

Werk

Titel: Die Naturwissenschaften

Ort: Berlin

Jahr: 1922

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0010|log261

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Die Naturwissenschaften

Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik

herausgegeben von

ARNOLD BERLINER

Unter besonderer Mitwirkung von **H. BRAUS** in Würzburg

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9.

Heft 16. (Seite 361—416)

21. April 1922.

Zehnter Jahrgang

ZEHN JAHRE LAUE-DIAGRAMM

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Vor kurzem erschien:

Die
Quantentheorie
Ihr Ursprung und ihre Entwicklung

Von

Professor Dr. Fritz Reiche

Mit 15 Textfiguren. (VI, 232 S.)

Preis M. 34.— (u. Teuerungszuschlag)

Inhaltsübersicht:

- I. Der Ursprung der Quantenhypothese.
- II. Das Versagen der klassischen Statistik.
- III. Die Entwicklung und Verzweigung der Quantentheorie.
- IV. Das Übergreifen der Quantenlehre auf die Molekulartheorie fester Körper.
- V. Das Eindringen der Quanten in die Gastheorie.
- VI. Die Quantentheorie der optischen Serien. Der Ausbau der Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade.
- VII. Die Quantentheorie der Röntgenspektren.
- VIII. Erscheinungen an Molekülmodellen.
- IX. Ausblick.
Anmerkungen und Zusätze.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung



H. Lane.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Zehnter Jahrgang.

21. April 1922.

Heft 16.

ZEHN JAHRE LAUE-DIAGRAMM

Inhalt:

	Seite
Die Geschichte der Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen. Von <i>W. Friedrich, Freiburg i. B.</i>	363
Zehn Jahre Röntgenspektroskopie. Von <i>Paul Knipping, Berlin-Dahlem</i>	366
Bericht über neuere Ergebnisse der Röntgenspektroskopie. Von <i>Gregor Wentzel, München</i>	369
Über die Wellenlänge der γ -Strahlen. Von <i>Lise Meitner, Berlin-Dahlem</i>	381
Laue-Interferenzen und Atombau. Von <i>P. Debye, Zürich</i>	384
Die Bedeutung des Lauediagramms für die Kristallographie. Von <i>Paul Niggli, Zürich</i>	391
Beiträge zur Auswertung der Lauediagramme. Von <i>E. Schiebold, Leipzig</i>	399
Röntgenographische Bestimmung von Kristallanordnungen. Von <i>M. Polanyi, Berlin-Dahlem</i>	411

Die Geschichte der Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen.

Von W. Friedrich, Freiburg i. B.

Die ersten Versuche, Beugungs- oder Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen zu erhalten, sind schon von dem Entdecker der Strahlen selbst gemacht worden; denn er war sich wohl bewußt, daß mit der Auffindung einer Interferenzerscheinung die Wellennatur seiner Strahlen bewiesen war. Vermutete er doch in ihnen die von *Helmholtz* erwarteten longitudinalen Ätherschwingungen. Indessen waren die mit mannigfachen Versuchsbedingungen angestellten Versuche an engen Spalten ohne die Resultate, die ihn von der Existenz einer Beugung der Strahlen überzeugen konnten.

In der nächsten darauffolgenden Zeit wurden von verschiedener Seite analoge Versuche mit Beugungsspalten angestellt. So fanden *Fomm*, *Sagnac*, *Calmette* und *Lhullier* Verbreiterungen bzw. helle und dunkle Streifen in den Spaltbildern, die sie als Beugungserscheinung deuteten; von *Fomm* wurde sogar die Wellenlänge der Röntgenstrahlen auf Grund seiner Photogramme berechnet zu etwa 10^{-6} cm. Die Erscheinungen erwiesen sich jedoch später als subjektive optische Täuschungen, die durch ganz andere Erscheinungen als durch Beugung zustande gekommen waren.

Trotz dieser Mißerfolge hatte die Auffassung von den Röntgenstrahlen als Wellenvorgang ihre Anhänger. Die von *Wiechert* und *Stokes* aufgestellte Theorie der Röntgenstrahlen fand immer mehr Verbreitung. War es doch eine notwendige Folge der Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik, daß, wo elektrische Ladungen ihre Geschwindigkeit verändern, elektromagnetische Wellen entstehen. Eine derartige Geschwindigkeitsänderung einer Ladung findet ja statt in der Röntgenröhre, wo die Kathodenstrahlenteilchen, die Elektronen, an der Antikathode plötzlich von großer Geschwindigkeit zur Ruhe kommen. *W. Wien* war es dann, der eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen versuchte an Hand der elektrodynamischen Theorie in Verbindung mit der damals neu entstandenen Quantentheorie. Der Wert von 10^{-9} bis 10^{-10} cm schien auch die auffallenden Erscheinungen der Röntgenstrahlen, wie das große Durchdringungsvermögen und die Nichtbrechbarkeit, erklären zu können.

Diese Überlegungen bewogen *Haga* und *Wind* 1899, die Beugungsversuche am Spalt mit wesentlich feineren Hilfsmitteln wieder aufzunehmen. Sie benutzten einen konvergierenden, sich keilförmig zuspitzenden Spalt, der es gestattete, in einem Photogramm sozusagen die Beugungs-

effekte an unendlich vielen Spalten von kontinuierlich veränderlicher Breite zu überblicken. Dieselbe Anordnung verwendeten dann später *Walther* und *Pohl* 1908 und verfeinerten die Herstellung und die Justierung des Beugungsspaltes noch weiterhin. Während nun *Haga* und *Wind* aus ihren Versuchen auf ein positives Resultat schlossen und die Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus der Verbreiterung des Spaltbildes an der Spitze der Größenordnung nach zu 10^{-8} cm bestimmen zu können glaubten, deuteten *Walther* und *Pohl* ihre Versuche negativ und schlossen nur auf eine obere Grenze der Wellenlänge von 10^{-9} cm. So schienen denn auch bei den *Haga* und *Windschen* Photogrammen Täuschungen vorzuliegen, die bei der visuellen Beurteilung unter dem Mikroskop zustande gekommen waren. Erst die Ausmessungen der Photogramme durch *P. P. Koch* mit seinem registrierenden Photometer und die Verwertung der Ausmessung durch *Sommerfeld*, um sie mit seiner Beugungstheorie eines Impulses an einem konvergierenden Spalte in Einklang zu bringen, zeigten, daß tatsächlich eine Verbreiterung des Spaltbildes vorlag, die als Beugung gedeutet werden konnte. Die Bestimmung der Wellenlänge zu etwa $4 \cdot 10^{-9}$ cm stimmte durchaus mit der theoretisch zu erwartenden Wellenlänge bzw. Impulsbreite, wie man damals sagte, der Größenordnung nach überein, und unsere heutige genauere Kenntnis der Wellenlänge der Röntgenstrahlen zeigt, daß der von *Sommerfeld* berechnete Wert durchaus richtig war.

Unterdessen waren durch die experimentelle Forschung, besonders durch die Arbeiten *Barklas* weitere Momente gewonnen, die als Stütze der Wellentheorie der Röntgenstrahlen dienen konnten. Die elektrodynamische Theorie der Röntgenstrahlen ließ eine Polarisation der Strahlen vermuten. Diese Polarisation entsteht ja dadurch, daß die Bremsrichtung für alle Elektronen nahezu die gleiche ist. In der Tat gelang *Barkla* der Nachweis einer derartigen Polarisation. In der Optik besitzt man vielfache Mittel, um die Polarisationsverhältnisse zu studieren. Da die gebräuchlichen davon alle auf Reflexion und Brechung beruhen, so müssen sie im Gebiet der Röntgenstrahlen versagen. Der Nachweis der Polarisation ist jedoch auch hier möglich; man bedient sich hierbei der schon von *Röntgen* entdeckten Eigenschaft der Röntgenstrahlen, einen von ihnen getroffenen Körper wiederum zur Aussendung von Röntgenstrahlen, der sogenannten zerstreuten

Strahlung, anzuregen. Diese Strahlung ist analog dem an trüben Medien zerstreuten Lichte. In der Optik kann das trübe Medium für Polarisationsbestimmungen herangezogen werden, indem man die Intensität des Lichtes in einer senkrecht zum auffallenden Lichte stehenden Ebene untersucht. Ist das auffallende Licht polarisiert, so ist die Verteilung der Intensität des Streulichtes in dieser Ebene nicht gleichmäßig, sondern es sind zwei jeweils senkrecht aufeinanderstehende Maxima bzw. Minima vorhanden. Diese Methode wurde von *Barkla* auf Röntgenstrahlen übertragen, wobei als zerstreuer Körper Kohle oder Paraffin verwendet und die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung durch ein Ionisationsverfahren gemessen wurde.

Weiterhin sprachen die Eigenschaften der charakteristischen Sekundärstrahlen oder Eigenstrahlen der Elemente für eine dem Lichte wesensgleiche Wellennatur der Röntgenstrahlen. Es sei nur an das serienartige Auftreten der Eigenstrahlung, besonders bei den Elementen von höherer Atomzahl, sowie an die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei der Anregung hingewiesen.

Obgleich alle diese Tatsachen für die Wellentheorie der Röntgenstrahlen ein immer festeres Fundament schufen, gab es eine Reihe von Forschern, an ihrer Spitze *W. H. Bragg*, die an eine korpuskulare Natur der Röntgenstrahlen glaubten und diese Auffassung durch experimentelle Forschungsergebnisse zu stützen suchten. Wenn sie auch für die Polarisation nur eine sehr gezwungene Erklärung fanden, so konnten sie jedoch eine Reihe von Erscheinungen anführen, für die die Wellentheorie zum Teil auch bei den analogen optischen Erscheinungen eine Erklärung schuldig geblieben ist. Besonders ist es die Energie des sekundären Kathodenstrahles, die nur mit der Wellenlänge der auslösenden Strahlung verbunden zu sein scheint und unabhängig ist von anderen Faktoren, wie Art und Zustand des Körpers, bei dem sie entsteht, auch unabhängig von der Intensität der Strahlung. Hier findet die Theorie des „neutralen Paares“ von *Bragg* leicht eine Erklärung. Die Energie des primären Kathodenstrahles bleibt konzentriert; es ändern sich nur bei der Neutralisation des Elektrons durch einen äußeren Anlaß die Eigenschaften des Strahles; die große Durchdringungsfähigkeit, die Nichtbrechbarkeit usw. erklärt sich. Durch einen weiteren Anlaß kann sodann die Neutralisation wieder aufgehoben werden, und der Strahl hat wiederum die Eigenschaft des ursprünglichen Kathodenstrahles. Die Wellentheorie steht hier vor einem Rätsel. Die Energie der Strahlung breitet sich mit der Entfernung von der Strahlenquelle über immer größere Flächen aus, die Intensität wird immer kleiner, und dennoch ist die Geschwindigkeit des sekundären Kathodenstrahles immer die gleiche. Woher kommt diese Energie? Zwar kennen wir beim Lichte die gleiche Erscheinung im lichtelektrischen Effekt, aber hier

haben wir ja eine große Fülle der Interferenzerscheinungen, die uns die Wellennatur des Lichtes beweisen, die bei den Röntgenstrahlen fehlen. Solange nicht eindeutig die Wellennatur der Röntgenstrahlen bewiesen war, war es wohl zu verstehen, daß eine Korpuskulartheorie ihre Anhänger hatte.

Übrigens wissen wir auch heutzutage über das Wesen der Elektronenemission durch die Röntgenstrahlen bzw. das Licht noch herzlich wenig. Wenn auch die Quantentheorie in der Einstein-Planckschen Formel eine Beziehung gibt zwischen der Energie der sekundären Kathodenstrahlen einerseits und der Frequenz der Strahlung und des Planckschen Wirkungsquantums andererseits, so ist doch dieser Zusammenhang ein rein formaler. Das Geheimnis der Quantentheorie ist noch ungelöst.

Um dem Leser ein möglichst anschauliches Bild der Auffindung der Röntgenstrahlinterferenzen zu geben, sei es mir gestattet, die Verhältnisse in München zur Zeit der Laueschen Entdeckung zu skizzieren.

Die Anwesenheit *W. C. Röntgens* selbst als Vertreter der Experimentalphysik brachte es mit sich, daß im physikalischen Institut viel über Röntgenstrahlen gearbeitet wurde. Es mögen hier nur die schönen Arbeiten *v. Angerer*s über die Energiemessung und die *Baßler*s über die Polarisation der Röntgenstrahlen erwähnt werden. Mich selbst hatten die Röntgenstrahlen, mit denen ich mich schon während meiner Gymnasialzeit beschäftigt hatte, an die Wirkungsstätte ihres Entdeckers gezogen, und ich hatte das Glück, mit einer Arbeit über die azimutale Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlen, die gleichfalls als Stütze der Wellentheorie herangezogen wurde, promovieren zu können. Die Vorliebe für die Röntgenstrahlen ist dann auch weiterhin für meinen wissenschaftlichen Werdegang entscheidend gewesen, wenn auch meine jetzige Tätigkeit sich nicht so sehr mit dem Gebiete der reinen Physik, als mit dem des physikalisch-biologischen Grenzgebietes befaßt.

Als Vertreter der theoretischen Physik wirkte schon damals *A. Sommerfeld* als Nachfolger *Boltzmanns* in München, dessen mannigfaltige Arbeiten über die Theorie der Röntgenstrahlen und ihrer Beugung bekannt sind. Gerade in die Zeit vor der Laueschen Entdeckung fallen auch seine Arbeiten über eine Hypothese, die er zur Vervollständigung der Impulstheorie gemacht hatte, daß nämlich der Bremsvorgang des Kathodenstrahlelektrons durch das Plancksche Wirkungsquantum reguliert werden sollte. Auf Grund dieser Hypothese kann man je nach der Geschwindigkeit des gebremsten Elektrons einen bestimmten Wert der Impulsbreite berechnen, wenigstens für den polarisierten Teil der Röntgenstrahlen.

Die Optik hatte ihren berufensten Vertreter in

M. v. Laue. Wie er selbst in seiner Nobelpredigt sagt, bestand bei ihm die Vorliebe für die Optik, im besonderen die Interferenzerscheinungen von Jugend auf, und er bezeichnet es als ein glückliches Moment, daß er zur Zeit der Entdeckung mit der Niederschrift des Encyclopädieartikels der mathematischen Wissenschaften über Wellenoptik beschäftigt war.

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die Geschichte der Entdeckung der Röntgenstrahlinterferenzen war fernerhin die Anwesenheit des Altmeisters der Kristallographie *P. v. Groth*. Die außerordentlich interessanten Vorlesungen *Groths* über den Bau der Kristalle und über Kristalloptik wurden gern besucht, und in Verbindung mit der Vorliebe *Röntgens* für Kristalle und Kristallphysik bedingten sie eine eingehende Kenntnis dieses Forschungsgebietes bei den Münchener Physikern.

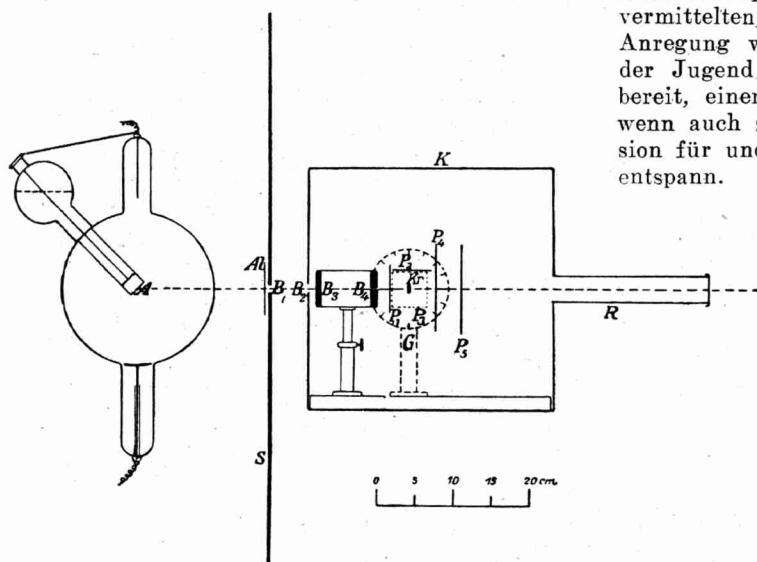


Fig. 1. Versuchsanordnung von *Friedrich* und *Knipping*.

So war denn der Boden für die Lauesche Entdeckung in der glücklichsten Weise wie wohl nirgends wo anders vorbereitet.

Den äußeren Anlaß zu dem glänzenden, so außerordentlich fruchtbaren Gedanken *Laues*, daß beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Kristalle Interferenzerscheinungen ähnlicher Art, wie beim Durchgang des Lichtes durch ein Beugungsgitter, auftreten müssen, bildete die Arbeit *P. P. Ewalds* über das Verhalten langer elektromagnetischer Wellen in einem Raumgitter, die dieser auf Veranlassung *Sommerfelds* begonnen hatte und später als Doktorarbeit herausgegeben hat. Wie wir von *Laue* wissen, kam er bei einer Besprechung dieses Problems mit *Ewald* auf den Gedanken, nach dem Verhalten von Wellen zu fragen, welche gegen die Gitterkonstanten des Raumgitters klein sind. Hier sagte ihm sein optisches Gefühl sogleich, um mit ihm zu sprechen,

dann müssen die Gitterspektren auftreten. Die Größenordnung der Gitterkonstante eines Kristalles von 10^{-8} cm war aus der Dichte, dem Molekulargewicht und der Masse des Wasserstoffatoms bekannt. Die aus den Walther- und Pohlischen Beugungsversuchen sowie aus den theoretischen Überlegungen von *Wien* und *Sommerfeld* zu erwartende Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen betrug 10^{-9} cm. Demnach waren die Bedingungen für das Zustandekommen von Interferenzerscheinungen beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Kristalle außerordentlich günstig, und *Laue* sprach auch sogleich *Ewald* gegenüber seine Vermutung aus.

Ich selbst erfuhr von dem Gedanken *Laues* gelegentlich einer der wissenschaftlichen Aussprachen, die sich an unser Colloquium angeschlossen und den so erstrebenswerten Kontakt zwischen experimenteller und theoretischer Physik vermittelten, und die so reich an gegenseitiger Anregung waren. Mit dem Enthusiasmus, der der Jugend eigen ist, erklärte ich mich sofort bereit, einen einschlägigen Versuch zu machen, wenn auch zunächst sich die lebhafteste Diskussion für und wider die Realisierbarkeit der Idee entspann. Selbst die Einwände, die von be-

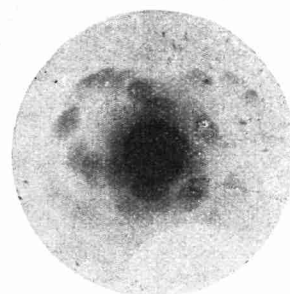


Fig. 2. Erste Interferenzaufnahme beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Kristalle.

rufenster Seite gemacht wurden, konnten *Laue* und mich nicht von dem Plane des Versuches abbringen. Zwar war ich als Assistent *Sommerfelds* zurzeit beschäftigt mit dem Aufbau einer Versuchsanordnung zur Untersuchung eines Problems zur Bremsstrahlung, der meine Zeit sehr in Anspruch nahm; indessen fanden wir bald eine willkommene Hilfe in *P. Knipping*, der soeben seine Doktorarbeit abgeschlossen hatte, und dem daher mehr Zeit zur Verfügung stand. So konnten Herr *Knipping* und ich die bekannte einfache Anordnung zusammenstellen, die hier nochmals in einer zwar etwas feineren Ausführung in Fig. 1 schematisch abgebildet sei.

Von den von der Antikathode einer Röntgenröhre ausgehenden Röntgenstrahlen wird ein schmales Bündel durch Blenden ausgeblendet. Dieses Bündel durchsetzt den Kristall *Kr*. Um den Kristall waren in verschiedenen Richtungen

photographische Platten angebracht, auf denen sich die Intensitätsverteilung der Sekundärstrahlen registrieren sollte. Gegen nicht gewollte Strahlen war die Anordnung durch Bleiwände geschützt.

Meine Erfahrungen über die Intensität der Sekundärstrahlen sagten mir, daß recht beträchtliche Expositionszeiten notwendig waren, um ein Resultat erwarten zu dürfen. Sonst wäre ja die Erscheinung längst gefunden worden, da gelegentlich des Suchens nach Doppelbrechung und Polarisation schon des öfteren Kristalle mit Röntgenstrahlen durchstrahlt worden waren. Glücklicherweise stand uns aus dem Institut für theoretische Physik ein größerer Induktor sowie eine Intensivröhre von Gundelach dank dem Entgegenkommen *Sommerfelds* zur Verfügung. Schwieriger gestaltete sich schon die Wahl eines geeigneten Kristalles. Wir glaubten anfangs, es mit einer Erscheinung der charakteristischen Sekundärstrahlung des Kristalles zu tun zu haben. Infolgedessen bewegten sich die ersten Versuche in einer ungünstigen Richtung. Die parallel zum Primärstrahl aufgestellten photographischen Platten zeigten nur wenig charakteristische Schwärzungserscheinungen. Wenn auch die Theorie der Interferenzerscheinung im Prinzip schon fertig war, so war sie doch von *Laue* noch nicht genauer durchgearbeitet; vor allen Dingen war die Form der Erscheinung noch nicht bekannt. Erst als wir auch eine Platte hinter dem Kristall aufstellten, erhielten wir nach mehrstündiger Expositionszeit das bekannte erste Photogramm der Interferenzerscheinung, das in Fig. 2 nochmals abgebildet sei. Es ist mir ein unvergeßliches Er-

lebnis, als ich spät abends ganz allein in meinem Arbeitszimmer des Institutes vor der Entwicklungsschale stand und die Spuren der abgelenkten Strahlen auf der Platte hervortreten sah. Am nächsten Tage war mein erster Gang in aller Frühe zu *P. Knipping*, um ihm die Platte zu zeigen. Wir eilten zu *Laue* und zu meinem Chef, wo die Aufnahme naturgemäß auf das lebhafteste besprochen wurde. Dank dem großen Interesse und Entgegenkommen *A. Sommerfelds* war es uns möglich, mit den reichlichen Mitteln des Institutes die Untersuchung weiter fortzusetzen. In hochherziger Weise wurde ich von meiner begonnenen Bremsstrahlenarbeit dispensiert. Auch *Röntgen* und *Groth*, die gleichfalls von den Versuchen erfahren hatten, ließen es an Unterstützungen durch Rat und Tat nicht fehlen. So wurde denn eine neue bessere Versuchsanordnung gebaut und bald zeigte uns die Durchstrahlung regulärer Kristalle in den kristallographisch ausgezeichneten Richtungen die volle Schönheit der Interferenzerscheinung in den bekannten Diagrammen. Unterdessen hatte *Laue* auch die Theorie der Erscheinung niedergeschrieben, und am 8. Juli 1912 konnte *Sommerfeld* der Münchener Akademie unsere bekannte Arbeit über Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen vorlegen, durch die die Wellennatur der Röntgenstrahlen endgültig bewiesen wurde.

Die außerordentliche Bedeutung der Laueschen Entdeckung für die Wissenschaft und Technik ist bekannt. Ganz neue Forschungsgebiete sind dadurch erschlossen worden. Ich schätze mich glücklich, daß ich einen, wenn auch bescheidenen, Teil zur Entdeckung beitragen konnte.

Zehn Jahre Röntgenspektroskopie.

Von Paul Knipping, Berlin-Dahlem. .

Nun sind zehn Jahre verflossen seit dem Tage, an dem das erste Lauediagramm zum erstenmal sichere Kunde gab von zwei vorher lange umstritten gewesenen Tatsachen, von der Wellennatur des Röntgenlichtes und der geordneten Struktur der Kristalle. Zehn Jahre sind eine kurze Zeit, gemessen am Fortschritt der Wissenschaft, und der größte Teil dieser Spanne war nicht sonderlich dazu angetan, wissenschaftliche Arbeiten leicht zu machen. Aber trotz aller Hemmungen ist unsere Erkenntnis in Riesensprüngen vorwärts gegangen, wie es selten bei einem Wissenszweig in gleich kurzer Zeit vorkommt.

Der Lauesche Gedanke war gleichsam der Schlüssel, mit dem früher verschlossen gewesene Gebiete von weit umfassender Bedeutung, wie das des Atombaues, der Strahlung, der Spektroskopie, des Kristallbaues aufgetan wurden. Die Spektroskopie des sichtbaren, wie des ultravioletten und ultraroten Teiles beispielsweise, die vordem jahr-

zehntelang im Dunkeln tastend, eine ganz eigenartige Wissenschaft, fast jeder führenden Theorie bar, gewesen war, wurde durch die Röntgenspektroskopie im Verein mit der fast gleichzeitig bekanntgewordenen Bohrschen Theorie auf eine verständliche Grundlage gehoben. Das Atom selbst, also der Körper, welcher ein Spektrum aussendet, vor zehn Jahren noch ein Buch mit sieben Siegeln, nach einem klassischen Ausspruch „komplizierter als ein Klavier“, ist uns jetzt bis in viele kleine Einzelheiten bekannt. Heute spricht jedermann vom Atomkern und seinen Elektronenhüllen, ja sogar beginnt man, dem Kern zu Leibe zu rücken und ihn weiter zu zerlegen. (In diesem Zusammenhang soll die *Astonsche* Massenspektroskopie, obwohl nicht hierher gehörend, nicht unerwähnt bleiben.) Angesichts der wunderbaren Errungenschaften, die sich wesentlich auf die Röntgenspektroskopie aufbauen, möge es heute erlaubt sein, in kurzen

Zügen ihre Methoden, Eigentümlichkeiten und Leistungen sich zu vergegenwärtigen.

Das erste Röntgenspektroskop haben wir seinerzeit eigenhändig hergestellt. Seine wesentlichen Teile waren ein Collimator, dargestellt durch ein mit zwei feinen Lochblenden B_1 , B_2 verschlossenes Rohr, das auf den Brennfleck der Antikathode A gerichtet, ein dünnes, fast paralleles Röntgenstrahlbündel auf den Kristall K fallen ließ. Der Kristall, anfangs von einer primitiven Justiervorrichtung getragen, später in exakter Weise auf einem kristallographischen Goniometer montiert, behielt während der Exposition seine Stellung bei. Die (wesentliche) Aufnahmeplatte P stand in der Verlängerung des Primärstrahles. Dessen Durchstoßungspunkt auf der Platte war dann nach der Aufnahme von einem System von Punkten umgeben, die nach der Laueschen Theorie durch Interferenz von Wellen der weißen Bremsstrahlung an den Gitterpunkten entstanden waren. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche technische Röntgenröhre, von deren Gesamtstrahlung nur bestimmte, zufällig passende Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums zur Interferenz gebracht wurden, während die Linien des Fluoreszenzspektrums überhaupt keinen Beitrag zu der Bilderzeugung lieferten. Insofern, als diese Methode nur ganz eng begrenzte Teile aus dem Röntgenspektrum isoliert, kommt ihr jetzt keine

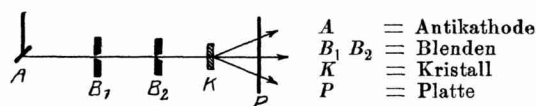


Fig. 1. Lauesche Methode.

spektroskopische Bedeutung mehr zu, jedoch ist sie früher oft und mit Erfolg zu Zwecken der Kristallanalyse angewendet worden. Heute ist sie durch die im folgenden zu beschreibenden Methoden verdrängt, doch muß sie an erster Stelle genannt werden, weil sich alle weiteren Methoden auf ihr aufbauen.

Während v. Laue, wie oben gesagt, die Erscheinung durch Beugung erklärte, lehrten uns noch im gleichen Jahre Bragg, Vater und Sohn, sie als Spiegelung an den sogenannten Netzebenen des Kristalles aufzufassen. Diese Reflexion war von der bekannten optischen nicht verschieden, was die Gleichheit von Einfallswinkel und Reflexionswinkel angeht, aber eigener Art insofern, als sie nur dann für eine bestimmte Wellenlänge zustande kam, wenn eine bestimmte Beziehung zwischen dieser reflektierten Wellenlänge λ und dem Reflexionswinkel φ , heute konsequent „Glanzwinkel“ genannt, stattfand, die also lautet:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi$$

wobei n eine kleine, ganze Zahl, die Ordnungszahl, und d den Abstand zweier Netzebenen darstellt.

Setzen wir, im einfachsten Fall, die Ordnungs-

zahl $n = 1$, und lassen wir die Reflexionen an einer bestimmten Kristallfläche eines bestimmten Kristalls vor sich gehen, etwa an der Würfel- fläche eines Steinsalzkristalles, so bleibt $2d$ konstant und der obige Ausdruck reduziert sich zu dem Verhältnis:

$$\lambda \propto \sin \varphi$$

oder in Worten: der auffallende Primärstrahl wird in ein regelrechtes Spektrum, die Röntgen- impulsstrahlung in das kontinuierliche Spektrum, die Fluoreszenzstrahlung in das Linienspektrum zerlegt. Der hiermit ausgedrückte Gedanke läßt sich in verschiedener Weise experimentell verwirklichen. (Zunächst sei noch vermerkt, daß eine natürliche Kristalloberfläche oder eine Spalt- fläche immer eine wichtige Netzebene ist.) Wir unterscheiden zunächst vier weitere Methoden:

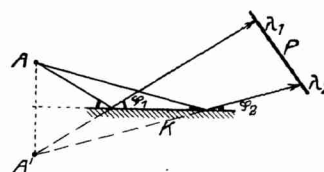


Fig. 2. Reflexionsmethode.

φ_1, φ_2 = zwei Glanzwinkel
 λ_1, λ_2 = zwei zugehörige Wellenlängen

Bei der ersten steht der Kristall K fest. Er wird von einem weit geöffneten Strahlenbündel getroffen, und entsprechend den verschiedenen Einfallswinkeln φ_1, φ_2 , die zugleich die Glanzwinkel sind, werden die verschiedenen Wellenlängen λ_1, λ_2 nebeneinander auf der Platte P ausgebreitet. Dieses Verfahren, von Herweg, Seemann, Moseley angewandt, zeigte uns bereits 1913 in den Händen des letzteren die Linienstruktur der Fluoreszenzstrahlung. Seemann hat es weiterhin in einem Grade verbessert, daß es hoher

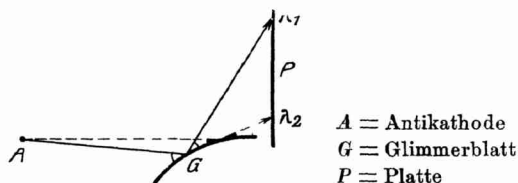


Fig. 3. Glimmerblattmethode.

Genauigkeit fähig ist (Schneiden-, Lochkamera-, Fenstermethode). Siegbahn hat den Apparat derart ausgebaut, daß er leicht und sicher zur chemischen Röntgenspektroanalyse verwendet werden kann.

Die zweite Methode, eigentlich nur eine Variante der ersten, ziemlich gleichzeitig von de Broglie und Lindemann sowie Rohmann ausgeführt, benutzt gleichfalls den feststehenden Kristall und ein weit geöffnetes Strahlenbündel, sie bringt aber die Variation in den Winkeln dadurch zustande, daß der Kristall, ein Glimmer-

blatt *G*, zu einem Kreisbogen gebogen ist. Das Zustandekommen des Spektrums, das Auseinanderlegen verschiedener Wellenlängen, ist nach der obigen Darlegung durch die Bezeichnungen auf der Figur ohne weiteres verständlich.

Als dritte Methode ist die von *Debye* und *Scherrer* erdachte zu nennen. Sie nimmt eine Sonderstellung ein, die dadurch charakterisiert wird, daß das Gitter nicht aus einem einzigen Kristall, sondern aus einem Pulver *P* von unzähligen vielen, durcheinanderliegenden, kleinsten Kristallsplittchen besteht, das von einem engen Primärbündel getroffen wird. Jede Netzebene, die in einigen der ungeordneten Kriställchen zufällig die richtige Orientierung besitzt, reflektiert die durch sie ausgesonderte Wellenlänge unter

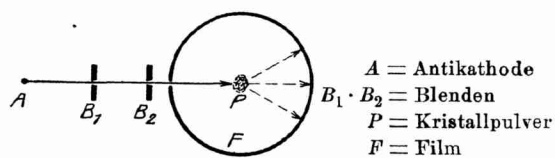


Fig. 4. Methode von *Debye* und *Scherrer*.

dem zugehörigen Winkel auf den Film *F*, der konzentrisch um das Präparat angebracht ist. Die Methode, der Analyse der Kristallstruktur unentbehrlich geworden, kommt indessen wegen der relativen Unschärfe der so erhaltenen Spektrallinien als rein spektroskopische weniger in Frage. Eine interessante Variation dieser Methode stammt von *Seemann* und *Bohlin*.

An vierter Stelle, aber als wichtigste, ist die von *de Broglie* und *Bragg* selbst benutzte Methode zu nennen, die wie die vorhergehende einen feinen, durch enge Blenden abgegrenzten Primärstrahl benutzt, der auf einen einheitlichen Kristall fällt. Diese Methode zeigt zwei wesent-

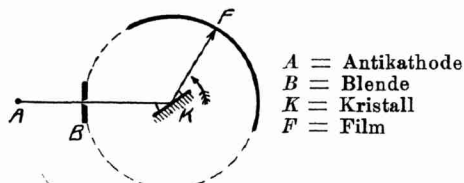


Fig. 5. Braggsche Methode.

liche Kennzeichen: einmal wird der Winkel φ mechanisch variiert, und zweitens werden durch richtige Dimensionierungen die Spektrallinien unter allen Umständen scharf. Die Winkeländerung wird dadurch erreicht, daß der Kristall durch ein Uhrwerk langsam und gleichmäßig gedreht wird (*gefiedertes Pfeil*). Die Schärfe der Spektrallinien kommt dadurch zustande, daß der Abstand „Blende—Drehachse“ gleich dem Abstand „Drehachse—Film“ gemacht ist, und daß die Kristalloberfläche exakt durch die Drehachse geht. Demnach liegt der Film auf einem Kreisbogen, dessen Mittelpunkt die Drehachse ist. *Bragg* verwandte, ohne dadurch methodisch etwas

zu ändern, an Stelle der photographischen Registrierung eine Ionisierungsmethode. Dabei wurde die Ionisierungskammer mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall gedreht, und ihr Eintrittsspalt lag in der Ebene des Films.

Es ist bekannt, daß die Braggsche Methode den besonderen Vorzug genießt, daß kleine Störungen im Gefüge des Kristalles, die nie ganz auszuschließen sind, keine Verschlechterung des Spektrums mit sich bringen, während solche Kristallfehler bei nicht so gut entwickelten Methoden früher zu falschen Spektrallinien Anlaß gaben. Eine weitere Annehmlichkeit liegt in der Länge des so erhaltenen Spektrums. Die früheren Methoden nämlich gestatteten in Wirklichkeit nur mäßig geöffnete Büschel und damit keinen allzu großen Variationsbereich des Glanzwinkels und somit der Wellenlängen, so daß ein längeres Spektrum aus mehreren Teilaufnahmen zusammengesetzt werden muß. Bei der Braggschen Methode erhält man das Gesamtspektrum in einer einzigen Aufnahme. Die Methode wird dadurch zur Präzisionsmethode, daß infolge exakter Meßbarkeit von Abständen und Winkeln die Wellenlängen auf kleine Bruchteile eines Promille sicher werden.

Die Braggsche Methode ist später von *Siegbahn* in vollendeter Weise ausgebaut worden. Dieser Forscher (und seine Schule) hat wohl das Verdienst, wie kein anderer röntgenspektroskopisches Material zusammengetragen zu haben. Dadurch, daß er den Spektrographen gasdicht baute und sein Inneres evakuierte, schaltete er die Luftabsorption aus und fand und maß die weichen Anteile der Strahlung. Seinen Bemühungen verdanken wir, daß das Spektrum nach der langwelligen Seite weit über zehn A-E vorgezogen ist, wohingegen nach der kurzwelligen Seite radioaktive γ -Strahlung (λ bis 0,02 A-E, *Compton*, *Phys. Rev.* 1921) den Abschluß bildet.

Die größte, auf solche Weise zurzeit gemessene Röntgenwellenlänge ist durch die Gitterkonstante des betreffenden Kristalls gegeben. Da wir in bezug auf diese Größe wohl an eine unüberschreitbare Grenze gelangt sind, konnte es noch vor einem Jahre den Anschein haben, als ob es hoffnungslos wäre, jemals in das Zwischengebiet zwischen diesen langen Röntgenstrahlen und den Schumannwellen ($\lambda = 1000$ A-E) vorzudringen. In diesem Wellenlängenbereich liegen aber gerade die charakteristischen Frequenzen der leichten Atome, über die wir bisher keine Kenntnis hatten. Dieses Gebiet ist nun von zwei Seiten in Angriff genommen, einerseits von *Lyman* und seinen Mitarbeitern, die im Jahre 1920 gezeigt haben, daß man mit Flußpathoptik oder Vakuumgitterapparaten bis zu Wellenlängen von etwa 250 A-E photographieren kann. Die *Lyman*-Serie, also die K-Strahlung des Wasserstoffatoms, ist ja schon seit langem bekannt, nun gelang die Auffindung der entsprechenden Serie für das nächst schwerere, das Heliumatom.

Während sich die eben genannten Methoden

durchaus an die bekannten spektroskopischen anlehnen und ihre Mittel benutzen, ist schließlich einer völlig andersartigen Arbeitsweise Erwähnung zu tun, die gleich bei der Entstehung des Röntgenstrahls die Meßwerkzeuge anlegt, und die faktisch die *K*-, *L*-Serien ganz leichter Atome hat finden lassen. *Franck* und *Knipping* haben anlässlich ihrer Arbeit über die Resonanzspannung und Ionisierungsspannung des Heliums bemerkt, daß unter Umständen auch die Linien durch Elektronenstoß angeregt werden, die auf die Resonanzlinie folgen. Weiter hat *Einspörn* im Quecksilberdampf eine Anzahl von neuen Linien durch Elektronenstoß bekommen. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, daß die betreffenden Anregungsspannungen, nach der Einsteinschen Beziehung

$$eV = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

in Wellenlängen umgerechnet, exakt mit der Lage von bekannten (Hg-) resp. eben bekanntgewordenen (He-) Linien übereinstimmen. So war es durchaus gerechtfertigt, seinerzeit diese Methode als Ultravioletspektroskopie zu bezeichnen. Diese Arbeitsweise, die im Grunde genommen auf *Dember* zurückgeht, ist auch auf das Röntgengebiet angewendet worden und soll als fünfte röntgenspektroskopische Methode bezeichnet und kurz erläutert werden.

Sie ist dadurch charakterisiert, daß man aus einem als Kathode dienenden Glühdraht *K* Elektronen (gefiederter Pfeil) austreten läßt, die unter dem Einfluß eines variierbaren Beschleunigungsfeldes (durch die Batterie *B* und den als Spannungsteiler dienenden Widerstand *W*) beschleunigt auf die Anode *A* fallen, wo sie

Strahlung erzeugen, die durch die lichtelektrische Erregung an der Auffangevorrichtung *L* nachgewiesen wird. Die Anode wird dabei mit den zu untersuchenden Substanzen bedeckt. Auf diese Weise gelang es kürzlich *Kurth* (Phys. Rev. 1921), die *K*- und *L*-Strahlung von Kohlenstoff und Sauerstoff sowie die *M*- und *N*-Serie von Eisen und Kupfer nachzuweisen. In ähnlicher

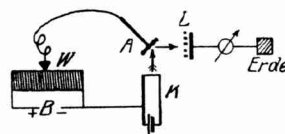


Fig. 6. Lichtelektrische Methode.

K = Glühkathode
A = Antikathode
B = Beschleunigungsbatterie
W = Potentiometerwiderstand
L = Lichtelektrischer Auffänger.

Weise haben *Mohler* und *Foot* (ebenda) die Strahlung von Kalium, Natrium und Magnesium, *Richardson* und *Bazzoni* (Phil. Mag. 1921) die *K*-Strahlung des Kohlenstoffs und die *M*-Strahlung des Molybdäns gemessen. Die gefundenen Wellenlängen sind sowohl untereinander, soweit sie vorliegen, als auch mit den theoretisch errechneten in guter Übereinstimmung.

In den genannten Arbeiten sind bis jetzt Wellenlängen bis 375 Å-E erreicht, so daß wir nun tatsächlich die Lücke zwischen den kurzen ultravioletten Wellen und den Röntgenstrahlen geschlossen sehen. So genießen wir die schöne Aussicht, nach Vervollkommen der eben genannten Methode in Bälde die gesamten Röntgenlinien sämtlicher bekannter Elemente zu besitzen, kaum, daß das erste Jahrzehnt nach der Laueschen Entdeckung verflossen ist.

Bericht über neuere Ergebnisse der Röntgenspektroskopie.

Von Gregor Wentzel, München.

Man kennt heute drei prinzipiell verschiedene Methoden der Röntgenwellenlängenmessung: 1. die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen durch Beugung in Kristallen, wobei die Wellenlängen gemäß der Gleichung:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

direkt mit der Kristallgitterkonstanten verglichen werden; 2. die Methode des Elektronenstoßes, bei welcher Anregungsspannungen gemessen und vermittelst der Gleichung:

$$eV = \frac{hc}{\lambda}$$

auf Wellenlängen von Absorptionskanten umgerechnet werden; 3. die Bestimmung von Geschwindigkeiten sekundärer (photoelektrischer) Kathodenstrahlen durch magnetische Ablenkung, von wo aus man mittels der Gleichung:

$$m v^2 = hc \left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_s} \right)$$

auf die charakteristischen Wellenlängen λ_p und λ_s des primären bzw. sekundären Radiators schließen kann¹⁾. Von diesen drei Methoden liefert die erste, die unmittelbar auf der Laueschen Entdeckung fußt, weitaus die genauesten Resultate. Die beiden anderen Methoden haben bisher noch keine wesentlich neuen Zahlenergebnisse geliefert und können im folgenden ohne Schaden übergangen werden; doch versprechen sie für die Wellenlängenmessung der ganz harten Röntgenstrahlen und der γ -Strahlen²⁾ wertvoll zu werden, wo die Laue-Braggsche Methode wegen der relativen Größe der Kristallgitterkonstanten versagt.

¹⁾ Vgl. etwa *M. de Broglie*, J. de Physique, Sept. 1921, S. 265.

²⁾ Vgl. *Ellis*, Proc. Roy. Soc. 99A, 261 (1921).

Faßt man den Begriff der Röntgenstrahlung weiter und versteht darunter die Eigenstrahlung der inneren Atomschalen überhaupt, so kann man sagen, daß die Röntgenlinien der leichtesten Elemente mit optischen Mitteln im Ultravioletten zugänglich sind, und man hat als vierte Meßmethode die der Beugung an sehr engen Strichgittern hinzuzufügen. Durch diese hat *Millikan*³⁾ neuerdings die *L*-Serie von 13 Al, 12 Mg und 11 Na messen und den Übergang der *L*-Serie in die optischen Spektren von 9 F bis 3 Li abwärts verfolgen können. Da aber *Millikan* sein Zahlenmaterial noch nicht in vollem Umfang veröffentlicht hat, verzichten wir auf Angabe seiner Ergebnisse, zumal es im Rahmen dieser Laue-Festschrift überhaupt angebracht ist, sich auf die Ergebnisse der erstgenannten Methode, der Spektralanalyse durch Kristallgitter, zu beschränken.

Wir stellen zunächst in Abschnitt I die zurzeit zuverlässigsten Meßresultate zusammen und geben dann in Abschnitt II einen gedrängten Überblick über die Systematik der Röntgenspektren.

I. Zahlenangaben.

Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen Wellenlängen λ in *X*-Einheiten ($1X = 10^{-11}$ cm) und die daraus berechneten Frequenzen $\nu = 1/\lambda$ in Vielfachen der Rydbergzahl $R = 109\,737\text{ cm}^{-1}$. Sämtliche Zahlen sind nach dem Vorgang von *Siegbahn* auf Steinsalz $d = 2,814\,00 \cdot 10^{-8}$ cm (auf Kalkspat $d = 3,029\,04 \cdot 10^{-8}$ cm) bezogen. Die amerikanischen Messungen, die ursprünglich mit Bezug auf Kalkspat $d = 3,028 \cdot 10^{-8}$ angegeben sind, wurden dementsprechend korrigiert.

A. Absorptionskanten. Für die *K*-Grenze (Tab. 1) liegen systematische Messungen von leichtesten bis zu schwersten Elementen von seiten verschiedener Beobachter vor: *Fricke*, *Phys. Rev.* 16, 202; 1920 (Elemente 12 Mg bis 24 Cr); *Duane* und *Kang-Fuh-Hu*, *Phys. Rev.* 14, 516; 1919 (Elemente 25 Mn bis 58 Ce); *Siegbahn* und *Jönsson*, *Physikal. Zeitschr.* 20, 251; 1919 (Elemente 59 Pr bis 67 Ho); *Duane* und *Stenström*, *Proc. Nat. Acad.* 6, 477; 1920 (74 W); *Duane*, *Fricke* und *Stenström*, *Proc. Nat. Acad.* 6, 607; 1920 (Elemente 78 Pt bis 92 U). Die 3 *L*-Grenzen (Tab. 2) sind nur bei einer Gruppe mittlerer Elemente (55 Cs bis 60 Nd) von *G. Hertz* (*Zs. f. Phys.* 3, 19; 1920) und bei den schweren Elementen (74 W bis 92 U) von *Duane* und *Patterson* (*Proc. Nat. Acad.* 6, 509; 1920) präzisionsmäßig gemessen. Die *M*-Grenzen (Tab. 3) endlich, 5 an der Zahl, sind nur bei schwersten Elementen bekannt; M_1 , M_2 , M_3 sind bei U und Th von *W. Stenström* (*Diss. Lund* 1919) gemessen; die übrigen Angaben der Tabelle 3 gehen auf *D. Coster* (*Zs. f. Phys.* 5, 139; 1921, und *C. R.* 172, 1176; 1921) zurück. Bezüglich der Feinstruktur der Absorptionskanten muß auf die

Originalarbeiten von *Fricke*, *Hertz* und *Stenström* verwiesen werden.

Tabelle 1.
K-Grenze, λ und ν/R .

Element	λ	ν/R	Element	λ	ν/R
12 Mg.....	9511,2	95,81	45 Rh.....	533,2	1709,1
13 Al.....	7947,0	114,67	46 Pd.....	507,7	1794,9
15 P.....	5758,0	158,26	47 Ag.....	485,2	1878,1
16 S.....	5012,3	181,81	48 Cd.....	463,4	1966,5
17 Cl.....	4384,4	207,84	49 In.....	443,6	2054,3
18 A.....	3865,7	235,73	50 Sn.....	424,3	2147,7
19 K.....	3434,5	265,33	51 Sb.....	406,6	2241,2
20 Ca.....	3063,3	297,48	52 Te.....	389,7	2338,4
21 Sc.....	2751,7	331,17	53 J.....	373,8	2437,9
22 Ti.....	2493,7	365,43	55 Cs.....	344,5	2645,2
23 V.....	2265,3	402,27	56 Ba.....	330,8	2754,7
24 Cr.....	2067,5	441,14	57 La.....	318,9	2857,5
25 Mn.....	1889,8	482,20	58 Ce.....	306,9	2969,3
26 Fe.....	1740,2	523,66	59 Pr.....	294,6	3093
27 Co.....	1602,3	568,73	60 Nd.....	283,5	3214
28 Ni.....	1489,5	611,80	62 Sm.....	263,6	3457
29 Cu.....	1379,0	660,82	63 Eu.....	254,3	3584
30 Zn.....	1296,7	702,76	64 Gd.....	245,6	3710
31 Ga.....	1190,6	765,39	66 Ds.....	229,4	3972
32 Ge.....	1115,0	817,28	67 Ho.....	221,4	4116
33 As.....	1043,9	872,95	74 W.....	178,12	5116,0
34 Se.....	979,3	930,53	78 Pt.....	158,2	5760
35 Br.....	918,2	992,45	79 Au.....	153,5	5937
37 Rb.....	814,6	1118,7	80 Hg.....	149,2	6108
38 Sr.....	769,9	1183,6	81 Tl.....	144,8	6293
39 Y.....	725,7	1255,7	82 Pb.....	141,0	6463
40 Zr.....	687,4	1325,7	83 Bi.....	137,2	6642
41 Nb.....	650,5	1400,9	90 Th.....	113,1	8057
42 Mo.....	618,2	1474,1	92 U.....	107,5	8477
44 Ru.....	558,6	1631,3			

Tabelle 2.
L-Grenzen, λ und ν/R .

Element	λ			ν/R		
	L_1	L_2	L_3	L_1	L_2	L_3
55 Cs.....	2459	2299	2157	370,6	396,4	422,5
56 Ba.....	2348	2194	2063	388,1	415,3	441,7
57 La.....	2250	2098	1971	405,0	434,4	462,3
58 Ce.....	2158	2007	1887	422,3	454,0	482,9
59 Pr.....	2071	1922	1803	440,0	474,1	504,0
60 Nd.....	1992	1842	1736	457,5	494,7	524,9
74 W.....	1214,0	1073,0	1024	750,63	849,27	889,9
78 Pt.....	1070,9	932,4	888,8	850,94	977,34	1025,3
79 Au.....	1038,7	899,6	860,9	877,32	1013,0	1058,5
80 Hg.....	1007,0	870,3	833,8	904,93	1047,1	1092,9
81 Tl.....	977,9	841,8	805,8	931,86	1082,5	1130,9
82 Pb.....	950,0	813,6	780,6	959,23	1120,0	1167,4
83 Bi.....	921,9	787,5	753,5	988,47	1157,2	1209,4
90 Th.....	759,9	628,8	604,6	1199,2	1449,2	1507,2
92 U.....	721,6	592,0	568,7	1262,8	1539,3	1602,4

³⁾ R. A. Millikan, *Proc. Nat. Acad.* 7, 289 (1921).

Tabelle 3.
M-Grenzen, λ und ν/R .

Element	λ					ν/R				
	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
83 Bi	4762,1	4569,1	3896			191,36	199,44	233,9		
90 Th	3721,3	3552,3	3058,5	2571	2388	244,90	256,55	297,99	354,4	381,6
92 U	3490,7	3325,5	2873,4	2385	2229	261,03	273,99	317,18	382,1	408,9

B. *Emissionslinien*. Die Tabellen 4 bis 11 geben, für λ und ν/R getrennt, eine Übersicht über die zurzeit vorliegenden Präzisionsmessungen der *K*-, *L*- und *M*-Serie. In den Tabellenköpfen ist außer den Linienbezeichnungen, die zum Teil bei den verschiedenen Autoren voneinander abweichen, die Termdarstellung der einzelnen Linien angegeben, unter teilweiser Vornahme der im II. Abschnitt skizzierten Liniensystematik. Linien, die nur bei einem Element gemessen und bei den Nachbarelementen nicht einwandfrei festgestellt werden konnten, sind *nicht* in die Tabelle aufgenommen, aber im Text erwähnt.

1. *K-Serie* (Tab. 4 und 5). Die in Tab. 4 an-

geführten *K*-Wellenlängen der Elemente 11 Na bis 30 Zn sind sämtlich im Siegbahnschen Laboratorium in Lund gemessen; die diesbezüglichen Originalabhandlungen sind: *Siegbahn*, Ann. d. Phys. 59, 56; 1919, *E. Hjalmar*, Zs. f. Phys. 1, 439; 1920 u. 7, 341; 1921, *N. Stenstrom*, Zs. f. Phys. 3, 60; 1920. Von den schwereren Elementen sind nur einzelne präzisionsmäßig gemessen^{*)}: 31 Ga von *Uhler* u. *Cooksey*, Phys. Rev. 10, 645; 1917; 42 Mo von *Duane*, Bull. Nat. Research Council 1, 383; 1920, S. 393; 45 Rh von *Duane* u. *Kang-Fuh-Hu*, Phys. Rev. 11, 489; 1918, und 14, 369; 1919; 74 W von *Duane* u. *Stenström*, Proc. Nat. Acad. 6, 477; 1920. Die β' -Linie von 45 Rh und 74 W ist von *de Broglie* (C. R. 170, 1053

Tabelle 4.
K - Serie, λ .

	α', α_2 $K-L_2$	α, α_1 $K-L_1$	α_1', α_7	α_3	α_4	α_5	α_6	β_3, β'	β, β_1 $K-M_3$	β''	γ, β_2 $K-N_5$
11 Na	11 883,6		11835	11802,4	11781,4	—	—	—	11591	—	—
12 Mg	9 867,75		9826,5	9799,40	9786,20	9730,2	9711,8	9647	9534,50	—	—
13 Al	8 319,40		8285,60	8264,60	8253,00	8205,80	8189,20	8025	7940,50	—	—
14 Si	7 109,17		7033	7063,82	7053,72	7014	7003	6793,3	6739,33	—	—
15 P	6 141,71		—	6102,19	6095,00	—	—	5820,4	5785,13	—	—
16 S	5363,75	5360,90	5340,6	5329,37	5323,25	5262,6	—	5045,0	5021,2	—	5012,7
17 Cl	4721,85	4718,70 ⁵⁾	4702,5	4688	4684	—	—	—	4394,50	4390,8	—
19 K	3737,25	3733,86 ⁵⁾	3718,7	3711,0	3708,8	—	—	—	3446,38	3442,46	3434,(6)
20 Ca	3355,12	3351,86 ⁵⁾	3339,86	3332,3	3330,0	—	—	—	3082,97	3079,57	3067,40
21 Sc	3023,63	3025,26 ⁵⁾	—	3006	—	—	—	—	2773,66	—	2755,(5)
22 Ti	—	—	—	2726,9	—	—	—	2515,06	2508,74	—	2493,67
23 V	—	—	—	2484,6	—	—	—	2285,26	2279,68	—	2265,37
24 Cr	2289,28	2285,17	—	2273,3	—	—	—	2086,31	2081,44	—	—
26 Fe	1936,60	1932,39	—	1923,30	—	—	—	1756,60	1752,72	—	1740,76
27 Co	1789,52	1785,24	—	1777,4	—	—	—	—	1617,15	—	1606
28 Ni	1658,60	1654,67	—	1647,6	—	—	—	1498,11	1496,69	—	1484,03
29 Cu	1541,22	1537,36 ⁶⁾	—	1530,75	—	—	—	—	1388,87	—	1377,4
30 Zn	—	1431,9	—	1423,8	—	—	—	—	1292,50	—	1279,15
31 Ga	1341,61	1337,85	—	—	—	—	—	—	1205,91	—	—
42 Mo	712,36	703,07	—	—	—	—	—	632	631,31	—	619,9
45 Rh	616,6	612,3	—	—	—	—	—	546,1	545,5	—	534,4
74 W	213,48	208,67	—	—	—	—	—	185,0	184,26	—	179,07

*) Die älteren Messungen aus den Jahren 1915/16 sind hier nicht mitgeteilt, da man die betr. Wellenlängen genauer durch Interpolation mittels der Moseleyschen Formel erhält.

⁵⁾ Herr M. Siegbahn hat nach freundlicher brieflicher Mitteilung bei den Elementen 17 Cl bis 21 Sc einen weiteren kurzwelligen $K\alpha$ -Begleiter in engster Nachbarschaft der Hauptlinie gemessen; Cl: $\lambda = 4712$,

$\nu/R = 193,4$; K: $\lambda = 3730$, $\nu/R = 244,3$; Ca: $\lambda = 3349$, $\nu/R = 272,1$; Sc: $\lambda = 3023$, $\nu/R = 301,4$. Die Werte für $\alpha_1', \alpha_3, \alpha_4$ bei den Elementen 17 Cl bis 30 Zn sind derselben Mitteilung entnommen.

⁶⁾ Siegbahn, der in allerjüngster Zeit die Genauigkeit seiner Messungen abermals um eine Dezimale vorgetrieben hat, gibt neuerdings (C. R. 173, 1350, 1921) die Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie von Cu zu 1537,302 X.-E. an

Tabelle 5.
K - Serie, ν/R .

	α', α_2 $K-L_2$	α, α_1 $K-L_1$	α_1', α_7	α_3	α_4	α_5	α_6	β_3, β'	β, β_1 $K-M_3$	β''	γ, β_2 $K-N_5$
11 Na	76,68		76,99	77,21	77,34	—	—	—	78,62	—	—
12 Mg	92,35		92,73	92,99	93,11	93,65	93,83	94,46	95,58	—	—
13 Al	109,53		109,98	110,26	110,41	111,05	111,27	113,55	114,76	—	—
14 Si	128,18		128,65	120,02	129,18	129,92	130,12	134,15	135,22	—	—
15 P	148,37		—	149,33	149,51	—	—	156,56	157,52	—	—
16 S	169,89	169,98	170,62	170,98	171,18	173,1	—	180,62	181,48	—	181,79
17 Cl	192,99	193,12	193,78	194,4	194,5	—	—	—	207,37	207,54	—
19 K	243,83	244,06	245,04	245,56	245,70	—	—	—	264,41	264,71	265,3
20 Ca	271,61	271,87	272,85	273,47	273,65	—	—	—	295,58	295,91	297,08
21 Sc	300,88	301,22	—	303,1	—	—	—	—	328,54	—	330,7
22 Ti	—	—	—	334,18	—	—	—	362,32	363,24	—	365,43
23 V	—	—	—	366,77	—	—	—	398,76	399,73	—	402,26
24 Cr	398,06	398,78	—	400,86	—	—	—	436,78	437,81	—	—
26 Fe	470,55	471,58	—	473,80	—	—	—	518,77	519,92	—	523,49
27 Co	509,23	510,45	—	512,70	—	—	—	—	563,50	—	567,4
28 Ni	549,42	550,73	—	553,09	—	—	—	608,28	608,86	—	614,05
29 Cu	591,26	592,75	—	595,31	—	—	—	—	656,12	—	661,59
30 Zn	—	636,42	—	637,79	—	—	—	—	705,04	—	712,40
31 Ga	679,23	681,14	—	—	—	—	—	—	755,67	—	—
42 Mo	1279,2	1287,0	—	—	—	—	—	1442	1443,5	—	1470,0
45 Rh	1477,9	1488,3	—	—	—	—	—	1669	1670,5	—	1705,2
74 W	4268,6	4367,0	—	—	—	—	—	4926	4945,6	—	5088,9

u. 1245; 1920) relativ zu β_1 gemessen; sie entspricht der Kombination $K-M_4$. Die bei den Elementen $Z < 30$ beobachteten weichen β -Begleiter sind nicht mit dieser de Broglieschen β' -Linie zu identifizieren. Bei den Elementen 12 Mg bis 15 P ist von Hjalmar außer dem angeführten noch ein weiterer weicher β -Begleiter beobachtet und bei 14 Si zu $\lambda = 6744,2$, $\nu/R = 135,12$ gemessen. Ferner haben Duane und Stenström (l. c.) bei W einen zweiten weichen α -Begleiter entdeckt, welcher der α' -Linie eng benachbart ist und innerhalb der Fehlergrenzen durch die Termdifferenz $K-L_3$ dargestellt wird: $\lambda = 215 \pm 1$, $\nu/R = 4239 \pm 20$.

Für die schwächeren K -Linien ist in den Tabellenköpfen keine Termdarstellung angegeben; im normalen Niveauschema ist kein Platz für sie. Wie Verf.⁷⁾ kürzlich gezeigt hat, sind sie als eine Art „Funkenlinien“ im Röntgenspektrum zu deuten, nämlich als Emissionen eines im Innern zwei- oder dreifach ionisierten Atoms.

2. *L-Serie*. Die umfangreichen Messungen der *L-Serie* geben wir in zwei Gruppen für die mittleren und schweren Elemente getrennt. Tab. 6 und 7 enthalten die Präzisionsmessungen der Elemente 29 Cu bis 73 Ta von E. Hjalmar (Zs. f. Phys. 7, 341; 1921), welche sich nur auf die intensivsten Linien erstrecken und auch bei diesen teilweise lückenhaft sind. Bei 58 Ce und 59 Pr hat Hjalmar einige zerstreute Linien gemessen; doch weist Dauvillier (C. R. 173, 1458; 1921) nach, daß diese (sowie einige von Friman

beobachtete Linien) von Verunreinigungen herühren. Die Linie α_3 , die ohne Termdarstellung angeführt ist, ist eine Funkenlinie in dem oben angegebenen Sinne.

Eine weit eingehendere Musterung haben die *L-Spektren* der Elemente 73 Ta bis 92 U durch D. Coster (Zs. f. Phys. 6, 185; 1921) und A. Dauvillier (C. R. 173, 647; 1921) erfahren; letzterer hat neuerdings (C. R. 173, 1458; 1921) auch 51 Sb und 58 Ce genauer untersucht. Die Tabellen 8 und 9 enthalten die Messungen beider Autoren für jedes Element untereinanderstehend, durch ein C oder D am Anfang der Zeile voneinander unterschieden; die Übereinstimmung der voneinander unabhängigen Messungen ist, wenigstens bei den intensivsten Linien, überraschend gut. Bei 51 Sb, 58 Ce und 73 Ta sind die Hjalmarschen Zahlen aus den Tabellen 6 und 7 (unter dem Buchstaben H) wiederholt; auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend. — Sämtliche Linien sind einerseits in der Art von Moseley-Sommerfeld (obere Zeile), andererseits in der Art von Siegbahn-Dauvillier (untere Zeile) bezeichnet; wo die Costersche Bezeichnung von der Dauvillierschen abweicht, ist sie in Klammern hinzugefügt. Die Sommerfeldsche Bezeichnung erstreckt sich nur auf diejenigen Linien, die dem Auswahlprinzip gehorchen (vgl. Abschnitt II). — Der Übersichtlichkeit wegen ist die ganze *L-Serie*, gemäß der Zugehörigkeit der einzelnen Linien zu den drei Endniveaus L_1 , L_2 , L_3 , in eine L_1 -, L_2 - und L_3 -Serie zerlegt. Linien der L_1 - und L_2 -Serie, die das gleiche Anfangs-

⁷⁾ G. Wentzel, Ann. d. Phys. 66, 437; 1921.

Tabelle 6.
L-Serie, 29 Cu bis 73 Ta, λ .

	α', α_2 $L_1 - M_2$	α, α_1 $L_1 - M_1$	α_3	β, β_1 $L_2 - M_2$	φ', β_4 $L_3 - M_4$	φ, β_3 $L_3 - M_3$	γ, β_2 $L_1 - N_3$	δ, γ_1 $L_2 - N_4$
29 Cu	—	13309,1	—	—	—	—	—	—
30 Zn	—	12222,5	—	11951	—	—	—	—
32 Ge	—	10413,6	—	—	—	—	—	—
33 As	—	9650,3	9617,3	9394,0	—	—	—	—
34 Se	—	8970,6	8938,6	8717,2	—	—	—	—
35 Br	—	8356,6	8326,2	8107,6	—	—	—	—
37 Rb	—	7302,7	7272,7	7060,4	—	—	—	—
38 Sr	—	6847,8	6818,3	6609,2	—	—	—	—
39 Y	—	6434,9	6406,5	6198,4	—	—	—	—
40 Zr	—	6055,9	6027,2	5822,8	—	—	—	—
41 Nb	—	5711,3	5688,6	5479,6	—	—	5295,1	—
42 Mo	—	5394,3	5372,1	5165,8	—	—	—	4711,1
44 Ru	4843,67	4835,67	—	4611,00	—	—	—	4172,82
45 Rh	4595,56	4587,78	—	4364,00	—	—	—	3935,7
46 Pd	4366,60	4358,50	—	4137,30	—	—	—	3716,36
47 Ag	4153,82	4145,64	4131,70	3926,64	3861,09	3824,45	3693,83	3514,85
48 Cd	3956,36	3947,82	—	3730,08	3674,25	3636,42	—	3328,00
49 In	3772,42	3763,67	3749,91	3547,83	—	—	—	3155,29
50 Sn	3601,08	3592,18	—	3377,92	—	3297,68	3163,84	2994,93
51 Sb	3440,75	3431,77	—	3218,36	—	3145,14	—	2845,07
52 Te	3291,00	3281,99	—	3069,97	3040,04	3001,33	—	2706,47
53 J	3150,87	3141,66	—	2930,93	—	—	2746,08	2577,48
55 Cs	2895,60	2886,10	—	2677,84	2660,53	2622,93	—	2342,52
56 Ba	2779,02	2769,64	—	2562,24	2549,76	2511,00	2399,28	2236,60
57 La	2668,93	2659,68	—	2453,30	2444,26	2405,31	—	2137,20
58 Ce	2565,11	2556,00	—	2351,00	2344,80	2305,9	2203,80	2044,33
59 Pr	2467,63	2457,70	—	2253,90	—	2212,37	2114,68	1956,81
60 Nd	2375,63	2365,31	—	2162,21	—	2122,30	—	1873,83
62 Sm	2205,68	2195,01	—	1993,57	—	—	—	1723,09
63 Eu	2127,33	2116,33	—	1916,31	—	—	—	—
64 Gd	2052,62	2041,93	—	1842,46	—	—	—	1588,63
65 Tb	1982,31	1971,49	—	1772,68	—	1742,56	1679,25	—
66 Dy	1915,64	1904,60	—	1706,58	—	—	1619,75	—
67 Ho	1852,06	1840,98	—	1643,52	—	1616,77	1563,65	—
68 Er	1791,40	1780,40	—	1583,44	—	—	1511,2	—
70 Yb	1678,9	1667,79	—	—	—	—	—	—
71 Lu	1626,36	1615,51	—	—	—	—	—	—
73 Ta	1529,33	1518,24	—	1323,51	—	—	1280,65	1134,71

niveau haben, also miteinander die *L*-Dublett-differenz $L_2 - L_1$ bilden, kommen dabei untereinander zu stehen. In den Teilsereien sind die Linien durchweg nach steigender Härte (bzw. zunehmender Höhe des Anfangsniveaus) geordnet, und Linienüberschneidungen können in ihnen nur ausnahmsweise (β_7 !) vorkommen. Stellen, an denen eine Überschneidung von zwei Linien verschiedener Teilsereien stattfindet und eine getrennte Ausmessung der betr. beiden Linien nicht möglich war, sind in den Tabellen (nach dem Vorgang von *Coster*) durch * gekennzeichnet. Die betr. Wellenlängen stellen Mittelwerte dar und sind daher mit größeren Fehlern behaftet. — Die Funktlinien α_3 , β_2 (β_8) und γ_{10} sind kurzweilige Begleiter der Linien α , γ und δ . Ihrer

Härte nach sollten also α_3 und β_2 zwischen α und γ bzw. zwischen γ und β_7 zu stehen kommen; doch läßt das Schema hier keinen Platz, und wir haben sie deshalb zwischen ϵ und α' bzw. zwischen ϵ und γ' untergebracht. Die Linie γ_{10} wurde in die *L*-Serie genau unter β_2 eingereiht, weil sie mit dieser Linie die *L*-Dublettdifferenz bildet⁸⁾. Bei 79 Au hat *Dauvillier* die β_2 -Linie in ein enges Dublett aufgespalten. Die Linie α_3 ist identisch mit der gleichbezeichneten Funktlinie der Tabellen 6 und 7 (S. 378).

An zerstreuten Linien gibt *Dauvillier* die fol-

⁸⁾ Bezüglich der Bedeutung dieser Tatsache (Superposition von relativistischer und Ionisierungsfeinstruktur, vgl. die Anm. 7) zitierte Arbeit des Verf., § 1 und Nachtrag.

Tabelle 8.
L-Serie, 51 Sb, 58 Ce und 73 Ta bis 92 U, λ .

Anfangs-niveau	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2	N_1	O_5	O_4	O_3	O_2	O_1
	ε			α'	α	β_6	β_2'' (β_8)		γ'	γ			λ'			ξ'	ξ
	l			α_2	α_1				β_2'	β_2		β_7'	β_7				β_5
51 Sb { D	—	3417,7	—	—	—	—	3011,7	—	3016,4	—	—	—	—	—	—	2967,7	—
51 Sb { H	—	—	—	3440,75	3431,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58 Ce { D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2155,3	—
58 Ce { H	—	—	—	2565,11	2556,00	—	—	—	2203,80	—	—	—	—	—	—	—	—
73 Ta { C	1724,2	—	—	1529,4	1518,25	1326,7	1273,8	—	1281,0	—	1260,0	—	—	—	—	1250,6	—
73 Ta { H	—	—	—	1529,33	1518,24	—	—	—	1280,65	—	—	—	—	—	—	—	—
74 W { C	1675,05	—	—	1484,52	1473,48	1237,1	1235,4	—	1241,91	—	1220,8	—	—	—	—	1212,5	—
74 W { H	—	—	—	—	—	1288,3	1236,0	—	—	1242,4	1222,4	—	—	—	—	1214,6	—
76 Os { C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1140	—
76 Os { H	—	—	—	1398,2	1388,16	1204,8	—	—	1169,6	1167,8	1147,9	—	—	—	—	1138,9	—
77 Ir { C	—	1383,2	—	1399,3	1388,3	1210,7	—	—	1132,37	—	—	—	—	—	—	1108,0	—
77 Ir { H	—	—	—	1359,39	1348,34	1171,7	1126,7	—	1132,9	—	—	—	—	—	—	1108,3	—
78 Pt { C	1497,23	—	—	1359,5	1348,5	*1177,3	1127,3	—	*1099,50	—	1078,5	—	—	—	—	1070,1	—
78 Pt { H	—	—	—	1321,21	1310,08	*1139,8	1092,8	—	1101,0	*1099,6	1079,0	—	—	—	—	1070,0	—
79 Au { C	1456,54	—	—	1321,0	1310,0	*1140,0	1094,1	—	1067,75	—	1046,5	—	—	—	—	1038,2	—
79 Au { H	—	1304,9	—	1284,89	1273,55	1110,6	1080,9	—	1069,5	1067,5	1047,2	—	—	—	—	1038,0	—
81 Tl { C	—	—	—	—	1272,8	1108,7	1062,3	1061,0	1007,86	—	988	—	—	—	—	978,3	—
82 Pb { C	1346,62	—	—	1216,03	1204,71	1048,0	—	—	*979,90	—	959,0	—	—	—	—	949,52	—
83 Bi { C	1312,95	—	—	1183,52	1172,02	1018,8	973,5	—	952,93	—	—	—	—	—	—	922,3	—
90 Th { C	1112,41	—	—	1153,3	1141,15	991,6	—	—	791,08	—	—	—	—	—	—	*762,59	—
92 U { C	1064,77	—	—	965,24	953,42	826,2	—	—	752,68	—	—	—	—	—	—	724,13	—
92 U { D	—	—	—	920,14	908,33	786,6	*745,9	—	754,7	752,7	736,4	—	—	—	—	724,2	—
	η			β		γ_5	γ_{10}		δ				μ			γ_2 (γ_6)	ϑ
	η			β_1					γ_1			γ_6					
51 Sb { D	3507,0	—	—	3221,6	—	—	2840,2	—	2845,1	—	—	—	—	—	—	—	—
51 Sb { H	—	—	—	3218,36	—	—	—	—	2845,07	—	—	—	—	—	—	—	—
58 Ce { D	—	—	—	—	—	—	—	—	2042,8	—	—	—	—	—	—	—	—
58 Ce { H	—	—	—	2351,00	—	—	—	—	2044,83	—	—	—	—	—	—	—	—
73 Ta { C	1465,5	—	—	1323,54	—	1170,0	—	—	1134,71	—	—	—	—	—	—	1110,0	—
73 Ta { H	—	—	—	1323,51	—	—	—	—	1134,71	—	—	—	—	—	—	—	—

	φ'	β_4	φ'	β_3	β_9 (β_{10})	β_8 (β_9)	χ'	χ	γ_9	γ_9	ψ'	ψ	
74 W {	1417,7	—	—	1334,4	1279,17	—	1129,2	—	1095,53	—	—	—	1072,0
76 Os {	—	—	—	1325,8	1278,8	—	1128,8	1088,7	1095,5	1078,5	—	—	1072,0
77 Ir {	—	—	—	1194,59	1194,6	—	1054,1	—	1022,47	1005,3	—	—	999,1
78 Pt {	—	—	—	1154,95	1154,9	—	—	—	988,41	—	—	—	* 963,6
79 Au {	—	—	—	1204,4	1154,9	—	1019,7	982,2	988,4	971,4	—	—	963,7
81 Tl	1283,6	—	—	1240,1	1117,22	—	985,5	—	955,45	—	—	—	* 931,7
82 Pb	1240,1	—	—	1163,4	1117,2	—	985,1	—	955,4	987,9	—	—	* 931,6
83 Bi	—	—	—	—	1080,93	—	954,2	950,3	924,37	—	—	—	* 901,25
90 Th	1199,5	—	—	—	1080,9	—	953,3	—	924,4	907,5	—	—	901,2
92 U {	—	—	—	—	1012,66	—	894,2	—	865,29	—	—	—	841,7
	1125	—	—	—	* 979,90	—	863,9	—	837,05	—	—	—	* 813,70
	1090,2	—	—	—	949,30	—	837,8	—	810,65	—	—	—	* 787,4
	1057	—	—	—	* 762,59	—	—	—	651,03	—	—	—	630,1
	802,9	—	—	—	718,07	—	—	—	612,83	—	—	—	592,6
	802,8	—	—	—	718,1	—	634,4	—	612,8	* 603,8	—	—	598,3

Tabelle 9.
L-Serie, 51 Sb, 58 Ce und 73 Ta bis 92 U, v/R.

Anfangs-niveau	M ₅	M ₄	M ₃	M ₂	M ₁	N ₇	N ₆	N ₅	N ₄	N ₃	N ₂	N ₁	O ₅	O ₄	O ₃	O ₂	O ₁
	ε			α'	α	ι	β ₃ " (β ₈)	γ'	β ₂ '	γ	β ₂	β ₂ '	λ			ξ'	ξ
	l	α ₃	α ₂	α ₁		β ₆		β ₃ '	β ₂	β ₂	β ₂ '	β ₂ '	β ₇			ξ'	β ₅
L ₁	51 Sb { D	266,6	—	—	—	—	302,6	—	—	302,1	—	—	—	—	—	—	307,1
	52 H { H	—	264,84	—	265,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	53 Ce { D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	54 H { H	—	—	—	355,25	356,51	—	—	—	413,49	—	—	—	—	—	—	—
	55 C { C	525,50	—	—	595,83	600,20	686,87	715,60	—	711,40	723,30	—	—	—	—	—	422,8
	56 H { H	—	—	—	595,85	600,20	—	—	—	711,55	—	—	—	—	—	—	—
	57 C { C	544,02	—	—	613,85	618,45	708,03	737,60	—	733,76	746,45	—	—	—	—	—	751,56
	58 D { D	—	—	—	—	—	707,3	737,3	—	733,5	745,5	—	—	—	—	—	750,3
	59 C { C	—	—	—	—	—	706,33	—	—	780,58	793,9	—	—	—	—	—	799,65
	60 Os { D	—	658,8	—	651,75	656,45	752,7	784,5	—	779,1	780,3	—	—	—	—	—	800,1
	61 D { D	—	—	—	651,2	656,4	777,75	808,82	—	804,39	—	—	—	—	—	—	826,18
	62 Ir { D	—	678,4	—	670,2	675,8	* 774,0	808,4	—	804,4	819,8	—	—	—	—	—	825,9
L ₂	63 Pt { C	608,64	—	—	689,73	695,58	833,90	—	—	828,80	844,5	—	—	—	—	—	851,57
	64 D { D	—	698,3	—	689,8	695,6	832,9	—	—	827,7 * 828,7	844,5	—	—	—	—	—	851,7
	65 Au { C	625,63	—	—	709,22	715,53	858,94	—	—	853,46	870,2	—	—	—	—	—	877,70
	66 D { D	—	718,2	—	—	820,51	857,858,9	—	—	852,1 853,6	870,2	—	—	—	—	—	877,9
	67 Ti { C	—	—	—	749,39	756,42	821,9	—	—	904,16	870,2	—	—	—	—	—	931,47
	68 Pb { C	676,70	—	—	769,96	777,51	869,49	—	—	922,67	922,67	—	—	—	—	—	959,72
	69 Bi { C	694,07	—	—	777,51	788,54	894,50	936,03	—	* 929,98	950,22	—	—	—	—	—	987,98
	70 Th { C	819,19	—	—	790,20	798,54	918,97	—	—	956,28	—	—	—	—	—	—	* 1194,94
	71 U { C	855,84	—	—	944,08	955,78	1102,78	—	—	1151,93	—	—	—	—	—	—	1258,43
	72 D { D	—	—	—	990,37	1003,23	1158,70	* 1221,7	—	1210,70	1237,5	—	—	—	—	—	1258,3
	73 U { D	—	—	—	—	—	1159,5	—	—	1207,5	1210,7	—	—	—	—	—	—
		η			β		κ	γ ₁₀	δ	γ ₁	γ	γ ₆	μ	θ			γ ₂ (γ ₆)
	η		β ₁₁	β ₁		γ ₅											
L ₃	51 Sb { D	259,8	—	—	282,9	—	320,9	320,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	52 H { H	—	—	—	283,13	—	—	320,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	53 Ce { D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L ₄	54 H { H	—	—	—	—	—	—	446,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	55 C { C	—	—	—	337,60	—	—	445,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L ₅	56 H { H	—	—	—	688,51	—	—	803,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	57 C { C	621,83	—	—	688,51	773,86	—	803,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L ₆	58 D { D	—	—	—	688,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	59 C { C	—	—	—	688,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L ₇	60 Os { D	—	—	—	688,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	61 D { D	—	—	—	688,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

43

Tabelle 7.
L-Serie, 29 Cu bis 73 Ta, ν/R .

	α', α_2 $L_1 - M_2$	α, α_1 $L_1 - M_1$	α_3	β, β_1 $L_2 - M_2$	φ, β_4 $L_3 - M_4$	φ, β_3 $L_3 - M_3$	γ, β_2 $L_1 - N_3$	δ, γ_1 $L_2 - N_4$
29 Cu	—	68,47	—	—	—	—	—	—
30 Zn	—	74,55	—	76,25	—	—	—	—
32 Ge	—	87,50	—	—	—	—	—	—
33 As	—	94,42	94,75	97,00	—	—	—	—
34 Se	—	101,58	101,94	104,53	—	—	—	—
35 Br	—	109,04	109,44	112,39	—	—	—	—
37 Rb	—	124,78	125,30	129,06	—	—	—	—
38 Sr	—	133,07	133,64	137,87	—	—	—	—
39 Y	—	141,61	142,24	147,01	—	—	—	—
40 Zr	—	150,47	151,19	156,50	—	—	—	—
41 Nb	—	159,55	160,19	166,29	—	—	172,09	—
42 Mo	—	168,93	169,62	176,40	—	—	—	193,42
44 Ru	188,13	188,44	—	197,62	—	—	—	218,38
45 Rh	198,29	198,62	—	208,77	—	—	—	231,53
46 Pd	208,69	209,07	—	220,25	—	—	—	245,19
47 Ag	219,37	219,80	220,55	232,06	236,01	238,27	246,69	259,15
48 Cd	230,32	230,82	—	244,29	248,00	250,59	—	273,81
49 In	241,55	242,12	243,00	256,84	—	—	—	288,79
50 Sn	253,05	253,67	—	269,76	—	276,33	287,56	304,26
51 Sb	264,84	265,53	—	283,13	—	289,73	—	320,29
52 Te	276,89	277,65	—	296,83	299,75	303,61	—	336,69
53 J	289,20	290,05	—	310,91	—	—	331,83	353,54
55 Cs	314,70	315,74	—	340,29	342,50	347,41	—	389,00
56 Ba	327,90	329,01	—	355,64	357,38	362,89	379,80	407,42
57 La	341,43	342,61	—	371,44	372,81	378,85	—	426,37
58 Ce	355,25	356,51	—	387,60	388,62	395,18	413,49	445,74
59 Pr	369,28	370,77	—	404,30	—	411,89	430,91	465,68
60 Nd	383,58	385,25	—	421,44	—	429,37	—	486,30
62 Sa	413,14	415,14	—	457,09	—	—	—	528,86
63 Eu	428,35	430,58	—	475,52	—	—	—	—
64 Gd	443,94	446,27	—	494,58	—	—	—	573,60
65 Tb	459,69	462,21	—	514,05	—	522,93	542,65	—
66 Ds	475,69	478,44	—	533,96	—	—	562,58	—
67 Ho	492,02	494,98	—	554,45	—	563,62	582,77	—
68 Er	508,68	511,82	—	575,48	—	—	602,99	—
70 Ad	542,76	546,38	—	—	—	—	—	—
71 Cp	560,30	564,06	—	—	—	—	—	—
73 Ta	595,85	600,20	—	688,51	—	—	711,55	803,06

genden an: bei 74 W: $\lambda = 1218,0$, $\nu/R = 748,2$; bei 79 Au: $\lambda = 1041,2$, $1036,0$, $1031,6$, $1029,6$, $920,1$, $899,0$, $\nu/R = 875,2$, $879,6$, $883,4$, $885,1$, $990,4$, $1013,6$; bei 92 U: $\lambda = 568,9$, $\nu/R = 1601,8$. Die letztgenannte Linie ($L\omega$) verdient besonderes Interesse, da sie als kurzwelligste L- (L_3 -) Linie des Urans sogar die ψ -Linie an Härte übertrifft. Ihr Ausgangsniveau ist das oberste Niveau der P-Schale: P_1^9). Die Au-Linien $\lambda = 1036,0$ ($L\varrho$) und $899,0$ ($L\sigma$), die miteinander die L-Dublettendifferenz bilden, entsprechen anscheinend den Elektronenübergängen aus dem untersten P-Niveau P_3 in die Niveaus L_1 und L_2^9).

3. M-Serie (Tab. 10, 11). Die hier mitzu-

⁹⁾ Vgl. *Dauvillier*, l. c., und *G. Wentzel*, Zs. f. Phys. 8, 85, 1921.

teilenden Messungen stammen von *W. Stenström* (Diss. Lund 1919).

II. Systematik.

1. Termdarstellung.

Nach der Kosselschen Theorie der Anregungs- und Emissionsvorgänge im Atominnern ist bekanntlich zu fordern, daß sich die Frequenz jeder Röntgenemissionslinie streng als Differenz der Frequenzen zweier Absorptionsgrenzen des betr. Elementes darstellen lasse:

$$\nu/R = G_1 - G_2.$$

Die Grenzfrequenzen G_1 und G_2 entsprechen vollkommen den Termen der optischen Spektren. Mit Rücksicht auf die elementare Vorstellung, daß jedem solchen Term eine bestimmte Gruppe

Tabelle 10.
M - Serie, λ .

	α' M_1-N_2	α M_1-N_1	β M_2-N_2	γ M_3-N_3	δ M_3-O_1	ε M_4-N_4
66 Ds	—	9509	9313	—	—	—
67 Ho	—	9123	8930	—	—	—
68 Er	—	8770	8561	—	—	—
70 Ad	—	8123	7895	—	—	—
71 Cp	—	7818	7587	—	—	—
73 Ta	—	7237	7011,5	—	—	—
74 W	—	6973	6745	6091	—	—
76 Os	—	6477	6250	—	—	—
77 Ir	—	6245	6029	—	—	—
78 Pt	—	6028	5812	5311	—	—
79 Au	—	5819	5601	5115	—	—
81 Tl	5461	5449,9	5238,4	4802	—	—
82 Pb	5287	5275,1	5064,8	4663,7	—	—
83 Bi	5119	5107,2	4899,3	4523,8	—	—
90 Th	4143	4129,15	3933,3	3656,5	3127	3006
92 U	3916	3901,4	3708,3	3471,4	2943	2813

Tabelle 11.
M - Serie, ν/R .

	α' M_1-N_2	α M_1-N_1	β M_2-N_2	γ M_3-N_3	δ M_3-O_1	ε M_4-N_4
66 Ds	—	95,83	97,85	—	—	—
67 Ho	—	99,88	102,0	—	—	—
68 Er	—	103,9	106,4	—	—	—
70 Ad	—	112,2	115,4	—	—	—
71 Cp	—	116,6	120,1	—	—	—
73 Ta	—	125,9	130,0	—	—	—
74 W	—	130,7	135,1	149,6	—	—
76 Os	—	140,7	145,8	—	—	—
77 Ir	—	145,9	151,1	—	—	—
78 Pt	—	151,2	156,8	171,6	—	—
79 Au	—	156,6	162,7	178,2	—	—
81 Tl	166,9	167,21	173,96	189,8	—	—
82 Pb	172,4	172,75	179,92	195,40	—	—
83 Bi	178,0	178,43	186,00	201,44	—	—
90 Th	220,0	220,70	231,68	249,22	291,4	303,1
92 U	232,7	233,58	245,75	262,51	309,6	323,9

Tabelle 12.

Anfangs- niveaus :	Endniveaus									
	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	
L ₁	K α α ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	
L ₂	α' α ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	
L ₃	(α ₃)	—	—	—	—	—	—	—	—	
M ₁	—	L α α ₁	—	(β ₈ β ₉)	—	—	—	—	—	
M ₂	—	α' α ₂	β β ₁	(β ₉ β ₁₀)	—	—	—	—	—	
M ₃	β β ₁	—	(β ₁₁)	φ β ₃	—	—	—	—	—	
M ₄	β' β'	—	—	φ' β ₄	—	—	—	—	—	
M ₅	—	ε l	η η	—	—	—	—	—	—	
N ₁	—	{ (β' ₇) }	{ (γ ₆) }	—	M α	—	—	—	—	
N ₂	—			α'	β	—	—	—	—	
N ₃	—			γ β ₂	—	{ (γ ₉)	—	γ	—	—
N ₄	—			γ' β' ₂	δ γ ₁	—	—	γ'	ε	—
N ₅	γ β ₂			—	—	χ γ ₃	×	×	—	×
N ₆	γ'			—	—	χ' γ ₇ γ ₂	—	×	—	×
N ₇	—			ι β ₆	κ γ ₅	—	—	—	×	×
O ₁	—	ξ β ₅	—	—	—	—	δ	—	—	
O ₂	—	ξ'	θ γ ₂ γ ₆	—	—	—	δ'	×	—	
O ₃	×	—	—	ψ γ ₄	×	×	—	—	×	
O ₄	×	—	—	ψ'	—	×	—	—	×	
O ₅	—	λ β ₇	μ	—	—	—	×	×	—	
P ₁	×	—	—	ω γ ₈	×	×	—	—	×	
P ₂	×	—	—	ω'	—	×	—	—	×	
P ₃	—	ρ	σ	—	—	—	×	×	—	
K-Serie		L-Serie				M-Serie				

oder Schale von Elektronen entspricht, und daß der Emissionsprozeß in einem Elektronenübergang aus einer Schale in eine energetisch tiefere besteht, pflegt man G_1 als Endniveau und G_2 als Anfangsniveau der betr. Linie (des betr. Elektronenübergangs) zu bezeichnen¹⁰⁾.

¹⁰⁾ In Wirklichkeit entspricht G_1 dem Anfangs- und G_2 dem Endzustand des Atoms; vgl. die in Anm. 7) zitierte Arbeit des Verf., S. 442 u. 452.

Die Aufgabe, allen bekannten Röntgenlinien eindeutig ihre Anfangs- und Endniveaus zuzuordnen, kann heute als gelöst gelten. Man braucht zu diesem Zwecke, soweit es sich um einfach ionisierte Atome handelt, 24 Terme, nämlich 1 K-Term, 3 L-Terme, 5 M-Terme, 7 N-Terme, 5 O-Terme und 3 P-Terme. Wie dann Linien und Terme einander zuzuordnen sind, zeigt Tab. 12; dieselbe ist vollkommen äquivalent mit der in

Tab. 4 bis 11 angegebenen Termdarstellung der einzelnen Linien. Die „Funkenlinien“ (vgl. S. 373 unten $K\alpha_1\alpha_3\alpha_4\alpha_5\alpha_6\beta_3\beta'\beta''L_3\alpha_3\beta_2''\gamma_{10}$) finden natürlich in Tab. 12 keinen Platz; sie sind Emissionen zwei- oder dreifach ionisierter Atome und stellen also Kombinationen ganz anderer Energierterme dar. Was ihre Deutung und Termdarstellung im einzelnen anlangt, muß auf die oben (Anm. 7) zitierte Arbeit des Verf., insbesondere § 4, verwiesen werden.

Desgleichen müssen wir darauf verzichten, auf die historische Entwicklung des Termproblems einzugehen; bezüglich der Fortschritte in jüngerer Zeit verweisen wir auf die Arbeiten von W. Duane und W. Stenström (Proc. Nat. Acad. 6, 477; 1920), W. Kossel (Zs. f. Phys. 1, 119; 1920), A. Sommerfeld (ebenda 1, 135; 1920), A. Smekal (ebenda 5, 91 u. 121; 1921), D. Coster (ebenda 5, 139; 1921; 6, 185; 1921), G. Wentzel (ebenda 6, 84, 1921; 8, 85, 1921), A. Sommerfeld und G. Wentzel (ebenda 7, 86; 1921), A. Dauvillier (C. R. 172 u. 173; 1921).

Die Angaben der Tabelle 12 sind durch eine große Reihe von Additionsbeziehungen gemäß dem Kombinationsprinzip verifiziert und sichergestellt; systematische Kombinationsdefekte, wie sie die früheren unvollständigen Niveauschemata

2. Quantenzahlschema, Termmultiplizitäten.

Besonders überzeugend für die Richtigkeit des so erhaltenen Niveau- und Linienschemas sind die in diesem herrschenden Gesetzmäßigkeiten. Wir diskutieren dieselben an Hand des Quantenzahlschemas Tab. 13. Hierbei beschränken wir uns aber ausdrücklich auf die schweren Elemente ($Z > 78$). Bei leichteren Elementen sind zweifellos die äußeren Schalen unvollständig oder überhaupt nicht vorhanden; doch läßt sich empirisch noch nicht entscheiden, wie Tab. 13 dementsprechend abzuändern wäre.

Wir ordnen zunächst in Anlehnung an Bohr¹¹⁾ jeder der 6 Atomshalen je zwei Quantenzahlen zu: die „scheinbare Quantenzahl“ s und die „Quantensumme“ k (bei Bohr schlechthin „Quantenzahl“ genannt). Letztere nimmt von Schale zu Schale gleichmäßig um 1 zu; erstere stimmt mit ihr bis zur N -Schale einschließlich überein, nimmt dann aber in der O - und P -Schale wieder auf 3 und 2 ab. s bestimmt nach Bohr die Unterteilung der Schalen in energetisch verschiedenwertige Elektronengruppen; eine nicht-ionisierte Schale soll gerade s -fach unterteilt sein. Unser empirischer Befund sagt ferner aus, daß jeder Schale gerade $2s - 1$ Energierterme entsprechen, d. h. daß die betr. Schale durch ein-

Tabelle 13.

	K	L -Schale	M -Schale	N -Schale	O -Schale	P -Schale
Scheinbare Quantenzahl..... s	1	2	3	4	3	2
Quantensumme..... k	1	2	3	4	5	6
	K	$\widetilde{L_1 L_2 L_3}$	$\widetilde{M_1 M_2 M_3 M_4 M_5}$	$\widetilde{N_1 N_2 N_3 N_4 N_5 N_6 N_7}$	$\widetilde{O_1 O_2 O_3 O_4 O_5}$	$\widetilde{P_1 P_2 P_3}$
Grundquantenzahl..... m	1	2 2 1	3 3 2 2 1	4 4 3 3 2 2 1	3 3 2 2 1	2 2 1
Azimutale Quantenzahl..... n	1	2 1 1	3 2 2 1 1	4 3 3 2 2 1 1	3 2 2 1 1	2 1 1

infolge unrichtiger Liniendeutung aufwiesen, sind nicht vorhanden. Überdies sind die Endniveaus G_1 (d. h. die Energiewerte der Atome im angeregten Anfangszustand) für die intensiven Linien durch direkte Anregungsversuche (Spannungsmessungen) ermittelt und in Übereinstimmung mit Tab. 12 gefunden worden; man vergleiche: D. L. Webster (Phys. Rev. 7, 599, 1916; Proc. Nat. Acad. 2, 90, 1916; 6, 26, 1920), F. C. Hoyt (ebenda 6, 639, 1920), P. A. Roß (Phys. Rev. 18, 336, 1921). Zweifel, ob die Anfangsniveaus gewisser Linien ($\beta_1, \beta_1', \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_7$) in die N - oder in die O -Schale zu verlegen seien, ließen sich u. a. durch Intensitätsbetrachtungen beseitigen; die zur O -Schale gehörenden Linien zeigen nämlich von 74 W über 76 Os, 77 Ir, 78 Pt zu 79 Au eine charakteristische Intensitätszunahme (vgl. G. Wentzel, Zs. f. Phys. 6, 84, 1921, S. 88; A. Dauvillier, C. R. 173, 647, 1458, 1921). Dies erklärt sich daraus, daß sich die O -Schale in der Umgebung der Platintriade aus einer Achter- in eine Achtzehnerschale umlagert.

fache Ionisation in $2s - 1$ energetisch verschiedene Modifikationen übergehen kann.

Außerdem belegen wir jedes einzelne Niveau einer Schale mit zwei Quantenzahlen: der „Grundquantenzahl“ m und der „Azimutalquantenzahl“ n . Diese Zahlen sind so gewählt, daß bei den Niveaus mit ungeradem Index $m = n$, bei den Niveaus mit geradem Index $m = n + 1$ ist; durchweg ist: $1 \leq n \leq m \leq s$.

3. Auswahlprinzip.

Das Quantenzahlschema Tab. 13 ermöglicht zunächst eine sehr einfache Formulierung des Auswahlprinzips, das in unserem Niveauschema gilt. Es lautet: Zwei Terme kombinieren dann und nur dann miteinander, wenn ihre Grundquantenzahlen m sich um ± 1 und zugleich ihre Azimutalquantenzahlen n sich um ± 1 oder 0 unterscheiden¹²⁾. Mit Hilfe der Tabellen 12

¹¹⁾ Nature-Briefe vom 24. März u. 16. Sept. 1921.

¹²⁾ G. Wentzel, Zschr. f. Phys. 6, 84, 1921; S. 98. Vgl. auch D. Coster, Zschr. f. Phys. 6, 185, 1921; S. 199.

und 13 läßt sich diese Regel unmittelbar prüfen. Tatsächlich sind in der L -Serie alle Linien, die den genannten Bedingungen genügen, beobachtet. Die K - und die M -Serie sind leider der größeren experimentellen Schwierigkeiten wegen (große Härte der K -Linien schwerer Elemente, starke Verwaschenheit der M -Linien) noch nicht ausreichend untersucht; doch gehorchen auch hier die bereits bekannten Linien durchaus obiger Regel. Termkombinationen, die vom Auswahlprinzip gestattet, aber noch nicht beobachtet sind, sind in Tab. 12 durch das Zeichen $\times$ angedeutet.

Die Gültigkeit des Auswahlgesetzes scheint allerdings insofern beschränkt zu sein, als es bei langer Expositionsdauer möglich war, auch einige verbotene Kombinationen als schwache Linien im Spektrum zu erhalten. In der Tat finden sich in Tab. 12 sieben solcher verbotenen Kombinationen vor; sie sind durch Einklammerung kenntlich gemacht. Vermutlich machen sich hier störende Einflüsse im Atomfeld geltend, z. B. elektrische Zusatzfelder, die bekanntlich auch die Auswahlregeln der optischen Spektren außer Kraft zu setzen vermögen.

4. Dublettbeziehungen.

Es bleiben noch die quantitativen Gesetzmäßigkeiten zu erörtern. In Tab. 12 sind jeweils zwei aufeinanderfolgende Niveaus einer Schale durch Klammern verbunden. Diese Niveaupaaire sondern sich hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Energiedifferenzen von der Ordnungszahl Z in zwei charakteristisch verschiedene Gruppen; sie wurden vom Verf. als *reguläre* und *irreguläre Dubletts* unterschieden. Die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ der *regulären* Dubletts (obere

Klammern in Tab. 12) gehen im wesentlichen mit Z^4 ; ihre Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda = \Delta\nu/\nu^2$ sind demnach angenähert von Z unabhängig. Die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ der *irregulären* Dubletts (untere Klammern in Tab. 12) gehen im wesentlichen linear mit Z , ihre Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda$ infolgedessen mit Z^{-3} ; ihre Δ/ν -Werte, d. h. die Differenzen der $1/\nu$ -Werte zweier Dublett-komponenten, sind mit großer Annäherung konstant. Das Gesetz der regulären Dubletts ist im Fall des L -Dubletts ($L_1 L_2$) zuerst von *Sommerfeld*, dasjenige der irregulären Dubletts im Fall des L -Dubletts ($L_2 L_3$) zuerst von *G. Hertz* ausgesprochen worden.

Es ist nun eine überaus charakteristische Eigenschaft des Niveauschemas, daß in ihm reguläre und irreguläre Dubletts regelmäßig miteinander abwechseln. An Hand des Quantenzahl-schemas Tab. 13 kann man den Sachverhalt folgendermaßen beschreiben: Zwei Niveaus einer Schale (also gleicher Quantensumme k und scheinbarer Quantenzahl s) bilden ein *reguläres* Dublett, wenn sie gleiche Zahlen m und verschiedene Zahlen n haben; sie bilden dagegen ein *irreguläres* Dublett, wenn sie verschiedene Zahlen m und gleiche Zahlen n haben.

Zur Charakterisierung der beiden Dublettarten braucht man sich übrigens nicht mit den oben erwähnten Näherungsgesetzen (konstante $\Delta\lambda$ und Δ/ν) zu begnügen. Es hat sich gezeigt, daß sich *Sommerfelds* relativistische Termformel zur quantitativen Darstellung sämtlicher Dubletts, sowohl der regulären als der irregulären, vorzüglich eignet, wenn man über die in sie eingehenden Abschirmungszahlen in geeigneter Weise verfügt¹³.

Über die Wellenlänge der γ -Strahlen.

Von Lise Meitner, Berlin-Dahlem.

Die Verknüpfung der radioaktiven Erscheinungen mit den Grundfragen der Chemie und Physik läßt sich sehr einfach erkennen, wenn man die Natur der drei bei radioaktiven Prozessen auftretenden Strahlenarten betrachtet. Die Erkenntnis, daß die α -Strahlen Heliumatome sind, hat am entscheidendsten die Unzulänglichkeit des alten Elementenbegriffes dargetan und in weiterer konsequenter Entwicklung zur modernen Atomtheorie geführt. Die β -Strahlen haben durch ihre große Geschwindigkeit die Möglichkeit geboten, die von der Lorentz-Einsteinschen Theorie geforderte Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit zu prüfen und zu bestätigen. Die γ -Strahlen endlich, im Wesen identisch mit den Röntgenstrahlen, aber durchschnittlich von viel kleinerer Wellenlänge, werden vielleicht eines Tages ähnliche Bedeutung für die Aufklärung

der Kernkonstitution gewinnen, wie sie die Röntgenstrahlen heute für die Erforschung der Elektronenanordnung im Atom haben. Darum scheint es von besonderem Interesse, die für jede Wellenstrahlung charakteristische Konstante, nämlich die Wellenlänge, auch für die γ -Strahlen möglichst genau zu kennen. Wie weit heute die Möglichkeit einer solchen Wellenlängenbestimmung gegeben ist, soll im folgenden kurz ausgeführt werden.

Die Tatsache, daß die γ -Strahlen durch magnetische und elektrische Felder nicht beeinflusst werden und daß sie ein sehr hohes Durchdringungsvermögen besitzen, ist sehr bald nach ihrer Entdeckung erkannt und richtig dahin gedeutet worden, daß die γ -Strahlung elektro-

¹³) Vgl. A. Sommerfeld u. G. Wentzel, l. c.

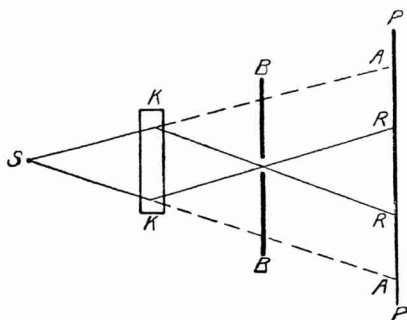
magnetische Schwingungen sind gleich den Licht- und Röntgenstrahlen, nur von erheblich höherer Frequenz, also kleinerer Wellenlänge. Aber eine direkte Bestätigung durch den Nachweis der Interferenzfähigkeit ist erst durch die weittragende Entdeckung v. Laues, die der modernen Atomphysik ihr wichtigstes experimentelles Hilfsmittel geschaffen hat, ermöglicht worden.

Zugleich bietet die v. Lauesche Kristallgittermethode einen Weg, die Wellenlängen von γ -Strahlen zu messen. Allerdings sind direkte Wellenlängenmessungen nur innerhalb eines beschränkten Bereiches durchführbar, da für die sehr kleinen Wellenlängen der durchdringenden γ -Strahlen sich die Raumgitterstruktur der Kristalle schon als zu grob erweist.

Wie weiter unten noch gezeigt werden soll, läßt sich aber eine Bestimmung der Wellenlängen der kurzwelligen γ -Strahlen dadurch erzielen, daß mittelbar die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie benutzt werden.

Vorerst sei kurz eine direkte Wellenlängenmessung erwähnt, die vor mehreren Jahren von E. Rutherford und C. Andrade mit Hilfe einer etwas modifizierten Kristallgittermethode durchgeführt wurde. Gegenstand der Untersuchung waren die γ -Strahlen von RaB + C.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:



Von einer punkt- oder linienförmigen Strahlenquelle (ein mit RaB + C aktivierter dünner Draht) S treffen Strahlen senkrecht auf eine Kristallplatte K, dringen in diese ein und werden an den inneren Atomebenen reflektiert. Die photographische Platte P wird daher außer der allgemeinen Schwärzung durch die hindurchgegangene Strahlung zwei Reflexionslinien R und zwei Absorptionslinien A erkennen lassen. Bringt man in die Ebene des Kreuzungspunktes der beiden reflektierten Strahlen eine Blende B, so wird diese die allgemeine Schwärzung und die Absorptionslinien abblenden und man erhält auf der Platte nur die Reflexionslinien zusammen mit der von den direkten Strahlen herrührenden Schwärzung in der Mitte.

Rutherford und Andrade haben nach dieser Methode im γ -Strahlenspektrum von RaB + C 21 Linien festgestellt, die sich von rund $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm bis zu $7,2 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlängen erstrecken.

Die Zahl der wirklich vorhandenen Wellenlängen dürfte wahrscheinlich kleiner sein, da es den Anschein hat, daß einige Linien im Beugungsspektrum erster und zweiter Ordnung gemessen wurden. Wichtiger scheint mir aber der Hinweis, daß die gemessenen Linien größtenteils vermutlich gar nicht dem primären γ -Strahlenspektrum von RaB + C angehören, sondern sekundär erregte charakteristische Röntgenstrahlen sind. RaB ist nämlich ein Isotop des Bleies, RaC ein Isotop des Wismuts, und viele der von Rutherford und Andrade gemessenen Wellenlängen entsprechen in auffallender Weise den Linien der K-, L- und M-Serie der beiden Elemente. Die primären mit dem Zerfallsprozeß der Kerne unmittelbar verknüpften γ -Strahlen von RaB und RaC müssen noch viel kürzere Wellenlängen aufweisen, wie die Messung ihrer Absorptionskoeffizienten beweist. Darum versagt ihnen gegenüber das Kristallgitter als Beugungsgitter, die Abstände der Gitterebenen sind zu groß im Verhältnis zu den Wellenlängen, und diese Strahlen entziehen sich dadurch der Messung.

In der letzten Zeit haben nun die Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen andere Wege zur Bestimmung der Wellenlänge der γ -Strahlen gewiesen.

Wenn nämlich γ -Strahlen auf Materie auffallen, so werfen sie aus den Elektronenhüllen der Atome Elektronen heraus, deren Energie, vermehrt um ihre Ablösungsarbeit vom Atom, der ursprünglichen Energie des γ -Strahls entsprechen muß. Je nachdem, ob das Elektron aus dem K-, L-, M-Niveau stammt, ist als Ablösungsarbeit die Anregungsgrenze der K-, L-, M-Serien der entsprechenden Substanz einzusetzen, die aus röntgenspektroskopischen Messungen entnommen werden kann. Wird außerdem die Geschwindigkeit der herausgeworfenen Elektronen gemessen, so ist damit auch ihre Energie bekannt, und durch Summation dieser Energie und der Ablösungsarbeit läßt sich die Energie der γ -Strahlung und damit aus der Gleichung

$$E_{\gamma} = h \nu_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda_{\gamma}}$$

wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit ν_{γ} und λ_{γ} bzw. die Frequenz und Wellenlänge des γ -Strahls bedeuten, die Größe λ_{γ} berechnen.

Nach dieser Methode hat beispielsweise C. D. Ellis die Wellenlängen der γ -Strahlen von RaB untersucht, indem er die γ -Strahlen auf verschiedene Substanzen auffallen ließ und die Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen aus ihrer Ablenkung im Magnetfeld maß. Er stellte drei Wellenlängen von $5,19 \cdot 10^{-10}$ cm, $4,23 \cdot 10^{-10}$ cm und $3,54 \cdot 10^{-10}$ cm fest, wobei er die allerdings plausible Annahme machen mußte, daß die herausgeworfenen Elektronen aus dem K-Niveau der von den γ -Strahlen getroffenen Atome stammen.

Berücksichtigt man aber den tatsächlichen Zusammenhang zwischen den β - und γ -Strahlen bei radioaktiven Substanzen, so kann man das Energieniveau, aus dem die Elektronen (β -Strahlen) bestimmter Geschwindigkeit stammen, ohne jede Voraussetzung bestimmen und hat zugleich zwei voneinander unabhängige Wege, die Wellenlänge der γ -Strahlen zu errechnen. Neuere Untersuchungen haben nämlich gezeigt, daß der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen sich folgendermaßen darstellt:

Die aus dem zerfallenden Atomkern austretenden primären β -Strahlen besitzen (wenigstens in den einfachsten Fällen) eine einheitliche Geschwindigkeit und eine dieser Geschwindigkeit entsprechende Energie E_β . Entweder tritt der β -Strahl mit dieser Energie aus dem Atom aus und wird außerhalb des Atoms mit seiner vollen Geschwindigkeit gemessen, oder es entsteht im Kern aus dem β -Strahl ein γ -Strahl gleicher Energie, so daß die Beziehung gilt:

$$E_\beta = h \nu_\gamma = \frac{hc}{\lambda_\gamma}$$

Der so entstandene γ -Strahl wirkt nun aus den K -, L -, M -Niveaus Elektronen heraus, und zwar wesentlich im selben Atom, in dem er entstanden ist, und da er nur sein ganzes Quant auf einmal abzugeben vermag, wird die Energie der sekundär in den Elektronenhüllen ausgelösten β -Strahlen gleich der Energie des γ -Strahls vermindert um die entsprechende Ablösungsarbeit sein, also beispielsweise $h \nu_\gamma = E_\beta^K - E_K$, wenn mit E_β^K die Energie des aus dem K -Niveau stammenden β -Strahls und mit E_K die Ablösungsarbeit des K -Niveaus bezeichnet wird.

Mißt man also die Energien bzw. Geschwindigkeiten der von einer radioaktiven Substanz ausgesendeten β -Strahl-Gruppen, so muß die größte Energie der primären Kern- β -Strahlung angehören. Die weiteren β -Strahl-Gruppen kommen aus den Elektronenhüllen und können vielleicht zweckmäßig als Ring- β -Strahlen bezeichnet werden. Die Energiedifferenz zweier aufeinander folgender Ring- β -Strahl-Gruppen muß gleich sein der Energiedifferenz ihrer Ablösungsarbeiten, und daher läßt sich eindeutig bestimmen, aus welchen Energieniveaus diese Gruppen stammen.

Dadurch sind zwei unabhängige Berechnungsmethoden für die Wellenlänge der γ -Strahlen gegeben, nämlich einerseits muß:

$$\frac{hc}{\lambda_\gamma} = E_\beta$$

sein, außerdem aber auch:

$$\frac{hc}{\lambda_\gamma} = E_\beta^K - E_K = E_\beta^L - E_L$$

usw. Die Größen E_β , E_β^K , E_β^L werden durch Messung der Ablenkung der β -Strahlen im Magnetfeld gewonnen, die Größen E_K , E_L , ... ergeben sich aus den nach der Kristallgittermethode gemessenen Wellenlängen der Absorptionsgrenzen der K -, L - usw. Serien.

Unter Heranziehung der hier dargelegten Verhältnisse wurde die Wellenlänge der γ -Strahlen von ThB zu $\lambda_\gamma = 5,2 \cdot 10^{-10}$ cm, vom Radium zu $\lambda_\gamma = 6,6 \cdot 10^{-10}$ cm, von RaD zu $2,9 \cdot 10^{-9}$ cm bestimmt. Die kürzeste nach dieser Methode bisher gemessene Wellenlänge ist die Wellenlänge der γ -Strahlen von ThC'', die sich nach vorläufigen Versuchen zu $\lambda_\gamma = 2,45 \cdot 10^{-10}$ cm ergibt.

Diese Wellenlänge ist rund 5mal kleiner als die kürzeste charakteristische Röntgenstrahlung, die wir kennen, nämlich die K -Strahlung des Urans. Doch sind dies durchaus nicht die kurzwelligsten γ -Strahlen, die es gibt, denn sie entsprechen in ihrer Energie β -Strahlen von etwa 87 % Lichtgeschwindigkeit, und es sind γ -Strahlen beobachtet, die β -Strahlen von ca. 98 % Lichtgeschwindigkeit energiegelich sind. Daß aber die aus dem Kern stammende primäre γ -Strahlung unter Umständen auch langwelliger sein kann als die K -Strahlung des betreffenden Atoms, zeigt das Beispiel des RaD, bei welchem die Wellenlänge der γ -Strahlung, wie angegeben, zu $2,9 \cdot 10^{-9}$ cm gefunden wurde, während die Grenzwellenlänge seiner K -Serie (RaD ist ein Bleisotop) $1,385 \cdot 10^{-9}$ cm beträgt. Natürlich kann infolgedessen die γ -Strahlung des RaD keine K -Elektronen herauswerfen, und tatsächlich entsprechen die beobachteten Ring- β -Strahlen dem L - bzw. M -Niveau.

Es ist nach dem Vorstehenden auch ohne weiteres verständlich, daß Rutherford und Andrade bei ihrer Untersuchung der γ -Strahlen von RaB + C die für diese Elemente charakteristischen Röntgenstrahlen finden mußten. Die primäre dem Kern entstammende γ -Strahlung wirkt K -, L -, M -Elektronen heraus, d. h. aber nichts anderes, als daß sie die K -, L -, M -Serie anregt.

Die spärlichen älteren Versuche, die bisher über die durch β - und γ -Strahlen in anderen Substanzen erregte charakteristische Strahlung vorliegen, sind unter nicht genügend eindeutigen Bedingungen ausgeführt worden, um bindende Schlüsse zu gestatten. So dürfte auch die in diesen älteren Arbeiten aufgestellte Behauptung, daß die charakteristische Strahlung wesentlich durch β - und nicht durch γ -Strahlen ausgelöst wird, irrtümlich sein.

Die Frage nach der Wirksamkeit der β - und γ -Strahlen bei der Auslösung der charakteristischen Strahlung hat in dieser allgemeinen Form eigentlich überhaupt keinen Sinn. Man muß vielmehr folgendes berücksichtigen. Der γ -Strahl besitzt seine Energie, um es kurz auszudrücken — in Form eines Quants und er kann nur das ganze Quant oder gar keine Energie abgeben. Der β -Strahl dagegen kann beliebig kleine Beträge seiner Energie übertragen. Treffen nun β - und γ -Strahlen gleicher Energie auf Atome auf und ist die Energie der Strahlen beträchtlich größer als die kleinste am Atom zu leistende Ab-

lösungsarbeit (Ionisierungsarbeit), was ja für γ -Strahlen stets zutrifft, so wird entsprechend der größeren Wahrscheinlichkeit, ein äußeres Elektron zu treffen, der β -Strahl wesentlich ionisierend wirken und die äußeren Elektronen, u. zw. meistens ohne ihnen mehr Energie als zur Ablösungsarbeit nötig ist, zu übertragen, herauswerfen. Denn der β -Strahl kann jeden beliebigen Energiebetrag abgeben und er gibt vorzugsweise die kleinsten möglichen Energiemengen her. Der γ -Strahl hingegen, der nur sein ganzes Quant übertragen kann, wird vorzugsweise diejenigen Elektronen, deren Ablösungsarbeit seiner Eigenenergie am nächsten liegt, herauswerfen und ihnen je nach der Größe der Ablösungsarbeit noch eine entsprechende Geschwindigkeit erteilen. Darum ionisiert der γ -Strahl nicht direkt, wie man zu sagen pflegt, sondern nur auf dem Umweg über sekundär erregte β -Strahlen. Diese können dann wieder in beliebig kleinen Energiestufen Energie abgeben, sie werden also nach den einfachen Wahrscheinlichkeitsgesetzen hauptsächlich die äußeren Elektronen herauswerfen, d. h. ionisieren. Daß die Wahrscheinlichkeit, ein fester gebundenes Elektron zu treffen, kleiner ist als für ein loser gebundenes, erklärt auch die Tatsache, daß γ -Strahlen viel weniger ionisieren als energiegleiche β -Strahlen.

Man kann diese Verhältnisse sehr gut an der

von C. T. R. Wilson ausgeführten Sichtbarmachung der Bahnen von β - und γ - (bzw. Röntgen-) Strahlen in Luft beobachten. Die Bahn der β -Teilchen markiert sich selbst bei so starker Vergrößerung, daß die einzelnen Ionen sichtbar sind, als eine mehr oder minder gekrümmte, durch die Aufeinanderfolge der gebildeten Ionen bestimmte, fast glatte Linie ohne seitliche Verzweigungen. Ein Auftreten sekundärer β -Strahlen, d. h. mit merklicher Geschwindigkeit herausgeworfener Elektronen, ist nirgends deutlich erkennbar. Daß gleichwohl vereinzelt eine solche sekundäre Ionisation vorhanden sein dürfte, zeigt die veränderliche Dichte der Ionisation längs der β -Strahl-Bahn, indem stellenweise Gruppen von Ionen auftreten.

Die Bahn der Röntgen- und γ -Strahlen hingegen ist durch keinerlei bevorzugten Linienzug von Ionen erkennbar, sondern nur dadurch, daß sie der Ausgangspunkt der erregten β -Strahlen sind, die nun ihrerseits erst Ionen erzeugen. Die Erklärung hierfür liegt, wie schon erwähnt, in dem Umstand, daß der γ -Strahl ebenso wie jeder andere elektromagnetische Wellenstrahl seine Energie in Quantenform besitzt und nur als einheitliches Ganze abgeben kann. Und gerade auf dieser Tatsache beruht eben die Berechtigung, die Wellenlänge des γ -Strahls aus der Energie der ausgelösten Elektronen und der zu ihrer Abtrennung nötigen Arbeit zu bestimmen.

Laue-Interferenzen und Atombau¹⁾.

Von P. Debye, Zürich.

In der Laueschen Theorie der Kristallinterferenzen wird der beobachtete Interferenzeffekt aufgebaut aus dem Zusammenwirken aller von den einzelnen Atomen des Kristalles ausgehenden Elementarwellen, welche einzeln durch die auftreffenden primären Röntgenstrahlen angeregt, mit dieser Primärstrahlung, sowohl nach Intensität wie nach Phase fest gekoppelt sind. Der Haupterfolg dieser Theorie liegt in der Erklärung der räumlich diskontinuierlichen Verteilung der Sekundärstrahlung, das Auffälligste des Laue-diagramms, auf Grund der Gitteranordnung der Atome in den Kristallen. So war es berechtigt, zunächst die Stärke und Phase der Elementarwellen in ihrer Abhängigkeit vom sekundär strahlenden Atom nur nebenbei zu berücksichtigen und sie rein phänomenologisch durch einen in seinen Eigenschaften nicht näher untersuchten Zerstreuungsfaktor zu messen, wie das in der Laueschen Theorie geschieht. Sobald indessen W. H. und W. L. Bragg die Interferenzen mit Hilfe ihrer, übrigens in der Laueschen Theorie impli-

cite enthaltenen, Reflexionsmethode genauer untersuchten, war es das erste Erfordernis, jenem Zerstreuungsfaktor erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Allen ihren schönen Resultaten über den Bau einzelner Kristalle und vor allem der zwar lange schon, insbesondere von Groth vorgehaltenen, nun aber erst gesicherten Erkenntnis, daß nicht Moleküle, sondern Atome die erkennbaren, primären Bausteine der Kristalle bilden, liegt wesentlich eine Annahme über die Zerstreuungsfähigkeit der Atome zugrunde. Sie finden, daß die Amplitude der vom Atom zerstreuten Sekundärwelle proportional dem Atomgewicht gesetzt werden muß. Dieser zunächst rein empirisch gefundene Satz eröffnete die Aussicht, über das Atom und seine inneren Eigenschaften etwas zu erfahren und mußte zu einer Erklärung reizen auf Grund eines Bildes über die Konstitution der Atome.

Nun lagen zur Zeit, als der obige Befund von W. H. und W. L. Bragg publiziert wurde, die Verhältnisse durchaus nicht so, daß man sich bis dahin noch nicht eingehender mit der Zerstreuungsfähigkeit der Körper für Röntgenstrahlen beschäftigt hatte. Vielmehr existierten einer-

¹⁾ Eine chronologische Zusammenstellung der Literatur, welche ich Herrn Fraunfelder verdanke, findet sich am Schlusse.

seits Messungen von *Barkla* und andererseits eine Theorie der Erscheinung von *J. J. Thomson*.

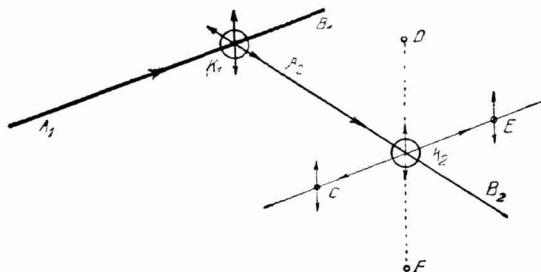
Barkla definiert einen „Zerstreuungskoeffizienten“ in derselben Weise, wie man Absorptionskoeffizienten einzuführen pflegt, indem er bei einem parallelen Röntgenstrahlenbündel das Verhältnis bildet der auf die Längeneinheit durch Zerstreuung verursachten Intensitätsänderung zur eingestrahnten Intensität. Für den so definierten Zerstreuungskoeffizienten findet er experimentell, daß er proportional ist der Dichte der untersuchten Substanz und sowohl unabhängig von ihrem Molekulargewicht wie auch unabhängig von der Härte (d. h. der Wellenlänge) der primären Röntgenstrahlen. Als Proportionalitätsfaktor findet sich in dem *Barklaschen* Gesetz etwa 0,2. Es ist ein leichtes, diesen Befund umzusetzen in eine Aussage über die von einem einzelnen Atom zerstreute Energie. Definiert man für das einzelne Atom den Zerstreuungskoeffizienten als Verhältnis der von ihm pro Zeiteinheit zerstreuten Energie zur Intensität der erregenden Primärwelle, so kann man, statt wie im *Barklaschen* Gesetz das Verhältnis *Barklascher* Zerstreuungskoeffizient zur Dichte zu bilden, dafür das Verhältnis Atomarer Zerstreuungskoeffizient zum Atomgewicht substituieren. Der experimentelle Befund bedeutet also, daß der atomare Zerstreuungskoeffizient und damit die *Intensität* der vom Atom zerstreuten Sekundärwelle dem *Atomgewicht proportional* zu setzen ist. So konstatieren wir nunmehr einen sehr merkwürdigen Widerspruch. Während *Bragg* dazu kommt, die sekundäre *Amplitude* dem Atomgewicht proportional zu setzen, schließt *Barkla* auf Proportionalität der sekundären *Intensität*, d. h. des *Quadrates der Amplitude* mit dem Atomgewicht. Dieser zunächst unbemerkt gebliebene Widerspruch erfährt nun durch die zur Zeit der *Bragg*-schen Untersuchungen ebenfalls lange schon vorhandenen theoretischen Überlegungen von *J. J. Thomson* eine erhebliche Verschärfung.

Als *H. Hertz* seine Versuche über die Wellenausbreitung elektrischer Schwingungen machte, zeigte er daneben theoretisch auf Grund der *Maxwellschen* Theorie, daß ein periodisch schwingendes, elektrisch geladenes Teilchen Energie durch Strahlung verliert in Form von Wellen, deren Wellenlänge der Frequenz des schwingenden Teilchens entspricht. Außerdem berechnete er, daß die pro Zeiteinheit gestrahlte Energie direkt proportional dem Quadrate der Amplitude des Teilchens und der vierten Potenz der Frequenz ist. *Thomson* denkt sich nun die Zerstreuung der Röntgenstrahlen dadurch entstanden, daß primär die Elektronen im Atom im Takte der auffallenden Welle in Bewegung gesetzt werden und sekundär Energie in den Raum hinaus zerstreuen im Sinne der *Hertzschen* Rechnung wie Antennen der drahtlosen Telegraphie. Unter gewöhnlichen Umständen wird man die Frequenz der Röntgenstrahlen

als groß betrachten können gegenüber den in der optischen Dispersionstheorie wesentlichen Eigenfrequenzen der Elektronen. Dem entspricht es, daß man auf die vom Atom ausgehenden an den Elektronen angreifenden Kräfte nicht zu achten braucht, so daß die einzige Verschiedenheit, welche die Atome verschiedener Elemente bei dem in Frage stehenden Effekt zeigen können, allein durch die Zahl der Elektronen bedingt wird. Nach dem Grundgesetz der Mechanik nimmt ein freies Elektron in einem periodischen Feld eine Amplitude an, welche umgekehrt proportional dem Quadrate der Frequenz ist. Nach dem *Hertzschen* Rechnungsergebnis muß also die Menge der Sekundärstrahlung unabhängig von der Härte der erregenden Primärstrahlung werden. Die eine Hälfte des *Barklaschen* Gesetzes ist also erklärt. Die andere Hälfte: die Proportionalität mit dem Atomgewicht wird im Sinne der *Thomsonschen* Theorie gewährleistet, wenn die einem Atom zukommende Elektronenzahl proportional dem Atomgewicht gesetzt wird. Setzt man in der Theorie für Ladung und Masse des Elektrons die aus sonstigen Messungen bekannten Werte ein, so ist auch der Proportionalitätsfaktor zu bestimmen, wenn man den *Barklaschen* Faktor 0,2 als gesichert ansieht. So findet man dann, daß die Elektronenzahl gleich dem halben Atomgewicht zu setzen ist. Bei Wasserstoff, bei dem diese Regel zu einem halben Elektron pro Atom führen würde, klärt sich alles auf das beste durch die Beobachtung, daß Wasserstoff sich für die Zerstreuung anomal verhält und etwa doppelt so stark zerstreut, als nach der *Barklaschen* Regel zu erwarten ist. Es darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden, wie diese erste Schätzung der Elektronenzahl pro Atom bestätigt wurde durch die *Rutherford*sche Messung der Kernladung mit Hilfe der α -Strahlen-Ablenkung, und wie schließlich diese Erfahrungen sich verdichteten zu der von den *Broekschen* Hypothese der Gleichheit von Elektronenzahl und Stellenzeiger im periodischen System der Elemente.

Aber damit nicht genug: auch die geometrischen Verhältnisse der Sekundärstrahlung werden durch die Theorie wiedergegeben. *Hertz* zeigt, daß ein schwingendes Teilchen maximal strahlt in einer Richtung senkrecht zu seiner Bewegung und überhaupt nicht strahlt in Richtung seiner Bewegung. Für eine beliebige Richtung ist die Amplitude des gestrahlten Feldes proportional der Projektion der Bewegungsamplitude auf eine Ebene senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Läßt man nun, wie in der Figur angedeutet, primäre, unpolarisierte Röntgenstrahlung (A_1B_1) durch einen Körper K_1 von niedrigem Atomgewicht zerstreuen, so wird unter 90° gegen den Primärstrahl nur eine linear polarisierte Röntgenstrahlung (A_2B_2) ausgesandt werden können. Läßt man diese Sekundärstrahlung an einem zweiten Körperchen K_2 Tertiärstrahlung (K_2C , K_2D , K_2E oder K_2F) erzeugen, so wird man unter

90° gegen den Sekundärstrahl A_2B_2 dort maximale Zerstreung finden, wo die Tertiärstrahlrichtung senkrecht steht zur elektrischen Feldstärke im Primärstrahl, d. h. in den Richtungen K_2C und K_2E . In zwei um 180° auseinander liegenden Richtungen aber, welche immer noch senkrecht zum Sekundärstrahl stehen sollen und die überdies mit der Richtung der Feldstärke im Sekundärstrahl zusammenfallen (in der Figur K_2D und K_2F), wird man überhaupt keine Streu-



Polarisation der sekundären und tertiären Röntgenstrahlung.

strahlung finden. Das Experiment wurde von *Barkla* ausgeführt und später von anderen in verschiedenen Modifikationen wiederholt. Das Resultat entspricht der Voraussage.

Angesichts des weiten Gebietes, das durch die Thomsonsche Theorie gedeckt wird, muß es um so merkwürdiger erscheinen, daß der hervorgehobene, in jener Theorie nicht vorgesehene Widerspruch zwischen den Resultaten von *Barkla* und *Bragg* existieren kann. Es drängt sich der Gedanke auf, daß an den Grundlagen der Thomsonschen Theorie nicht zu rütteln ist, daß aber vielleicht ein Schritt des auf diesen Grundlagen aufgebauten Gedankenganges, welcher starr das Barklasche Gesetz liefert, unberechtigt sein könnte. Hand in Hand mit einer Festlegung des Gültigkeitsbereiches für die beiden experimentellen Gesetze, die ja unmöglich unter den gleichen Bedingungen zugleich gültig sein können, wäre dann vielleicht ein restloses Verständnis aller Erscheinungen möglich. Tatsächlich läßt sich nun eine Stelle in den obigen Überlegungen aufzeigen, wo eine unberechtigt grobe Zusammenfassung das Endresultat fälscht.

Die gesamte von einem Atom zerstreute Strahlung wird bei *Thomson* so gerechnet, daß die von einem Elektron zerstreute Energie einfach mit der Zahl der Elektronen im Atom multipliziert wird. In Wirklichkeit ist aber zu erwarten, daß die von den einzelnen Elektronen eines Atoms ausgehenden Wellen in Phasenbeziehungen zueinander stehen und deshalb miteinander interferieren. Was aber in diesem Falle die Gesamtintensität wird, das hängt von den Phasenbeziehungen wesentlich ab und wird jedenfalls durch die Thomsonsche Rechnung nicht gedeckt. Ob allerdings diese Interferenzen praktisch eine Rolle spielen können, hängt noch wesentlich davon ab, ob die gegenseitigen Abstände der Elektronen im

Atom von derselben Größenordnung sind wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Das ist aber tatsächlich der Fall, sowohl die gaskinetischen „Durchmesser“ der Moleküle, wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlen sind von der Größenordnung 10^{-8} cm.

In den Hauptzügen stellt sich nunmehr das Bild der von einem Atom gestreuten Strahlung folgendermaßen dar.

Betrachtet man zunächst die Streustrahlung in Richtungen, welche nur ganz kleine Winkel mit der Primärstrahlung machen, so überlegt man, daß für diese Richtungen die gegenseitigen Abstände der Elektronen überhaupt keine Rolle spielen. Zwei Elektronen nämlich, welche um ein endliches Stück in Richtung des Primärstrahles auseinander liegen mögen, werden mit einer diesem Stück proportionalen Phasendifferenz durch die primäre Welle angeregt. Die von ihnen ausgehende Sekundärstrahlung hat aber, um den Beobachtungspunkt zu erreichen, vom erstgetroffenen Elektron aus einen längeren Weg zurückzulegen wie vom zweiten Elektron aus. Fällt nun die Richtung nach dem Beobachtungspunkt nahe zusammen mit der Richtung des Primärstrahles, so bedingt diese Wegdifferenz eine Phasendifferenz, welche die Anregungs-Phasendifferenz nahezu aufhebt. Es kommen also alle Streustrahlungsfelder der einzelnen Elektronen im Beobachtungspunkt mit verschwindender Phasendifferenz an und dementsprechend addieren sich ihre Amplituden. Das bedeutet aber, daß für diese Richtung das Braggsche Gesetz der Proportionalität von *Amplitude* und *Elektronenzahl* auf alle Fälle Gültigkeit hat.

Anders wird das für Richtungen, die gegen den Primärstrahl wesentlich geneigt sind. In diesem Falle sind Phasendifferenzen da, welche um so mehr ins Gewicht fallen, je größer der Winkel ist, und im übrigen eine Intensitätsverteilung bewirken, welche wesentlich von der gegenseitigen Anordnung der Elektronen im Atom und von der Orientierung des Atoms gegen den Primärstrahl abhängen. Bildet man einen Mittelwert über alle möglichen Orientierungen des Atoms, so ist keine Rede davon, daß der in Frage stehende Interferenzeffekt verschwindet. Nach wie vor bleibt die Amplitude in Richtung des Primärstrahls proportional der Elektronenzahl, d. h. die Intensität der Streustrahlung proportional dem Quadrate der Elektronenzahl. Mit zunehmendem Winkel aber nimmt die Intensität ab und erreicht bei genügend kleiner Wellenlänge der Primärstrahlung Proportionalität mit der einfachen Elektronenzahl, d. h. es kommt nunmehr das Barklasche Gesetz zur Geltung. Der Winkel, bei dem der Übergang vom Braggschen in das Barklasche Gesetz stattfindet, ist bei gegebenem Atom abhängig von der Wellenlänge der Primärstrahlung und ist um so größer, je länger die Wellenlänge ist. Im übrigen geht die Abnahme

der Intensität mit zunehmendem Winkel im allgemeinen über einige abgeflachte Maxima und Minima, ein trotz der Mittelung übrigbleibender Rest der beim festgehaltenen Atom zustande kommenden Interferenzen.

Vergleicht man die experimentellen Bedingungen miteinander unter denen *Barkla* und *Bragg* zu ihren Gesetzen geführt wurden, so erkennt man, daß das gegenteilige Resultat sehr gut durch den eben auseinandergesetzten inneratomaren Interferenzeffekt begründet werden kann, somit die beiden Gesetze nur verschiedene Seiten derselben Erscheinung sind.

Die so gewonnene Erkenntnis führt gleich zu einer neuen experimentellen Fragestellung. Wäre das *Barkla*sche Gesetz durchaus richtig gewesen, so hätte jedes Experiment über die Streufähigkeit eines Atoms nichts anderes liefern können, wie eine Zählung der im Atom vorhandenen Elektronenzahl. Jetzt aber, wo wesentliche Abweichungen von jenem Gesetze zu konstatieren sind und unserer Ansicht nach auf inneratomare Interferenzen zurückgeführt werden können, hat die Messung der Streufähigkeit als Funktion des Winkels eine erhöhte Bedeutung bekommen. Denn nunmehr sind wir imstande, aus solchen Messungen Rückschlüsse zu machen nicht nur auf die Elektronenzahl, sondern auch auf die Elektronenabstände im Atom im selben Sinne, wenn auch auf weniger einfache Weise, wie das *Laue*diagramm unmittelbar Aufschlüsse gibt über die Abstände der Atome im Gitter.

Das einfachste wäre es, wenn es experimentell möglich wäre, die Atomzerstreuung rein, ohne andere überlagerte Interferenzeffekte zu erzeugen. Da aber schon in flüssiger Form solche Effekte auftreten und in fester Form wohl alle Körper kristallinisch (resp. mikrokristallinisch) sind²⁾, so ist die Beobachtung des reinen Effektes nur bei Gasen zu erwarten, und da ist die Intensität zu gering für aussichtsreiche Versuche. Bei dieser Sachlage ist es am besten, das *Laue*diagramm selber, sei es in seiner ursprünglichen Form, sei es in späteren dem Zwecke besser angepaßten Abarten zur Beobachtung der Streufähigkeit zu verwenden, indem man es einer verfeinerten Analyse unterwirft, in diesem Falle mit der Absicht, die Kristallinterferenzen selber als nebensächlich zu eliminieren. Tatsächlich sind die Versuche bis jetzt auch in dieser Weise angestellt worden. Die Methode läßt sich im Prinzip am besten erläutern an Hand der Diskussion eines anderen Effektes, nämlich des Einflusses der Temperaturbewegung auf die *Laue*-Interferenzen. Dieser Effekt hat zwar an sich nichts mit den inneratomaren Interferenzen zu tun; er führt aber in seiner Wirkung zu einem ähnlichen Resultat, und es läßt sich leicht verstehen, daß diese Ähnlichkeit bestehen muß.

²⁾ Die wenigen Ausnahmen von dieser Regel betrachtet man wohl am besten nicht als eigentliche Ausnahmen, sondern als unterkühlte Flüssigkeiten.

Die einfache Theorie der *Laue*-Interferenzen sieht die Atome des Kristalls in den Eckpunkten von kongruenten Raumgittern und berechnet auf Grund dieser exakten räumlichen Ordnung der strahlenden Zentren diskrete Vorzugsrichtungen, in denen die Streustrahlung sich durch Interferenz so ausgiebig verstärkt, daß nur diese für die Beobachtung in Betracht kommen. Tatsächlich sind aber die Atome in dauernder der Temperatur angepaßten Bewegung und man mußte fragen, warum auch ein wackelndes Raumgitter noch imstande ist, die beobachteten scharfen Interferenzen zu erzeugen. Sieht man die Bewegungen der einzelnen Atome als voneinander unabhängig an, so daß zwischen benachbarten Teilchen keine Phasenbeziehungen ihrer Wärmebewegung in Betracht gezogen werden müssen, so führt die Überlegung zu dem überraschenden Resultat, daß die Bewegung der Atome auf die Schärfe der Interferenzen keinerlei Einfluß hat. Wohl aber wird die Intensität derselben wesentlich herabgesetzt, natürlich um so stärker, je größer die Amplitude der Atome ist. Außerdem aber ist der Wärmeeinfluß insbesondere noch abhängig von dem Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Primärstrahlrichtung. Je größer dieser Winkel, um so intensiver der Wärmeeinfluß; in Richtung des Primärstrahles selber, also für verschwindenden Winkel, ist ein Einfluß überhaupt nicht vorhanden. Diese Tatsache erinnert sofort an die entsprechende Feststellung über die Winkelabhängigkeit bei der Diskussion über den Übergang vom *Bragg*schen in das *Barkla*sche Gesetz und hat wirklich genau denselben dort näher erläuterten Grund. Die Existenz des Wärmeeffektes wurde auch experimentell von *W. H. Bragg* sowie von *M. v. Laue* nachgewiesen. Sowohl theoretisch wie experimentell ist also sichergestellt, daß, sofern in einem Kristall die Atome als punktförmige Strahlungszentren angesehen werden, die Bewegungen dieser Zentren sich bemerkbar machen in den Intensitäten der Interferenzen und aus dem Intensitätsverlauf ihrer Größe nach bestimmt werden können.

Nun hat aber die Diskussion über das *Barkla*-*Bragg*sche Zerstreugesetz gezeigt, daß die Streufähigkeit eines Atoms auf der Anwesenheit von Elektronen in demselben beruht. Die Zentren, von denen die Sekundärstrahlung ausgeht, sind also keineswegs punktförmig wirkende Atome. Jedes Atom stellt vielmehr einen Bereich dar mit Abmessungen, welche vergleichbar sind mit der Wellenlänge der Primärstrahlung, indem die wirklichen Zentren, die Elektronen, ihre planetarischen, von der Temperatur im wesentlichen unabhängigen Bewegungen ausführen, um so das, was wir das chemische Atom nennen, zu konstituieren. Es liegt auf der Hand, daß auch diese Bewegung ebensowenig wie die Wärmebewegung einflußlos bleiben kann auf die Intensitäten der *Laue*-Interferenzen. So eröffnet

sich die Perspektive, mit einem nach Röntgenwellenlängen eingeteilten Maßstabe messend einzugreifen in das Atominnere.

Als es sich nun darum handelte, experimentell solche Messungen auszuführen, mußten erst einige Vorfragen über denkbare Elektronenverschiebungen und -bindungen im Kristall erledigt werden. Außerdem muß, bevor die Elektronenabstände gemessen werden können, erst die Zahl der einem Atom zukommenden Elektronen bekannt sein.

Schließen wir uns der Ansicht an, daß alle molekularen Kräfte letzten Endes elektrische sind (und dieser Standpunkt läßt sich heutzutage mit sehr starken Mitteln verteidigen), so wird man zu erwarten haben, daß bei der Bindung von Atomen zu Kristallen eine teilweise Abspaltung von Elektronen vor sich gehen kann, welche nach Verlassen des Atomverbandes Bindeglieder im Kristallverband abgeben. Als vollständig beendeter Vorgang in diesem Sinne kann es angesehen werden, wenn die einzelnen Atome im Kristall zu Ionen geworden sind. Daß bei einer großen Klasse von Körpern vom Typus NaCl das Kristallgitter wirklich ein Ionengitter ist, war zu erwarten auf Grund der Tatsache, daß alle diese Körper eine ultrarote Eigenfrequenz besitzen und man mit ihnen nach *Rubens* Reststrahlen erzeugen kann. Daß die Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen die Hauptkräfte sind, welche solche heteropolar gebaute Kristalle zusammenhalten, geht unzweideutig aus den *Born*-schen Rechnungen über die elastischen Eigenschaften jener Körper hervor. Schließlich lieferte die Untersuchung der Intensitäten der Linien in einem mit der Pulvermethode erhaltenen Diagramm eine Messung der relativen Streufähigkeit und damit ein direktes Maß für das Verhältnis der Elektronenzahlen. Dieses Verhältnis aber entsprach in dem experimentell untersuchten Falle des LiF und in der Grenze für sehr kleine Streuwinkel den Ionen entsprechende Elektronenzahlen. Wie zuverlässig die bei all diesen Überlegungen zugrunde liegende Vorstellung ist, konnte neuerdings *W. L. Bragg* noch zeigen, indem er die absolute Intensität der gestreuten Strahlung maß und in zahlenmäßiger Übereinstimmung fand mit der von *Darwin* für den Fall der Streuung durch Kristalle in Einzelheiten ausgearbeiteten Theorie. Neben Kristallen vom Typus NaCl gibt es aber eine große Reihe von anderen, z. B. die kristallisierten Elemente, bei denen es nicht von vornherein wahrscheinlich ist, daß sie Ionengitter bilden. Wohl existiert eine Hypothese von *Haber*, wonach die metallischen Elemente gebaut sein sollen wie NaCl, nur mit dem Unterschiede, daß die Rolle des negativen Ions hier vom Elektron übernommen wird. Als aber Li-Metall durchstrahlt wurde, konnte von solchen Bindungselektronen auf dem Diagramm keine Spur entdeckt werden, trotzdem die Bedin-

gungen in diesem Falle äußerst günstig liegen, da ja das neutrale Li-Atom nur 3 Elektronen besitzt und demnach das Bindungselektron neben dem Li-Ion mit nur 2 Elektronen leicht bemerkbar sein sollte.

Schließlich hatte man noch z. B. im Falle des Diamants daran gedacht, daß jedes C-Atom ein Elektron verloren haben könnte und je zwei Elektronen, die Verbindungslinie von Atom zu Atom in einem Ringe umkreisend, das Kopplungsglied in diesem homöopolaren Falle abgeben konnten. Aber eine eingehende Diskussion des mit der Pulvermethode aufgenommenen Diagramms zeigte auch von diesen Bindungsringen nichts. Der von *Coster* versuchte an sich interessante Ausweg, daß der Radius des Bindungsringes im Diamant zufälligerweise der Wellenlänge der Primärstrahlung (Cu-Strahlung) so angepaßt gewesen sei, daß die Wirkung jenes Ringes infolge Interferenzen praktisch unmerkbar war, muß abgelehnt werden. Auch andere Wellenlängen (Fe-Strahlung) brachten die supponierten Bindungsringe nicht zum Vorschein. Man wird also damit zu rechnen haben, daß speziell im Falle des Diamants, der uns im Folgenden noch weiter beschäftigen muß, jedes C-Atom die normale Elektronenzahl 6 behalten hat.

Gehen wir jetzt über zu einer Besprechung der neueren Versuche, welche die Messung der Elektronenabstände im Atom zum Ziele haben, so seien zunächst einige Tatsachen erwähnt, aus welchen die Ausführungsmöglichkeit jener Versuche hervorgeht.

Als oben darauf hingewiesen wurde, daß man aus Intensitätsmessungen etwa an den Linien eines mit Hilfe der Pulvermethode erzeugten Diagramms die relativen Elektronenzahlen der Atome im Gitter erschließen konnte, wurde hinzugefügt, daß jene Intensitäten in der Grenze für kleine Streuwinkel, etwa im Falle des LiF die Atome als Ionen erkennen ließen. Tatsächlich ist die Reduktion auf kleine Streuwinkel von besonderer Wichtigkeit; bei beliebigem großem Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Primärstrahlrichtung ergibt sich aus den gemessenen Intensitäten im allgemeinen ein Amplitudenverhältnis der Streustrahlung, das keineswegs vom Winkel unabhängig ist und deshalb auch nicht mit dem Verhältnis der Elektronenzahlen übereinstimmt. Gerade das aber steht zu erwarten, wenn die Annahme zutrifft, daß die Streufähigkeit eines Atoms nicht nur von seiner Elektronenzahl, sondern außerdem noch infolge innerer Interferenzen von den Elektronenabständen abhängig ist. Sehr schön läßt sich diese Tatsache durch einen qualitativen Versuch nachweisen. Nimmt man als Kristall NaF oder KCl, so stehen die Atome F und Na, resp. Cl und K im periodischen System unmittelbar vor und hinter einem Edelgas. Im Kosselschen Sinne entspricht der Übergang zu den Ionen Na^+ und F^- , resp. K^+

und Cl^- , so wie dieser im Kristall Tatsache ist, dem Übergang zum zwischenstehenden Edelgas-typus; bei welchem die beiden miteinander in Wechselwirkung stehenden Atome durch Aufnahme resp. Abgabe eines Elektrons zu Ionen mit gleichen Elektronenzahlen geworden sind. Wäre nun die Streufähigkeit eines Ions nur von seiner Elektronenzahl abhängig, so würden diejenigen Linien des Diagramms verschwinden, in denen die von den Na-Ebenen kommende Strahlung sich mit der von den F-Ebenen kommenden in entgegengesetzter Phase zusammensetzt. Tatsächlich sind diese Linien bei einer gut exponierten Aufnahme aber, wenn auch schwach, vorhanden und werden relativ zu den anderen stärker mit zunehmendem Winkel zwischen Beobachtungs- und Primärstrahlenrichtung. Zwei Atomgebilde mit gleichen Elektronenzahlen zeigen also nicht die gleiche Streuwirkung. Immerhin ist aber bei diesen Versuchen noch ein Einwand möglich. Wir gingen davon aus, daß die in den Interferenzlinien auftretende Intensität abhängig ist von der Bewegungsamplitude der zerstreuen- den Atome. Man könnte also daran denken, die Ungleichheit der Streuwirkung verschiedener Ionen mit gleichen Elektronenzahlen auf ihre durch die Massenunterschiede bedingte verschiedene Bewegungsamplitude zurückzuführen. Eine Abschätzung des aus diesem Grunde zu erwartenden Effektes zeigt zwar die Unzulänglichkeit dieser Vermutung, es ist aber, weil eine Abschätzung herangezogen werden muß, doch wünschenswert, die Wirkung der Atomdimensionen nachzuweisen in einem Falle, für den der Wärmeeinfluß genau genug bekannt ist.

Als Körper, welcher dieser Bedingung genügt, wurde der Diamant gewählt, der auch in anderer Hinsicht Vorteile bietet. Zunächst ist dessen spezifische Wärme und ihr Temperaturverlauf mit genügender Genauigkeit gemessen. Ein Rückschluß auf die mittlere Frequenz der Atom-schwingungen und daran anschließend auf ihre Amplitude ist ohne weiteres möglich. Dann aber ist Diamant ein Körper, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Unterschreitungen des Dulong-Petitschen Wertes für die Atom-wärme ergibt und dadurch kundtut, daß die Bewegungsenergie seiner Atome abnorm klein ist und somit in unserem Falle nur einen geringen Einfluß haben kann. Schließlich steht Kohlenstoff am Anfange des periodischen Systems und hat dementsprechend eine äußerst weiche K-Strahlung, so daß bei Bestrahlung mit der viel härteren Cu-Strahlung alle Elektronen im Atom mit guter Annäherung als frei beweglich (dem ursprünglichen Thomsonschen Ansatz entsprechend) angesehen werden können. Der Versuch zeigte auch hier eine starke Abnahme der gestreuten Amplitude mit zunehmendem Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Primärstrahl; im Beobachtungsbereich bis auf den dritten Teil der beim kleinsten Winkel beobach-

teten Amplitude. Unter den ungünstigsten Bedingungen kann die Wärmebewegung nur eine Abnahme dieser Amplitude um 8 % erklären. Es ist also fraglos noch ein anderer, hier stark überwiegender Effekt vorhanden, der nach dem Obigen von der Wirkung der mit der Primärwellenlänge vergleichbaren Elektronenabstände im Atom herrühren soll.

Die nunmehr erwachsende Aufgabe besteht darin, aus der möglichst genau beobachteten Abhängigkeit der Streuamplitude vom Winkel möglichst zwingende Rückschlüsse zu machen auf die Elektronenanordnung im Atom.

Zunächst wurde diesem Verlangen nur in sehr grober Weise entsprochen. Es wurde das Kohlenstoffatom als Kugel angesehen, in welcher die 6 Elektronen sich beliebig herumbewegen konnten, und die Beobachtungen benutzt, um auf den Radius dieser Kugel zu schließen. Dabei ergab sich, daß derselbe (im Diamant) ungefähr gleich dem vierten Teil des Abstandes der Atommittelpunkte ist. Trotz jener Annahme, durch die alle Einzelheiten gewaltsam nivelliert werden, hat die Bestimmung ein Interesse, da der aus dieser Bestimmung hervorgehende Atomdurchmesser wirklich diesen Namen verdient, was man z. B. von den in der kinetischen Gastheorie nach den klassischen Methoden bestimmten Größen gleichen Namens nicht ohne weiteres behaupten kann. Tatsächlich messen die Durchmesser der kinetischen Gastheorie die Abstände, bis auf welche die Atome oder Moleküle sich infolge ihrer kinetischen Energie unter Überwindung abstoßender Molekularkräfte nähern können. Mit den wirklichen Dimensionen des Elektronensystems der Atome hängen sie nur mittelbar zusammen. Neuerdings haben W. L. Bragg und seine Mitarbeiter schöne und genaue Messungen über die Winkelabhängigkeit der Streuamplitude einiger Atome veröffentlicht, wobei die Reflexionsmethode zugrunde gelegt und zur Reduktion der Messungen eine von Darwin ausgearbeitete Theorie verwendet wird³⁾. Zwar ergeben die Kurven auch bei dieser genauen Bestimmung nicht die Möglichkeit, aus ihnen ohne weiteres die Elektronenanordnung zwangsläufig abzuleiten. Aber das ist wohl auch kaum von noch so guten Beobachtungen zu erwarten. Dagegen ist es Bragg sehr wohl möglich, auf Grund bestimmter Annahmen über die Elektronenbahnen im Atom die zu erwartende Streuamplitude als Funktion des Winkels zu berechnen und durch Vergleich mit der experimentellen Kurve manche von diesen Annahmen als unzutreffend abzutun. Es scheint, daß die beste Übereinstimmung erreicht wird mit Modellen, über welche Bohr in der letzten Zeit einige kurze

³⁾ Die Idee, inneratomare Interferenzen für die eigenartigen Intensitätsverhältnisse verantwortlich zu machen, ist an vielen Stellen der Literatur (ich zähle jetzt vier) ungefähr gleichzeitig und offenbar unabhängig aufgetaucht. 1914—1915 wiesen darauf hin W. H. Bragg, Darwin, Debye und Compton. Unter diesen ist Darwin zeitlich der erste.

Andeutungen veröffentlicht hat, welche hoffentlich bald durch eine ausführlichere Darstellung, insbesondere der zugrunde gelegten Prinzipien, gefolgt werden mögen. Daß uns so eine Methode zur Verfügung steht, einen direkten Aufschluß über das Atominnere zu gewinnen nach denselben Prinzipien, wonach man z. B. aus gewissen Besonderheiten des Regenbogens auf die Größe der erzeugenden Wassertröpfchen schließt, ist von ganz besonderem Interesse.

Es wäre verfehlt, wollte man mit den bisherigen theoretischen Überlegungen und experimentellen Methoden alles Wünschenswerte als auch nur prinzipiell erreicht ansehen. Die Theorie ist in ihrem Kern der Dispersionstheorie der Optik nachgebildet, vermeidet aber vorsichtigerweise die Nähe der möglichen Eigenfrequenzen der Elektronen. Daher die Annahme der freien Beweglichkeit derselben und damit, bei den gebräuchlichen Wellenlängen der Primärstrahlung, die Beschränkung auf Atome mit kleinem Atomgewicht. Es ist keineswegs klar, wie die Verbesserung der Theorie zu geschehen hat für Fälle, bei denen die Frequenz der Eigenstrahlung sich derjenigen der anregenden Strahlung nähert. Zwar ist ein formaler Ansatz ohne weiteres möglich, das Interessante liegt aber dort, wo man die Eigenfrequenzen in Beziehung zu den Atomeigenschaften setzen will. Ohne eine Verletzung der Maxwell'schen Theorie und eine Heranziehung von Quantengesetzen wird man sicher nicht auskommen. Das zeigt schon z. B. der ähnlich liegende Fall der optischen Absorptionslinien im Natriumdampf, die selber in ihren Frequenzen rein quantenphänomenologisch erklärt sind durch die Energiedifferenzen der zugehörigen stationären Bahnen, für die Lichtfortpflanzung aber so wirken, als gäbe es tatsächlich im Na-Atom Elektronen, welche mit jener Frequenz und zugleich in fester Phasenbeziehung zur erregenden Welle hin- und herpendeln. Auch die experimentelle Methode ist nicht eigentlich dem besonderen Zwecke angepaßt. Die interessante Veränderlichkeit der Streuamplitude mit dem Beobachtungswinkel kann nur erschlossen werden auf einem längeren Wege nach einer Reihe von Reduktionen, die dazu dienen, alles, was auf Rechnung der regelmäßigen Lagerung der Atome im Kristall kommt, zu eliminieren. Es ist klar, daß eine Methode, bei der ein solcher Eliminationsprozeß von vornherein unnötig wäre, sehr den Vorzug verdienen würde. Es scheint aber besonders schwierig zu sein, die vielen, für den vorliegenden Zweck eine Komplikation bedeutenden Interferenzmöglichkeiten durch eine geschickte experimentelle Anordnung zu umgehen. Zeigen doch sogar Flüssigkeiten solche störenden Interferenzen schon allein deshalb, weil die Moleküle einander gegenseitig endliche Raumteile verdecken, und zwar, trotzdem die Lagerung der Moleküle im Raume völlig ungeordnet ist.

Läßt also sowohl Theorie wie Experiment noch

zu wünschen übrig, so ist es doch gelungen, mit diesen mangelhaften Mitteln seit der Laueschen Entdeckung ein gutes Stück weiter vorzudringen, aber auf einem Wege durch jene Entdeckung eröffnet und mit denselben theoretischen Grundansichten über die Interferenz, welche die Lauesche Theorie kennzeichnen.

Literatur.

(Originalabhandlungen.)

- H. Rubens u. F. Nichols, Wärmestrahlen großer Wellenlänge. Wied. Ann. 60, S. 418, 1897.
- H. Rubens u. Wood, Isolierung langwelliger Wärmestrahlung durch Quarzlinien. Berl. Sitz.-Ber. S. 1122, 1910.
- H. Rubens u. Hollnagel, Messungen im langwelligem Spektrum. Berl. Sitz.-Ber. S. 26, 1910.
- H. Rubens, Über langwellige Reststrahlen des Kalkspath. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, S. 102, 1911.
- C. G. Barkla, Die Energie der sekundären Röntgenstrahlung. Phil. Mag. 7, S. 543, 1904.
- C. G. Barkla, Polarisierete Röntgenstrahlung. Phil. Transact. A 204, S. 467, 1905; Proc. Roy. Soc. 74, S. 474, 1905; 77, S. 247, 1906. Sekundäre Röntgenstrahlung. Phil. Mag. 11, S. 812, 1906.
- H. Haga, Polarisierung von Röntgenstrahlen und Sekundärstrahlen. Proc. of Amst., 30. Juni 1906; Ann. d. Phys. 23, S. 439, 1907.
- J. Herweg, Polarisation von Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. 29, S. 398, 1909.
- C. G. Barkla u. Sadler, Die Absorption von Röntgenstrahlen. Phil. Mag. 17, S. 739, 1909.
- F. Haber, Zusammenhang ultraroter und ultravioletter Eigenfrequenzen. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, S. 1117, 1911.
- W. Friedrich, P. Knipping u. M. v. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Münch. Ber. S. 303, 1912; Ann. d. Phys. 41, S. 971, 1913.
- M. v. Laue, Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Münch. Ber. S. 363, 1912.
- W. H. u. W. L. Bragg, Die Spiegelreflexion der Röntgenstrahlen. Nature 90, S. 410, 1912.
- C. G. Barkla u. Martyn, Reflexion der Röntgenstrahlen. Nature 90, S. 435, 1912.
- W. Friedrich, Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 14, S. 317, 1913.
- W. H. Bragg, Die Spiegelreflexion der Röntgenstrahlen. Proc. Roy. Soc. A 88, S. 277, 1913; 88, S. 428, 1913.
- P. Debye, Einfluß der Wärmebewegung auf die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. 15, S. 678, 1913.
- P. Debye, Über die Intensitätsverteilung in den mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbildern. Verh. d. D. Phys. Ges. 15, S. 738, 1913.
- P. Debye, Spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen mittels Reflexion und Wärmebewegung. Verh. d. D. Phys. Ges. 15, S. 857, 1913.
- W. L. Bragg, Die Reflexion von Röntgenstrahlen (zusf. Ber.). Jahrbuch der Rad. u. El. 11, S. 346, 1914.
- C. G. Darwin, Theorie der X-Strahlreflexion. Phil. Mag. 27, S. 315, 675, 1914.
- M. v. Laue, Über den Temperatureinfluß bei den Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. 42, S. 1561, 1914.
- P. Debye, Interferenzen von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. Ann. d. Phys. 43, S. 49, 1914.
- M. v. Laue u. St. von Lingen, Experim. Untersuchungen über den Debyeeffekt. Phys. Z. 15, S. 75, 1914.
- W. H. Bragg, Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. Phil. Mag. 27, S. 881, 1914.

- E. *Schrödinger*, Über die Schärfe der mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbilder. *Phys. Z.* 15, S. 79, 1914.
- E. *Schrödinger*, Zur Theorie des Debyeeffekts. *Phys. Z.* 15, S. 497, 1914.
- P. *Debye*, Zerstreuung von Röntgenstrahlen. *Ann. d. Phys.* 46, S. 809, 1915.
- W. H. *Bragg*, Bakerian Lecture, März 1915; *Phil. Transact. A* 215, S. 253, 1915.
- H. *Compton*, Elektronenanordnung in Atomen. *Nature*, Mai 1915.
- P. *Debye* u. P. *Scherrer*, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. Mitteilung: *Gött. Nachr.* 4. Dez. 1915, und *Phys. Z.* 17, S. 277, 1916; II. Mitteilung: *Gött. Nachr.* 1916, S. 16.
- W. *Kossel*, Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. *Ann. d. Phys.* 49, S. 229, 1916.
- C. G. *Barkla* u. *Dunlop*, Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Atomstruktur. *Phil. Mag.* 31, S. 222, 1916.
- H. *Compton*, Ein Röntgenspektrometer und das Hochfrequenzspektrum von Wolfram. *Phys. Rev.* 7, S. 646, 1916.
- A. W. *Hull*, Eine neue Methode der X-Strahl-Kristallanalyse. *Phys. Rev.* 10, S. 661, 1917.
- P. *Debye* u. P. *Scherrer*, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen. III. Mitteilung: *Phys. Z.* 18, S. 291, 1917.
- H. *Compton*, Intensität der Röntgenstrahlreflexion und Elektronenanordnung. *Phys. Rev.* 9, S. 29, 1917.
- P. *Debye* u. P. *Scherrer*, Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. *Gött. Nachr.* 2, S. 180, 1917.
- H. *Favén*, Über die bei der Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung. *Ann. d. Phys.* 54, S. 615, 1917.
- M. *Born* u. A. *Landé*, Über die absolute Berechnung von Kristalleigenschaften mit Hilfe Bohrscher Atommodelle. *Berl. Ber.* 1918, S. 1048. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 20, S. 210, 1918.
- K. *Fajans*, Thermochemische Prüfung der Bornschen Kristallgittertheorie. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 21, S. 539, 1919.
- F. *Haber*, Beiträge zur Konstitution der Metalle. *Berl. Ber.* 1919, S. 506 u. 990.
- D. *Coster*, Der Bindungsring im Diamant. *Proc. of Roy. Ac. of Amsterdam* XXI, 1919; XXII, S. 536, 1919.
- W. L. *Bragg*, Anordnung der Atome in Kristallen. *Phil. Mag.* 40, S. 169, 1920.
- P. P. *Ewald*, Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen, *Z. f. Phys.* 2, S. 332, 1920.
- T. *Aurén*, Streuung und Absorption von harten Röntgenstrahlen an den leichtesten Elementen. *Mitteil. des Nobelinstituts* Bd. 4, Nr. 5, 1920.
- G. A. *Schott*, Theorie der Streustrahlung von X- und γ -Strahlen, *Proc. Roy. Soc.* 96, S. 410, 1920.
- W. L. *Bragg*, James u. *Bosanquet*, Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen durch Steinsalz. *Phil. Mag.* 41, S. 309, 1921.
- R. *Glocke* u. *Kaupp*, Atomstruktur und Streustrahlung. *Z. f. Phys.* 5, S. 389, 1921; *Ann. d. Phys.* 64, S. 541, 1921.
- W. L. *Bragg*, James u. *Bosanquet*, Streuung der Röntgenstrahlen durch die Atome eines Kristalls. *Z. f. Phys.* 8, S. 27, 1921.
- W. L. *Bragg*, James u. *Bosanquet*, Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen durch Steinsalz. *Phil. Mag.* 42, S. 1, 1921.
- N. *Bohr*, Atomstruktur, *Nature* 107, S. 104, 1921.

Die Bedeutung des Lauediagrammes für die Kristallographie.

Von Paul Niggli, Zürich.

In der Geschichte der Naturwissenschaften bilden die letzten zwanzig Jahre Entwicklung der Mineralogie ein denkwürdiges Kapitel. Klar und deutlich ist aus ihnen zu ersehen, in welcher Weise der Ausbau angewandter und beschreibender Wissenschaften vor sich geht. Der Beginn des neuen Jahrhunderts stand im Zeichen der *physikalischen Chemie*. Die Ausarbeitung der Phasenlehre rückte die Anwendung auf die komplizierten Vorgänge der Mineralbildung in den Bereich des Möglichen. Die Fragestellungen wurden präziser, die Ausdrucksweise der Mineralogen paßte sich der Sprache der Physikochemiker an. Großen Dank schuldet man den Pionieren dieser Betrachtungsweise. Erfolg versprechende Resultate wurden, mit wenigen Ausnahmen, jedoch erst erzielt, als eine jüngere Generation, mit den Grundlagen der physikalischen Chemie völlig vertraut, experimentell zu arbeiten begann. Ein treffliches Vorbild waren ihnen die Untersuchungen J. H. van't Hoff's.

Auch in die Domäne der *Kristallographie* drang die physikalisch-chemische Betrachtungsweise. Wachstums- und Auflösungserscheinungen der Kristalle, Polymorphie und Isomorphie wurden von ihrem Standpunkte aus neu unter-

sucht. Der Kristall war eine Phase geworden, wie Flüssigkeiten und Gase. Strukturfragen traten ganz in den Hintergrund. Die beschreibende Kristallographie, glücklicherweise sorgsam gepflegt von einer kleinen Schar der Modeströmung nicht ganz Verfallenen, hatte wenig Anziehungskraft mehr. Die Zeit ihres letzten Aufschwunges, den sie unter P. Groths und E. Fedorows Führung genommen hatte, schien vorüber zu sein.

Da hatte vor nun zehn Jahren ein durch M. Laues Anregung von Knipping und Friedrich ausgeführter Versuch eine Neubelebung kristallographischer Forschung zur Folge, die in der Geschichte ihresgleichen sucht. In den Röntgenstrahlen war ein neues Mittel gefunden, die Struktur der Kristalle, das heißt ihren Aufbau aus kleinsten Teilchen, zu erforschen. Und dieses Mittel schien an Eleganz und Sicherheit alle bislang bekannten, von wenig fundierten Hypothesen abhängigen Verfahren weit zu überreffen. Insbesondere W. H. und W. L. Bragg erkannten die Bedeutung dieser Versuche für die Kristallographie, und am weiteren Ausbau beteiligten sich trotz des Krieges alle Nationen. Heute weiß jeder Chemiker und Physiker, daß er

ohne kristallographische Kenntnisse den wissenschaftlichen Tagesfragen nicht beikommen kann. Die Kristallstrukturlehre ist zu einem Brennpunkt geworden, in dem Physik und Chemie ihre Vereinigung finden.

Wie war das in der kurzen Zeit möglich? Die Beantwortung dieser Frage zeigt uns so recht, wie *spekulative Forschung* und *rein mathematische Aufgabenbildung* notwendige Elemente der Naturwissenschaften sind. Hätte nicht dank der genialen Forscher *R. J. Haüy* und *A. Bravais* und dank der gewissenhaften Ausarbeitung ihrer Hypothesen durch *L. Sohncke*, *A. Schoenflies* und *E. Fedorow* eine vollständige Theorie der Kristallstruktur vor jeglicher experimenteller Bestätigung existiert, wir würden heute über allgemeine Erkenntnisse nicht hinausgekommen sein. Es ist kein Zufall, daß *Laues* Entdeckung in *München* gemacht wurde, wo einer der wenigen deutschsprachigen Forscher Kristallographie doziert, der von jeher der Besprechung der Kristallstruktur besondere Sorgfalt widmete. Ohne die felsenfeste Überzeugung, daß die Kristalle raumgitterartigen Aufbau bestimmter Dimensionierung besitzen, sind des Physikers Versuche nicht denkbar. Es ist kein Zufall, daß die ersten Kristallstrukturbestimmungen in England gemacht wurden, wo durch *Barlows* und *Poppes* Forschungen ein einfaches Prinzip der Kristallstruktur, das Prinzip der dichtesten Kugelpackungen, ausgearbeitet worden war.

Eine an sich rein mathematische Theorie des Kristallaufbaues aus diskreten Massenteilchen lag also im Zeitpunkt der Münchener Versuche vor. Sie ihres nur mathematischen Charakters zu entkleiden, physikalisch und chemisch zu interpretieren, war den an *Laues* Entdeckung anschließenden Untersuchungen beschieden. Sehen wir einmal zu, welches die bis heute erzielten Resultate sind.

Kristallgeometrische Ergebnisse.

Immer und immer wieder hört man, daß die mangelhafte Entwicklung des Raumvorstellungsvermögens die größten Schwierigkeiten für das Eindringen in unser neues Forschungsgebiet darbietet. In der Tat, wem die phänomenologische Kristallographie mit ihren simplen 32 Kristallklassen und ihren wenigen verschiedenen Formen nicht erlernbar scheint, der möge sich hüten, die Kristallstrukturlehre mit ihren 230 verschiedenen Raumsystemen und ihren vielen durch verschiedene Punktlagen gegebenen Unterfällen zu studieren. Das aber muß einmal gesagt werden, eine moderne Strukturbestimmung verlangt diesen Überblick. In sehr vielen neueren, an sich sicherlich verdienstvollen Arbeiten finden sich Schlußfolgerungen, die völlig unberechtigt sind, und die nur möglich waren, weil den Autoren die Übersicht über die ganze Mannigfaltigkeit fehlte. Da in unserer raschlebigen Zeit jedermann anderes zu tun hat, als Korrek-

turen anzubringen, werden diese Trugschlüsse oft nicht aufgedeckt und gehen in die Literatur über. Dem kann meiner Ansicht nach nur ein innigeres Zusammenarbeiten von Physiker und Kristallograph steuern.

Im besonderen standen und stehen zum Teil jetzt noch 4 Hauptfragen der geometrischen Kristallographie des Diskontinuums zur Diskussion. 1. Wenn wir sagen, die Kristalle seien raumgitterartig aus Massenteilchen aufgebaut, so bleibt die Art, in der das möglich ist, unbestimmt, solange das Verhältnis zwischen Teilchengröße und Raumgitterkonstanten nicht feststeht. Raumgitterstruktur bedeutet bestimmt geordnete Massenverteilung, derart, daß parallel gleiche Verhältnisse sich in Eckpunkten lückenlos und parallel aneinander gereihter Parallelepipede vorfinden. In welcher Beziehung stehen nun die Kantenlängen dieser Gitterbereiche zu den Teilchengrößen: Elektron, Atom und Molekül? Sind sie ein Vielfaches der Molekülgröße, der Atomgröße oder der Elektronengröße? Schon vor den *Laueschen* Experimenten stand für den, der Dimensionierungsfragen zu behandeln versteht, fest, daß die Perioden der Wiederholung von der Größenordnung der Angströmeinheiten ($\text{\AA}$) sein müssen. Das nähert sich aber atomaren Verhältnissen. Der Kristall kann also nicht als Molekülgitter in der Weise ausgebildet sein, daß scharf gesonderte Einzelmoleküle in großen Abständen aufeinander folgen. *P. Groth* drückte diese Erkenntnis (siehe z. B. *Physikalische Kristallographie* 1903, S. 293) so aus: „Ein Kristall (unendlich ausgedehnt gedacht) besteht aus n ineinandergestellten regelmäßigen Punktsystemen, deren jedes von gleichartigen Atomen gebildet wird.“ Die Untersuchungen haben diese Vermutungen im vollen Umfang bestätigt, sofern wenigstens den experimentellen Forschungen die einfachste mögliche Deutung gegeben wird. In Richtung der kristallographischen Achsen finden wir beispielsweise folgende Perioden der Wiederholung parallel gleicher Lage bei verschiedenen Substanzen. Die in Klammern stehenden Zahlen geben an, wie viele Moleküle der hingeschriebenen Formulierung in einem Paralleleped dieser Kantenlängen (*Elementarparallelepiped*) vorhanden sind. Es bedeuten a , b , c diese Kantenlängen, α , β , γ die Winkel zwischen den Kanten, entsprechend der üblichen kristallographischen Bezeichnung.

Die Gitterstruktur der Kristalle ist somit so dimensioniert, daß erst die Kenntnis der Einzelatomlagen ein Verstehen gestattet. *Die Atomschwerpunkte sind bereits für die einfachste Betrachtung konstituierende Punktlagen.*

2. Mit diesen Verhältnissen steht eine zweite Frage in engem Zusammenhang. Die tatsächlich beobachtbaren Kristallsymmetrien lassen sich, wie *Schoenflies* zuerst gezeigt hat, auf reine Anordnungs-symmetrien zurückführen. Das heißt, durch bestimmte Gruppierung an sich

Tabelle 1.

Formel	Zahl der Moleküle	Dimensionen (Länge in Å = 10 ⁻⁸ cm)	System
Cu	(4)	$a = b = c = 3,61 \text{ Å}$	kubisch
Ag		$a = b = c = 4,06$	
Au		$a = b = c = 4,05$	
Feγ		$a = b = c = 5,56$	
Co		$a = b = c = 3,57$	
Niα		$a = b = c = 3,53$	
Pb		$a = b = c = 4,91$	
Th		$a = b = c = 5,11$	
Al		$a = b = c = 4,07$	
Ca		$a = b = c = 5,56$	
Li	(2)	$a = b = c = 3,50$	kubisch
Na		$a = b = c = 4,30$	
Cr		$a = b = c = 2,91$	
Feα		$a = b = c = 2,86$	
Ni		$a = b = c = 2,76$	
W		$a = b = c = 3,18$	
C Diamant		$a = b = c = 3,53$	
Si		$a = b = c = 5,43$	
Sn (grau)		$a = b = c = 6,46$	
Sn (weiß)	(3)	$a = b = 5,84, c = 2,37, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
Mg	(2)	$a = b = 3,22, c = 5,23$	hexagonal
Co	(2)	$a = b = 2,52, c = 4,1$	
Osmiridium	(2)	$a = b = 2,90, c = 4,60$	
As metallisch	(2)	$a = b = c = 4,14, \alpha = \beta = \gamma = 54^\circ 8'$	
Sb metallisch		$a = b = c = 4,50, \alpha = \beta = \gamma = 56^\circ 37'$	rhomboedrisch
Bi metallisch		$a = b = c = 4,72, \alpha = \beta = \gamma = 57^\circ 16'$	
C Graphit		$a = b = c = 3,70, \alpha = \beta = \gamma = 39^\circ 45'$	
LiF	(4)	$a = b = c = 4,02$	kubisch
LiCl		$a = b = c = 5,11$	
LiBr		$a = b = c = 5,47$	
LiJ		$a = b = c = 5,99$	
NaF		$a = b = c = 4,63$	
NaCl		$a = b = c = 5,63$	
NaBr		$a = b = c = 5,95$	
NaJ		$a = b = c = 6,45$	
KF		$a = b = c = 5,35$	
KCl		$a = b = c = 6,27$	
KBr		$a = b = c = 6,57$	
KJ		$a = b = c = 7,04$	
RbCl		$a = b = c = 6,57$	
RbBr		$a = b = c = 6,87$	
RbJ		$a = b = c = 7,32$	
MgO	(4)	$a = b = c = 4,22, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
PbS	(4)	$a = b = c = 5,94, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
ZnS Zinkblende	(4)	$a = b = c = 5,41, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
ZnO	(2)	$a = b = 3,22, c = 5,2, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	hexagonal
AgJ	(2)	$a = b = 4,57, c = 7,50, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	hexagonal
H ₂ O	(2)	$a = b = 3,46, c = 5,33, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	hexagonal
CaF ₂	(4)	$a = b = c = 5,47, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
Cu ₂ O	(2)	$a = b = c = 4,29$	kubisch
FeS ₂ Pyrit	(4)	$a = b = c = 5,40$	
TiO ₂ Rutil	(2)	$a = b = 4,52, c = 2,91, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
TiO ₂ Anatas	(8)	$a = b = 5,27, c = 9,37, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
SnO ₂	(2)	$a = b = 4,67, c = 3,14$	tetragonal
ZrSiO ₄	(8)	$a = b = 9,20, c = 5,87$	tetragonal
YPO ₄	(8)	$a = b = 9,60, c = 5,94$	tetragonal
SiO ₂ Quarz	(3)	$a = b = 4,88, c = 5,37, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	hexagonal

Formel	Zahl der Moleküle	Dimensionen (Länge in Å = 10 ⁻⁸ cm)	System
(NH ₄) ₂ PtC ₆	(4)	$a = b = c = 9,84, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
Al ₂ O ₃ Korund	(2)	$a = b = c = 7,13 \text{ Å}, \alpha = \beta = \gamma = 30^\circ 24'$	} rhomboedrisch
Fe ₂ O ₃	(2)	$a = b = c = 7,63, \alpha = \beta = \gamma = 30^\circ 19'$	
Fe ₃ O ₄	(8)	$a = b = c = 8,36, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
Mn(OH) ₂	(2)	$a = b = 3,34, c = 4,68, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	} hexagonal
Mg(OH) ₂	(2)	$a = b = 3,13, c = 4,75, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$	
CaCO ₃ Calcit	(2)	$a = b = c = 6,34 \text{ bzw. } 6,16, \alpha = \beta = \gamma = 46^\circ 6'$	} rhomboedrisch
MnCO ₃	(2)	$a = b = c = 5,61, \alpha = \beta = \gamma = 47^\circ 46'$	
MgCO ₃	(2)	$a = b = c = 5,64, \alpha = \beta = \gamma = 48^\circ 10'$	
NaNO ₃	(2)	$a = b = c = 6,31, \alpha = \beta = \gamma = 47^\circ 14'$	
NaClO ₃	(4)	$a = b = c = 6,55, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	} kubisch
NaBrO ₃	(4)	$a = b = c = 6,74, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Cs(ClJCl)	(1)	$a = b = c = 5,47, \alpha = \beta = \gamma = 70^\circ 42'$	rhomboedrisch
NH ₄ J	(4)	$a = b = c = 7,2, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch
N(CH ₃) ₄ J	(2)	$a = b = 7,88, c = 5,69, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
[SiO ₄] Mg ₂	(4)	$a = 4,84, b = 10,40, c = 6,10, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	rhombisch
Zimtsäure (Trans)	(4)	$a = 11,65, b = 14,10, c = 4,26, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 98^\circ 60'$	monoklin

völlig beliebig gestalteter und gelegener Atome lassen sich Massenteilchenhaufen aufbauen, denen als Ganzes die Symmetrie irgendeiner der 32 Kristallklassen zukommt. Je höher die verlangte Symmetrie ist, in um so mehr verschiedenen Stellungen muß dann jedoch ein und dasselbe Teilchen auftreten, damit das Gesamtmotiv die hohe Symmetriewirkung erzeugen kann. Ein Beispiel: Kubisch holloedrische Kristalle müßten von jeder in der stöchiometrischen Formel in der Einzahl vorkommenden Atomart mindestens 48 verschieden zueinander gelagerte Teilchen im Elementarwürfel besitzen. Die Zusammenstellung von vorhin zeigt, daß die Zahl der im Elementarparallelepiped auftretenden Atome oder Moleküle gleicher Art meist eine kleine ist. Für anorganische Verbindungen beträgt sie für letztere häufig 2, 4 oder 8. Die Kristallsymmetrie ist in solchem Falle nicht nur die Resultante an sich beliebig gelegener, lediglich symmetrisch gruppierter Atome, sondern sie ist zum Teil bestimmt durch die spezielle Lage, Anordnung, Beschaffenheit und Symmetriewirkung der Teilchen selbst. Das ist eines der wichtigsten Ergebnisse der letzten 10 Jahre.

3. Ein Sonderfall stand in der Zeit vor Aufindung der Lauediagramme besonders ernstlich zur Diskussion. Wenn ein und dieselbe Atomart in einem Kristallgebäude in verschiedenen Stellungen auftritt, sind diese dann alle deckgleich (Sohnke) oder können sie auch nur spiegelbildlich gleich sein (Schoenflies)? Die Strukturbestimmung hat entschieden, daß letzteres ebenso wahrscheinlich ist und in manchen Fällen zur Deutung der beobachteten phänomenologischen Symmetrie angenommen werden muß.

4. Die vorläufige Erledigung dieser Hauptfragen ermöglichte, die Lösung der praktisch wichtigen Frage nach der für Strukturbestimmungen zweckmäßigsten Darstellung der 230

Raumgruppen in Angriff zu nehmen. Es war das der gruppentheoretischen Ableitung von Schoenflies gegenüber eine durchaus neuartige Aufgabe. Jeder der 230 Gruppen von Deckoperationen entspricht eine im Raum bestimmt verteilte Kombination von Symmetrieelementscharen (Raumsysteme). Es galt nun jedes dieser Raumsysteme analytisch-geometrisch vollständig zu erforschen und die Ergebnisse derart darzustellen, daß eine Übersicht über die möglichen Fälle verschiedener Punktlagen resultierte. Eine erste Lösung vermittelt des Verfassers Buch über die „Geometrische Kristallographie des Diskontinuums“, mit dessen Hilfe nach Vorbestimmung einer Anzahl Größen (Größe des Elementarparallelepipeds; Zahl der darin befindlichen Moleküle) die Strukturmöglichkeiten vollständig übersehen werden können.

Die Bestimmung dieser Größen selbst und die Nutzbarmachung der Intensitätsmessungen zur endgültigen Festlegung der Atomschwerpunktlagen richtet sich nach dem besonderen Verfahren, welches angewandt wird. Im wesentlichen sind drei in dieser Zeitschrift schon mehrfach behandelte Methoden mit mannigfachen Varianten bekannt. Die Auswertung kann mit Hilfe der Lauediagramme vorgenommen werden, oder auf Grund von direkten Intensitätsmessungen nach dem Braggschen Verfahren, oder sich stützend auf die Debye-Scherrer-Photogramme.

Jede dieser Methoden ist in den verflossenen Jahren ausgearbeitet und verbessert worden. Es ist von der Zukunft zu hoffen, daß sie noch weitere Verfeinerungen bringt.

Das kristallographisch übersichtlichste Bild vermittelt das Lauediagramm. Jedem Interferenzfleckchen kann eine kristallonomische Fläche zugeordnet werden. Es ist nicht ohne Interesse, daß bereits im Jahre 1858 L. Ditscheiner ein Projektionsverfahren (die Kreisprojektion) be-

schrieben hat, das im wesentlichen das Bild der Lauediagramme ergibt.

Bis heute ist die Struktur von etwa 80 Kristallarten soweit bekannt, daß die Lage der Atomschwerpunkte (ruhend gedacht) mit einiger Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann. Von vielen anderen Substanzen liegen Teilbestimmungen vor. In einfacher Weise können wir die Strukturen wie folgt beschreiben. Wir nehmen die Kanten des Elementarparallelepipedes zu Einheitsmaßstäben, legen den Nullpunkt in eine hochsymmetrische, womöglich mit Atomen besetzte Punktlage und geben die Koordinaten der übrigen Teilchenschwerpunkte darauf bezogen an. Nur diejenigen Orte sind zu fixieren, welche nicht durch Translationen (Parallelverschiebungen) von der Größe der Kantenlänge des Elementarkörpers aus schon bezeichneten hervorgehen, denn diese Translationen sind für den Gesamtteilchenhaufen sowieso als Deckbewegungen voranzusetzen. Eine Zusammenstellung der wichtigsten dem Verfasser bis jetzt bekannt gewordenen Bestimmungen vermittelt Tabelle 2. Die Koordinaten sind als $[[m \ n \ p]]$ geschrieben, der erste Wert bezieht sich auf die a -Achse, der zweite auf die b -Achse, der dritte auf die c -Achse.

Tabelle 2.

1. *Elemente*.¹⁾ In allseitig flächenzentrierten Würfelgittern mit $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ als konstituierenden Atomlagen kristallisieren:

Cu, Ag, Au, Fe_γ, Ni_α, Co, Pb, Th, Al, Ca, Pt, Pd, Ir, Rh.

Innenzentrierte Würfelgitter, das heißt mit $[[000]]$ und $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ als den Atomlagen, treten auf bei:

Li, Na, Cr, Fe_α, Fe_β, Ni, W.

Vom kubischen Typus des Diamantes mit den Atomschwerpunkten in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$, $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ sind:

C als Diamant, Si, Sn (grau).

Für weißes Sn ist bei tetragonalem Elementarparallelepiped berechnet worden: Sn in $[[000]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$.

Hexagonale Elementarparallelepipede mit der Atombesetzung in $[[000]]$ und $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$ kommen mit Sicherheit folgenden Elementen zu:

Ti, Zr, Ce, Mg, Co, Osmiridium, Os, Ru.

Vermutlich gehören u. a. auch Be, Zn, Cd hierher.

Rhomboedrische Elementarparallelepipede ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ von 90° verschieden) besitzen: Sb, As, Bi in den metallischen Modifikationen.

Bezogen auf $\{0 \ 2 \ 1\} = \{1 \ 1 \ 1\}$ als Elementarrhomboeder lauten die Atompunktlagen: $[[000]]$ und $[[m \ n \ p]]$, wobei $m = n = p$. Für Sb wurde im besonderen bestimmt $m = 0,463$.

¹⁾ In der Tabelle 1 nicht angegeben sind folgende Konstanten: (nach A. W. Hull)

Hexagonal...	a	c
Ti	2,97	4,72
Zr	3,23	5,14
Ce	3,65	5,16
Os	2,714	4,32

Für kubisch flächenzentriert kristallisierendes Ce und Th lauten $\alpha = 5,12$ bzw. 5,04.

Graphit bezogen auf $\{0 \ 2 \ 1\} = \{1 \ 1 \ 1\}$ als Elementarrhomboeder weist die C-Schwerpunkte in $[[000]]$ und $[[1/3 \ 1/3 \ 1/3]]$ auf.

2. *Verbindungen*. Kubische Kristallisation nach dem bei Steinsalz, NaCl zuerst gefundenen Typus A (= z. B. Na⁺) in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$, B (= z. B. Cl⁻) in $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$, $[[1/2 \ 0 \ 0]]$, $[[0 \ 1/2 \ 0]]$, $[[0 \ 0 \ 1/2]]$ ist für folgende binäre Substanzen nachgewiesen: Für die Alkalihalogenide mit Ausnahme von Cs-Salzen, für MgO (Periklas) und vermutlich die mit ihm verwandten Substanzen MgS, CaO, CaS, SrO, SrS, BaO, BaS¹⁾. Auch PbS Bleiglanz kristallisiert nach diesem Typus. CsCl hingegen ist aufgebaut aus Cs = $[[000]]$, Cl = $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$.

Bei Zinkblende (ZnS) und ihren Verwandten nimmt im Elementarwürfel R⁺⁺ die Lagen von $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$, S⁻⁻⁻ die von $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ ein. (MnS soll jedoch anders strukturiert sein.)

Deformierte, nun rhomboedrische, Gitter des gleichen Typus besitzt Carborund CSI.

Eine zweite Modifikation von ZnS, Wurtzit, kristallisiert hexagonal.

Auf hexagonales Elementarparallelepiped bezogen ist die Struktur vermutlich ähnlich der von ZnO, Rotzinkerz. Es liegt Zn in $[[000]]$ und $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$, O in schätzungsweise $[[0 \ 0 \ 3/8]]$, $[[2/3 \ 1/3 \ 7/8]]$.

Die Struktur von H₂O, Eis, scheint insofern verwandt zu sein, als die O-Atome gleich liegen wie die Zn-Atome von Rotzinkerz. Die Lage der H-Atome ist unbekannt.

AgJ ist vermutlich ähnlich gebaut, mit Ag in $[[000]]$, $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$ und J in $[[00 \ p]]$ und $[[2/3 \ 1/3, p - 1/2]]$.

Für CaF₂, Fluorit, lauten bei kubischer Symmetrie die Punktlagen: Ca = $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$. F = $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 1/4 \ 3/4]]$, $[[3/4 \ 3/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 1/4]]$. In (NH₄)₂ PtCl₆ nimmt der Schwerpunkt von PtCl₆ die Lage des Ca ein. An Stelle von F hat mau sich (NH₄) zu denken.

Cu₂O, Cuprit, weist im Elementarwürfel Cu in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ und O in $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$ auf²⁾.

Die kubischen mit Pyrit, FeS₂, isomorphen Verbindungen besitzen eine dem Typus Steinsalz ähnliche Struktur mit S₂ an Stelle von Cl, Fe an Stelle von Na. Im besonderen gilt für FeS₂: Fe in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$, S in ungefähr $[[39/100 \ 39/100 \ 39/100]]$, $[[61/100 \ 61/100 \ 61/100]]$, $[[11/100 \ 39/100 \ 69/100]]$, $[[11/100 \ 69/100 \ 39/100]]$, $[[39/100 \ 69/100 \ 11/100]]$, $[[61/100 \ 11/100 \ 69/100]]$, $[[69/100 \ 11/100 \ 39/100]]$, $[[89/100 \ 61/100 \ 11/100]]$.

TiO₂ als Rutil kristallisiert tetragonal. Es liegen die Ti-Atome in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$, die O-Atome in $[[31/100 \ 69/100 \ 0]]$, $[[19/100 \ 19/100 \ 1/2]]$, $[[69/100 \ 31/100 \ 0]]$, $[[81/100 \ 81/100 \ 1/2]]$.

Verwandt ist SnO₂, Kassiterit.

Für ZrSiO₄, Zirkon, soll gelten: Zr in $[[000]]$, $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 1/4]]$,

¹⁾ Neuere eigene Untersuchungen an SrO machen diese Vermutung zweifelhaft.

²⁾ Damit isomorph ist nach eigenen strukturellen Untersuchungen Ag₂O.

$[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$, Si in $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 0]$, $[0 \frac{1}{2} 0]$, $[0 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$. Die Lage der O-Atome scheint mir noch nicht mit nötiger Sicherheit festgestellt zu sein.

Entsprechend Zirkon scheint Xenotim YPO_4 gebaut zu sein.

TiO_2 besitzt auch eine zweite tetragonale Modifikation: **Anatas**. Für deren Struktur gilt folgendes: Ti in den gleichen Koordinatenlagen wie C im Diamant. Doch ist das Gitter tetragonal deformiert. Über und unter jedem Ti-Atom im Abstand von $\frac{1}{5}c$ liegen die O-Atome.

Magnetit $[\text{Fe}_2\text{O}_4]\text{Fe}$ ist ein Glied der isomorphen Spinnellgruppe.

Im Magnetit liegen die Schwerpunkte des zweiwertigen Eisens in den Punkten $[[000]]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$.

Die Schwerpunkte des dreiwertigen Fe haben demgegenüber die Koordinaten: $[\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}]$, $[\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}]$, $[\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8}]$, $[\frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}]$, $[\frac{1}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8}]$, $[\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}]$, $[\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{7}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}]$, $[\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}]$, $[\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}]$, $[\frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8}]$, $[\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}]$, $[\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}]$.

Die Lage der 32 O-Atome kann man sich geometrisch etwa so veranschaulichen. Sie sind derart gruppiert, daß die Sauerstoffatome um die 4 ersten Fe'' -Atome in den Eckpunkten positiver Tetraeder, um die 4 zweiten Fe'' -Atome in den Eckpunkten negativer Tetraeder liegen.

Jedes Fe'' -Atom ist dann im Zentrum eines regelmäßigen Oktaeders, dessen Ecken von Sauerstoffatomen besetzt sind. Die Sauerstoffatome liegen somit in Punkten, wie $[\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8}]$, $[\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}]$, $[\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}]$, $[\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}]$ usw.

Einander ähnliche Struktur scheinen die hexagonalen Mineralien **Mn(OH)₂**, **Pyrochroit** und **Mg(OH)₂**, **Brucit** zu besitzen. Auf hexagonales Elementarparallelepiped (siehe Zusammenstellung 1) bezogen, ergeben sich für Mn bzw. Mg als Punktlage $[[000]]$. O von (OH) liegt bei Pyrochroit vermutlich in $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}]$ und $[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}]$. Die O-Atome von Mg(OH)_2 werden in ihren Koordinatenwerten nicht sehr verschieden sein.

Die **Karbonate** der **Calcitgruppe** kristallisieren folgendermaßen: Das morphologische Rhomboeder $\{4 0 \bar{4} 1\} = \{3 1 1\}$ ist Elementarparallelepiped.

Darauf bezogen lauten die Punktlagen: $\text{R}'' = [[000]]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$; $\text{C} = [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]$; $\text{O} = [\frac{1}{4} + n, \frac{1}{4} - n, \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4} + n, \frac{1}{4} - n]$, $[\frac{1}{4} - n, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + n]$, $[\frac{3}{4} - n, \frac{3}{4} + n, \frac{3}{4}]$, $[\frac{3}{4}, \frac{3}{4} - n, \frac{3}{4} + n]$, $[\frac{3}{4} + n, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} - n]$.

n ist für verschiedene Karbonate bestimmt worden hat jedoch nach den verschiedenen Verfahren nicht übereinstimmende Werte ergeben.

Analog gebaut ist NaNO_3 .

Für das kubisch kristallisierende NaClO_3 wurde berechnet (bezogen auf krist. wichtigen Nullpunkt):

$\text{Na} = [\frac{1}{12} \frac{1}{12} \frac{1}{12}]$, $[\frac{11}{12} \frac{5}{12} \frac{7}{12}]$, $[\frac{11}{12} \frac{7}{12} \frac{5}{12}]$, $[\frac{5}{12} \frac{7}{12} \frac{11}{12}]$; $\text{Cl} = [\frac{5}{12} \frac{5}{12} \frac{5}{12}]$, $[\frac{5}{12} \frac{1}{12} \frac{11}{12}]$, $[\frac{7}{12} \frac{11}{12} \frac{1}{12}]$, $[\frac{1}{12} \frac{11}{12} \frac{7}{12}]$.

Die O-Atome liegen trigonisch um die Cl-Atome. Beispielsweise derart, daß die Koordinaten des einen Atomes heißen: $[\frac{1}{2} \frac{5}{12} \frac{11}{36}]$.

Ganz ähnlich verhält sich NaBrO_3 .

Caesiumdichlorojodid CsClJCl ergab ein Rhomboeder $\{0 2 \bar{2} 1\} = \{1 1 \bar{1}\}$ als einfachstes Strukturhomoeder mit Cs in $[[000]]$, J in $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, Cl in $[[0,31, 0,31, 0,31]]$ und $[[0,69, 0,69, 0,69]]$.

NH_4J ist in bezug auf die Schwerpunkte von N und J gleich gebaut wie Kochsalz, während andere Ammoniumhalogenide davon abweichen.

$\text{N(CH}_3)_4\text{J}$ ist vermutlich so gebaut, daß bei tetragonalem Elementarparallelepiped J die Punktlagen $[[000]]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,192]$ besetzt, N die Punktlagen $[[0 \frac{1}{2} 0,596]]$, $[\frac{1}{2} 0 0,596]$. Die C-Atome sind bisphenoidisch um die N-Atome, die H-Atome vermutlich bisphenoidisch um die C-Atome gruppiert. Eine andere Deutung ist jedoch auch versucht worden.

Über die Größe der Elementarparallelepipede hat die 1. Tabelle Auskunft gegeben. Die Daten sind der „Zeitschrift für Kristallographie“ entnommen, die jeweiligen fortlaufend über Neubestimmungen referiert.

Physikalische und chemische Ergebnisse.

Hatte man unmittelbar vor 1912 den Kristall meist als Phase schlechthin, ohne Rücksicht auf seine innere Konstitution, behandelt (französische Forscher hatten indessen von jeher die Strukturprobleme in den Vordergrund gestellt), so änderte sich mit *Laues* großer Entdeckung der Standpunkt völlig. Die Umwälzung ist am besten daraus ersichtlich, daß von Physikern und Chemikern nicht selten der Meinung Ausdruck gegeben wird, erst jetzt sei die Kristallographie in den Rang einer wirklichen Wissenschaft erhoben worden. Dem kann nun allerdings nicht beigegeben werden. Das gleiche Jahr, das die zehnjährige Wiederkehr einer für sie sicherlich wichtigsten Entdeckung bringt, ist zugleich das 100. Jahr seit dem Tode jenes Mannes, der das oben genannte Verdienst voll und ganz in Anspruch nehmen darf: *R. J. Haüy*. Es gibt nicht eine der heute im Vordergrund stehenden Fragen, die nicht schon vorher, auch vom strukturellen Standpunkte aus, diskutiert und untersucht worden wäre. Alle in Angriff zu nehmen und in Angriff genommenen Probleme können, wenn es auch oft den Forschern nicht bewußt wird, von einem reichhaltigen und meist sorgfältig gesichteten Tatsachenmaterial ausgehen. Jedoch das meiste blieb interne Angelegenheit der Kristallographie. Die Unbestimmtheit der Strukturvorstellung nötigte zu außerordentlicher Vorsicht. Zudem, wie in der physikalischen Chemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine gegen die atomistische Lehre gerichtete Strömung Fortschritte machte, so auch in der Kristallographie. Deshalb wurde *Laues* Entdeckung mit ihrer Aussicht, der nun endgültig bewiesenen Raumgitterstruktur mittels neuer Methoden auf den Leib rücken zu können, als wahre Erlösung empfunden. Aber auch die Physiker und Chemiker erkannten sehr bald, was der kürzlich verstorbene Göttinger Gelehrte *W. Voigt* in der Einleitung zu seiner großen

Kristallphysik schrieb: „daß die Musik der physikalischen Gesetzmäßigkeiten in keinem anderen Gebiet in so vollen und reichen Akkorden tönt, wie in der Kristallphysik“.

In der Tat, in Gasen und Flüssigkeiten sind die Massenteilchen, denen im Zeitalter der Atomphysik unser besonderes Interesse gilt, ungeordnet und wirr durcheinander gelagert. Ihre individuellen Eigenschaften kommen nur als Masseneffekt zur Geltung, insbesondere eventuell vorhandene Richtungsverschiedenheiten (*Anisotropieerscheinungen*) werden statistisch kompensiert. Ganz anders im Kristall. Die bestimmte, gesetzmäßige Anordnung ist, trotz der Temperaturbewegung, weit entfernt, die richtungsverschiedenen Effekte der Einzelteilchen zu verwischen, im Gegenteil, sie verstärkt sie zu meßbaren Größen. Das, allgemein gesprochen, vektorielle Verhalten kristallinischer Substanz (anisotropes Verhalten) ist geradezu bedingt durch die Art und Anordnung der Teilchen. Ein Studium dieser Phänomene gibt uns daher über die Natur von Einzelkräften Auskunft, die in enger Beziehung zur Konstitution der Materie stehen. Zudem, ein in seiner Struktur bekannter Kristall bietet genau definierte Verhältnisse der Feldwirkung; an ihm nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten zu forschen, erscheint daher besonders erfolgversprechend. Es ergeben sich so naturnotwendig die zwei Arbeitsrichtungen, die in der Jetztzeit ein gut Teil wissenschaftlicher Tätigkeit absorbieren. Man versucht die bereits bekannten kristallographischen, kristallphysikalischen und kristalchemischen Gesetzmäßigkeiten strukturell zu begründen, auf die Eigenschaften der Bauelemente und des Baues zurückzuführen. Neue Einblicke, neue Zusammenhänge werden uns so offenbar. Der Kristall ist aber auch das Versuchsobjekt par excellence geworden, das dazu dient, unsere modernen Anschauungen über die Konstitution der Materie zu prüfen und auszugestalten.

Es charakterisiert die Bedeutung der Laueschen Entdeckung, daß es bereits heute nach zehn Jahren unmöglich ist, in einem kurzen Überblick auch nur die wesentlichsten Resultate der durch sie angeregten Forschung darzustellen. Referate über Einzelgebiete, wie sie „Die Naturwissenschaften“ aus berufenen Federn je und je gebracht haben, müssen schon an dessen Stelle treten. So möchte ich mich darauf beschränken, einige im engeren Sinn kristallographische Problemstellungen zu erwähnen.

Aus den den Raumgittern zukommenden Dimensionsverhältnissen ergibt sich eine wichtige Konsequenz. Die den Kristall zusammenhaltenden Kräfte, die Kristallbindungskräfte, können nur solche sein, die auch sonst die Atome zu höheren Verbänden vereinigen. Nicht neue, in den Molekülen der flüssigen und gasförmigen Phase noch nicht enthaltene Kräfte sind bei der Kristallisation wirksam; die gleichen Kräfte, die

das Einzelmolekül formten, bauen nun in anderer Verteilung und mit anderer Wirkung den Kristall auf. Es ist des Chemikers ureigenes Forschungsgebiet, die Natur dieser Kraftäußerungen, die er Valenzen nennt, zu ergründen. Seinem Gebiet neu angegliedert hat sich die Kristallkunde. Oder um es noch deutlicher zu formulieren: wenn man folgerichtig sein will, muß man heute drei große, besonders auf organischem Gebiet durch Übergänge miteinander verbundene Klassen von Verbindungen unterscheiden: die einfachen Verbindungen, die Koordinationsverbindungen und die Kristallverbindungen. Wie die Nebervalenzen (der Name ist wohl das meist Anfechtbare von Werners bedeutender Theorie) der Koordinationsverbindungen nichts an sich Neues darstellen, sondern nur einen Ausdruck für die andersartige Wirkung und Verteilung des Kraftfeldes, so die Kristallbindungskräfte. Morphologisch ein und dasselbe Prinzip kommt in den drei Klassen zur Geltung. Die Atome und Ionen sind Bausteine für Gebilde höherer Ordnung, für einfache Verbindungen und Koordinationsverbindungen. Im kristallinen Bau erfährt das Prinzip der Bildung von Koordinationszentren seine vollkommene Ausgestaltung. Gewisse Teilchen wollen sich räumlich möglichst vollständig von anderen umgeben. Beschränkt sich diese Bestrebung auf Einzelzentren, so resultieren noch für sich bewegliche Moleküle; wird sie Allgemeinprinzip, so bilden sich Kristalle. Die Kristalle sind nicht Koordinationsverbindungen schlechthin, sie verhalten sich zu ihnen etwa so, wie diese zu den einfachen.

Macht man sich die hier skizzierte Betrachtungsweise zu eigen, so erhalten manche Probleme ein ganz anderes Aussehen, eine Reihe von einfachen Konsequenzen ergibt sich. Die zunächst am widerspruchsvollsten scheinende ist die folgende. Wenn der Chemiker eine Verbindung nachweisen will, so läßt er sie kristallisieren. In Wahrheit müßten wir sagen, er führt die im flüssigen oder gasförmigen Zustand vorhandene Verbindung in eine neue ihr koordinierte Kristallverbindung über. Es ist nicht so, daß seine Molekelart nun einfach kraft besonderer Gesetze unverändert den Kristall aufzubauen beginnt. Parallel mit der Einordnung ins Kristallgebäude geht, um mit den Chemikern zu sprechen, eine Neuordnung der Valenzen vor sich. Man wird einwenden können, daß eine solche Betrachtung die Grundlagen der präparativen Chemie erschüttere, denn die Existenz einer großen Zahl von Verbindungen ist in der Hauptsache durch Kristallisationsversuche „bewiesen“ worden. Zunächst kann man daraufhin antworten, daß auch sonst häufig die Überführung einer Verbindung in eine andere als Konstitutionsbeweis gilt. Dazu kommt folgendes. Der Kristall, als das im abiologischen Reich höchste morphologische Gebilde, bedarf zu seiner Entstehung zu-

meist gewisser Vorstufen. Diese Vorstufen sind aber nichts anderes als die Einzelmoleküle oder Ionen. Ihre besondere Konfiguration wird bis zu einem bestimmten Grad in den neuen Verbindungstypus hinübergerettet, bildet für ihn das Baumotiv und läßt sich als besonders hervortretende Baugruppe darin wiedererkennen. Die früher erwähnte Grothsche Ausdrucksweise, daß der Kristall aus ineinander gestellten Atomgittern bestehe, ist die Beschreibung einer *rein formalen* Eigenschaft. Beim Kristallisationsprozeß treten die Atome nicht aus ihren Verbänden, sondern bilden auf deren Grundlage ein Neues. Man hat daher zu versuchen, aus der Kristallstruktur den Prototyp der zugeordneten molekularen Verbindung herauszulesen und umgekehrt aus der molekularen Konstitution das mögliche zugehörige Kristallbild zu konstruieren. Für zwei Erscheinungen ist dies von ganz besonderer Wichtigkeit, für die *Polymorphie* und für das *Wachstum* und die *Auflösung der Kristalle*. Die Tatsache, daß ein- und derselbe Bauschalen-Chemismus verschiedenen Kristallarten zugrunde liegen kann, bedeutet, daß bei stöchiometrisch gleichem Verhältnis der Komponenten verschiedene Kristallverbindungstypen resultieren können. Manchmal unterscheiden sich diese nur sehr wenig voneinander, bei der Modifikationsänderung bleibt die Kristallgestalt als Ganzes erhalten. Es handelt sich dann um kleine innerstrukturelle Änderungen, die sich als notwendige Anpassung im Grunde genommen ein- und desselben Bautypus an neue Temperatur- und Druckbedingungen ergeben. Häufig findet man, daß Temperatursteigerung eine erhöhte Symmetriewirkung zuläßt, daß gewissermaßen Hemmungen, die bei tieferen Temperaturen die mit dem Bauplan an sich verträgliche höchste Symmetriewirkung nicht ermöglichten, bei intensiverer Wärmebewegung plötzlich verschwinden. Besonders Verbindungen bestimmter Atomarten zeigen diese Erscheinung, so daß mit der Umwandlung wohl innerkonstitutionelle Atomänderungen im Zusammenhang stehen. Eine systematische Untersuchung derartiger Modifikationsänderungen kann somit wichtige Anhaltspunkte über den Atombau geben.

Allerdings müssen wir berücksichtigen, daß der Begriff Atom nun seine Eindeutigkeit eingebüßt hat. Die *Pluralität der Atomzustände* tritt in der Kristallstruktur deutlich hervor. Die gleiche chemische Atomart wird in Abhängigkeit von dem sie umgebenden Feld etwas verschieden gebaut sein müssen, selbstverständlich bei im Großen gleichem Typus.

Dieser schwachen Polymorphie steht eine starke gegenüber, welche Modifikationen umfaßt, die *verschiedene Baustile* verwirklichen. Naturgemäß wird man auch zwischen ihnen Beziehungen auffinden können, wie etwa zwischen Rutil und Anatas, aber es wird sich doch in manchen Fällen jeder dieser Typen verschiedenen molekularen Vorstufen, seien sie nun polymer oder iso-

mer zueinander, koordinieren lassen. Die Entstehung der einen oder anderen Modifikation ist dann weitgehend von der Konstitution der Mutterlösungen abhängig. Jedem Bautypus kommt auch im instabilen Gebiet eine gewisse Haltbarkeit zu, so daß die Stabilitätsbeziehungen für die Frage nach der Genesis nur von untergeordneter Bedeutung werden.

Wohl kein Gebiet der Kristallographie hat zu gewissen Zeiten bei den anderen Disziplinen so wenig Anklang und Verständnis gefunden, wie das der beschreibenden Kristallkunde. Die Mannigfaltigkeit der Formentwicklung der einzelnen Mineralien wirkte abschreckend, und, da oft die Darbietung des Tatsachenmaterials ohne Berücksichtigung höherer Gesichtspunkte erfolgte, blieb die Mitarbeit aus. Heute ist das gründlich anders geworden. Die *Kristallmorphologie* gehört zum Reizvollsten, was dem angehenden Naturforscher, gleich welcher Richtung, geboten werden kann. Der Biologe wird für seine morphologische Betrachtungsweise reichen Gewinn davontragen, den Mathematiker wird es interessieren, wie auf Grund einer einzigen Annahme alle möglichen Symmetrieverhältnisse abgeleitet werden können, der Chemiker und Physiker lernt erkennen, daß die Wachstumsformen der Kristalle in enger Relation zu ihrer Struktur stehen. Der besondere Charakter der Kristallverbindungen bedingt, daß sie nach außen nie abgesättigt sind, daß ein Kristall unbegrenzt wachsen kann. Der Charakter der *Grenzschichten*, oder mit einem noch treffenderen Wort bezeichnet „*Übergangsschichten*“, ist jedoch abhängig von der Gesamtstruktur und der speziellen Lage zu deren Hauptlinien. Als Wachstumsflächen stellen sich ganz bestimmte, von Struktur zu Struktur wechselnde Ebenen ein. Auch die dem Wachstum reziproken Auflösungserscheinungen sind von artcharakteristischem und vektorielltem Verhalten. Wachstum und Auflösung entsprechen aber, nach unserer Auffassung, Bildung beziehungsweise Abbau eines Verbindungstypus, sind also in diesem Sinne chemische Vorgänge. Für sie trifft *Kohlschüppers* Bezeichnung *Topochemie* ganz besonders zu. Es hängt innig mit der Struktur des Rutil zusammen, daß diese Modifikation von TiO_2 gern säulig entwickelt ist, mit reicher Flächenentwicklung in der Zone der *c*-Achse, und es entspricht dem geänderten Bauplan in Anatas, daß hier nun besonders die Zone der Bipyramiden erster Stellung hervortritt. Wenn auch die diesbezüglichen Erörterungen noch nicht veröffentlicht sind, glaubt der Verfasser doch sagen zu dürfen, daß bis zu einem bestimmten Grade aus der Wachstumsentwicklung die Struktur sich voraussagen lasse und umgekehrt. Die charakteristische Kristallgestalt bietet uns also ein nicht leicht, aber eben doch deutbares Abbild der Kristallkonstitution. Wer sich dessen bewußt ist, wird den Einzelkristall mit ganz anderen Augen anschauen. Zunächst scheint zwar dieser Dar-

stellung zu widersprechen, daß der Kristallhabitus für ein- und dieselbe Mineralart ein wechselnder ist, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mutterlauge. Diese Erscheinung gestaltet jedoch das Problem nur noch interessanter. Es ist selbstverständlich, daß bei der Bildung oder der Zerstörung der Kristalle nicht nur der Kristall, sondern auch das Agens in Betracht zu ziehen sind. Beim Aufbau wird wiederum die Natur dessen, was wir als Vorstufen bezeichnet haben, für den Ablauf des Wachstumsprozesses maßgebend sein. Das Studium der Habitusverhältnisse gestattet daher auch darüber etwas auszusagen.

Da jeder Kristall als Verbindung in der Molekülgröße unbestimmt ist, bleibt natürlich auch die Auffassung als dem gasförmigen und flüssigen Zustand gleichberechtigte Phase bestehen. In dieser dem kristallisierten Aggregatzustand eigentümlichen Zweifelt ist geradezu ihr Wesentliches enthalten. Deutlich wird uns dies bei Betrachtung der *Isomorphieerscheinungen*. Die van't Hoff'sche Auffassung der Mischkristalle als feste Lösungen ist durchaus nicht für die Mehrzahl der Fälle zutreffend. Eher ist bei manchen Mischkristallbildungen die Verwandtschaft mit dem in der Chemie als *Substitution* bekannten Vorgang in den Vordergrund zu stellen. *M. von Laue* hat übrigens selbst zu diesen Fragen das Wort ergriffen, und wie fruchtbar die neue Betrachtungsart sein kann, zeigen Erörterungen von *Tammann* und *Vegard*. Ein Beispiel gibt so recht über die Verfeinerung kristallographischer Forschungsmethoden Auskunft. Schon lange ist bekannt, daß bestimmte bei höherer Temperatur mögliche Mischungen der Alkalifeldspate bei tieferen Temperaturen sich entmischen. Es entsteht dann ein Gemenge von Natron- und Kalifeldspat, das in der Petrographie unter dem Namen Perthit bekannt ist. Nun gibt es noch vollkommen homogen erscheinende Feldspate, die einen eigentümlichen Schein, den sogenannten Mondschein, aufweisen, eine Interferenzerscheinung, die auf irgendwie anomalen Bau hinweist. Es scheint nun dem Japaner *Kôzu* gelungen zu sein, röntgenometrisch darzutun, daß diese Adularmondsteine bereits aus zweierlei Raumgittern bestehen, und daß die beginnende, mit den übrigen

Methoden noch nicht nachweisbare Entmischung für die besonderen optischen Verhältnisse verantwortlich ist. Überhaupt zeigt uns ja die genauere Untersuchung immer mehr, daß Störungen im Kristallbau häufig sind, eine eigentliche „Pathologie der Kristalle“ beginnt sich zu entwickeln.

Soll ich nun noch davon sprechen, daß die sehr im Argen liegende Festigkeitslehre der Kristalle von der konsequent durchgeführten Annahme, daß die Kristallbindungskräfte elektrischer Natur sind, eine rationelle theoretische Grundlage zu bekommen hofft, und daß Arbeiten von *Born*, *Landé*, *Madelung* und anderen in dieser Richtung bereits schöne Resultate ergeben haben. Soll ich noch von den vorzugsweise mit den Namen *Ewald* und *Born* verknüpften Versuchen, die Kristalloptik strukturell zu begründen, erzählen oder den mathematisch nicht leichten Berechnungen der Gitterpotentiale? Soll ich mitteilen, wie die Gittermechanik uns Modifikationsänderungen, Gleitungen, Zwillingsbildungen verständlich werden läßt, wie die Symmetrien der Kristalle von den Baugruppensymmetrien abhängen, oder wie der Begriff der Löslichkeit eine neue Bedeutung erhält? Es würde den Rahmen dieses Aufsatzes weit übersteigen und scheint mir für den vorliegenden Zweck auch nicht nötig zu sein. Daß durch *Laue's* Entdeckung die Kristallographie nicht nur eine neue Methode erhalten hat, sondern eine Neu belebung in fast allen Gebieten aufweist, wird durch die vorstehenden Erörterungen deutlich geworden sein. Vor allem freut es uns Mineralogen, daß die Nachbarwissenschaften dem Kristall ein ganz anderes Interesse darbringen, als wie vor kurzem noch, denn nur Zusammenarbeit aller kann die weitere Forschung in richtige Bahnen leiten.

Wer sich über die neuen Strömungen innerhalb der Kristallographie weiter orientieren will, der möge das, trotz mancher Fremdbezeichnungen, populär geschriebene kleine Büchlein von *F. Rinne*, „Die Kristalle als Vorbilder des feingebaulichen Wesens der Materie“, oder des Verfassers „Lehrbuch der Mineralogie“ zur Hand nehmen. Noch besser allerdings wird es sein, wenn er sich die Mühe des Studiums der Originalabhandlungen nicht verdrießen läßt.

Beiträge zur Auswertung der Laue-Diagramme.

Von E. Schiebold, Leipzig.

Die Bedeutung *M. v. Laue's* fundamentaler Entdeckung für die Mineralogie und Kristallographie ist in dieser Zeitschrift schon mehrfach von berufener Seite gewürdigt worden (1, 2). Der geniale Gedanke, das hypothetische Raumgitter der Kristallographen als in der Natur in der erforderlichen Feinheit schon fertig vorliegendes

Beugungsgitter für die Röntgenstrahlen zu benutzen, führte zu dem klassischen Versuch von *W. Friedrich* und *P. Knipping* (3). Sein Gelingen eröffnete ein weites und gewaltiges Forschungsfeld, dessen Bearbeitung in den vergangenen zehn Jahren eine erstaunliche Fülle ungeahnter Ergebnisse gezeitigt hat. Die Versuchsanordnung

war höchst einfach. Ein ausgeblendetes feines Bündel von Röntgenstrahlen fällt auf einen Kristall, der auf dem Schlitten eines Spektrometers befestigt ist, und trifft nach dem Durchgang durch den Kristall eine dahinter senkrecht aufgestellte photographische Platte im Primärfleck. Die durch Beugung im Kristall entstandenen „Sekundärstrahlen“ werden beim Auftreffen auf die photographische Platte in Form länglicher Schwärzungsflecke registriert (s. Fig. 1). Das ganze Beugungsmuster wird als ein „Lauediagramm“ bezeichnet, da es bei einer Durchleuch-

Kristall einer selektiven Spiegelung des Primärstrahles an den Netzebenen gleichzusetzen ist, sind die Zahlen h_1 , h_2 , h_3 bis auf einen konstanten Faktor mit den Millerschen Indizes der Netzebenen identisch (4).

Das Lauediagramm gestattet somit, aus der Lage der Interferenzpunkte die Millerschen Indizes h , k , l der zugehörigen Netzebenen zu ermitteln und hierdurch mannigfache Rückschlüsse auf die Art des zugrunde liegenden Gitters zu ziehen. Freilich haben sich die diesbezüglichen Erwartungen trotz des weiteren Ausbaues der Me-

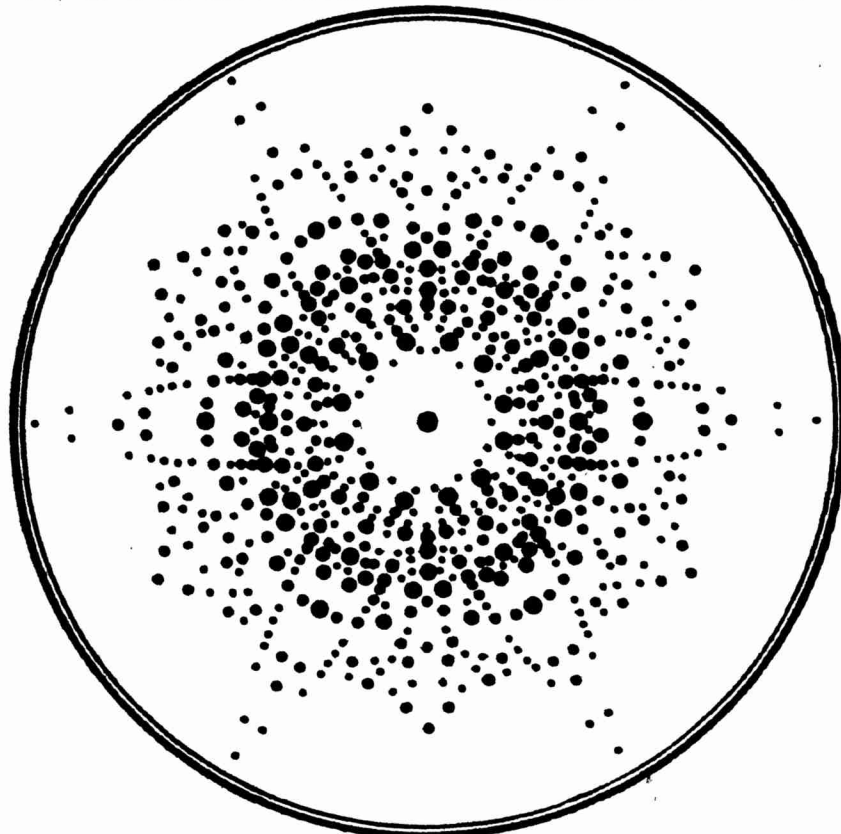


Fig. 1. Laue-Diagramm von Beryll (nach F. Rinne).

tung des Kristalles zustande kommt. Die quantitative Erklärung gelang v. Laue in einer gleichzeitigen theoretischen Arbeit (3) auf Grund der Auffassung des Beugungsvorganges als Interferenzerscheinung. Durch das Zusammenwirken der einzelnen Kugelwellen, welche von den Dipolen in den Ecken des Raumgitters unter der Anregung der Primärstrahlung ausgesandt werden, entstehen Interferenzmaxima, deren Lage gegenüber dem einfallenden Strahl durch drei Gleichungen bestimmt ist, in denen die drei ganzzahligen Laueschen Ordnungszahlen h_1 , h_2 , h_3 eine bedeutsame Rolle spielen.

Die Laueschen Zahlen haben eine anschauliche geometrische Bedeutung, die ihnen zuerst von W. H. und W. L. Bragg gegeben wurde. Da der Vorgang der Beugung der Röntgenstrahlen im

thode durch v. Laue (5), Debye (6), Ewald (7), Glocker (8), Schiebold (9) nicht in dem ursprünglich erhofften Maße erfüllt. Es liegt dies daran, daß trotz der Einfachheit der Methode infolge der Verwendung eines kontinuierlichen Spektrums und der damit verbundenen Unkenntnis der wirkenden Wellenlänge die quantitative Auswertung in kristallstruktureller Hinsicht äußerst mühevoll und zeitraubend ist. Sie wird durch die in der Folgezeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg (10), sowie P. Debye und P. Scherrer (11) aufgefundenen Verfahren unter Verwendung monochromatischen Röntgenlichts in der bequemen Anwendung weit übertroffen.

Indessen ist die Bedeutung des Laueverfahrens für die Kristallographie hierdurch keineswegs geschmälert, da eine große Anzahl Fragen, die den

Mineralogen interessieren, leicht und bequem mit ihrer Hilfe beantwortet werden können. So läßt sich an Hand eines Lauediagrammes auch bei unvollkommener oder gänzlich fehlender Ausbildung von Kristallflächen eine goniometrische Untersuchung ausführen, die zur Kennzeichnung der Substanz führt. Andererseits ist es bekannt, daß die Braggsche sowie die Debye-Scherrer-Methode erst nach der quantitativen Auswertung das Kristallsystem erkennen läßt, während man aus dem Lauediagramm bei kristallisierten Substanzen mit einem Blick die Symmetrieverhältnisse übersehen kann. Ferner erlaubt die große Zahl der auftretenden Netzebenen statistische Gesetzmäßigkeiten der Flächenanlage, die in der Struktur des Kristalles begründet sind, besser und klarer zu erkennen, als das Studium der entsprechenden Wachstumsflächen, da es losgelöst ist von den theoretisch noch vollkommen ungeklärten Verhältnissen beim Kristallwachstum, dem Einfluß der Lösungsgeossen und der übrigen physikalisch-chemischen Faktoren. Schließlich sei darauf hingewiesen, welche wertvolle Hilfe die Verwendung von Lauediagrammen zur Ergänzung und Verfeinerung der anderweitigen Methoden der Strukturbestimmung und zur Nachprüfung der Ergebnisse leistet, wenn bestimmte Vorsichtsmaßregeln beachtet werden.

Die Verwendung der Lauediagramme ist nicht auf allseitig gut ausgebildete Kristalle beschränkt. Auch tafelige Gebilde wie Glimmer, Bruzit oder säulige bzw. stengelige Kristalle lassen sich mit Hilfe eines Drehapparates in verschiedenen Richtungen durchleuchten und auf ihre Symmetrieverhältnisse untersuchen. Die große Intensität der modernen Röntgenröhren ermöglicht es weiterhin, mit sehr fein ausgeblendeten Primärstrahlbündeln zu arbeiten, wodurch das Untersuchungsgebiet auch auf mikroskopisch kleine Kriställchen, Metalldrähte und sonstige kristalline Aggregate sowie auf die gesetzmäßigen Verwachsungen und Zwillingsbildungen der Kristalle ausgedehnt werden kann.

Es sei erwähnt, daß auch physikalische Umstände sich im Lauediagramm oft höchst anschaulich kundgeben. So z. B. die Zunahme der inneren Beweglichkeit der Beugungszentren im Kristall, die sich in einer Schwächung der Intensität der Interferenzpunkte äußert, wie *M. v. Laue* und *Stephan van der Lingen* zuerst am Steinsalz gezeigt haben. Ebenso wurden Lauediagramme zum Nachweis sprunghafter Änderungen in der Kristallstruktur (Modifikationswechsel) bei Erhitzung oder Abkühlung des Kristallpräparates mit Erfolg verwendet. Von *F. Rinne* sind diesbezügliche Diagramme von Quarz veröffentlicht worden, die den Umschlag β -Quarz (trigonal) $\xrightarrow{570^\circ}$ α -Quarz (hexagonal) durch ihre Symmetrie mit einem Blick erkennen lassen.

Eine weitere Möglichkeit der Verwendung der Lauediagramme bietet sich bei metallographischen

Untersuchungen dar. Hier dürfte neben der Debye-Scherrer-Methode (*Herzog, Janke, Polanyi* u. a.) auch die Lauemethode beim Studium des Einflusses der Kaltbearbeitung auf die Strukturverhältnisse und Anordnung der Kristalle, wie es z. T. schon geschehen ist, manche wertvollen Aufschlüsse geben.

Es erscheint daher dem Verfasser in Anbetracht dieser Umstände nicht unangebracht, in den vorliegenden Zeilen die Lauediagramme dem Verständnis auch weiterer Kreise nahezubringen und einen Beitrag zu ihrer kristallographischen Auswertung zu liefern. Auf die Verwendung zur Strukturbestimmung kann allerdings wegen des beschränkten Raumes an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Herstellung der Lauediagramme.

Die Methodik bei der Herstellung der Lauediagramme hat, schon infolge der außerordentlichen Entwicklung, die die Röntgenröhren im Lauf der letzten zehn Jahre genommen haben (12), mannigfache Abänderungen erfahren. Im Prin-

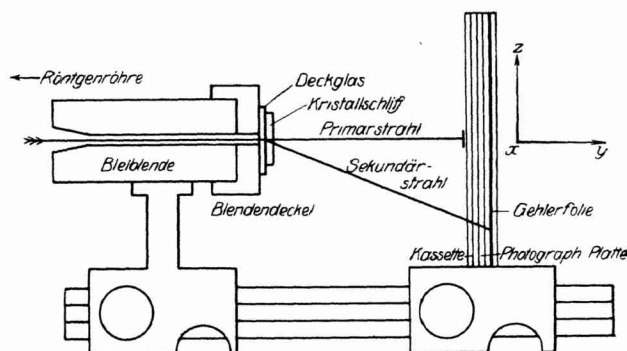


Fig. 2. Apparatur zur Aufnahme von Laue-Diagrammen (schematisch).

zipie gehen alle Anordnungen auf die ursprüngliche oben geschilderte Apparatur von *Laue, Friedrich* und *Knipping* zurück (3). Die Entwicklung zielt auf leichte und bequeme Justierung des Kristallpräparates und der photographischen Platte, auf möglichst guten Schutz gegen zerstreute Strahlung, auf möglichste Kompaktheit der kristallographischen Apparatur und schließlich auf eine Kürzung der Belichtungszeit unter möglichst guter Ausnutzung der Röhre. Entsprechende Apparaturen wurden vorgeschlagen von *Wulff* (13), *Rinne* (14), *Seemann* (15), *Hadding* (16), *Wyckoff* (17) u. a., worauf indessen nicht näher eingegangen werden kann. Der Verfasser arbeitet im Leipziger Mineralogischen Institut mit einer Apparatur, die schematisch durch Fig. 2 dargestellt ist. Der Strahlengang ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. Als Röntgenröhre wird eine Lilienfeldröhre mit horizontal gestellter Wolframantikathode benutzt. Hierdurch wird es möglich, rings um den Schutzkasten eine Reihe gleichartiger Apparaturen in gleicher Entfernung

aufzustellen, deren optische Achsen sämtlich unter dem gleichen Winkel von ca. 20° gegen die Horizontale auf die Mitte des Brennflecks eingestellt sind. Das Kristallmaterial wird in Form planparalleler Schliffe verwendet, die mit Kanadabalsam auf ein dünnes Deckgläschen (ca. 0,15 mm) plan aufgekittet werden. Die Bleiblenne besitzt einen ebenen, sorgfältig senkrecht zur Strahlenachse geschliffenen abnehmbaren Deckel. Auf diesem wird das Deckglas mit Klebwachs möglichst plan aufgelegt, und unter dem Mikroskop die zu durchleuchtende Stelle des Präparates auf ihre Güte geprüft und zugleich optisch in bezug auf eine auf der Blende befindliche Marke orientiert. Die photographische Platte wird mit der Glasseite nach vorn den Strahlen ausgesetzt, ihre Schicht ist von einer Gehlerfolie bedeckt, die zur Abkürzung der Belichtungszeit wesentlich beiträgt. Auf dem dem Kristall zugekehrten Pappdeckel der Kassette ist zur Vermeidung der Überstrahlung des Primärfleckes infolge seiner vielmal größeren Intensität ein dünnes Bleiplättchen an geeigneter Stelle angebracht.

Da die Sekundärstrahlen bei der Laueschen Methode den Kristall durchsetzen, ist es im Interesse einer gleichmäßigen Absorption angezeigt, möglichst planparallele Kristallplatten zu verwenden. Wenn nicht unmittelbar natürliche Kristallflächen oder Spaltblättchen verwendet werden können, müssen die gewünschten Ebenen, zu denen senkrecht die Durchstrahlung erfolgen soll, künstlich angeschliffen werden. Dies geschieht am besten mit Hilfe eines Wülfingischen Schleifapparates, der eine Genauigkeit bis ca. $1-2'$ zuläßt. Die Schliffdicke richtet sich nach dem mittleren Absorptionskoeffizienten des Kristallpräparates in der Durchstrahlungsrichtung für das wirksame Wellenlängenintervall von 0,15 bis $0,50 \text{ \AA}$ des kontinuierlichen Spektrums. Nach R. Groß (18) sowie G. Friedel (19) ist die günstigste Schliffdicke umgekehrt proportional dem Absorptionskoeffizienten. So fand sich bei Wolframdraht eine Dicke von 60μ , bei Phosgenit von ca. 200μ (nach R. Anders (20)), während bei leicht durchlässigen Substanzen, wie Eis, Kampfer, Rohrzucker und anderen organischen Substanzen eine beträchtliche Dicke bis ca. 0,8 cm angezeigt erscheint.

Einige kristallographische Grundlagen.

An Hand des in Fig. 3 gezeichneten Feldspatkrystalles mögen die wichtigsten zum Verständnis der späteren Ableitungen notwendigen Begriffe kurz erläutert werden. Die Flächen des Kristalles lassen sich auf ein monoklines Achsenkreuz (Figur rechts daneben) beziehen. Der Winkel β mißt $116^\circ 7'$. Die Fläche $O(11\bar{1})$ als Einheitsfläche gewählt, schneidet auf den Achsen die Einheitsstrecken a, b, c' ab. Dann besagt bekanntlich das Parametergesetz von Haüy, daß jede andere Kristallfläche auf den Achsen Strecken ab-

schneidet, die ein einfaches rationales Vielfaches oder ein rationaler Bruchteil der Einheitsparameter a, b, c sind. Die gezeichneten Kristallflächen haben folgende Achsenschnitte $P(\infty a : \infty b : c), M(\infty a : b : \infty c), a(a : \infty b : \infty c), T(a : b : \infty c), T'(a : b' : \infty c), O(a : b : c'), x(a : \infty b : c'), y(\frac{1}{2}a : \infty b : c')$. Üblicher ist die Bezeichnung der Kristallflächen durch Indizes, das sind die reziproken Werte der Achsenschnitte. Das allgemeine Symbol einer Fläche heißt (hkl) . Wird eine Achse a', b', c' geschnitten, so ist der betreffende Index negativ. Obengenannte Flächen erhalten die Symbole $P(001), M(010), a(100), T(110), T'(\bar{1}\bar{1}0), O(11\bar{1}), x(10\bar{1}), y(201)$. Da die makroskopischen Kristallflächen den entsprechenden Netzebenen des Raumgitters parallel liegen, kann man natürlich ebensogut von den Indizes einer Netz-(Gitter-) Ebene sprechen. Die Kristallflächen

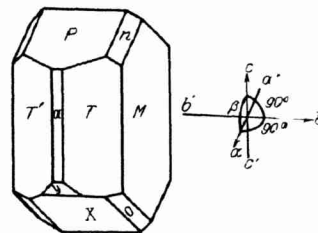


Fig. 3. Kristallform und Achsenkreuz eines monoklinen Feldspates (Adular).

schneiden sich in Kanten. Liegen mehr als zwei Flächen einer Kante parallel, so spricht man von einer Zone. Die gemeinsame Kante heißt die Zonenachse. Ihr kristallographisches Symbol ist $[uvw]$. So liegen die Flächen M, n, P usw. in der Zone der a -Achse $[100]$, die Flächen M, T, a, T' usw. in der Zone der c -Achse $[001]$, die Flächen P, a, y, x in der Zone der b -Achse $[010]$. Ebenso bilden die Flächen M, O, x usw. eine Zone mit der Zonenachse $[101]$.

Die Deutung der Lauediagramme.

Die Aufgabe der quantitativen Auswertung der Lauediagramme wurde schon von M. v. Laue in seiner grundlegenden Abhandlung: Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen (22), wenigstens für den speziellen Fall des isometrischen Systems gelöst. Ihrer historischen Bedeutung wegen sei die Methode kurz angegeben: Die Durchstrahlung erfolge in Richtung einer vierzähligen Achse. Ist a die Kantenlänge des Elementarwürfels, λ die Wellenlänge eines in der Richtung α, β, γ abgebeugten Sekundärstrahles, wobei α, β, γ seine Richtcosinus mit den Kristallachsen bedeuten, so reduzieren sich die allgemeinen Grundbedingungen für das Auftreten eines Interferenzmaximums zu:

$$a = h_1 \frac{\lambda}{a} \quad b = h_2 \frac{\lambda}{a} \quad 1 - \gamma = h_3 \frac{\lambda}{a}$$

wenn die Durchstrahlung in der z -Achse des zugelegten Koordinatensystems erfolgt. Für

die Laueschen Zahlen (Indizes) h_1, h_2, h_3 ergibt sich die Proportion:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \alpha : \beta : (1 - \gamma)$$

Da zwischen den Richtcosinus α, β, γ und den rechtwinkligen Raumkoordinaten eines Interferenzpunktes auf der im Abstände R senkrecht zum Primärstrahl gestellten photographischen Platte die Beziehung besteht:

$$x = \alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad y = \beta \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ z = \gamma \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

so erhält man, da $z = R$ ist:

$h_1 : h_2 : h_3 = \alpha : \beta : (1 - \gamma) = x : y : (\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - R)$
Die Koordinaten x, y lassen sich im Diagramm unmittelbar durch Messung finden. Z. B. ergibt sich für den Punkt $x = 23,6$ mm, $y = 7,9$ mm auf dem von Laue untersuchten Zinkblendendiagramm nach (001), wobei $R = 3,56$ cm betrug:
 $h_1 : h_2 : h_3 = 23,6 : 7,9 : 7,8 = 2,99 : 1 : 0,99 = 311$

In der Folgezeit wurde durch M. v. Laue selbst sowie durch Bragg, Ewald, Friedrich, Glocker, Wulff, Rinne und den Verfasser die kristallographische Auswertung weiter entwickelt, so daß sich im Laufe der Zeit eine eigene Methodik herausgebildet hat, die im folgenden in ihren Grundzügen geschildert werden soll. Die Auswertung kann erfolgen 1. auf rein graphischem Wege mit Hilfe von kristallographischen Projektionsmethoden, 2. auf rechnerischem Wege mit Hilfe von allgemeinen Formeln zur Indizesbestimmung, 3. durch Kombination von 1 und 2, was oft aus Zweckmäßigkeitsgründen vorzuziehen ist.

Allgemeines zur Auswertung der Diagramme.

a) *Orientierung der Schlicke.* Wir legen ein festes rechtwinkliges Koordinatensystem zugrunde. Die y -Achse sei die Richtung des Primärstrahles Antikathode—Kristall—phot. Platte, die z -Achse stehe auf ihr in der Vertikalebene senkrecht, die x -Achse sei nach links gerichtet, wenn wir dem Primärstrahl entgegensehen, so daß ein (+) rechtwinkliges System entsteht (s. Fig. 2). Der Kristallschliff wird so auf der Blende befestigt, daß die positive Normalenrichtung seiner Begrenzungsfläche (in kristallographischem Sinne) dem Primärstrahl entgegen gerichtet ist. In seiner Ebene wird der Schliff durch Drehung auf der Blende evtl. unter dem Mikroskop so orientiert, daß eine bestimmte Richtung, etwa eine Kristallkante, Zone, Zwillingsstreifung, Auslöschungsrichtung u. dgl. in dieser Ebene mit einer Marke am Blendenrand übereinstimmt, so daß sie nach Befestigung der Blende parallel zur Vertikalachse z steht.

b) *Orientierung des Lauediagrammes.* Da die Ebene des Lauediagrammes parallel zur xz -Ebene liegt, ist ein rechtwinkliges Koordinatensystem in der Platte durch die Spurlinien der yx - (x' -) und yz - (z' -) Ebenen gegeben. Die positiven Richtungen gehen der $+x$ - bzw. $+z$ -

Achse parallel. Als Nullpunkt dient der Mittelpunkt des Primärstrahleinstiches. In dem Lauediagramm Fig. 4 sind die Koordinatenachsen eingezeichnet. Die Orientierung des Diagramms in bezug auf die kristallographischen Achsen erfolgt mit Hilfe der oben genannten Orientierungsrichtung. Da als solche meist eine Kristallzone, also eine netzdichte Gitterlinie benutzt wird, der auch die Aufnahmeplatte angehört, entspricht ihr im Diagramm eine mit Interferenzpunkten dicht besetzte radiale Gerade in Richtung der z -Achse. Wie die Figur zeigt, ist jeder Interferenzpunkt eindeutig festgelegt durch seine rechtwinkligen Koordinaten x', z' oder durch Polarkoordinaten r und φ . Aus der Figur geht

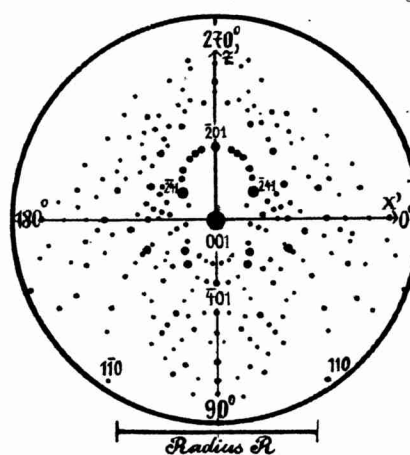


Fig. 4. Laue-Diagramm von Adular nach 001.

hervor, daß zwischen den Koordinaten eines Punktes die Beziehung besteht:

$$x' = r \cos \varphi = R \operatorname{tg} 2\alpha \cos \varphi; \\ z' = r \sin \varphi = R \operatorname{tg} 2\alpha \sin \varphi,$$

wobei α der Glanzwinkel, R der wirksame Abstand (s. u.!) ist. Glanzwinkel und Azimut lassen sich daher durch Messung der Koordinaten x' und z' leicht

berechnen (Aus $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{x'^2 + z'^2}}{R} = \frac{r}{R}; \operatorname{tg} \varphi = \frac{z'}{x'}$.)

Einfacher ist die Benutzung der Polarkoordinaten, die sehr genau mit Hilfe eines Zyklometers gemessen werden können. Am bequemsten und zur eindeutigen Bestimmung der Indizes völlig ausreichend ist die direkte Ablesung von Glanzwinkel und Azimut mittels des von F. Rinne (14) und vom Verfasser (9) angegebenen Winkelnetzes der Reflexprojektion (1915, Fig. 5). Es enthält die konzentrischen Kreise $\alpha = \text{konst.}$ und ein Geradenbüschel $\varphi = \text{konst.}$ und erlaubt eine Genauigkeit der Ablesung: bei α von ca. 5', bei φ von ca. 15'.

c) *Der wirksame Radius R.* Zur Deutung der Lauediagramme ist die genaue Kenntnis des Abstandes Kristall—photographische Platte unerlässlich. Genauer präzisiert sei der Abstand R_0 als Entfernung der Berührungsstelle des Kristallschliffes mit dem Deckglas von der Schicht der photographischen Platte.

Für einen Kristall von molekularer Dicke wäre R eine Konstante, für einen endlichen Kristall ist dies nicht mehr der Fall. Der Primärstrahl erzeugt nämlich nicht nur in der untersten Schicht Sekundärstrahlen, sondern längs seines ganzen Weges im Kristall, wenigstens bei geringer Absorption. Als wirksamer Abstand kann somit die Entfernung jedes wirksamen Querschnittes von der photographischen Platte gelten. Durch die Überlagerung aller Bilder entsteht der ausgedehnte Interferenzfleck. Mißt man stets von der (geschätzten) Mitte des Fleckes aus, dann zeigt eine einfache geometrische Betrachtung,

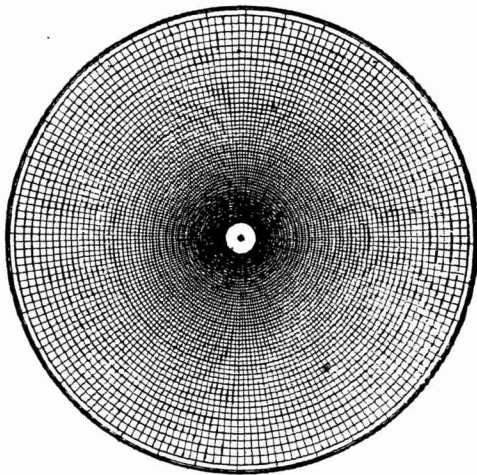


Fig. 5. Winkelnetz der Reflexprojektion ($\frac{1}{2}$ nat. Größe, $R = 27$ mm).

daß im Falle paralleler Primärstrahlung von dem Abstand R_0 die halbe Dicke des Schliffes abziehen ist (1), um den korrigierten Abstand $R_d = (R_0 - \frac{1}{2} d)$ zu erhalten. Bei divergenter Primärstrahlung ist die Größe $\frac{1}{2} \cdot \frac{1 + \tan \delta}{1 + 2 \tan \alpha}$ vom Abstand R_0 abziehen. δ ist der Divergenzwinkel, α der Glanzwinkel. Mit wachsendem Glanzwinkel wird die Korrektur immer kleiner. Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit der Formel.

Die graphische Deutung der Lauediagramme.

a) *Die Reflexprojektion* (23). Rein geometrisch kann das Lauediagramm als eine besondere Art der kristallographischen Projektionen betrachtet werden. Gleichwie bei der gnomonischen und stereographischen Projektion ist sie eine Punktprojektion, d. h. die Kristallebenen werden durch Punkte, die Interferenzpunkte abgebildet. Dabei werden die kristallographischen Zonen als durchbrochene Kegelschnitte (s. Fig. 1 und 4) wiedergegeben. Jeder Ebene, die in zwei oder mehr Zonen liegt, entspricht ein Punkt, der zwei oder mehr Kegelschnitten angehört. Die Kegelschnitte gehen stets durch den Nullpunkt (Primärfleck). Die Ebenen in der Zone der Durchstrahlungsrichtung spiegeln na-

türlich nicht, ihre Reflexe (Nullmaxima) liegen im Primärfleck. Als Zonen können auch gerade Linien auftreten, sie entsprechen Zonenachsen, die auf dem Primärstrahl senkrecht stehen.

b) *Die gnomonische Projektion* (24). Die gnomonische Projektion ist eine Punktprojektion. Man erhält sie, wenn man vom Kristallmittelpunkt Lote auf die Kristallflächen fällt und ihre Durchstichpunkte mit der Tangentialebene im Nordpol bestimmt. Der wesentlichste Nachteil dieser Projektionsart ist, daß sehr steil stehende Flächen sich gnomonisch in sehr großer Entfernung vom Zentrum projizieren. Der große Vorteil der gnomonischen Projektion ist der, daß sich die Zonen des Kristalles als Gerade abbilden. Die Kristallflächen sind somit als Durchschnittspunkte je zweier Zonen geraden bestimmt. An späterer Stelle wird ausgeführt werden, wie ihre Indizes aus der Lage der Projektionspunkte mit Zirkel und Lineal gefunden werden können, dasselbst wird auch auf die weiteren Eigenschaften dieser Projektion eingegangen.

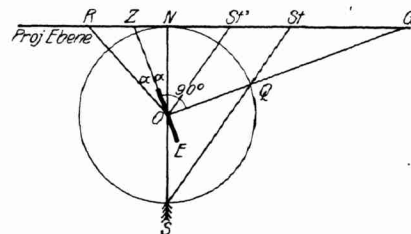


Fig. 6. Beziehung der Reflexprojektion zu den übrigen kristall. Projektionen.

c) *Die stereographische Projektion* (25). Bekanntlich erhält man die stereographische Projektion eines Kristalles, wenn man die Einstichpunkte der vom Mittelpunkte auf die Kristallflächen gefällten Lote mit der konzentrischen Kugelfläche konstruiert und diese Schnittpunkte mittels der vom Südpol gezogenen Sehstrahlen auf die Äquatorebene projiziert. Als Projektionsebene kann auch die Tangentialebene im Nordpol dienen. Von Bragg ist zuerst eine interessante Anwendung der stereographischen Projektion zur Darstellung des Zonenverbandes im Lauediagramm gemacht worden. Die Kegelschnitte projizieren sich als Kreise und Geraden, die sich bequem zeichnerisch wiedergeben lassen an Stelle der umständlichen Kegelschnitte.

d) *Die Quenstedtsche Linearprojektion* (26). Diese ist eine Linienprojektion. Die Kristallflächen werden parallel zu sich soweit verschoben, bis sie durch die Einheit der c -Achse gehen: Ihre Schnittlinien mit der zur c -Achse senkrechten Projektionsebene sind die Projektionslinien. Die Projektionen aller Flächen in einer Zone gehen durch einen Punkt. Eine Fläche in zwei Zonen ist als Verbindungslinie der entsprechenden Zonenpunkte gegeben. Die Schnittlinien der Ebenen in der Zone der c -Achse gehen durch den Nullpunkt.

Beziehungen zwischen den Projektionsarten.

In der Fig. 6 ist SN der Primärstrahl, der die im Nordpol der Kugel gelegte Tangentialebene (photographische Platte) in N trifft. • Der Kristall befindet sich im Mittelpunkt O der Kugel, und es sei E eine beliebige Netzebene, die den Glanzwinkel α mit dem Primärstrahl bildet. Die Zeichenebene stehe senkrecht auf E . Dann sticht der von E reflektierte Strahl OR in R ein (Reflexprojektion). Die Ebene E schneidet in der durch Z senkrecht zur Tafelenebene stehenden Geraden ein (Linearprojektion). Das Lot auf der Ebene E trifft die Kugel in Q , die Tangentialebene in G (gnomonische Projektion). Die Verbindungslinie SQ schneidet in St ein (stereographische Projektion). Die Winkelbeziehungen der Figur sind sofort ersichtlich. Ist R der Radius der Kugel, so ist:

$$NR = R \operatorname{tg} 2\alpha, \quad NZ = R \operatorname{tg} \alpha, \quad NG = R \cotg \alpha,$$

$$NSt = 2 R \operatorname{tg} \frac{(90^\circ - \alpha)}{2}$$

Die Konstruktion oder Berechnung der einzelnen Projektionspunkte aus der Lage des Reflexes R ist leicht vorzunehmen. Man erhält NZ durch Konstruktion der Winkelhalbierenden im $\triangle RON$, NG durch Errichtung des Lotes auf OZ in O usw. Die Punkte St und G liegen stets auf der rückwärtigen Verlängerung von RN über N hinaus.

Die Übertragung der Lauediagramme in die gnomonische Projektion (27).

Obgleich es in einfacheren Fällen auch mit Hilfe der übrigen genannten Projektionsmethoden gelingt, die Indizesbestimmung bequem durchzuführen, so ist doch infolge ihrer Zoneneigenschaften die gnomonische Projektion am besten dazu geeignet. Oben wurde gezeigt, wie durch eine einfache Konstruktion mit Zirkel und Lineal der zu einem Interferenzpunkt gehörige gnomonische Pol gefunden werden kann. Diese Methode gestaltet sich bei den vielen, oft Hunderten von einzutragenden Projektionspunkten sehr zeitraubend und ist übrigens, besonders bei Reflexen in der Nähe des Primärstrahles, relativ ungenau. Es werden daher in der Praxis eine Reihe anderer Übertragungsmethoden verwendet. Am einfachsten ist die Benutzung einer Tabelle, die zu jedem gemessenen Abstand NR sofort die Entfernung des gnomonischen Poles NG angibt (Schiebold 1915), oder eines Maßstabes mit doppelter Skala (Wyckoff 1920). Die Berechnung der Tabelle beruht auf den beiden Gleichungen:

$$NR = R \operatorname{tg} 2\alpha, \quad NG = R \cotg \alpha.$$

Die Abbildung ähnelt der Transformation mit reziproken Radien, insofern als großen Werten von NR kleine von NG entsprechen und umgekehrt¹⁾. Dem Nullpunkt entspricht der unendlich ferne Punkt.

¹⁾ Die Strecken NZ und NG dagegen stehen in diesem Verhältnis, da $NZ \cdot NG = R^2$ ist, also $NG = \frac{R^2}{NZ}$.

Geschieht die Bestimmung der Lage der Interferenzpunkte durch direkte Messung von Glanzwinkel und Azimut mit Hilfe des Winkelnetzes der Reflexprojektion, so ist es geraten, auch die Eintragung der entsprechenden gnomonischen Pole mit Hilfe eines ähnlichen Netzes vorzunehmen. Es besteht aus konzentrischen Kreisen vom Radius $q = R \cotg \alpha$ und einer Winkelteilung $\varphi = \text{konst.}$ Das vom Verfasser konstruierte Netz hat eine Einteilung in $\frac{1}{2}^\circ$ für die Glanzwinkel und 1° für die Azimute und erstreckt sich bei handlichem Format von 40×40 cm über einen Winkelbereich von $2\frac{1}{2}^\circ < \alpha < 30^\circ$, was für die Praxis vollkommen ausreicht²⁾.

Die Auswertung der Lauediagramme mit Hilfe der gnomonischen Projektion.

Nach Eintragung der gnomonischen Projektionspunkte aus den Reflexen des Lauediagrammes ergibt sich die Aufgabe, die Indizes der zugehörigen Gitterebenen aus der Lage der gnomonischen Pole zu finden. Zum leichteren Verständnis möge zunächst ein Spezialfall behandelt

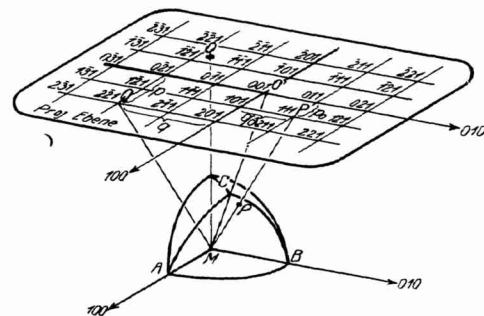


Fig. 7. Indizesbestimmung mit Hilfe der gnomonischen Projektion.

werden. Ein trikliner Kristall sei in der Richtung der c -Achse durchleuchtet worden. Die Projektionsebene steht in diesem Falle senkrecht zur c -Achse. Die Verhältnisse lassen sich an Hand der Fig. 7 näher studieren. In ihr ist MO die Richtung der c -Achse, M der Mittelpunkt des Kristalles. MA , MB , MC sind die Richtungen der Lote auf die Achsenebenen 100 (b, c), 010 (c, a), 001 (a, b). O' ist der Einstich der Normalen von 001 , er ist der Schnittpunkt der Spuren der Ebenen AM , MO' und BM , MO' . Die gnomonischen Pole der Flächen 100 und 010 liegen, da diese der c -Achse parallel sind, in den Richtungen $O'A$ bzw. $O'B$ im Unendlichen. Ebenso liegen alle anderen Flächen dieser Zone im Unendlichen, ihre Richtung ist festgelegt durch Gerade durch O' , z. B. 110 . Ist nun P die Projektion der Einheitsfläche (111), so schneiden die Parallelen durch P zu den Geraden $O'A, 100$

²⁾ Für die genaue Eintragung von Punkten innerhalb des Bereiches $10^\circ < \alpha < 30^\circ$ empfiehlt sich die Benutzung eines Netzes mit größerem Radius, etwa 3 cm.

bzw. 0',010, auf diesen die Strecken p_0 bzw. q_0 ab. Eine beliebige andere Fläche Q bilde die Achsenschnitte p bzw. q . V. Goldschmidt hat zuerst gezeigt, daß entsprechend dem Haüy'schen Parametergesetz die Strecken p und q stets einfache rationale Vielfache oder Bruchteile der Einheitsstrecken p_0 und q_0 sind. In obiger Figur ist $p = 2 p_0$, $q = -2 q_0$. Dieser Satz läßt sich auch so aussprechen: die Geraden $p = p p_0$, $q = q q_0$ bilden ein paralleles, äquidistantes Netz in der Projektionsebene, das jeden Projektionspunkt eindeutig festlegt. Der Zusammenhang der Strecken p und q mit den Indizes h, k, l ist sehr einfach, macht man durch Division den dritten Index $l = 1$, so sind $\frac{h}{l} = p$ und $\frac{k}{l} = q$.

Auf diese Weise ist das Indizeschema der Figur eingetragen und die Interferenzpunkte lassen sich ohne weiteres auswerten.

Während man bei den üblichen kristallographischen Messungen das Netz der äquidistanten parallelen Zonenlinien erst konstruieren muß, ist

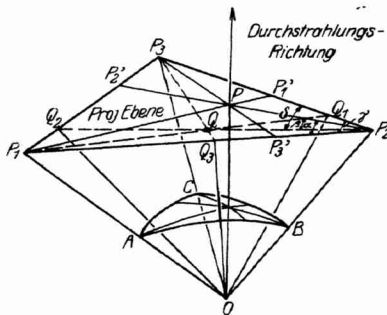


Fig. 8. Auswertung der gnomonischen Projektion bei schiefer Lage der Projektionsebene.

es durch das Lauediagramm unmittelbar gegeben. Man braucht nur durch die entsprechenden gnomonischen Pole unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen die Geraden zu ziehen. Ihre Abstände geben die Parameter p_0 und q_0 , auch wenn die Einheitsfläche selbst nicht im Diagramm auftritt. Als Pol der Fläche 001 wählt man einen intensiven Punkt, durch den möglichst viele radiale Zonen gehen.

Ist die Projektionsebene nicht senkrecht zur c -Achse, liegt also die Durchstrahlungsrichtung irgendwie schief zu den Kristallachsen, so ist die Auswertung der Diagramme erheblich umständlicher. Hat man ein gnomonisches Netz (28) zur Verfügung, das ähnlich wie das Wulffsche Netz der stereographischen Projektion eine Umwälzung der Projektionsebene durch Verschieben sämtlicher Projektionspunkte auf Hyperbeln bequem ausführen läßt, so empfiehlt sich zuerst die Projektionsebene in die Ebene senkrecht zur c -Achse zu verschieben und dann die Projektion wie angegeben auszuwerten. Im anderen Falle, eventuell auch der größeren Genauigkeit halber, kann das schiefe Diagramm auf folgende Weise

ausgewertet werden. In Fig. 8 ist die Projektionsebene senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung OP . Die gnomonischen Pole der Flächen 001, 100, 010 liegen jetzt alle im Endlichen und ihre Verbindungslinien bilden ein Dreieck, wobei P der Einfachheit halber im Innern desselben angenommen sei. Infolgedessen gehen die äquidistanten, parallelen Linien der Fig. 7 in Geradenbüschel durch 100, 010 und 001 über. Der Zonenverband bleibt bei einer Drehung des Kristalles erhalten. Sind nun die Indizes einer beliebigen vierten Fläche, als welche auch die Fläche P dienen kann, bekannt, so zieht man die Geraden PP_1 , PP_2 , PP_3 , die auf P_2P_3 , P_3P_1 , P_1P_2 bzw. die Punkte P_1' , P_2' , P_3' ausschneiden. Ebenso erhält man für eine beliebige fünfte, sechste usw. Kristallfläche die Punkte Q_1 , Q_2 , Q_3 usw. Dann läßt sich zeigen, daß das Doppelverhältnis der Sinus der Neigungswinkel der vier Ebenen P_1, Q_2, P_2', P_3 , die in einer Zone liegen, gleich dem Doppelverhältnis der Sinus der Winkel entsprechender Strahlen eines Büschels (etwa durch P_2) und auch gleich dem Doppelverhältnis der Punkte P_1, Q_2, P_2', P_3 ist (29). Ebendasselbe gilt für die Ebenen, die zu den Punkten P_3, P_1', Q_1, P_2 und P_2, P_3', Q_3, P_3 gehören. Das erstgenannte Doppelverhältnis hat den Wert:

$$\mathfrak{N}_1 = \frac{\sin EP_1 EP_2'}{\sin EQ_2 EP_2'} : \frac{\sin EP_1 EP_3}{\sin EQ_2 EP_3} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} : \frac{\sin \gamma}{\sin \delta} \\ = \frac{P_1 P_2'}{Q_2 P_2'} : \frac{P_1 P_3}{Q_2 P_3}$$

Andererseits drückt sich das Doppelverhältnis durch die Millerschen Indizes der entsprechenden Ebenen in dreifacher Weise aus, es ist:

$$\mathfrak{N}_1 = \frac{k_1 l_3 - l_1 k_3}{k_2 l_3 - l_2 k_3} : \frac{k_1 l_4 - l_1 k_4}{k_2 l_4 - l_2 k_4} = \frac{l_1 h_3 - h_1 l_3}{l_2 h_3 - h_2 l_3} : \frac{l_1 h_4 - h_1 l_4}{l_2 h_4 - h_2 l_4} \\ = \frac{h_1 k_3 - k_1 h_3}{h_2 k_3 - k_2 h_3} : \frac{h_1 k_4 - k_1 h_4}{h_2 k_4 - k_2 h_4}$$

wenn man die Indizes von P_1, Q_2, P_2', P_3 bzw. mit $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$, $(h_3 k_3 l_3)$, $(h_4 k_4 l_4)$ bezeichnet. Im vorliegenden Falle nimmt das Doppelverhältnis einen einfachen Wert an, da alle Ebenen in der Zone der b -Achse liegen, also $k_i = 0$ ist. Es ergibt sich, wenn P_2' die Indizes $h_0 0 l_0$ erhält, der

Wert des Doppelverhältnisses zu $\mathfrak{N}_1 = \frac{1}{1 - q_1}$, wobei

$q_1 = \frac{h_0 l_2}{l_0 h_2}$; entsprechend findet man den Wert des Doppelverhältnisses in der Zone $P_3 P_1' Q_1 P_2$

$\mathfrak{N}_2 = \frac{1}{1 - q_2}$; $q_2 = \frac{k_0}{h_0} \frac{h_2}{k_2}$ und in der Zone $P_2 P_3' Q_3 P_1$:

$\mathfrak{N}_3 = \frac{1}{1 - q_3}$; $q_3 = \frac{l_2 k_0}{k_2 l_0}$. Da andererseits der Wert

des Doppelverhältnisses durch das bekannte Streckendoppelverhältnis $\frac{P_1 P_2'}{Q_2 P_2'} : \frac{P_1 P_3}{Q_2 P_3}$ usw. aus der Projektion entnommen werden kann, sind die

linken Seiten der Gleichungen gegeben, und die Unbekannten h_2, k_2, l_2 findet man aus den drei Gleichungen:

$$\frac{h_2}{l_2} = \frac{l_0}{h_0} \frac{\mathfrak{A}_1 - 1}{\mathfrak{A}_1}, \quad \frac{h_2}{k_2} = \frac{h_0}{k_0} \frac{\mathfrak{A}_2 - 1}{\mathfrak{A}_2}, \quad \frac{l_2}{k_2} = \frac{l_0}{k_0} \frac{\mathfrak{A}_3 - 1}{\mathfrak{A}_3}$$

Da nur die Verhältnisse der Indizes in Betracht kommen, braucht man stets nur zwei Doppelverhältnisse zu konstruieren, die man je nach der Lage der Fundamentalfunkte P_1, P_2, P_3 passend auswählt.

Da sich im Lauediagramm jeder Reflex mindestens in einer Zone befindet, läßt sich die Konstruktion mit Hilfe des Doppelverhältnisses stets ausführen. Wo ein Reflex in zwei oder mehr Zonen liegt, wird man natürlich seine Indizes nach den gewöhnlichen Zonenregeln ausrechnen.

Bezüglich der Wahl der Fundamentalfächen und der Beziehungen zu den Elementen des Kristalles kann auf das S. 406 Gesagte verwiesen werden.

Ein einfaches Beispiel diene zur näheren Erläuterung. Der in Fig. 3 gezeichnete Feldspatkristall (Adular) wurde senkrecht zur Fläche P (001) durchstrahlt. Das Diagramm ist in Fig. 4, die zugehörige gnomonische Projektion in Fig. 9 schematisch wiedergegeben. Da der Winkel $\beta' = \angle 001:100 = 63^\circ 57'$ ist, würde die Fläche $\alpha = 100$ selbst im Diagramm unter dem Glanzwinkel $\alpha_{100} = 26^\circ 3'$ auftreten. Die Zone der Prismen ($hk0$) erscheint deshalb als langgestreckte Ellipse hervorgehoben. Die b -Achse liegt im Diagramm von links nach rechts, auf ihr liegen die Reflexe der Ebenen $0kl$. Die a -Achse liegt von vorn nach hinten, sie enthält die Reflexe der Ebenen $h0l$. In der Projektion liegt der Pol von 100 hinten, der von 001 in der Mitte, der von 010 im Unendlichen in der Richtung der Achse b . Das Fundamentaldreieck der Fig. 8 hat jetzt die durch die dick ausgezogenen Linien festgelegte Lage. In der Figur wurden die Zonenlinien durch 110, $\bar{2}01$, $\bar{2}21$ und 010 gezogen. Die letzteren sind natürlich parallele Linien zur b -Achse. Das aus den 4 Punkten $P_1(001), P_2(0k_2l_2), P_3(0k_3l_3), P_4(010)$ gebildete Doppelverhältnis hat wegen der Lage von 010 den Wert:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{l_3}{l_2}} = \frac{P_1 P_3}{P_2 P_3}$$

hieraus folgt:

$$\frac{l_3}{k_3} = \frac{l_2}{k_2} \cdot \frac{P_1 P_2}{P_1 P_3}$$

Ebenso ergibt sich für die vier Punkte $Q_1(100), Q_2(001), Q_3(h_2 0 l_2), Q_4(h_3 0 l_3)$ das Verhältnis:

$$\frac{h_3}{l_3} = \frac{h_2}{l_2} \cdot \frac{Q_1 Q_3}{Q_2 Q_3} \cdot \frac{Q_1 Q_4}{Q_2 Q_4}$$

Ist die Fläche P_2 bekannt oder nimmt man sie als Einheitsfläche ($\bar{1}11$) und setzt das bekannte Verhältnis:

$$\frac{Q_1 Q_3}{Q_2 Q_3} = n$$

so wird der Index einer beliebigen Fläche $R(hkl)$:

$$\frac{l}{k} = \frac{P_1 P_2}{P_1 P_3}, \quad \frac{\bar{l}}{l} = n \frac{Q_2 Q_4}{Q_1 Q_4}$$

Alle Punkte auf Parallelen zur b -Achse haben den gleichen ersten Index h , alle Punkte in den Zonen durch 100 das gleiche Verhältnis von $\frac{k}{l} = m$.

Nimmt m die Werte 1, 2, 3, . . . der Reihe nach an, so sind die von den zugehörigen Strahlen durch 100 auf den Parallelen abgeschnittenen Strecken 1, 2, 3, . . . mal so groß.

Auf ähnliche Weise wurden die angeschriebenen Indizes bestimmt.

Als weiteres einfaches Beispiel sei die graphische Deutung einer Aufnahme von Steinsalz nach (001) mit Hilfe der gnomonischen Projektion gegeben. Das in Richtung der vierzähligen

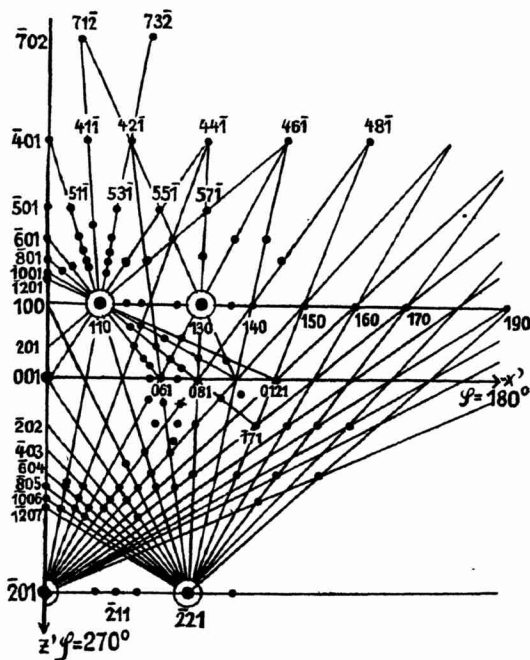


Fig. 9. Gnomonische Projektion des Lauediagrammes der Fig. 4.

Achse durchstrahlte Diagramm ist zur Hälfte in Fig. 10 wiedergegeben. Die Übertragung in die gnomonische Projektion geschieht mit Hilfe des gezeichneten Maßstabes. So findet man z. B. den zum Punkt R gehörigen gnomonischen Pol aus $OR = 24$ mm (untere Skala), den Wert $OG = 24$ mm (obere Skala), den wir auf der Verlängerung von OR über O hinaus abtragen. Die beiden parallelen, äquidistanten Zonenlinienscharen schneiden die Einheitsstrecken $q_0 = p_0 = R = 16,0$ mm ab, infolge der 45° Neigung der Rhombendodekaederflächen zu den Würfebenen. Man erkennt, daß eine große Zahl von Projektionspunkten in den Schnittpunkten des Netzes liegt, auch die übrigen Indizes lassen sich leicht ermitteln.

Die Berechnung der Elemente eines Kristalles aus dem Lauediagramm.

Das Achsenverhältnis $a : b : c$ und die Achsenwinkel α, β, γ eines triklinen Kristalles lassen sich aus dem Lauediagramm vermittels der gnomonischen Projektion verhältnismäßig leicht bestimmen. Da die Behandlung des allgemeinsten Falles nicht erheblich schwieriger ist als die eines Spezialfalles, so soll im Folgenden ein Diagramm nach der beliebigen Fläche $P(h_0 k_0 l_0)$ d. h. eine Durchstrahlung des Kristalles senkrecht zur Fläche P zugrunde gelegt werden.

Zwischen den Achsenschnitten und den Winkeln $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ der Normalen einer Kristallfläche $Q(hkl)$ mit den Achsen a, b, c besteht die Beziehung:

$$\frac{a}{h} \cos \omega_1 = \frac{b}{k} \cos \omega_2 = \frac{c}{l} \cos \omega_3 \dots (1)$$

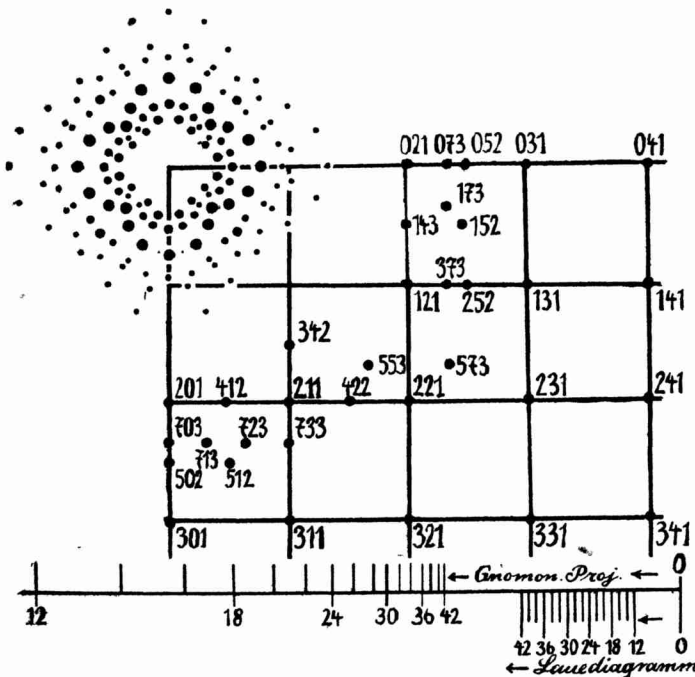


Fig. 10. Auswertung eines Steinsalzdiagrammes nach 001 mit Hilfe der gnomonischen Projektion.

Diese Gleichung kann in folgender Weise umgeformt werden. Fig. 11 stellt die stereographische Projektion des Achsenkreuzes, der Fundamentalfächen 001, 010, 100 und einer beliebigen Fläche $Q(hkl)$ dar. Die Zonen durch Q und die Ecken des sphärischen Dreiecks A, B, C schneiden auf den Seiten desselben die Punkte $Q_2 = h0l, Q_1 = 0kl, Q_3 = hk0$ aus. Es entstehen sechs Kantenwinkel, die wir der Reihe nach mit den Buchstaben $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$ (s. Figur) bezeichnen. Da die Winkel des sphärischen Dreiecks bei A, B, C die Supplemente der Achsenwinkel α, β, γ sind, ist $\alpha_1 + \alpha_2 = 180^\circ - \alpha, \beta_1 + \beta_2 = 180^\circ - \beta, \gamma_1 + \gamma_2 = 180^\circ - \gamma$. Die Seiten des

Dreiecks AC, CA, AB sind die Winkel der Flächen $\lambda = 010 : 001, \mu = 001 : 100, \nu = 100 : 010$. Es besteht die Beziehung nach dem Sinussatz:

$$\sin \alpha : \sin \beta : \sin \gamma = \sin \lambda : \sin \mu : \sin \nu$$

Wir legen nun durch den Pol Q und die Ausstichpunkte der Achsen a, b, c größte Kreise, die auf den Seiten des Dreiecks $A B C$ die Punkte L, M, N ausschneiden. Da die Achsen a, b, c als Pole der Grundzonen BC, CA, AB von diesen um 90° abstehen, sind auch die Winkel bei L, M, N Rechte, und es ist:

$$Qa = \omega_1, Qb = \omega_2, Qc = \omega_3;$$

$$QL = 90^\circ - \omega_1, QM = 90^\circ - \omega_2, QN = 90^\circ - \omega_3,$$

mithin wird (1) zu:

$$\frac{a}{h} \sin QL = \frac{b}{k} \sin QM = \frac{c}{l} \sin QN \dots (2)$$

Aus den rechtwinkligen sphärischen Dreiecken folgt:

$$\frac{\sin QN}{\sin QM} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}, \frac{\sin QM}{\sin QL} = \frac{\sin \beta_1}{\sin \beta_2}, \frac{\sin QL}{\sin QN} = \frac{\sin \gamma_1}{\sin \gamma_2}$$

Durch Einsetzen folgt aus Gleichung (2) die Fundamentalgleichung (3):

$$\frac{b}{c} = \frac{k \sin \alpha_1}{l \sin \alpha_2}, \frac{a}{b} = \frac{h \sin \beta_1}{k \sin \beta_2}, \frac{c}{a} = \frac{l \sin \gamma_1}{h \sin \gamma_2} \dots (3)$$

Nennt man die Winkel $AQB = \eta, BQC = \theta, CQA = \zeta$, dann ergibt die Betrachtung der sphärischen Dreiecke (s. Figur) die Sinusrelationen:

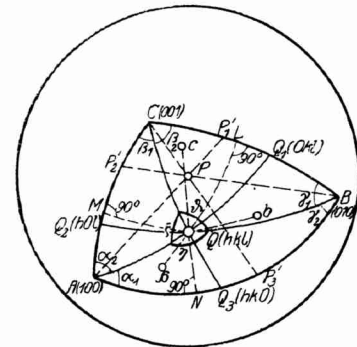


Fig. 11. Stereographische Projektion des Fundamentaldreiecks.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sin \mu \sin \alpha_2}{\sin \nu \sin \alpha_1} &= \frac{\sin \zeta \sin QC}{\sin \eta \sin QB} \\ \frac{\sin \nu \sin \gamma_2}{\sin \lambda \sin \gamma_1} &= \frac{\sin \eta \sin QA}{\sin \theta \sin AC} \\ \frac{\sin \lambda \sin \beta_2}{\sin \mu \sin \beta_1} &= \frac{\sin \theta \sin QB}{\sin \zeta \sin QA} \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

oder mit Benutzung von (3):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sin \mu}{\sin \nu} &= \frac{\sin \zeta \sin QC}{\sin \eta \sin QB} \cdot \frac{b}{c} \cdot \frac{l}{k} \\ \frac{\sin \nu}{\sin \lambda} &= \frac{\sin \eta \sin QA}{\sin \theta \sin AC} \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{h}{l} \\ \frac{\sin \lambda}{\sin \mu} &= \frac{\sin \theta \sin QB}{\sin \zeta \sin QA} \cdot \frac{a}{l} \cdot \frac{k}{h} \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

Ferner nach dem Kosinussatz:

$$\left. \begin{aligned} \cos \lambda &= \cos QC \cos QB + \sin QC \sin QB \cos \vartheta \\ \cos \mu &= \cos QA \cos QC + \sin QA \sin QC \cos \xi \\ \cos \nu &= \cos QB \cos QA + \sin QB \sin QA \cos \eta \end{aligned} \right\} (6)$$

An Stelle der beliebigen Fläche Q (hkl) können wir natürlich auch die bekannte Fläche P_0 ($h_0k_0l_0$) nehmen. Da ihre Normale senkrecht auf der Projektionsebene steht, lassen sich die Winkel $AP_0B = \eta_0$, $BP_0C = \vartheta_0$, $CPA = \xi_0$ unmittelbar der Zeichnung entnehmen. Ferner ergeben sich durch Messung der Strecken P_1P_0 , P_2P_0 , P_3P_0 (s. Fig. 8) aus den rechtwinkligen Dreiecken P_1OP_0 , P_2OP_0 , P_3OP_0 die Winkel P_0A , P_0B , P_0C . Man beachte, daß diese Winkel die Komplemente der gemessenen Glanzwinkel α_{100} , α_{010} , α_{001} sind.

Der Gang der Berechnung kann jetzt wie folgt kurz skizziert werden: 1. Festlegung der Pole P_1 , P_2 , P_3 der drei Fundamentalfächen 100, 010, 001 als Scheitel von Zonenbüscheln; 2. Berechnung der Winkel P_1OP_0 , P_2OP_0 , P_3OP_0 ; 3. Messung der Winkel η_0 , ξ_0 , ϑ_0 (Kontrolle $\eta_0 + \xi_0 + \vartheta_0 = 360^\circ$); 4. Berechnung der Winkel α , β , γ aus λ , μ , ν nach Formel; 6. Berechnung des Achsenverhältnisses $a:b:c$ aus Gleichung (5), wobei QA , QB , QC ; η , ξ , ϑ ; hkl zu ersetzen sind durch: P_0A , P_0B , P_0C ; η_0 , ξ_0 , ϑ_0 ; $h_0k_0l_0$.

Es sei noch kurz erwähnt, wie man mit Hilfe der genannten Beziehungen die Indizes einer beliebigen Fläche Q (hkl) findet. Man ziehe P_1Q , P_2Q , P_3Q und messe die Streckenverhältnisse

$$x = \frac{Q_1P_2}{Q_1P_3}; \quad y = \frac{Q_3P_1}{Q_3P_2}; \quad z = \frac{Q_2P_3}{P_2Q_3} \quad (\text{Fig. 8})$$

dann ist:

$$\frac{l}{k} = \varepsilon_1 x; \quad \frac{k}{h} = \varepsilon_2 y; \quad \frac{h}{l} = \varepsilon_3 z$$

wobei:

$$\varepsilon_1 = \frac{c \sin \mu \cos P_0P_2}{b \sin \gamma \cos P_0P_2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{b \sin \lambda \cos P_0P_1}{a \sin \mu \cos P_0P_2};$$

$$\varepsilon_3 = \frac{a \sin \nu \cos P_0P_3}{c \sin \lambda \cos P_0P_1}$$

für das betreffende Diagramm charakteristische Konstanten sind. Da nur die Verhältnisse $h:k:l$ gesucht sind, hat man eine der drei Gleichungen zur Kontrolle.

Die Auswertung von Lauediagrammen mittels Schablonen.

Dieses Prinzip ist am einfachsten bei Laueaufnahmen von isometrischen Kristallen anwendbar. Wie schon Laue und seine Mitarbeiter fanden, decken sich rein geometrisch alle Lauediagramme isometrischer Kristalle bei gleichem Radius. Die verschiedene Struktur tritt allein in der Verschiedenheit der Intensitäten entsprechender Interferenzpunkte zutage. Vom Verfasser wurden schon 1916 Netze entworfen für Dia-

$$1) \text{ Es ist z. B. } \frac{\sin CQ_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sin \mu}{\sin \vartheta}; \quad \frac{\sin CQ_1}{\sin \xi} = \frac{\sin CQ}{\sin \vartheta};$$

$$\frac{\sin BQ_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\sin \nu}{\sin \vartheta}; \quad \frac{\sin BQ_1}{\sin \eta} = \frac{\sin BQ}{\sin \vartheta},$$

worauf durch Division das obige Ergebnis folgt.

gramme nach dem Würfel, Rhombendodekaeder, Oktaeder, Ikositetraeder usw., die auf Glasplatten photographiert die Indizes mit einem Blick abzulesen gestatten. Die Indizes ergeben sich aus den Kurven, die sich in dem betreffenden Interferenzpunkt schneiden.

Allgemeine rechnerische Auswertung der Lauediagramme.

a) Allgemeine Formel zur Indizesbestimmung (30). Zum Schluß unserer Ausführungen sei noch eine allgemein anwendbare Indizesformel angegeben, die in komplizierteren Fällen oder wo es auf möglichst mechanische Auswertung vieler Punkte ankommt, mit Vorteil verwendbar ist.

Unter Zugrundelegung des rechtwinkligen Koordinatensystems x, y, z der Seite 402 sowie der dort angegebenen Orientierung des Schliffes sind die Winkel der kristallographischen Achsen, der Durchstrahlungsrichtung und der Orientierungsrichtung festgelegt nach der nachstehenden Tabelle:

Richtung	mit			mit		
	x	y	z	a	b	c
Achse a	α_1	β_1	γ	0	γ	β
" b	α_2	β_2	γ_2	γ	0	α
" c	α_3	β_3	γ_3	β	α	0
(+) Normale des Schliffes	90°	180°	90°	ω_1^0	ω_2^0	ω_3^0
(+) Normale der reflekt. Gitterebene	α_0	β_0	γ_0	ω_1	ω_2	ω_3
(+) Orientierungsrichtung	90°	90°	0°	φ_1	φ_2	φ_3

Zwischen Glanzwinkel α , Azimut φ und der Normale der reflektierenden Gitterebene besteht die Beziehung:

$$\cos \alpha_0 = \cos \alpha \cos \varphi$$

$$\cos \beta_0 = \cos (90^\circ + \alpha)$$

$$\cos \gamma_0 = \cos \alpha \sin \varphi$$

Ferner ist nach den Regeln der analytischen Geometrie des Raumes:

$$\cos \omega_1 = \cos \alpha_0 \cos \alpha_1 + \cos \beta_0 \cos \beta_1 + \cos \gamma_0 \cos \gamma_1$$

$$= \cos \alpha \cos \varphi - \sin \alpha \cos \beta_1 + \cos \alpha \sin \varphi \cos \gamma_1$$

$$= \cos \alpha \cos \varphi + \sin \alpha \cos \omega_1^0 + \cos \alpha \sin \varphi \cos \gamma_1$$

Gleiches gilt für $\cos \omega_2$ und $\cos \omega_3$. Nach Division mit $\cos \alpha$ und Berücksichtigung der Gleichung S. 408 wird bis auf einen Proportionalfaktor ϱ :

1) Es ist (siehe Fig. 11)

$$\frac{\sin CQ_1}{\sin BQ_1} = \frac{\sin CQ}{\sin BQ} \frac{\sin \xi}{\sin \eta}$$

Ferner ist in dem ebenen Dreieck $P_3O_2P_2$, dessen Transversale OQ_1 ist,

$$\frac{\sin CQ_1}{\sin BQ_1} = \frac{P_3Q_1}{P_2Q_1} \cdot \frac{OP_2}{OP_3}$$

dies in Gleichung (5) eingesetzt, liefert obige Beziehung. Die beiden anderen ergeben sich durch Betrachtung der Dreiecke P_1OP_3 und P_1OP_2 . Es ist $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 = 1$, ebenso $xyz = 1$.

$$q \frac{h}{a} = \operatorname{tg} \alpha \cos \omega_1^0 + \sin \varphi \cos \varphi_1 + \cos \varphi \cos \alpha_1$$

$$q \frac{k}{b} = \operatorname{tg} \alpha \cos \omega_2^0 + \sin \varphi \cos \varphi_2 + \cos \varphi \cos \alpha_2$$

$$q \frac{c}{l} = \operatorname{tg} \alpha \cos \omega_3^0 + \sin \varphi \cos \varphi_3 + \cos \varphi \cos \alpha_3$$

wobei $\cos \alpha_i = \sqrt{1 - \cos^2 \omega_i^0 - \cos^2 \varphi_i}$ ($i = 1, 2, 3$). Sind die Richtungscosinus der Normalen der Schliﬀebene und der Orientierungsrichtung bekannt, ebenso das Achsenverhältnis, so lassen sich die Indizes h, k, l aus den gemessenen Werten von α und φ nach Gleichung berechnen. Es ist dabei auf die Vorzeichen zu achten, am besten durch Betrachtung einer diesbezüglichen Projektion.

2. *Spezialfall.* Als Beispiel der Verwendung der Indizesformel diene der auf S. 403 unten behandelte Fall eines Lauediagrammes nach 001 von Adular.

Da die Aufnahmeﬂäche parallel (001) ist, und als orientierende Gerade die Projektion der Achse c auf die 001-Ebene dient, wird die Spezialformel:

$$h:k:l = a \operatorname{tg} \varphi : 1 : c \left(\frac{\sin \beta}{\cos \varphi} \operatorname{tg} \alpha - \cos \beta \operatorname{tg} \varphi \right) \left\{ \begin{array}{l} \beta \text{ spitz} \\ \varphi \neq 90^\circ, 270^\circ \end{array} \right.$$

Für $\varphi = 90$ bzw. 270° ist sie zu ersetzen durch:

$$h:0:l = \pm 1:0:\frac{c}{a} (\sin \beta \operatorname{tg} \alpha \mp \cos \beta)$$

Oberes Vorzeichen $\varphi = 90^\circ$, unteres $\varphi = 270^\circ$. Als Beispiel für die Berechnung und die relative Genauigkeit der Indizes diene die Tabelle, die eine Anzahl beliebig herausgegriffener Punkte enthält:

Nr	α	φ	$\operatorname{tg} \varphi$	$a \operatorname{tg} \varphi$ $= h$	$\cos \varphi$	$\operatorname{tg} \alpha$	$\sin \beta$ $\times \operatorname{tg} \alpha$	$\frac{\sin \beta \operatorname{tg} \alpha}{\cos \varphi}$	$\cos \beta$ $\times \operatorname{tg} \varphi$	Diff. 9—10	$c \cdot \text{Diff.}$ $= l$	l	h	$h k l$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13 = 5	14
61	7°50'	—10°	—0,1763	—0,1161	0,9848	0,1376	0,1236	0,1256	—0,0775	+0,2031	+0,1129	$1/9 = 0,1111$	$-1/9 = -0,1111$	161
62	8 55	—11	1944	1270	9816	1569	1410	1437	0854	2291	1273	$1/8 = 0,1250$	$-1/8 = -0,1250$	181
63	10 05	—12½	2217	1460	9763	1778	1597	1636	0974	2610	1451	$1/7 = 0,1429$	$-1/7 = -0,1429$	171
64	13 55	—17	3057	2013	9563	2478	2226	2326	1342	3668	2098	$1/5 = 0,2000$	$-1/5 = -0,2000$	151
65	15 10	—19	3443	2267	9455	2711	2436	2575	1460	4035	2243	$3/13 = 0,2308$	$-3/13 = -0,2308$	3133
66	17 50	—22½	4142	2728	9239	3217	2890	3126	1818	4944	2748	$3/11 = 0,2727$	$-3/11 = -0,2727$	3113
67	7 30	—20	3640	2397	9397	1317	1183	1259	1600	2859	1588	$2/13 = 0,1538$	$-3/13 = -0,2308$	3132
68	8 40	—22½	4142	2728	9239	1524	1369	1482	1818	3300	1835	$2/11 = 0,1818$	$-3/11 = -0,2727$	3112
69	10 10	—27	5095	3355	8910	1793	1611	1808	2238	4046	2246	$2/9 = 0,2222$	$-1/3 = -0,3333$	392
70	12 15	—33	6494	4276	8387	2171	1950	2324	2850	5174	2878	$2/7 = 0,2857$	$-3/7 = -0,4286$	372
71	8 50	—30	5774	3802	8660	1554	1396	1612	2535	4147	2335	$3/13 = 0,2308$	$-5/13 = -0,3846$	5133

Das zugrunde gelegte Achsenverhältnis des Adulars ist $a:b:c = 0,658\ 51:1:0,555\ 38$; $\beta = 63^\circ 57'$. Die Rechnung ist unter Benutzung der trigonometrischen Funktionentafeln mit Rechenschieber ausgeführt. Man erkennt, daß die Indizes eindeutig bestimmt sind. Zur Kontrolle dient ev. der aus der gnomonischen Projektion leicht ersichtliche Zonenverband (s. Fig. 9).

Die vorstehenden Erläuterungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es lag vielmehr in der Absicht des Verfassers, den Gang der

Auswertung und die praktisch verwendbaren Methoden kurz in allgemeinen Umrissen zu skizzieren¹⁾.

Literatur und Anmerkungen.

1. M. v. Laue, Die Naturwissensch. 50, 968—971, 1920.
2. F. Rinne, ebenda S. 971—973.
3. W. Friedrich, P. Knipping u. M. v. Laue, Münch. Ber. 1912, S. 303.
4. E. Wagner, Die Naturwissensch. 50, 973—978, 1920; E. Wagner und R. Glocker, Phys. Zeitschr. 14, 1232, 1913.
5. M. v. Laue, Festschrift der Dozenten der Universität Zürich 1914.
6. P. Debye, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. 15, 678 u. 738, 1913.
7. P. P. Ewald, Phys. Zeitschr. 14, 465, 1913; 21, 617, 1920.
8. R. Glocker, Phys. Zeitschr. 15, 401, 1914; Ann. Phys. 47, 376, 1915.
9. E. Schiebold, Abhandl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. 36, 1919.
10. W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (A) 88, 428, 1913; Zeitschr. f. anorg. Chemie 90, 153.
11. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. 17, 277, 1916.
12. P. Knipping, Die Naturwissensch. 50, 965—968, 1920.
13. G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. 54, 59, 1914.
14. F. Rinne, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wissensch. math.-phys. Kl. 67 (1915), 68 (1916).
15. H. Seemann, Phys. Zeitschr. 18, 242, 1917.
16. A. Hadding, Festschrift der Univers. Lund 1918.
17. R. Wyckoff, Amer. Journ. of Sc. [4], vol. L, 317 bis 360, 1920.
18. R. Groß, Ber. d. Sächs. Ak. d. Wiss., Math.-phys. Kl., 70 (1918).
19. G. Friedel, C. R. 169, 1147, 1919.

20. R. Anders, Ber. d. Sächs. Ak. d. Wiss., Math.-phys. Kl. 73, 117, 1921.

21. Vgl. F. Rinne, Bd. Chemie der Kultur der Gegenwart 1913.

22. M. v. Laue, Münch. Berichte 1912, 363.

23. Näheres s. F. Rinne, Elementare Anleitung.

¹⁾ Zur weiteren Orientierung kann empfohlen werden Marx, Handbuch der Radiologie Bd. V, S. 495—520, sowie F. Rinne, Einführung in die kristallographische Formenlehre und Anleitung zu röntgenographischen Untersuchungen. 4./5. Auflage 1922. Verl. Jänecke, Leipzig.

24. Eine geeignete Einführung ist *H. E. Boeke*, Die Anwendung der stereographischen Projektion bei kristallographischen Untersuchungen, Berlin 1911, Borntraeger.
25. *S. H. E. Boeke*, Die gnomonische Projektion in ihrer Anwendung auf kristallographische Aufgaben, Berlin 1913, Borntraeger.
26. Vgl. *Th. Liebisch*, Geometrische Kristallographie, Leipzig 1881, Engelmann.
27. Vgl. *F. Rinne*, Elementare Anleitung.
28. *V. Goldschmidt*, Index der Kristallformen der Mineralien 1886, L, 15, s. a. *Bock*, 25, S. 23.
29. S. bei *H. E. Boeke* 25) S. 25, 24) S. 29.
30. Vgl. *E. Schiebold* 9) S. 13.

Röntgenographische Bestimmung von Kristallanordnungen.

Von *M. Polanyi*, Berlin-Dahlem.

1. Die beiden wichtigsten Anwendungen der Laueschen Interferenzen sind Kristallbestimmung und Röntgenspektralanalyse.

Während diese Hauptgebiete heute schon eigene wissenschaftliche Zweige darstellen, ist die Verwendung von Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Anordnung von Kristallen in kristallinen Massen noch kaum ausgenutzt worden. Es muß sich freilich erst zeigen, wie weit das Erscheinungsgebiet, das sich hier auftut, von Interesse ist.

Grundsätzlich ist es leicht einzusehen, daß man aus dem Röntgendiagramm einer kristallinen Masse auf die Art der Anordnung der Einzelkristalle schließen kann. Bekanntlich erzeugt ein Pulver, in dem die Kriställchen beliebig orientiert sind, nach *Debye* und *Scherrer* ein System von abgelenkten Strahlen, die in Form koaxialer Kegelmäntel aus dem beleuchteten Objekt austreten und auf einer Platte, die vertikal zur Strahlrichtung steht, ein System konzentrischer Kreise erzeugen. Herrscht im Kristallpulver eine bestimmte Ordnung, so sind nicht alle Lagen der Kriställchen gleichmäßig vorhanden, und es muß daher der entsprechende Teil des Debye-Scherrer-Diagrammes ausfallen.

Das Röntgendiagramm einer geordneten kristallinen Masse besteht also im allgemeinen aus Punkten und Streifen, deren geometrischer Ort die Debye-Scherrer-Kreise der fraglichen Kristallart sind.

Im einzelnen wird der Typus solcher Diagramme durch die Art der Ordnung bestimmt, die in der Masse vorherrscht. Die hauptsächlichste Rolle spielen unter diesen Anordnungen vorläufig solche, bei denen nur eine bestimmte Richtung des untersuchten Körpers ausgezeichnet ist. Das sind also axiale Anordnungen: Gruppierungen der Kriställchen um eine Achse.

Würde man einen Haufen würflicher Kristalle so ordnen, daß jeder Kristall mit vier Würfelflächen parallel zu einer gemeinsamen Achse steht, so wäre damit ein Fall jener einfachsten axialen Anordnung geschaffen, die wir wegen ihres Vorkommens in natürlich gewachsenen Faserstoffen *Faserstruktur* (1) nennen möchten.

Nach *Scherrer* (2) sowie *Herzog* und *Jancke* (3) besteht nämlich Zellulose aus Kriställchen, nach

letzteren beiden Forschern gilt dasselbe auch für Seide. Ferner ließ sich aus den Röntgendiagrammen, die die Kristallstruktur dieser Faserstoffe bewiesen haben, auch schließen, daß die Kriställchen in ihnen ähnlich geordnet sind, wie die Würfel in unserem Beispiele: daß also eine gewisse Hauptachse aller Kriställchen parallel zur Faserachse steht.

Allerdings sind diese ersten natürlichen Beispiele von Faserstrukturen etwas spezieller Art. Wir möchten den Begriff dieser Struktur ein wenig allgemeiner fassen und jede Anordnung Faserstruktur nennen, bei der die Kriställchen so liegen, daß die kristallographischen Richtungen, die der Achse parallel liegen, stets von einer bestimmten Art sind oder zumindest einer bestimmten Gruppe von wenigen kristallographischen Richtungen angehören. Im ersten Fall haben wir *einfache*, im letzteren Fall *mehrfache* Faserstruktur.

In unserem Beispiel der Würfelkriställchen können wir also eine Faserstruktur des Haufens auch dadurch erzeugen, daß wir die Kriställchen so stellen, daß in jedem einzelnen eine beliebige, in bezug auf den Würfel festgelegte Richtung z. B. die Würfel diagonale, parallel zur gemeinsamen Achse steht. Das wäre einfache Faserstruktur. Zweifache Faserstruktur würde dem Haufen zukommen z. B., wenn die Kriställchen so lägen, daß ein jedes entweder mit einer Würfel diagonale oder etwa mit einem Flächendiagonalenpaar parallel zur gemeinsamen Achse gerichtet wäre. Auch Fälle mehrfacher Faserstruktur sind, wie bei den hartgezogenen Drähten, von praktischer Bedeutung.

Daß eine kristallinische Masse Faserstruktur hat, erkennt man am Auftreten eines charakteristischen *Faserdiagrammes*. Ein Körper mit Faserstruktur erzeugt in monochromatischem Lichte auf einer zum Strahl senkrecht stehenden Platte ein Beugungsbild, das aus Punkten (bzw. Streifen) besteht, die den Durchstoßpunkt des Strahles in doppelt symmetrischer Anordnung umgeben. Die eine Symmetrieachse des Bildes steht in der Richtung der Faserachse, die andere senkrecht auf diese.

So erkennt man z. B., daß beim Hartziehen eines Cu-Drahtes Faserstruktur entsteht, durch

das Auftreten des in Fig. 2 dargestellten Faserdiagrammes an Stelle des in Fig. 1 gezeigten Debye-Scherrer-Diagrammes.

Wenn alle mit der Faserstruktur verträglichen Lagen auch wirklich vorhanden sind, so dürfen beim Drehen des Körpers um die Faserachse weder neue Punkte (Streifen) auftreten, noch solche verschwinden. Die Bedeutung dieser Einschränkung hat sich bei der Untersuchung von gewalzten Metallfolien erwiesen. Eine noch unveröffentlichte Untersuchung derselben mit K. Weissenberg ergab, daß in den doppelt-symmetrischen Streifendiagrammen, die man bei Durchleuchtung von Metallfolien vertikal zur Walzrichtung erhält, bei Drehung der Folie um diese Richtung (sowie auch um eine zu dieser senkrechten Richtung) bald neue Streifen auf-

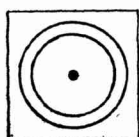


Fig. 1.
Diagramme von Kupferdraht
unbearbeitet

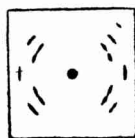


Fig. 2.
Diagramme von Kupferdraht
hartgezogen.

tauchen, bald welche verschwinden. Das zeigt, daß hier nicht, wie bei Faserstruktur, eine kontinuierliche, nur in bezug auf eine Achse geordnete Mannigfaltigkeit von Lagen vorhanden ist, sondern daß überhaupt nur eine abzählbare Reihe von Kristalllagen vorkommt (4).

Hat man auf Grund der erwähnten Kennzeichen des Faserdiagramms festgestellt, daß ein solches vorliegt, so wird man trachten, die Einzelheiten der vorhandenen Faserstruktur noch näher aufzuklären, und zwar nach zwei Richtungen:

- a) ob einfache oder mehrfache Faserstruktur vorliegt;
- b) welche kristallographische Richtung (bzw. Richtungen) parallel zur Faserachse liegt.

2. Ein Beispiel für die Art, wie sich derartige Probleme behandeln lassen, bietet die gemeinsam mit M. Ettisch und K. Weissenberg ausgeführte Untersuchung hartgezogener Metalldrähte (5). Wir wollen hier zuerst das Ergebnis dieser Untersuchung mitteilen, dann den Weg andeuten, auf dem es gewonnen wurde.

Bisher sind hauptsächlich nur Metalle mit kubischem Gitter quantitativ untersucht worden. Dabei zeigte sich, daß Wo, Fe, Mo, die ein raumzentrisches Gitter haben, sich anders verhalten als die flächenzentrischen Metalle Cu, Pd, Al.

Bei der ersten Gruppe fand sich *einfache* Faserstruktur, derart, daß die Elementarwürfel der Kriställchen mit einem Flächendiagonalenpaar ([110]-Richtung) parallel zur Drahtachse liegen, eine Struktur, die man durch das Symbol

$$[110] \parallel \mathfrak{D} \dots \dots \dots (1)$$

wenn man mit $\mathfrak{D}$ die Richtung der Drahtachse bezeichnet.

Nun sieht man ohne weiteres ein, daß, während bei ungeordneter Lage der Kriställchen im Drahtquerschnitt eine unbestimmte große Zahl verschiedener Netzebenenarten liegt, alle Querschnitte des harten Drahtes zufolge der Faserstruktur nur deren wenige bestimmte enthalten. *Im besondern Falle einfacher Faserstruktur liegt in jedem Drahtquerschnitt nur eine einzige Netzebenenart.*

Es ist leicht, diese Netzebenenart für den Fall der hartgezogenen Wo-, Fe- und Mo-Drähte anzugeben, wenn man davon ausgeht, was oben über

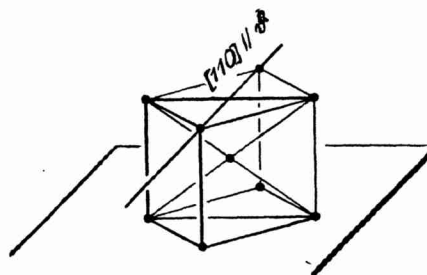


Fig. 3.
<110>-Ebene im raumzentrierten Elementarwürfel.

deren Faserstruktur gesagt worden ist. Die [110]-Richtung steht nämlich, wie man etwa aus Fig. 3 erkennt, vertikal auf der Rhombendodekaederfläche (<110>-Fläche). Aus der Beziehung (1) folgt daher sofort:

$$\langle 110 \rangle \perp \mathfrak{D} \dots \dots \dots (2)$$

m. a. W.: im Querschnitt liegen bloß Rhombendodekaederflächen.

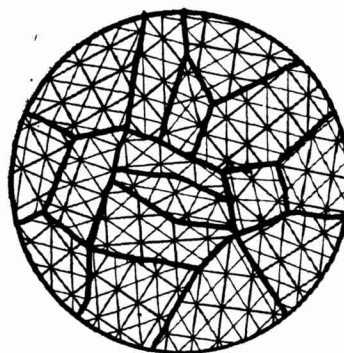


Fig. 4.
Schemat. Querschnitt eines hartgezogenen Drahtes mit raumzentriertem Elementarwürfel.

Man kann sich diese Faserstruktur schematisch veranschaulichen durch die Fig. 3 und 4. Die erste zeigt die <110>-Ebene im raumzentrierten Elementarwürfel als Rechteck mit ausgezogenen Diagonalen angedeutet. Die zweite zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen harten Draht eines raumzentriert kubischen Metalles. Die dichtumranderten, unregelmäßigen Felder sind Schnittflächen der einzelnen Kriställchen. Die Netze von Rechtecken mit ausgezogenen Diagonalen

nalen, die jedes dieser Felder überziehen, deuten an, daß die Netzebene, die im Querschnitt liegt, stets eine $\langle 110 \rangle$ -Ebene ist.

Die Metalle mit flächenzentriertem kubischen Gitter, von denen Cu, Pd, Al untersucht wurden, zeigten im hartgezogenen Zustande *zweifache* Faserstruktur, und zwar so, daß die Elementarwürfel der Kriställchen entweder mit einer Raumdiagonale ($\langle 111 \rangle$ -Richtung oder mit vier Würfelkanten ($\langle 100 \rangle$ -Richtung) parallel zur Drahtachse liegen. Das Symbol dieser zweifachen Faserstruktur ist also:

$$[111] \parallel \mathfrak{D} + [100] \parallel \mathfrak{D} \dots \dots (3)$$

Diese zweifache Faserstruktur bedingt, daß in

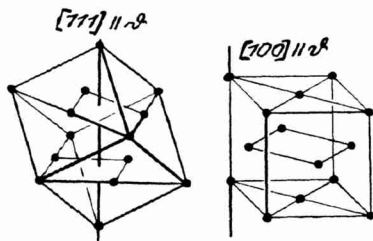


Fig. 5 und 6.
 $\langle 111 \rangle$ -Ebene und $\langle 100 \rangle$ -Ebene im flächenzentrierten Elementarwürfel.

jedem Drahtquerschnitt nur zwei Arten von Netzebenen zu liegen kommen. Man findet dieselben aus (3), indem man bedenkt, daß die Raumdiagonale des Würfels auf einer Oktaederfläche ($\langle 111 \rangle$ -Fläche) vertikal steht und daß die Würfelkanten vertikal auf Würfelflächen ($\langle 100 \rangle$ -Flächen) stehen. (Vgl. Fig. 5 und 6.) Es folgt daraus, daß im Drahtquerschnitt nur Oktaeder- und Würfelflächen liegen. Also:

$$\langle 111 \rangle \perp \mathfrak{D} + \langle 100 \rangle \perp \mathfrak{D} \dots \dots (4)$$

Fig. 5 und 6 zeigen die Lage der $\langle 111 \rangle$ -Ebene und der $\langle 100 \rangle$ -Ebene im Elementar-

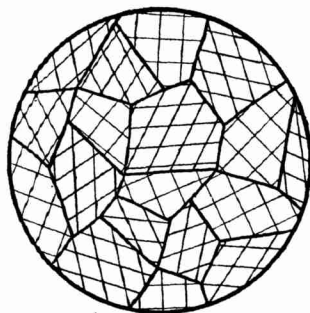


Fig. 7.
Schemat. Querschnitt eines hartgezogenen Drahtes mit flächenzentriertem Elementarwürfel.

würfel. Fig. 7 zeigt das Schema des Querschnittes in einem hartgezogenen Draht mit flächenzentriertem kubischen Elementarwürfel; entsprechend den beiden Kriställchengruppen, in denen $\langle 111 \rangle$ bzw. $\langle 100 \rangle \perp \mathfrak{D}$ liegt, zeigt eine Gruppe der Kriställchenquerschnitte das

Netz der $\langle 111 \rangle$ -Ebene, die andere jenes der $\langle 100 \rangle$ -Ebene.

Die *Untersuchungsmethode*, mit Hilfe deren diese Ergebnisse gewonnen wurden, läßt sich etwa folgendermaßen andeuten: Man betrachte zunächst den einfachen Fall der Wo-, Fe-, Mo-Drähte und vergegenwärtige sich, daß ein Drahtquerschnitt, in dem bloß Rhombendodekaederflächen liegen, röntgenographisch *einer einzigen zusammenhängenden Rhombendodekaederfläche durchaus gleichwertig ist*.

Nun kann man bekanntlich nach Bragg eine

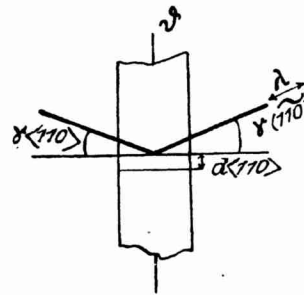


Fig. 8.

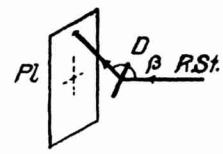


Fig. 9.
Versuchsanordnung, um den Drahtquerschnitt zur Reflexion zu bringen.

bestimmte Kristallfläche dadurch erkennen, daß sie monochromatisches Röntgenlicht unter einem bestimmten Gleitwinkel γ reflektiert, sonst aber durchläßt. Der Winkel γ ist für jede Kristallflächenart charakteristisch und aus dem Netzebenenabstand D der entsprechenden Netzebenenart berechenbar. Für die zu den Rhombendodekaederflächen gehörigen Größen $\gamma_{\langle 110 \rangle}$ und $D_{\langle 110 \rangle}$ hat man z. B.:

$$\gamma_{\langle 110 \rangle} = \arcsin \frac{\lambda}{2 D_{\langle 110 \rangle}} \dots \dots (5)$$

wo λ die Wellenlänge des Röntgenstrahles ist.

Der Querschnitt der hartgezogenen Drähte vom Typus Wo, Fe, Mo wird sich also dadurch auszeichnen, daß er Röntgenstrahlen, die unter dem Gleitwinkel $\gamma_{\langle 110 \rangle}$ auftreffen, reflektiert, Strahlen unter anderen Winkeln durchläßt. Dieses Verhalten soll durch Fig. 8 veranschaulicht

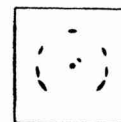


Fig. 10.
Schematisches Diagramm eines hartgezogenen Drahtes mit raumzentriertem Elementarwürfel. Aufgenommen nach Anordnung gemäß Fig. 9 bei $\beta = 90^\circ - \gamma_{\langle 110 \rangle}$.

werden, die entsprechende Versuchsanordnung ist in Fig. 9 schematisch angegeben. Man erkennt leicht, daß der Winkel β , den der Draht (D) mit dem Röntgenstrahl ($R. St.$) einschließt, der Ergänzungswinkel zu $\gamma_{\langle 110 \rangle}$ sein muß, wenn der

Querschnitt reflektieren soll. Man sieht, daß diesfalls auf der Platte (*Pl.*) in der Mittellinie ein Streifen auftritt, den man auch im schematischen Diagramm (oben in der Mittellinie) wiederfindet, das die Fig. 10 zeigt.

Prüft man auf diese Art den Querschnitt hartgezogener Drähte mit flächenzentrierten Gittern, so sieht man Reflexionen auftreten, wenn der Strahl unter den Gleitwinkeln $\gamma_{\langle 111 \rangle}$ und $\gamma_{\langle 100 \rangle}$ auf den Querschnitt auftrifft. Auf diese Weise ist die oben angegebene doppelte Faserstruktur dieser Drähte

$$\gamma_{\langle 111 \rangle} \perp \mathcal{D} + \gamma_{\langle 100 \rangle} \perp \mathcal{D}$$

festgestellt worden.

werden. In allen Fällen, wo man eine kristallinische Masse einer plastischen Veränderung unterwirft, wird man hiernach das Entstehen bestimmter Orientierungen, ein gewisses Einrenken der Kriställchen in vorgeschriebene Lagen erwarten.

Daß Derartiges nicht nur beim Hartziehen, sondern auch beim Walzen der Metalle vorkommt, ist bereits gesagt worden. Ein weiteres Beispiel liefert das Pressen kristallinischer Massen, das ebenfalls eine mehr oder weniger scharfe Faserstruktur der Masse herbeiführt (6). (Vgl. Fig. 11.)

Zu erwähnen ist übrigens auch die Feststellung, die wir in einigen Fällen mit Dr. K. Weissen-

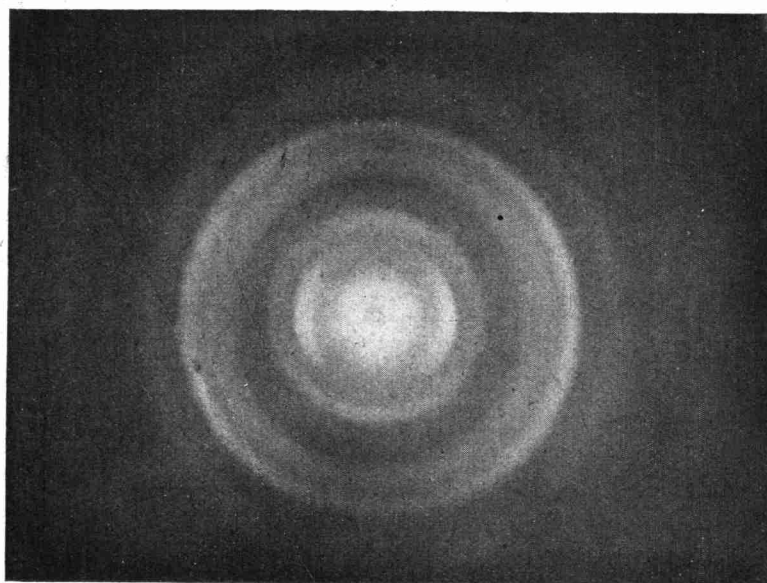


Fig. 11. Indigopulver in gepreßtem Zustande zeigt Auflösung der Debye-Scherrer-Kreise in Streifen als Zeichen von Faserstruktur.

Man sieht, daß sich in obigen Fällen stets die dichtest belegte Ebene quer zur Drahtachse stellt: am dichtesten ist nämlich im raumzentrierten Würfelgitter die $\langle 110 \rangle$ -Fläche belegt, im flächenzentrierten die $\langle 111 \rangle$ -Fläche.

Bei der zweifachen Faserstruktur der flächenzentrierten Metalle ist die Netzebene, die sich neben der dichtestbelegten Flächenart noch im Querschnitt vorfindet, bezeichnenderweise die zweitdichtest belegte Ebene, nämlich die $\langle 100 \rangle$ -Fläche. Aus den Intensitätsverhältnissen läßt sich auch noch ablesen, daß die Kriställchen, die hier so liegen, daß $\langle 111 \rangle$ -Flächen in den Querschnitt kommen, weniger zahlreich sind, als die Kriställchen, die mit $\langle 100 \rangle$ -Flächen parallel zum Querschnitt liegen. Man sieht also, daß auch bei zweifacher Faserstruktur jene Kristallgruppe den Vorrang hat, bei der die dichtest belegte Ebene im Querschnitt liegt.

Was hier über die Struktur hartgezogener Drähte mitgeteilt worden ist, darf wohl mit Recht als Beispiel allgemeiner Erscheinungen aufgefaßt

berg gemacht haben, daß gewöhnliches Dehnen von Drähten auf die Orientierung ebenso einwirkt, wie Hartziehen durch Düsen.

Auch einige allgemeinere Fragestellungen, die sich hier anschließen, dürfen wohl angedeutet werden.

Vom Standpunkt der Kristallphysik wird man fragen, ob die beiden bisher bekannten Arten plastischen Kristalldeformationen, Translation und Zwillingsbildung, grundsätzlich ausreichend sind, um eine Neuorientierung der Kristalle zu erklären, die man ohne Drehbewegungen des Gitters nicht verstehen kann? Es lassen doch sowohl Translation wie Zwillingsbildung bloß Parallelverschiebungen zu.

Jedenfalls wird man ferner den Orientierungswechsel der Kriställchen, den die plastische Formänderung herbeiführt, mit ihrer verfestigenden Wirkung in Beziehung bringen wollen. Sollte etwa die Formänderung überhaupt nicht ohne eine bestimmte Gitterdrehung vor sich gehen können, daher aufhören, wenn diese vollendet sind?

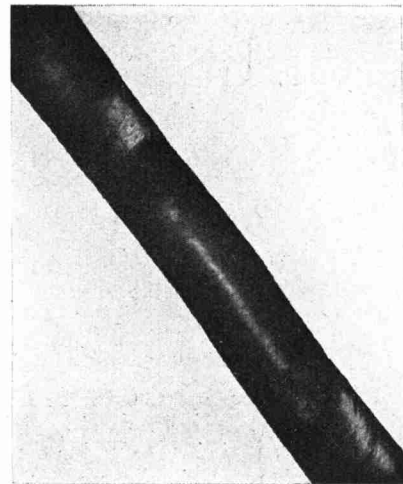
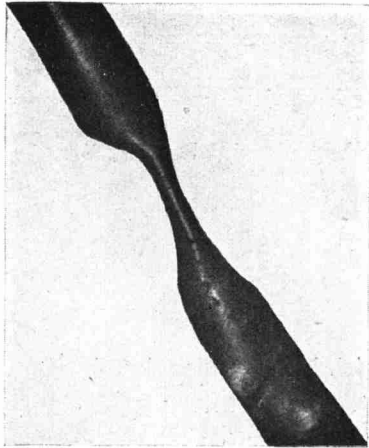


Fig. 12.

Zum flachen Band gedehnter Kristall, an beiden Enden an spröde Kristalle anstoßend (ca. 5fache Vergr.).
Fig. 12 a in Richtung der Bandfläche gesehen. (Einschnürung.)
Fig. 12 b vertikal zur Bandfläche gesehen. (Keine Einschnürung.)

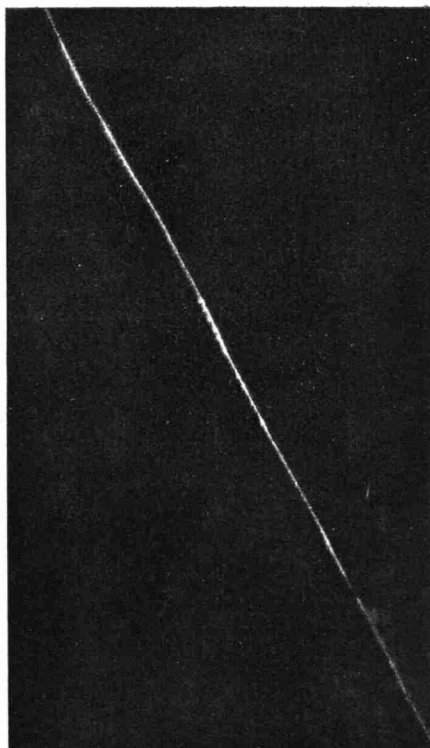
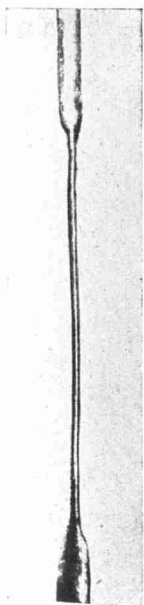


Fig. 13.

Zum zylindrischen Draht gedehnter Kristall, an beiden Enden an flache Kristallbänder stoßend (ca. 5fache Vergr.).

Fig. 13 a vertikal zur Fläche der bandförmigen Kristalle gesehen. (Einschnürung.)
Fig. 13 b in Richtung der Bandfläche der bandförmigen Kristalle gesehen. (Keine Einschnürung.)

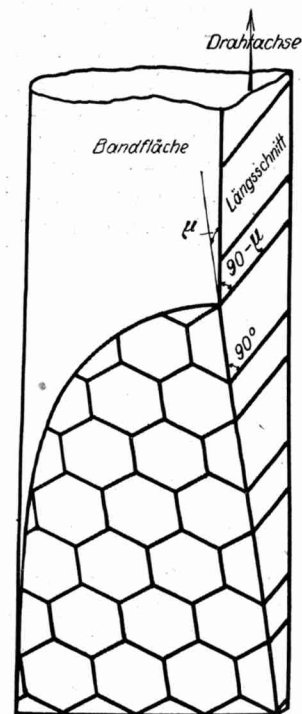


Fig. 14.

Schema der Gitterorientierung in flachgedehnten Kristallen. Der Kristall von der flachen Seite gesehen. Zwei Schnitte legen die Gitterstruktur frei. Der eine Längsschnitt führt entlang des Drahtes vertikal zur Bandfläche und enthält die hexagonale Achse. Der andere steht vertikal zur hexagonalen Achse, und daher schief zur Drahtachse unter dem Winkel μ .

3. Zur Diskussion dieser Fragen wird man Versuche an möglichst einfachem Material, unter möglichst einfachen Umständen wünschen. Zweckmäßig erscheint daher, *einzelne Kristalle zu dehnen* und die Gitterbewegung, die damit einhergeht, zu beobachten.

Zur Untersuchung dienten drahtförmige Zn-Kristalle, die Herr E. v. Gomperz in unseren Laboratorium hergestellt hat, insbesondere solche von der Art, die er als „dehnbare Drähte“ bezeichnet hat (7).

Solche Kristalle lassen sich bis auf das 5- bis 6fache ausziehen. Dabei bleibt ein Durchmesser nahezu unverändert, so daß der ursprünglich kreisförmige Querschnitt zur Ellipse wird und der ursprünglich zylindrische Draht zum flachen Bande. Am besten läßt sich das zeigen an einer Stelle, wo ein dehnbarer Kristall an seinen beiden Enden an zwei spröde (nichtdehnbare) Kristalle anstößt. Photographiert man eine solche Stelle nach der Dehnung einmal in Richtung der Bandfläche und einmal vertikal zu derselben, so erhält man Bilder, wie sie Fig. 12 a und b zeigen.

Wenn diese bandförmigen Drähte bei weiterer Längsanspannung nicht zerreißen, sondern sich weiterdehnen, so erfolgt dies unter erneuter Änderung der äußeren Form. Wieder bleibt ein Durchmesser unverändert, und zwar diesmal der *kurze* Durchmesser des elliptischen Querschnittes: das flache Band schnürt sich zum zylindrischen Faden zusammen (8). Fig. 13 a und b zeigen zwei Ansichten einer solchen Einschnürungsstelle, einmal vertikal zur Bandfläche und einmal in Richtung derselben.

Die Frage, ob und wie die Orientierung des Kristallgitters bei diesen Vorgängen wechselt, könnte, da es sich hier um Einzelkristalle handelt, grundsätzlich auch mit den gewöhnlichen kristallographischen Methoden angegangen werden. Praktisch würden diese aber kaum zum Ziel führen, da solche Stützpunkte, wie Kristallflächen, Spalt- risse usw. hier meist fehlen. Es kommt hier also wieder die röntgenographische Methode der Anordnungsbestimmung zur Geltung. Am besten verwendet man wohl auch diesmal ein Faserdiagramm, das man durch *Drehen* des Kristalls erzeugt. Für den Röntgeneffekt ist es natürlich gleichgültig, ob gewisse Lagen *nacheinander* oder *gleichzeitig* auftreten: Drehen eines Kristalles erzeugt also dasselbe Bild, wie eine axial geordnete (also faserstruierte) Mannigfaltigkeit von Kriställchen (9).

Auf diese Weise ist bisher in einer noch unveröffentlichten Untersuchung mit Herrn E. v. Gomperz folgendes gefunden worden:

1. Das Gitter der dehnbaren Drähte hat bei verschiedenen Drähten wechselnde Orientierung in bezug auf die Drahtachse.

2. In den zum flachen Band ausgezogenen Drähten steht das Kristallgitter annähernd so,

wie es die Fig. 14 durch Hervorheben der hexagonalen Prismen andeutet. Der Winkel $90^\circ - \mu$, den die hexagonale Achse mit der Drahtachse einschließt, wechselt von 72° bis 80° .

3. In dem zylindrischen Faden, der durch Dehnen des flachen Bandes entsteht, besteht die gleiche Gitterorientierung, wie beim flachen Bande.

Es gelingt also in der Tat, den durch plastische Deformation bedingten Orientierungswechsel in Kristallgittern auch im einfachsten Falle wieder zu finden, wenn ein Einzelkristall gedehnt wird. Bei der Dehnung dreht sich das Kristallgitter in typischer Weise herum und gelangt hierdurch in ganz bestimmte Lage zur Dehnungsachse.

Daß sich beim Dehnen der einzelnen Kristalle derselbe Vorgang abspielt, der beim Recken der gewöhnlichen kristallinen Drähte eine Rolle spielt, scheint uns durch unseren Befund bewiesen, daß *bei Dehnung gewöhnlicher Zn-Drähte dieselbe Gitterorientierung relativ zur Drahtachse entsteht*, wie bei Dehnung der Einzelkristalle: die hexagonalen Basisflächen der Kriställchen stellen sich ganz ähnlich wie in Fig. 14 ein.

Die Verhältnisse gestalten sich also anscheinend so übersichtlich, daß man wohl hoffen darf, durch weitere Anwendung der Röntgenographie die Beziehungen zwischen Formänderung und Gitterbewegung festlegen zu können. Die unvergleichliche Schärfe der Laueschen Methode erlaubt also auch auf diesem Gebiete mühelos vorzudringen bis zu den Grundbausteinen der Materie und ihr Spiel zu beobachten.

Literatur.

1. Vgl. R. O. Herzog, W. Jancke, M. Polanyi, Ztschr. f. Phys. 4, 61 (1921); M. Polanyi, „Die Naturwissenschaften“ 9, 288, 337 (1921); Ztschr. f. Phys. 7, 149 (1921); M. Polanyi und K. Weissenberg, Ztschr. f. Phys. 9, 123 (1922).
2. P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. (1920), S. 408.
3. R. O. Herzog und W. Jancke, Ber. d. D. Chem. Ges. 53, 2162 (1921); Ztschr. f. Phys. 3, 343 (1920); Festschrift der Kais.-Wilh.-Gesellschaft S. 62 (1921).
4. Bez. Diagramme gewalzter Folien vgl. Hupka, Phys. ZS. 14, 623 (1913); K. E. Schmidt, Phys. ZS. 17, 554 (1916); Nichikawa und Ashara, Phys. Rev. 15, 38 (1920). Die richtige Deutung findet sich zuerst bei: K. Weissenberg, Elektrotechnische ZS. (1921).
5. M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. 7, 181 (1921); ZS. f. phys. Chemie 99, 332 (1921).
6. K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke, M. Polanyi, ZS. f. Phys. 4, 61 (1921).
7. E. v. Gomperz, ZS. f. Phys. 8, 184 (1922).
8. Die Erscheinung, daß Metallkristalle bei Dehnung flach werden, wobei ein Durchmesser annähernd konstant bleibt, hat E. v. Gomperz bereits in seiner zitierten Arbeit an Zn-Kristallen beschrieben. Gleichzeitig ist ein ähnlicher Effekt bei Al-Kristallen gefunden worden von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam. (Proc. Roy. Soc. 100, 329 (1921).)
9. Vgl. auch E. Schiebold, ZS. f. Phys. 9, 180 (1922).

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Soeben erschienen:

Der Aufbau der Materie

Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie

Von Max Born

Mit 37 Textabbildungen. (VI, 86 S.)

Zweite, verbesserte Auflage

Preis M. 36.—

Inhaltsverzeichnis:

Das Atom.

Einleitung. 1. Elektronen und Kerne. 2. Aufbau des Atoms. 3. Die Atomistik der Elektrizität. 4. Die positive Elektrizität. 5. Die Ladung des Elektrons. 6. Die Größe der Elektronen und Kerne. 7. Thomsons Atommodell. 8. Rutherfords Kerntheorie. 9. Die Interferenz der Röntgenstrahlen. 10. Die Röntgenspektren. 11. Der Atombau. 12. Chemische Folgerungen. 13. Die sichtbaren Spektren. 14. Die Quantentheorie der Atome. 15. Der Aufbau der Kerne. Literatur.

Vom mechanischen Äther zur elektrischen Materie.

Einleitung. 1. Die elastische Lichttheorie. 2. Die elektromagnetische Lichttheorie. 3. Die Atomistik. 4. Die Gittertheorie der Kristalle. 5. Die elektrische Natur der Molekularkräfte. 6. Atomgitter. 7. Elektrolytische Ionen. 8. Ionengitter. 9. Elektrische Kontraktionskraft. 10. Die Abstoßungskraft. 11. Die Berechnung der Kompressibilität. Literatur.

Die Brücke zwischen Chemie und Physik.

1. Die Probleme der chemischen Affinitätslehre. 2. Die chemischen Elementargrößen. 3. Die Bindungsenergie zweiatomiger Molekeln. 4. Die Energie der Kristallgitter. 5. Reaktionen zwischen binären Salzen. 6. Die Ionisierungsenergie der positiven Ionen. 7. Die Elektronenaffinität der elektro-negativen Atome. 8. Die Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe. 9. Die Verdampfungswärme der einwertigen Metalle. 10. Ausblick. Literatur.

Valenzkräfte und Röntgenspektren

Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms

Von Dr. W. Kossel

o. Professor an der Universität Kiel

Mit 11 Abbildungen. (IV, 70 S.)

Preis M. 12.— *

Inhaltsverzeichnis:

I. Über die physikalische Natur der Valenzkräfte. II. Über die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Erforschung des Atombaus. 1. Die Bohrsche Atomtheorie. 2. Röntgenspektren. 3. Erregung der Röntgenlinien. Ihr Seriencharakter. 4. Beziehungen zwischen den verschiedenen Serien eines Atoms. 5. Die Gliederung des Atoms in Elektronenschalen. 6. Der Bau der einzelnen Schalen.

Ultra-Strukturchemie

Ein leicht verständlicher Bericht

Von Professor Dr. Alfred Stock

Zweite, durchgesehene Auflage

Mit 17 Textabbildungen (III, 81 S.)

1920. Preis M. 12.—*

* Hierzu Teuerungszuschläge

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Goldschmidt, Dr. Victor, Index der Krystallformen der Mineralien.

In drei Bänden.

Erster Band. (Einleitung und Abichit bis Euxenit.) Mit in den Text gedruckten Figuren.
1886. (X und 601 S.) 4⁰. M. 30.—

Erschien in 2 Lieferungen zu je M. 15.—

Zweiter Band. (Fahlerz bis Pyroxen.) 1888/90. (III u. 546 S.) 4⁰. M. 30.—

Erschien in 7 Teilen: Heft 1: Fahlerz — Frieseit. M. 3.60; Heft 2: Gadolonit — Gyps. M. 3.60; Heft 3: Haidingerit — Jarosit. M. 3.60; Heft 4: Idokras — Kupfervitriol. M. 5.—; Heft 5: Lanarkit — Lunnit. M. 3.—; Heft 6: Magnesit — Osmiridium. M. 5.60; Heft 7: Pachnolith — Pyroxen. M. 5.60.

Dritter Band. (Quarz bis Zunyt nebst Anhang, Synonymen, Korrekturen und Nachträgen.) 1888/91. (VII u. 420 S.) 4⁰. M. 20.—

Erschien in 7 Teilen: Heft 1: Quarz. M. 2.—; Heft 2: Ralstonit — Rutil. M. 3.—; Heft 3: Salmiak — Syngenit. M. 5.60; Heft 4: Tantalit — Tysonit. M. 3.20; Heft 5: Ullmannit — Wurtzit. M. 3.20; Heft 6: Xanthokon — Zunyt. M. 2.—; Heft 7: Anhang. Synonyme. Korrekturen u. Nachträge. M. 1.—

Krystallographische Projectionsbilder. Format 66:75,5 cm.

Tafel I. Pyrit. Gnomonische Projection der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen	Tafel XVI. Humit-Gruppe: Punktbild mit optisch. Abmessung.	M. 4.—
„ II. Pyrit. Punktbild.		„ XVII. Magneteisenerz, Beryll, Idokras, Baryt, Epidot, Axinit. Beispiele für die Anwendung rasterter Blätter zur Darstellung von Projectionsbildern.	M. 4.—
„ III. Calcit. Gnomonische Projection der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen	„ XVIII. Amphibol. Ableitung des perspectivischen und des horizontalen Bildes aus dem gnomonischen Projectionsbild.	M. 4.—
„ IV. Calcit. Punktbild.		„ XIX. Anorthit. Zwillingsbilder in gnomonischer Projection. Albit-Gesetz, Manebacher Gesetz.	
„ V. Rothgiltigerz. Gnomon. Projekt. der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen	Calcit, Rothgiltigerz, Eisenglanz, Quarz. Linienbilder der wichtigsten Zonenentwicklung.	M. 4.—
„ VI. Rothgiltigerz. Punktbild.		Beilagen: Hexagonales Netz. 4 Blatt.	M. 1.60
„ VII. Pyrit, Calcit, Rothgiltigerz. Mittelfelder in größerem Maßstab. (Ergänzungsblatt.)	M. 4.—	Tetragonales Netz. 4 Blatt.	M. 1.60
„ VIII. Eisenglanz. Gnomonische Projekt. der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen		
„ IX. Eisenglanz. Punktbild.		Preis des Textes M. —.80.	
„ X. Quarz. Gnomonische Projektion der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen	Preis der Mappe allein M. 2.20.	
„ XI. Quarz. Punktbild.			
„ XII. Quarz. Mittelfeld in größerem Maßstab.	M. 4.—	Beim Bezuge von Tafeln ohne die Mappe kommen außer dem Porto auch die Kosten für Verpackung in Anrechnung.	
„ XIII. Bournonit. Gnomonische und stereograph. Projekt. der bekannten Formen.	M. 4.— vergriffen		
„ XIV. Bournonit. Punktbild.			
„ XV. Humit-Gruppe: Humit, Klinohumit, Chondroit, Gnomon. Projektion der bekannten Formen Chondroit m. Vicinalflächen.	M. 4.—		

Ueber Krystallographische Demonstration mit Hilfe von Korkmodellen mit farbigen Nadelstiften. Mit 6 Tafeln in Farbendruck.

1887. (20 S.) 4⁰. M. 3.—

Ueber Projection und graphische Krystallberechnung. Mit 123 in den Text gedruckten Figuren. 1887. (VI und 97 S.) 4⁰. M. 6.—

Einleitung in die formbeschreibende Krystallographie. Mit 99 in den Text gedruckten Figuren. Sonderausgabe der Einleitung zum „Index der Krystallformen der Mineralien“. 1887. (III und 156 S.) 4⁰. M. 8.—

Krystallographische Winkeltabellen. 1897. (IV u. 432 S.) 4⁰. M. 20.—

Ueber Harmonie und Complication. Mit 28 in den Text gedruckten Figuren. 1901. (V und 136 S.) 8⁰. geb. M. 4.—

Hierzu Teuerungszuschläge