpha$. Verstärkung tritt jeweils ein, wenn $\Delta = l \lambda$ (der Wellenlänge der Röntgenstrahlen), oder $2 \lambda, 3 \lambda$ usw. ist. Entsprechend gibt es einen Reflex unter dem Glanzwinkel α als Strahl 1. Ordnung ($n = 1$), unter Winkel α' ($\alpha' > \alpha$) als Strahl 2. Ordnung ($n = 2$) usw. Beim Drehen der Ionisationskammer bis zum passenden Winkel zeigt das Galvanometer jeweils einen Sekundärstrahl an. Aus dem bekannten λ und dem gemessenen α kann man $2 r$ in absolutem Maße (10^{-8} cm) berechnen.

Hiernach lassen sich die geschilderten Lauediagramme, die mittels polychromatischer Röntgenstrahlen etwa einer Platin-Antikathode erhalten sind, in der Weise deuten, daß die verschiedenen Negebenen des Präparates, die vom Primärstrahl getroffen werden, Röntgenstrahlen passender Wellenlänge reflektieren, die mit den Größen r harmonisieren.

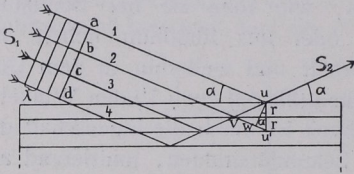


Fig. 563. Ableitung des Beugungsgesetzes für Röntgenstrahlen.

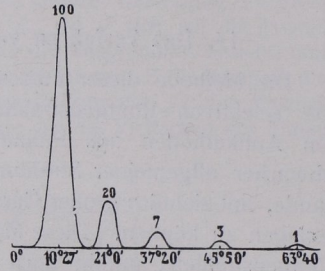


Fig. 564. Intensitätsverteilung im normalen Beugungsspektrum.

Die mittels des Bragg'schen Verfahrens erhaltenen Reflexe haben je nach ihrer Ordnung verschiedene Intensität, und zwar nimmt letztere erfahrungsmäßig normalerweise mit der Ordnungszahl ab im Verhältnis von etwa 100 : 20 : 7 : 3 : 1 (Fig. 564).

15. Erschließung des Kristallgefüges mittels des Bragg'schen Verfahrens.

Als Beispiel sei die Kristallstruktur des Steinsalzes (NaCl) vorweggenommen. Es besteht aus einem (in Gitterperiodizität sich fortsetzenden) würflichen Elementarkörper mit Natriumatomen an den Ecken und auf den Flächenmitten sowie Cl-Atomen auf den Mitten

der Kanten und im Zentrum. Ebenen nach dem Würfel {100} bestehen in gleichmäßiger Folge aus Netzebenen, die mit Na und Cl besetzt sind. Solche in identischer Art aufeinanderfolgende Ebenen liefern Reflexe mit nach der Ordnungszahl für n normaler Abnahme der Intensität (Fig. 564). Anders die Ebenen nach dem Oktaeder von Steinsalz. Fig. 565 zeigt, daß hier Ebenen mit nur Na-Atomen und mit nur Cl-Atomen aufeinanderfolgen. In

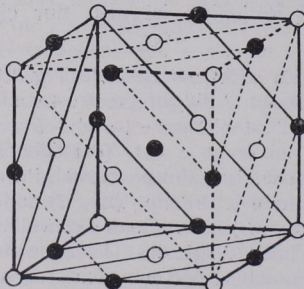


Fig. 565. NaCl.

Na o ... 14
Cl • ... 13

dem Falle kommt es nicht zu normaler Intensitätsabnahme der Reflexe. Es entstehen durch Interferenz Abweichungen davon, und zwar verursacht z. B. die Zwischenstellung besonderer Ebenen in der Mitte zwischen anderen eine Schwächung der Reflexe 1. Ordnung und eine Verstärkung derjenigen 2. Ordnung. Es kommt dabei noch die Belastung L der betreffenden Gitterebenen in Betracht. Enthält eine Gitterebene n_1 Atome von der Ordnungszahl Z_1 , n_2 von der Ordnungszahl Z_2 usw., so ist

$$L = \frac{n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \dots}{J},$$

wo J den Inhalt des Elementarparallelogramms der Gitterebene vorstellt.

Beispiele in der Hinsicht mögen die drei Raumgittertypen des isometrischen Systems abgeben.

Das einfache würfelige Raumgitter hat eine Besetzung lediglich an den Würfecken; beim innenzentrierten kommt ein Partikel im Zentrum hinzu, beim flächenzentrierten befinden sich gleiche Teilchen außer an den Ecken auch auf den Flächenmitten. Danach haben die Netzfächenabstände d nach den Ebenen $\{100\}$; $\{110\}$ und $\{111\}$ bei den drei Typen folgendes Verhältnis:

Gittertypus	$d_{100} : d_{110} : d_{111}$
Einfach	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{3}\sqrt{3} = 1 : 0,707 : 0,577$
Innenzentriert	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{3}\sqrt{3} = 1 : 1,414 : 0,577$
Flächenzentriert	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{3}\sqrt{3} = 1 : 0,707 : 1,155$

W. L. Bragg hat nun z. B. beim isometrischen Kupfer an den Flächen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ folgende Werte erkundet. $\lambda = 0,576 \cdot 10^{-8}$ cm.

Ebene	Intensitäten			Glanzwinkel für I. O.	r in 10^{-8} cm	Verhältniszahlen
	I	II	III			
(100)	100	33	—	$9^\circ 24'$	1,77	= 1
(110)	100	33	—	$13^\circ 18'$	1,25	= 0,708
(111)	100	40	11	$8^\circ 0'$	2,07	= 1,175

Die Verhältnisse $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ passen somit auf ein flächenzentriertes Gitter. Der Intensitätsabfall für alle drei Netzebenen $\{100\}$, $\{110\}$ sowie $\{111\}$ ist normal.

Als Kantenlänge des Elementarwürfels findet man $= 2 d_{100} = 3,53 \cdot 10^{-8}$ cm; sein Inhalt beträgt also $a^3 = 43,991 \cdot 10^{-24}$ ccm.

Es ist nun die Anzahl n der in ihm enthaltenen Atome zu berechnen. Dem dient nach S. 212 z. B. die Gleichung $n = V_{\text{Z}} \cdot d/A.G. \cdot 1,64$.

Im Falle des Kupfers heißt diese Gleichung $n = \frac{43,99 \cdot 8,96}{63,57 \cdot 1,64} = 3,78$
 $=$ rund 4. Am Elementarkörper nehmen also vier Atome teil.

Ein weiteres Beispiel möge das isometrische Steinsalz (NaCl) abgeben. Es ist bei Benützung von $\lambda = 0,576 \cdot 10^{-8}$ cm beobachtet:

Ebene	Intensitäten				Glanzwinkel für I. O.	d in 10^{-8} cm	Verhältniszahlen
	I	II	III	IV			
100	100	30	7	3	11,4°	2,81	= 1
110	100	24	7	—	16,0°	1,99	= 0,718
111	20	100	0	6	9,8°	3,23	= 1,160

Die Verhältnisse $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ passen auf ein flächenzentriertes Gitter mit $a = 5,62 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist also $a^3 = 177,5 \cdot 10^{-24}$ ccm und $n = 4,05 =$ rund 4. Weiterhin zeigt der normale Intensitätsabfall von $\{100\}$ und $\{110\}$, daß nach diesen Flächen gleichbelastete Nebenebenen folgen, während die starke Erhöhung der Intensität des zweiten Reflexes von $\{111\}$ auf Zwischenstellung besonderer Nebenebenen in der Mitte anderer hinweist. Dem entspricht eine Lage der Cl-Atome auf den Kantenmitten und im Zentrum des Elementarkörpers (Fig. 565).

16. Das Verfahren von P. Debye und P. Scherrer.

Die genannten Forscher benutzen bei ihrer Methode nicht wie M. v. Laue und die Braggs orientierte Kristallplatten, sondern feinstes kristallines Pulver¹⁾. In ihm liegen die Teilchen wirt durcheinander. Von Strukturebenen reflektieren das monochromatische Röntgenlicht, das durch die Pulvermasse dringt, natürlich nur die mit schicklicher α -Stellung; solche finden sich bei der gleichmäßig wirren Lagerung der pulverigen Kristallteile jeweils rund um den Primärstrahl, so daß also ein Reflexionskegel mit der Öffnung 2α und mit seiner Achse in Richtung des Primärstrahls die Folge ist. Entsprechend entstehen damit konaxiale Kegel für andere Winkel α . Eine senkrecht zum Primärstrahl gestellte photographische Platte würde das sekundäre Röntgenlicht in konzentrischen Kreisen durchschneiden (Fig. 566). Bei Anwendung eines zylindrischen Films, in dessen Längsachse das

¹⁾ A. W. Hull hat das in Rede stehende Verfahren später unabhängig gleichfalls aufgefunden. W. H. Bragg wandte seine Ionisationsmethode zur Bestimmung von α und der Strahlenintensität auf die in Rede stehende Methode an.

Kristallpulver in Stäbchenform aufgestellt und quer dazu durchleuchtet wird, kommt es zu verwickelteren Schnitten. Fig. 567 führt das vor und weiter Fig. 568 an einem aufgerollten Film.

Die zusammengehörigen Linien des Diagramms liegen symmetrisch zum Einstich des Primärstrahls. Man mißt den doppelten Zentralabstand $2a$ mit Hilfe eines mm-Maßstabes oder eines Zykloimeters und benützt die Formel $2\alpha = \vartheta = \frac{360^\circ \cdot 2a}{2\pi R}$, wo R den Filmradius vorstellt.

Die so gewonnenen Werte erfordern indes noch eine Korrektur insbesondere in Anbetracht der Strahlungsabsorption durch die verwendete Substanz, zumal beim Debye-Scherrer-Verfahren weiche Strahlen benützt werden. Stark absorbierende Stoffe liefern bei kleinen Glanzwinkeln α schmale, schwache

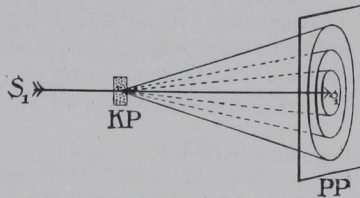


Fig. 566.

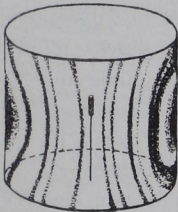


Fig. 567. Debye-Scherrer-Diagramm.



Fig. 568. Debye-Scherrer-Diagramm.

Linien, bei größeren α breitere, intensivere und schließlich solche von Stäbchenbreite, wie es bei sehr durchlässigen Substanzen durchweg statt hat. Da die Außenkanten der Streifen als Tangentenrichtungen zum Stoffzylinder von der Absorption unabhängig sind, stellt man auf sie ein und korrigiert durch Abziehen des Stäbchendurchmessers vom Abstand der Außenkanten zweier zusammengehöriger Streifen (Hadding'sche Regel). Bei stark absorbierenden Substanzen ist auf möglichst genau kreisrunden Stabquerschnitt zu achten. Auch die Divergenz der Primärstrahlung ist bei genauen Messungen zu berücksichtigen, gleichwie Exzentrizitätsfehler.

17. Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen.

a) Nach dem Vorgange von Runge, Johnsen und Töplitz legt man die »quadratische Form« der Gitterebene zugrunde. Es gilt $Q = \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + 2k_{12} h_1 h_2 + 2k_{23} h_2 h_3 + 2k_{31} h_3 h_1$. Dabei bedeutet Q die Werte, die man durch Ausmessen der Platte als $\sin^2 \vartheta/2$ gewinnt; k_{11} usw. sind sechs Un-

bekannt; auch die den einzelnen Q -Werten zugeordneten Größen $h_1 h_2 h_3$ sind nicht oder doch nur soweit bestimmt, als sie niedrige, ganze Zahlen vorstellen. Mit steigender Symmetrie des Stoffes wird der Ausdruck für Q einfacher. Es mögen hier nur trigonales, tetragonales, hexagonales und isometrisches System berücksichtigt werden, zumal es noch nicht gelungen ist mit dem in Rede stehenden Verfahren einen niedrigersymmetrischen Fall zu erledigen. Die Ausdrücke für Q lauten

Trigonales System $k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + 2k_{23} (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1)$
(Rhombodrisch)

Tetragonales System $k_{11} (h_1^2 + h_2^2) + k_{33} h_3^2$

Hexagonales System $k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_{33} h_3^2$

(Bravais'sches Achsenkreuz)

Isometrisches System $k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = k_{11} Q$.

Die Koeffizienten bedeuten: Trigonales System $k_{11} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \rho$; $k_{23} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \sigma$;

Tetragonales System $k_{11} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$; $k_{33} = \frac{\lambda^2}{4c^2}$; Hexagonales System $k_{11} = \frac{\lambda^2}{3a^2}$; k_{33}

$= \frac{\lambda^2}{4c^2}$; Isometrisches System $k_{11} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$; Es ist $\rho = \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 N}$; $\sigma = -\frac{2 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha \cos \alpha}{\sin^2 N}$;

$\sin^2 N = 1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^4 \alpha$; $\alpha =$ Polkantenwinkel des Rhomboeders.

Als Beispiel sei das isometrische System herangezogen. Hierher gehörige Aufnahmen kennzeichnen sich durch relativ wenige und kräftige Linien, da ja im allgemeinsten Falle die 24 Flächenpaare eines Hexakisoktaeders einen einzigen Beugungskegel liefern, während z. B. im triklinen System jede Gitterebene für sich wirkt. Im isometrischen System ist von den Koeffizienten nur k_{11} zu bestimmen. Man benutzte zu dem Zwecke am besten eine Tabelle, in der die möglichen Werte von q_1 bis q_{50} eingetragen und die zugehörigen Größen $h_1 h_2 h_3$ beigelegt sind.

q	$h_1 h_2 h_3$	q	$h_1 h_2 h_3$	q	$h_1 h_2 h_3$	q	$h_1 h_2 h_3$
1	001	13	203	26 +	431, 510	40 *	620
2 *	101	14 +	213	27 *	511, 333	41	443, 540, 621
3 *	111	16 *	004	29	520, 432	42 +	541
4 †	002	17	104, 223	30 +	521	43 *	533
5	102	18 +	114, 303	32 *	440	44 †	622
6 +	112	19 *	313	33	441, 522	45	542, 630
8 *	202	20 †	204	34 +	433, 530	46 +	631
9	212, 003	21	214	35 *	531	48 *	444
10 +	103	22 +	323	36 †	442, 600	49	632, 700
11 *	113	24 *	422	37	610	50 +	543, 550, 710
12 *	222	25	500, 430	38 +	532, 611		

Bemerkung: Die Reflexe höherer Ordnung sind durch Multiplikation der Indizes mit der Ordnungszahl n gekennzeichnet; z. B. ist 004 die Reflexion 4. Ordnung von 001.

Die Werte von $\sin^2 \vartheta/2$ müssen im Verhältnis rationaler Zahlen zueinander stehen. Dividiert man somit mit dem kleinsten Q -Wert in die größeren, so erhält man eine Reihe, für die die Tabelle jedem Werte die zugehörigen Indizes anweist. Ihre Art ist kennzeichnend für die der Raumgitter. Einfache Gitter ermöglichen alle Werte, körperzentrierte nur die in der Tabelle mit + versehenen ($h_1 + h_2 + h_3 =$ gerade Zahl), flächenzentrierte die mit * gezeichneten ($h_1 h_2 h_3$ sämtlich gerade oder ungerade). Zur Kontrolle kann die Beziehung dienen, daß im isometrischen System der Wert $\sin^2 \vartheta/2/q$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant sein muß. So kann man einen Mittelwert bilden und findet nun die Kantenlänge a des Elementarkörpers aus $\frac{\sin^2 \vartheta_{i/2}}{q_i} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$, wo auch λ als angewendete Wellenlänge bekannt ist.

Hat man es mit zwei Wellenlängen zu tun (z. B. bei Kupferstrahlung mit $\lambda_\alpha = 1,539$ und $\lambda_\beta = 1,389 \text{ \AA}$), so gibt jede Netzebene zwei Linien, für die die Werte $\sin \vartheta$ sich wie die Wellenlängen verhalten müssen. Danach und in Anbetracht der geringeren Intensität von K_β lassen sich die Werte sondern. Im übrigen kann man auch die β -Strahlung von Kupfer durch ein Nickelblech, von Molybdän durch einen ZrO_2 -Schirm abfangen.

b) Graphische Auswertung.

Die Beziehung der Linienabstände im Spektrogramm zu den α -Werten läßt sich leicht graphisch aufstellen (O. Pauli). Im übrigen haben A. W. Hull und auch Madelung sowie E. Schiebold Nomogramme für die quadratische Form konstruiert. Bei dem hier zu erörternden isometrischen System wird aus der Form $\sin^2 \alpha =$

$$k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = k_{11} q \text{ mit } k_{11} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \text{ nach E. Schiebold durch}$$

Logarithmieren die Beziehung aufgestellt $2 \log \sin \alpha = \log k_{11} + \log q$. Im Nomogramm (Fig. 569) bildet $\log k_{11}$ die Abszissenwerte, $\log q$ die Ordinate. Parallele unter 45° aufsteigende Gerade, von denen jede einem k_{11} Wert entspricht, geben die Beziehung wieder. Mit Hilfe des rechts gezeichneten Maßstabes werden aus den $\sin \alpha$ -Größen des Films die Werte von $2 \log \sin \alpha$ aufgetragen, wie es in Fig. 569 für Steinsalz geschehen ist. Man verschiebt nun den Maßstab sich selbst parallel nach links unter Beibehaltung des Nullpunktes auf der Abszissenachse. Es ergibt sich alsbald eine Stellung, in der die meisten Maßstabpunkte auf k_{11} -Linien fallen. Auf der Abszissenachse liest man dann die $\log k_{11}$ -Werte ab und berechnet

$$a \text{ aus } 2a = \frac{\lambda}{\sqrt{k_{11}}}. \text{ In der Fig. 569 ist die Auswertung für mehrere}$$

Substanzen vollzogen, im übrigen sind auf der Abszissenachse unter Voraussetzung angewandter Kupferstrahlung K_{α} gleich die Werte der Gitterkonstante a vermerkt. Daß beim Steinsalz zwei Lagen passen ($a = 2,815$ und $a = 5,63$) liegt an der Unterbelichtung des Films, derzufolge die Ebenen mit nur ungeraden Indizes fehlen.

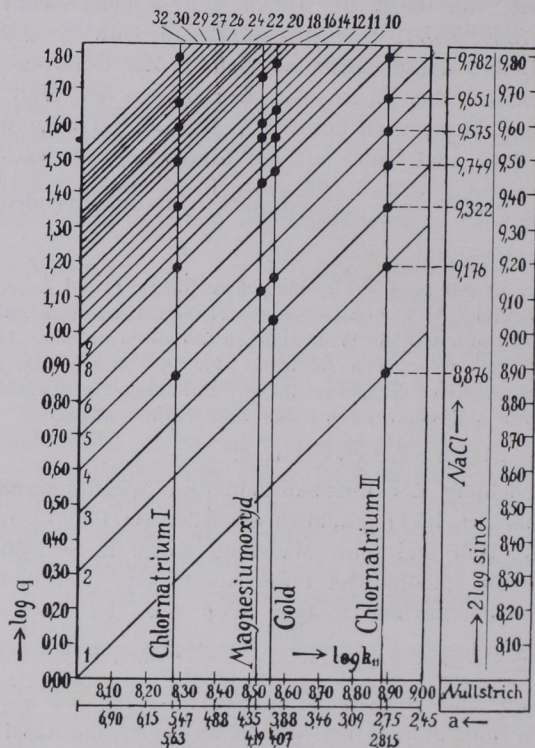


Fig. 569. Nomogramm für isometrische Debye-Scherrer-Diagramme. Nach E. Schiebold.

18. Photographische Spektralverfahren unter Drehung des Kristalls.

Anstatt die Reflexe eines Röntgenstrahls an Hand ihrer Ionisationswirkung aufzusuchen und in ihrer Intensität zu kennzeichnen, verwendeten De Broglie, Rutherford und insbesondere Seemann unter Beibehaltung der Kristalldrehung die photographische Fixierung der an einer orientierten Kristallfläche reflektierten Strahlung. Das Primärbündel fällt durch eine Spaltblende auf die Kristallplatte, welche mit der photographischen Platte gleichmäßig gedreht wird. Die Drehachse geht durch die reflektierende Oberfläche des Präparats.

Es werden somit im Verlauf dieser Drehung von Zeit zu Zeit passende α -Stellungen des Kristalls als Reflexlagen für bestimmte benutzte Wellenlängen erreicht und durch deren Spektrallinien auf dem Photographum markiert.

E. Schiebold verbesserte die Methodik, und M. Polanyi mit seinen Mitarbeitern nahm das Studium der Faserstoffe auf, das in naher Beziehung zur Dreh-

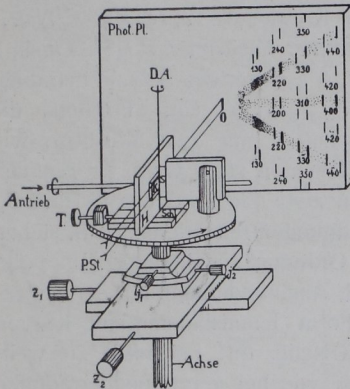


Fig. 570. Aufnahmeeinrichtung für Dreh-spektrogramme.

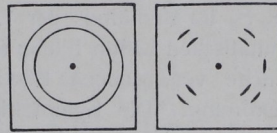


Fig. 571. Debye-Scherrer- und Polanyi-Diagramm.

methode steht. Faser- oder Blättchenaggregate, deren Teilchen eine Richtung parallel haben, im übrigen zueinander gedreht liegen, geben natürlich denselben Röntgeneffekt, den man durch Drehen eines Individuums um eine Richtung erzielt. In Fig. 572 ist eine Darlegung nach E. Schiebold wiedergegeben. Ein monochroma-

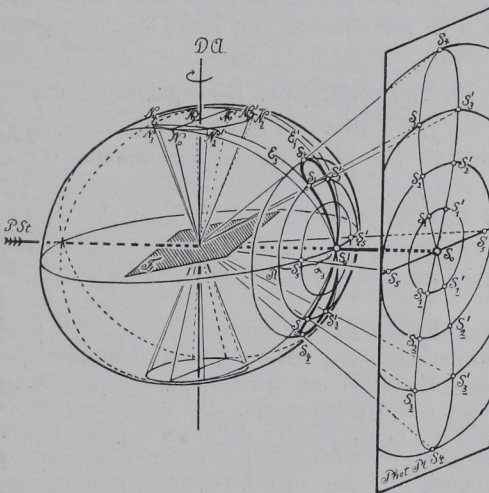


Fig. 572. Verfahren von E. Schiebold.

tisches Primärbündel $P. St.$ der Röntgenstrahlung fällt auf den inmitten einer Kugel gedachten Kristall, der um $D. A.$ als senkrecht zu $P. St.$ stehenden Achse gedreht wird. Die Normale einer Negebene F bewegt sich dabei auf dem Mantel eines Kreiskegels $N_0 N_3 N'_3 N_3 N'_3 \dots$. Reflexion findet in Stellen mit erfüllter Gleichung $n \lambda = 2 r \sin \alpha$ statt. Z. B. stechen die zu $N_3 N'_3 N_3 N'_3$ gehörigen Sekundärstrahlen auf der photographischen Platte in $S_3 S'_3 S_3 S'_3$ ein. Flächen, die in der Zone der Drehachse liegen, liefern nur zwei Einstiche wie z. B. S_5 und S'_5 . Findet anderseits Reflexion statt, wenn die Einfallsebene durch $D. A.$ geht, so entstehen zwei Einstiche wie S_4 und S'_4 . Dieselbe Ebene kann in mehreren Ordnungen reflektieren, z. B. stehen $S_1 S_2 S_3$ im Verhältnis der 1., 2., 3. Ordnung zu einander. Im polychromatischen Lichte bilden sich durch Aneinanderlagerung der Reflexeinstiche verwaschene Bänder in Form lemniskatenartiger Kurven 4. Ordnung. Die Symmetrie des Kristalls tritt bei nicht zu weitgehender Drehung in derselben Weise wie bei den Lauediagrammen heraus. Bei voller Drehung um 360° entspricht die Symmetrie der eines zugeordneten Faserdiagrammes. Die Reflexe von Negebenebenen in der Zone der Drehachse, wie z. B. S_5 und S'_5 , heißen nach Seemann »Hauptspektren«, die von Negebenebenen schief zur Drehachse, wie z. B. S_2, S'_2, S_2, S'_2 , bezeichnet man als »Nebenspektren«.

Die Kristallplatte K wird auf einen Träger so befestigt, daß ihre Oberfläche an die zentrierte Platinschneide S stößt, wo der Primärstrahl auftrifft. Die photographische Platte steht zur Drehachse parallel, senkrecht auf dem Primärstrahl und möge hier fest gedacht sein.

19. Auswertung der Drehspektrogramme.

(Nach E. Schiebold.)

Man bezieht die Schwerpunkte der Spektrallinien¹⁾ (vergl. Fig. 574) auf ein rechtwinkliges oder Polarkoordinatensystem in der photographischen Platte mit dem Einstich des Primärstrahles als Ursprung und Achsen wie in Fig. 573. Die Koordinaten x' und z' mißt man mittels untergelegten Millimeterpapiers, die Polarkoordinaten ρ (Zentral-

¹⁾ Bei Benutzung der K -Strahlung ohne Filter treten je zwei Spektrallinien dicht nebeneinander auf, entsprechend der Reflexion mit der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Wellenlänge. Hierdurch und durch die vertikale Stellung des Linienpaares wird eine Unterscheidung von den unvermeidlichen Lauerreflexen des kontinuierlichen Spektrums ermöglicht. Letztere sind stets einfach (wenigstens bei guter Kristallausbildung) und stehen schräg nahezu senkrecht zum Radiusvektor. $K\alpha$ - und $K\beta$ -Reflexe kontrollieren sich gegenseitig durch Übereinstimmung der berechneten Röntgenperioden.

distanz) und ε (Azimut) mit Hilfe eines Zyklometers (nach R. Groß) oder eines Winkelnetzes. x' , ϱ' , ρ , ε hängen mit dem Glanzwinkel α und dem Winkel ϑ , den die Normale der reflektierenden Netzebene (hkl) mit der Horizontalebene einschließt, wie folgt zusammen: $x' = r \operatorname{tg} 2\alpha \cos \varepsilon$; $\varrho' = r \operatorname{tg} 2\alpha \sin \varepsilon$; $\rho = r \operatorname{tg} 2\alpha$; $\sin \vartheta = \sin \varepsilon \cos \alpha$. Letztere Beziehung ergibt sich aus dem sphärischen Dreieck mit $\angle \varepsilon$ bei P (Fig. 573).

Zu jeder Spektrallinie (bzw. jedem Paar des K -Dubletts) gehört eine zu ermittelnde Netzebene (hkl). Im folgenden sei, wie beim Debye-Scherrer-Verfahren, die Ordnungszahl in die Indizes (hkl) einbezogen.

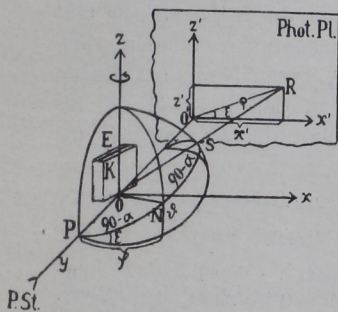


Fig. 573. Geometrische Verhältnisse beim Drehspektalverfahren.

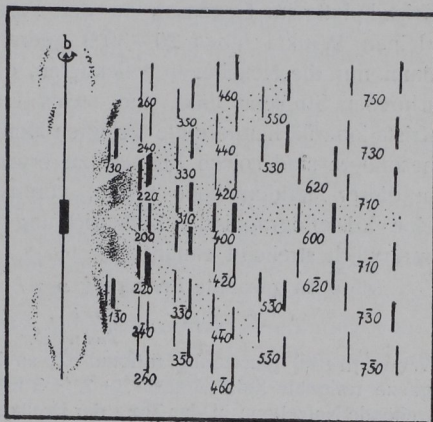


Fig. 574. Drehspektrogramm von (100) des Adulars nach E. Schiebold. Drehachse: Achse b . Hauptspektrum von (100). Nebenspektren hko -Flächen. Andeutung des kontinuierlichen Spektrums (punktiert) und der Lemniskaten. K -Strahlung von Molybdän.

Die Auswertung der Spektren erfolgt durch

1. Berechnung des Glanzwinkels α und des ϑ -Winkels nach obigen Formeln: $\operatorname{tg} 2\alpha = \rho/r$; $\sin \vartheta = \sin \varepsilon \cos \alpha$.

2. Berechnung der Röntgenperiode r_{hkl} mit Hilfe von α nach der Bragg'schen Formel: $2 r_{hkl} = \lambda / \sin \alpha$ (λ = bekannte Wellenlänge)¹⁾.

3. Konstruktion des Indizesfeldes zum Spektrogramm. Zu letzterem Zweck ermittelt man nach Einsetzen des bekannten $[uvw]$ (Zonensymbol) der Drehachse für die Werte der Indizeskombination $s = hu + kv + lw = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ usw. (s. u.) die möglichen Indextripel (hkl). Von den unendlich vielen Werten kommen praktisch

¹⁾ Die Ordnungszahl n bestimmt sich mit Hilfe des Indizesfeldes.

nur diejenigen mit den niedrigsten Indizes in Betracht, da nur solche Ebenen bei der verhältnismäßig kurzen Expositionszeit genügend intensiv reflektieren. Die Netzebenen werden als figurative Punkte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, wobei die Werte von $s = hu + kv + lw$ die Abszissen, die Werte von J die Ordinaten sind ¹⁾, ähnlich wie auf S. 227 angegeben ²⁾. Die kreisförmigen Grenzen des Indizesfeldes werden gefunden a) aus dem größten gemessenen Glanzwinkel α_{\max} , entsprechend einem Maximum von J , b) aus dem kleinsten Wert von J , entsprechend dem kleinsten auftretenden Glanzwinkel α_{\min} .

Eine weitere Einschränkung der Indizes tritt hinzu, wenn die Kristallplatte im Gegensatz zu den Faserdiagrammen nur um einen kleinen Winkel (etwa 20—30°) gedreht wird. Es zeigt sich, daß dann nur die Netzebenen reflektieren, deren Normalen innerhalb eines schmalen Streifens links und rechts von der durch Drehachse und Kristalloberflächennormale gelegten Meridianebene sich befinden. Insbesondere sind solche Ebenen zu erwarten, deren Normalen gerade in dieser Meridianebene liegen, vorausgesetzt, daß das Lot auf ihr eine kristallographische Zonenrichtung ist und der Primärstrahl ursprünglich streifend einfällt ³⁾.

Die oben genannte Bedingung $s = hu + kv + lw$ ergibt sich aus

$$\sin \vartheta_{hkl} = \frac{r_{hkl}}{T_{uvw}} (hu + kv + lw)^4.$$

Wenn $[uvw]$ ganzzahlig rational ist, so ist auch $s = hu + kv + lw$ eine ganze rationale Zahl = 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 usw. $s = 0$ bedeutet, daß die betreffende Netzebene in der Zone der Drehachse liegt ($\vartheta = 0$, Hauptspektrum). Ist $s < 0$, so ist die Ebene gegen die Drehachse geneigt, und zwar um so mehr, je größer der absolute Wert von s ist.

¹⁾ J = Inhalt des Elementarparallelogramms der Ebene (hkl). J wird nach den üblichen Formeln der Kristallographie berechnet, ohne daß die absoluten Werte der Achsen a , b , c nötig sind. Abweichungen des Achsenverhältnisses machen sich im Diagramm kenntlich.

²⁾ Das Indizesfeld der Drehspektrogramme unterscheidet sich von dem S. 227 beschriebenen dadurch, daß auch die ganzzahligen Vielfachen der Indizes hkl infolge der Einbeziehung der Ordnungszahl n eingetragen werden müssen, z. B. 011, 022, 033, 044 usw. und die entsprechenden J -Werte.

³⁾ Bei den Faserdiagrammen ist entsprechend einem Drehwinkel von 360° der ganze Bereich des Indizesfeldes ringsherum möglich. Die Auswahl erfolgt hier a) durch Aussuchen der kleinsten J -Werte, b) durch Bestimmung von $s = hu + kv + lw$ aus der Lage der Spektren.

⁴⁾ Infolge der Einbeziehung der Ordnungszahl in die Indizes kann $d_{hkl} = r_{hkl}$ gesetzt werden [d_{hkl} = kleinster Abstand paralleler identischer Gitterebenen (hkl)].

$$T_{uvw} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2bc uv \cos \alpha + 2ca wu \cos \beta + 2ab uv \cos \gamma}.$$

Die Grenzen a) und b) des Indizesfeldes bezüglich des größten und kleinsten Glanzwinkels sind konzentrische Kreise (Debye-Scherrer-Kreise) um den Nullpunkt. Die Bedingung, daß die Normale der reflektierenden Fläche (hkl) innerhalb des obengenannten schmalen Streifens bzw. in der Meridianebene liegt, ergibt für die Indizes (hkl)

$$h(k'l_0 - l'k_0) + k(l'h_0 - l'l_0) + l(h'k_0 - k'h_0) = p^1),$$

wo p eine kleine ganze Zahl bzw. $p = 0$ ist. Diese einschränkende Bedingung schneidet in periodischer Wiederholung aus dem Indizesfeld schmale Streifen aus, in denen die möglichen Flächen liegen; für $p = 0$ schrumpfen sie zu Geraden zusammen.

4. Vergleich der möglichen Ebenen des Indizesfeldes mit den im Diagramm gekennzeichneten. a) Dazu ist notwendig die Bestimmung der Kombination $s = hu + kv + lw$. Der Bedingung $s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, also den Parallelen zur Abszissenachse des Indizesfeldes, entsprechen im Spektrogramm flache Hyperbeln²⁾ (vgl. Figur 574). Jeder Spektrallinie ist ein s -Wert zugeordnet, entsprechend der Hyperbel, auf welcher ihr Schwerpunkt liegt. Aus der Zahl der Hyperbeln ist ohne weiteres die Zahl der möglichen s -Werte zu ersehen. Wenn man dann noch die Lage der Spektren auf den Hyperbeln mit der Lage der möglichen Ebenen im Indizesfeld vergleicht, so ist es leicht, jeder Linie eine bestimmte Ebene zuzuordnen³⁾. b) Kennt man anderweitig die Kanten des Elementarparallelepipedes a, b, c , so wird die Zuordnung quantitativ durch Berechnung von s aus: $s = T_{uvw} / r_{hkl} \cdot \sin \vartheta_{hkl}$. Da s ganzzahlig ist, geben auch mit Beobachtungsfehlern behaftete Werte genügende Sicherheit. c) Mit Hilfe der Gitterkonstanten berechnet man die d -Werte der gefundenen Netzebenen sowie die Werte des $\chi \vartheta_{hkl}$ und vergleicht sie mit den gemessenen Werten von r_{hkl} und ϑ_{hkl} .

5. Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Drehspektrogrammen.

Falls die Größen a, b, c ihrem absoluten Werte nach nicht bekannt sind, sondern nur das kristallographische Achsenverhältnis und die Achsenwinkel α, β, γ , so verfährt man an Stelle von 4 b) und 4 c)

¹⁾ Hierbei sind (hkl) die Indizes der reflektierenden Netzebene, $h_0 k_0 l_0$ die der Kristalloberfläche, $h'k'l'$ die Indizes der auf der Drehachse senkrechten Ebene bzw. einer nur wenig dazu geneigten wichtigen Kristallfläche. Z. B. ist beim Adular (Figur 574) $(h_0, k_0, l_0) = (100)$; $h'k'l' = (010)$, Hauptzonenachse die c -Achse; also lautet die Bedingung $l = 0$, es sind Flächen (hko) in erster Linie zu erwarten, wie es auch eintritt.

²⁾ Beispiel: Hyperbel durch 130, 330, 530, 730.

³⁾ Erleichtert wird die Zuordnung der Indizes dadurch, daß sich die in dem schmalen Streifen und Grenzgeraden liegenden Punkte des Indizesfeldes auch im Spektrogramm in vertikale bzw. schräg verlaufende, nahezu geradlinige Kurven 4. Ordnung einreihen lassen. Ob und welche Zonen auftreten, lehrt schon der erste Anblick des Diagrammes (vgl. Figur 574).

folgendermaßen: Man formt den Ausdruck für $\sin \vartheta_{hkl}$ unter Einsetzen von $r = V/J$ so um, daß nur die Verhältnisse der Achsen a/b und c/b vorkommen. Dies ist möglich, da $\sin \vartheta$ ein dimensionsloser echter Bruch und $h^2 + k^2 + l^2$ eine ganze Zahl ist. Dann berechnet man für die vermuteten Netzebenen (hkl) unter Annahme der einfachsten d -Werte (die man durch Abzählen gewinnt) die $\sin \vartheta$ -Werte und vergleicht sie mit den nach 1) gefundenen des Diagrammes. Lassen sich alle Spektren in dieser Weise eindeutig zuordnen, so ist

1. das Verhältnis der Achsen des Elementarparallelepipedes gleich dem Achsenverhältnis des makroskopischen Kristalls,
 2. die Wahl der s -Werte und der Netzebenen richtig getroffen.
- Nunmehr ist es einfach, den Parameter T_{uvw} , d. i. die Fundamentalperiode, in Richtung der Drehachse zu bestimmen. Dazu werden in 4b) die beobachteten Werte von r_{hkl} , $\sin \vartheta_{hkl}$ und s eingesetzt, und T_{uvw} jeweils berechnet. Da sich dies für jede Netzebene ausführen läßt, kann T_{uvw} als Mittelwert mit Genauigkeit gefunden werden. Wählt man als Drehachsen die kristallographischen Achsen a , b , c , so erhält man sogleich die Kantenlängen des Elementarparallelepipedes als Identitätsperioden in diesen Richtungen.

Die weitere Verwendung der Indizes der ermittelten Netzebenen zur Strukturbestimmung erfolgt wie beim Bragg'schen und Debye-Scherrer-Verfahren mit Hilfe passender Tabellen für die 230 Raumgruppen. Durch Verwendung von Ebenen allgemeiner Lage werden die Fundamentalperioden a , b , c geprüft; durch passende Anordnung der Drehachse wird erreicht, daß spezielle Flächen zur Reflexion gelangen, für die besondere Kriterien gelten. In geeigneten Fällen kann schon aus einem Drehspektrogramm die Raumgruppe ermittelt werden.

20. Beispiele röntgenogrammetrisch ermittelter Kristallstrukturen.

Sehr einfach sind unter den bekannt gewordenen feinbaulichen Architekturen die der Metalle Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Blei. Sie besitzen einen Elementarkörper mit den Metallatomen an den Ecken und in den Flächenmitten eines Würfels (Fig. 532, 14 S. 209). Seine Kantenlänge a beträgt in 10^{-8} cm bei Al 4,07; Cu 3,61; Ag 4,06; Au 4,05; Pb 4,91.

Das Bragg'sche Steinsalzmodell zeigt Fig. 565, S. 230. Danach lagern die Na-Atome an den Ecken und auf den Flächenmitten des würfelförmigen Elementarkörpers, Cl-Atome in dessen Zentrum und auf den Kantenmitten. Entsprechendes gilt für LiF, KCl, KBr und Verwandte. Die Länge a der Würfelkante der Elementarkörper beträgt für LiF 4,20; NaCl 5,63; KCl 6,27; KBr $6,58 \cdot 10^{-8}$ cm.

Beim Flußspat, CaF_2 (Fig. 575), fand man einen flächenzentrierten Ca-Würfel, in welchem 8 F so angeordnet sind, daß sie im Mittelpunkt der

acht Zellen sitzen, in welche man den Ca-Würfel durch Ebenen teilen kann, die parallel seinen Flächen durch den Mittelpunkt geführt werden. a ist $5,47 \cdot 10^{-8}$ cm.

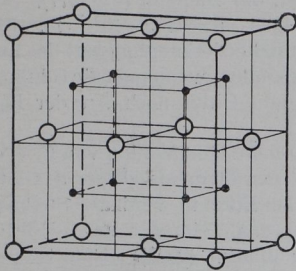


Fig. 575. Elementarkörper von Flußpat (CaF_2).

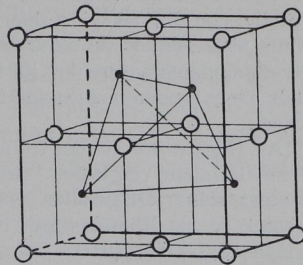


Fig. 576. Elementarkörper von Zinkblende (ZnS).

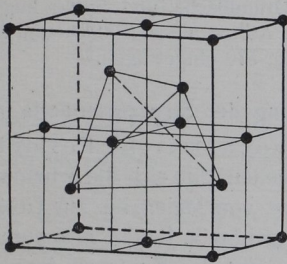


Fig. 577. Elementarkörper von Diamant (C).

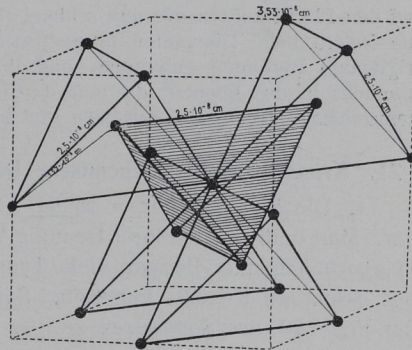


Fig. 573. Tetraederstereochemie des Diamants.

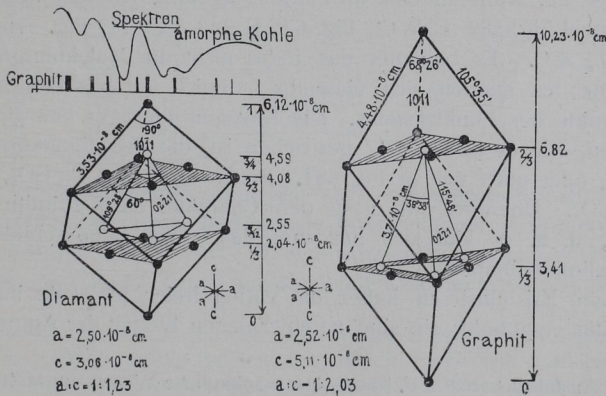


Fig. 579. Vergleich der Elementarkörper von Diamant und Graphit.

Ähnlich ist die Zinkblende ZnS (Fig. 576). Bei ihr bildet das Zink einen flächenzentrierten Würfel; seine acht Zellen sind aber nun abwechselnd in ihrer Mitte durch ein S-Atom besetzt. $a = 5,41 \cdot 10^{-8}$ cm.

Von derselben Architektur erwies sich der Diamant (Fig. 577). Sowohl an Stelle von Zn als S ist hier C zu setzen $a = 3,53 \cdot 10^{-8}$ cm. Es tritt bei ihm eine Tetraederstruktur (die aliphatische Verknüpfungsart der Kohlenstoffverbindungen) vortrefflich heraus, insbesondere wenn man die C-Figuration mittels eines anderen Ausschnittes aus dem Gitter nach Art der Fig. 578 zeichnet.

Als Gegenstück sei der Graphit, die zweite Modifikation von C, erwähnt und mit Diamant verglichen. Bringt man den Elementarkörper des letzteren mit einer seiner Diagonalen von Ecke zu Ecke in vertikale Stellung, so erscheint er als Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$ und das Tetraeder im C-Würfel als trigonale Pyramide $\{0221\}$ mit der Grundfläche $\{0001\}$. Den Graphitbau erhält man nach Debye und Scherrer durch Dilatation des Diamantmodells in Richtung der besagten Körperdiagonale. Die horizontalen Ausmaße bleiben dieselben. Wie am Würfel liegen die C-Atome an den Ecken und auf den Flächenmitten des nun schlank rhomboedrischen Elementarkörpers; die innere beim Diamanten tetraedrische Pyramide ist zu einer steileren trigonalen Pyramide geworden, und ihre Grundfläche und Spitze liegen nunmehr in den Ebenen, die man durch die Atome auf den Flächenmitten kennzeichnen kann. Die Ausmaße sind in Fig. 579 eingetragen.

21. Kristallographisch-chemische Deutung der Strukturmodelle¹⁾.

1. Die Elementarkörper stellen stereochemische Formeln vor. Man muß sich bei ihrer Deutung vorstellen, daß sich die Schemata in gleichbleibender Periode viele Tausende von Malen bis zur Größe des sichtbaren Kristalls fortsetzen. Somit gehört z. B. ein Eckenatom der Fig. 580 des Steinsalzes zu $\frac{1}{8}$, eins auf der Kante zu $\frac{1}{4}$ und auf einer Fläche zu $\frac{1}{2}$ seiner Interessensphäre dem fundamentalen Raumteil an, während eins im Innern voll zählt. Danach besagt z. B. die Formel Fig. 580 4 Na Cl , Fig. 575 S. 243 4 Ca F_2 , Fig. 576 4 Zn S , Fig. 577 8 C . Es bedeutet das indes nicht die Molekulargröße der Substanz; es handelt sich vielmehr lediglich um kristallographische Ausschnitte des Punktsystems. Die Kalkspatraumfigur läßt sich z. B. aufteilen, wie es in Fig. 582 geschehen ist, die dem Spaltkörper entspricht, oder auch wie in Fig. 581. Erstere enthält 4 Ca CO_3 , letztere 2 Ca CO_3 . Überdies hat diese den Charakter eines Primitiv-Raumgitters, d. h. es läßt sich aus ihm das ganze Raumgebilde durch Translation aufbauen.

Beim Kristallisieren haben die vorher freien Molekeln ihre Individualität eingebüßt; sie sind zu einer neuen Einheit der Aggregation,

¹⁾ Ausführlicheres in F. Rinne, Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle, 2. u 3. Auflage, 1922, Gebr. Bornträger, Berlin.

dem Kristall, verbraucht, in welchem die alten Zusammengehörigkeiten im allgemeinen gerade so wenig zu erkennen sind, wie es bei der Vereinigung von Atomen zu Molekeln bezüglich der Zusammengehörigkeit eines Elektrons zu seinem früheren Atomkern der Fall ist.

2. **Atombereiche.** Unter der Herrschaft anziehender und in sehr naher Stellung auch abstoßender Kräfte bannen sich die atomistischen Bauteile von Kristallen in regelmäßige dreidimensional-periodische Stellung. Jedes Atom nimmt um sich herum einen Herrschaftsbereich in Anspruch, den es von anderen nach Möglichkeit freihält¹⁾. Als Maß für diesen in erster Annäherung kugelig darzustellenden Hof dient die Hälfte des Mindestabstandes der Atome in einem Stereogramm, z. B. des Natriums. Der Hofradius beträgt

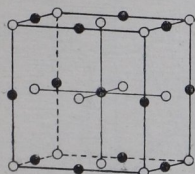


Fig. 580. Steinsalz.

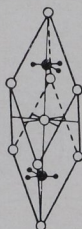


Fig. 581. Kalkspat.

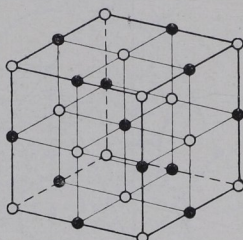


Fig. 582. Kalkspat.

hier $1,86 \cdot 10^{-8}$ cm. Von einem Stoff zum anderen weiterschreitend, etwa vom Natrium zum Natriumchlorid (Fig. 580) kommt man mit W. L. Bragg, P. Niggli, F. Rinne, E. Schiebold u. a. zu einer Aufstellung von Atombereichsgrößen der Stoffe. Einige neue Berechnungen seien hier dargeboten.

Li 3,02	Li ⁺ 3,00	Mg ⁺⁺ 2,99	F ⁻ 1,17	O 1,26
Na 3,72	Na ⁺ 3,51	Ca ⁺⁺ 3,51	Cl ⁻ 2,12	S 2,00
K 4,59	K ⁺ 4,15	Sr ⁺⁺ 3,96	Br ⁻ 2,45	N 1,30
Rb 4,94	Rb ⁺ 4,47	Ba ⁺⁺ 4,36	J ⁻ 2,93	C 1,56
Cs 5,37	Cs ⁺ 5,04			

Mit Hilfe solcher Maße lassen sich angenäherte Konstruktionen der Kristallgefüge nach bestimmten Bauschematen ausführen. Das noch unbekannt^e Rb Cl wird z. B. eine Kantenlänge $a = 6,59 \cdot 10^{-8}$ cm des nach dem Na Cl-Typus aufzubauenden Elementarkörpers besitzen,

¹⁾ Es handelt sich dabei also nicht um die Grenzen der Körperlichkeit der Atome, die durch die Bahnen der äußeren Elektronen markiert wird, auch nicht um die »Wirkungssphäre« im eigentlichen Sinne. Letztere erstreckt sich abklingend über mehrere Perioden des Gitters.

Ra O voraussichtlich $6,16 \cdot 10^{-8}$ cm u. a. m. Für trigonale Stoffe sei das Cs Cl J Cl herangezogen. In Fig. 583 a sind die kugeligene Atombereiche der genannten Elemente in dichter Packung übereinander getürmt. Ihre Maße ergeben $12,2 \cdot 10^{-8}$ cm entsprechend der gleichen röntgenographisch ermittelten Zahl für die Achse c . Ein Weiterbau im Sinne der Fig. 583 a ergibt den Winkel $\varepsilon = 39^\circ 44'$ (Rhomboiderpolkante: Achse c), dem am goniometrisch erkundeten Kristall ein Winkel von $41^\circ 57'$ entspricht. Eine kleine wirtelige Deformation der Caesiumbereiche ergibt den genauen Wert (Fig. 583 b).

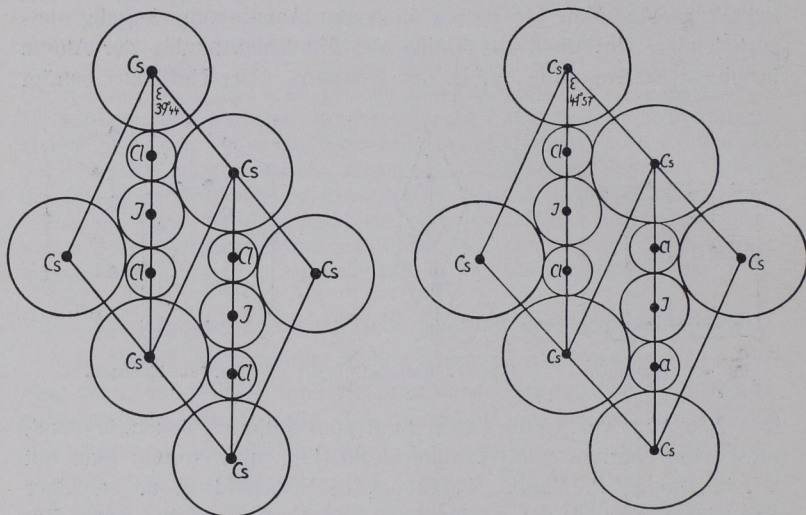


Fig. 583 a und b. Caesiumdichlorojodid.

Durch Ausnutzung der Atombereiche erhält man einen anschaulichen Überblick der anisotropen Kristallarchitektur. In dem Sinne mögen Schnitte nach dem Würfel, dem Rhombendodekaeder und Oktaeder des Steinsalzes (Fig. 584) gleichwie des Diamanten (Fig. 585) einschlägige Verhältnisse vorführen, die für die Umstände der Spaltbarkeit, Translation, des Wachstums und der Auflösung der Kristalle von Bedeutung sind; sie harren in der Hinsicht näherer Erläuterung.

22. Schluß und Ausblick.

Solche Betrachtungen verknüpfen die Kristallographie mit der allgemeinen Formenlehre der Materie, deren Ergründung die naturwissenschaftliche Forschung sich jetzt besonders intensiv zugewandt hat,

Man kann auf die morphologischen Verhältnisse der freien Leptonen (Elektronen, Atome, Ionen, Molekeln) die nämlichen Symmetrieforschungen anwenden, wie es bei den Kristallen hinsicht-

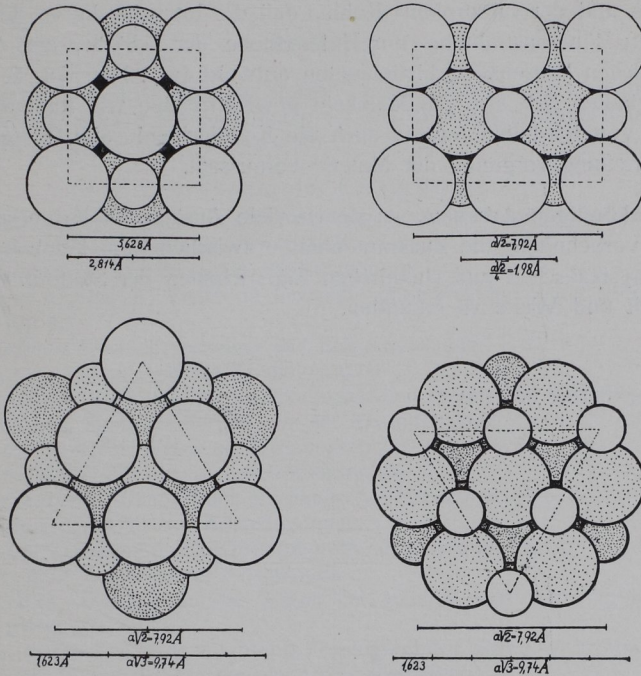


Fig. 584. Steinsalz, Atombereiche. Große Kugeln Na, kleine Kugeln Cl. Elementarwürfelkante $a = 5,628 \times 10^{-8}$ cm, Ionenpackenabstand bei (100) $= 2,814 \times 10^{-8}$ cm, bei (110) $= 1,93 \times 10^{-8}$ cm und bei (111) $= 1,625 \times 10^{-8}$ cm. Offene Schächte (schwarz).

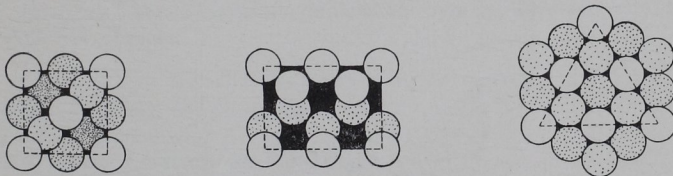


Fig. 585. Diamant, Atombereiche. Elementarwürfelkante $a = 3,53 \times 10^{-8}$ cm. Packenabstand bei (100) $= 0,88 \times 10^{-8}$ cm, bei (110) $= 2,495 \times 10^{-8}$ cm und bei (111) $= 2,01$ u. $0,51$ u. $1,53 \times 10^{-8}$ cm. Offene Schächte (schwarz).

lich ihres Äußeren und ihres Feinbaues geschieht; es stellen solche Gebilde den allgemeinen Fall der Feinbaulehre oder Leptologie dar, insofern die Beschränkung des Baurhythmus auf die 2-, 3-, 4- und

6-Zahl, wie sie durch das kristallographische Grundgesetz (S. 4) gegeben ist, fortfällt. Im übrigen gibt es zwischen Kristallbau und der Architektur freier Leptonen manche verknüpfenden Umstände. So zeigt sich z. B. bei der Untersuchung des Graphits als kristalliner Materie und der »amorphen« Kohle, daß die Intensitätskurve der gebeugten Röntgenstrahlung nur Unterschiede der Schärfe, also keine eigentlichen Wesensverschiedenheiten aufweist (vgl. Fig. 579, S. 243) Es verhalten sich also die Molekeln gewissermaßen wie feinbauliche Fäden von Kristallen, wie ja auch die Kolloidchemie alle Übergänge im Zerteilungsvorgange der Materie voraussetzt.

Zukünftigen Arbeiten, zu denen viele Ansätze bereits vorliegen, ist es vorbehalten, die Zusammenhänge zwischen dem Feinbau und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe in voller Klarheit und Weite zu erkunden.