



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Geh. Reg.-Rat Professor Dr., Dr. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in Ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor Dr. **B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):

Herr Professor Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart.

Bisher erschienene Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 1. Dr. Robert Pohl und Dr. P. Pringsheim-Berlin: *Die lichtelektrischen Erscheinungen*. Mit 36 Abbildungen. M. 2,50.
Vergriffen.
- Heft 2. Dr. C. Freiherr von Girsewald-Berlin-Halensee: *Peroxyde und Persalze*. M. 2,50.
- Heft 3. Diplomingenieur Paul Béjeuhr-Charlottenburg: *Der Blériot-Flugapparat und seine Benutzung durch Pégoud vom Standpunkte des Ingenieurs*. Mit 26 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 4. Dr. Stanislaw Loria-Krakau: *Die Lichtbrechung in Gasen als physikal. und chem. Problem*. Mit 3 Abbild. und 1 Tafel. M. 3,—.
- Heft 5. Professor Dr. A. Gockel-Freiburg i. d. Schweiz: *Die Radioaktivität von Boden und Quellen*. Mit 10 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 6. Ingenieur D. Sidersky-Paris: *Brennereitragen: Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte. — Kontinuierliche Destillation und Rektifikation*. Mit 24 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 7. Hofrat Professor Dr. Ed. Donath und Dr. A. Gröger-Brünn: *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung*. Mit 1 Abbildung. M. 2,50.
- Heft 8. Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Max B. Weinstein-Berlin: *Kräfte und Spannungen. Das Gravitations- und Strahlenteld*. M. 2,—.
- Heft 9/10. Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. Lummer-Breslau: *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*. Mit 50 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 11. Dr. E. Przybyllok: *Polhöhen-Schwankungen*. Mit 8 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 12. Professor Dr. Albert Oppel-Halle a. S.: *Gewebekulturen und Gewebepflege im Explantat*. Mit 32 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 13. Dr. Wilhelm Foerster-Berlin: *Kalenderwesen und Kalenderreform*. M. 1,50.
- Heft 14. Dr. O. Zoth-Graz: *Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese*. Mit 3 Textfiguren und 10 Kurventafeln. M. 3,—.
- Heft 15. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung*. 3. erweiterte Aufl. Mit 8 Abbild. M. 4,—.

Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite

Die
Röntgenstrahlen als Hilfsmittel
für die chemische Forschung

von

Dr.-Ing. Karl Becker

Berlin-Steglitz

Mit 60 Abbildungen



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

1924

Herausgeber dieses Heftes
Professor Dr. B. Neumann, Breslau

ISBN 978-3-663-00310-6 ISBN 978-3-663-02223-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02223-7

Alle Rechte vorbehalten

Vorwort.

Das vorliegende Heft soll die Ergebnisse der Röntgenforschung der letzten 12 Jahre, welche für chemische Problemstellungen von Bedeutung geworden sind und welche auch die chemische Forschung zu neuen Fragen anregten, zusammenfassen. Bei der Fülle des vorliegenden und sich außerordentlich schnell vermehrenden¹⁾ Materials konnten nur jene Arbeiten berücksichtigt werden, welche das Grenzgebiet der physikalischen Chemie, chemischen Kristallographie und Mineralogie berühren. Arbeiten rein mathematischen oder theoretisch-physikalischen Inhalts mußten weggelassen werden, da diese den Rahmen des Bändchens überschritten hätten. Deshalb ist in dem Kapitel über Kristallstruktur und Stereochemie auch nur so viel Kristallographie und analytische Geometrie gebracht worden, als zum Verständnis der besprochenen Strukturen notwendig erscheint. Auf die mathematische Behandlung der Röntgenogramme und Berechnung der Strukturen konnte naturgemäß nicht eingegangen werden. Durch Zitierung der zugehörigen Literatur sind aber die betreffenden Originalarbeiten leicht zu finden. Auch sind die mathematischen Probleme ausführlich in dem vor kurzem erschienenen Buch von Ewald, „Kristalle und Röntgenstrahlen“ ausführlicher erörtert. Auf die Behandlung des experimentellen Teiles konnte in diesem Heft aus Platzmangel auch nicht eingegangen werden. Doch erscheint demnächst in dieser Sammlung ein Heft, welches sich ausschließlich mit der experimentellen Durchführung und der Einrichtung von Laboratorien für Metallröntgenröhrenbetrieb befaßt.

¹⁾ In den zwei Monaten, welche zwischen Einsendung des Manuskripts und Drucklegung der ersten Korrektur vergingen, erschienen allein zwölf neue Arbeiten, die noch berücksichtigt werden konnten.

Der Wunsch des Verfassers ist, unter den Chemikern zahlreiche Freunde und Mitarbeiter der Röntgenforschung zu werben, da dieses Gebiet bisher ausschließlich von Physikern und Mineralogen bearbeitet wurden. Vielleicht ist die Zeit nicht mehr zu fern, wo jedes chemische Laboratorium eine Röntgenanlage besitzen wird wie heute einen Spektralapparat. Denn wenn manche Ergebnisse vielleicht auch noch nicht ganz eindeutig sein mögen und man bei der großen Fülle des Neuen, das uns die Röntgenforschung gebracht hat, die Kritik dieser Ergebnisse nicht vergessen darf, so hat sich doch die Anwendungsmöglichkeit der Röntgenspektralanalytischen- und Strukturbestimmungsmethoden in Technik und Wissenschaft schon sehr weit entwickelt.

Sehr herzlich danke ich meiner lieben Frau und Mitarbeiterin Dipl.-Ing. Herta, geb. Rose und Herrn cand. phil. F. Ebert für ihre Hilfe beim Korrekturlesen und beim Anfertigen einiger Zeichnungen.

Berlin-Steglitz, im Juli 1924.

Karl Becker.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeine Prinzipien	1
Einleitung. Kristalltheorien Experimentelle Bestätigung der Gittertheorien. Struktur der Röntgenstrahlen, Bremsstrahlung, Eigenstrahlung. Strukturbestimmungsverfahren nach Bragg, Debye-Scherrer, Seemann, Schiebold, Laue, Gross.	
II. Spektralanalyse	15
Versuchsordnung. Wellenlängenbereich und Kristallgitter. Qualitative und quantitative Analysen aus dem Emissionsspektrum und aus dem Absorptionsspektrum. Einfluß der Modifikation, Wertigkeit und Verbindungstyp auf die Eigenstrahlung.	
III. Kristallstruktur und Stereochemie	23
a) Kristallographische Grundlagen	23
Raumgittertheorie. Quadratische Form. Definition des primitiven Elementarparallelepipeds. Strukturfaktor, Berechnung der Amplituden, Korrektionsglieder. Röntgenographisch bestimmbare Symmetrie.	
b) Elemente	35
Allgemeine chemische Gesichtspunkte. Gittertypen der Elemente. Zusammenstellung der röntgenographisch bestimmten Gitter. Allotrope Modifikationen. Kolloide. Berechnung der Teilchengröße.	
c) Anorganische Verbindungen	43
Gittertypen. Zusammenstellung der röntgenographisch bestimmten Gitter. Allotrope Modifikationen. Koordinationszahlen und Kristallbau. Charakteristikum einer Verbindung und eines Mischkristalles. Ionenbereiche. Kristall- und Molekülsymmetrie Kennzeichen einer Polymerisation. Intermetallische Verbindungen.	
d) Organische Verbindungen	64
Symmetriebetrachtungen an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Weinsäuren. Hexamethylentetramin. Nicht vollständig bestimmte Verbindungen. Lange aliphatische Ketten.	
e) Mischkristalle	77
Mischkristalle mit statistischer und symmetrischer Atomverteilung. Additivität der Gitterkonstanten.	
f) Einfluß von Temperatur auf das Raumgitter	80
g) Schlußbetrachtung	81
Röntgenographische Dichtebestimmung. Molekülgröße im Kristall. Interferenzerscheinungen an hochmolekularen Verbindungen. Flüssigkeiten.	
IV. Anhang	84
Anhaltspunkte zur rechnerischen Auswertung monochromatischer Röntgenogramme. Topische Parameter. Runge'sche allgemeine Methode. Druckdiagramm. Vollständiges Spektraldiagramm.	
V. Literatur	92

I. Allgemeine Prinzipien.

Durch die grundlegenden Arbeiten des vergangenen Jahrzehnts über das Wesen und Verhalten der Röntgenstrahlen wurden diese dem kurzwelligsten Ende der bisher bekannten elektromagnetischen Schwingungsreihe eingeordnet, so daß heute eine fast ebenso physikalisch definierte Röntgenoptik vorliegt wie eine Optik des sichtbaren Lichtes. Es lag nun nahe, die Aussagen, welche diese Strahlengattung über bestimmte Eigenschaften der Materie zu machen vermag, sowie bestimmte Erscheinungen für Schlußfolgerungen chemischen Inhalts zu verwenden. Ebenso wie die Chemie aus den Emissions- und Absorptionsspektren von Elementen und Verbindungen im sichtbaren Gebiet Folgerungen analytischen und konstitutionellen Inhalts ziehen konnte, und in der Refraktometrie eine, wenn auch eng begrenzte Methode zur Prüfung konstitutioneller Fragen hat, ebenso wurden diese tausendmal kleineren Wellenlängen der Röntgenstrahlen herangezogen, um chemische Fragen lösen zu helfen. So haben wir heute, wenn auch erst in der Entwicklung begriffen, eine chemische Röntgenspektralanalyse und — allerdings nur im weiteren Sinne mit der Refraktometrie vergleichbar (da es sich einmal um Beugung, das andere Mal um Brechung handelt) — eine stereochemische Konstitutionsanalyse des festen kristallisierten Aggregatzustandes. Die Anwendung der Röntgenstrahlen als Hilfsmittel zur Lösung chemischer Problemstellungen kann daher nach zwei Richtungen hin erfolgen: 1. Zerlegung des Emissions- oder Absorptionsspektrums einer Substanz durch ein bekanntes Beugungsgitter, und 2. Aufnahme des Spektrums einer bekannten Wellenlänge mittels eines unbekanntes Gitters. Im ersten Fall wird aus der Lage und Charakteristik der Interferenzerscheinungen des am Gitter abgelenkten Strahles auf das emittierende bzw. absorbierende Element geschlossen, im zweiten Fall auf den Aufbau und die Konstitution des Gitters.

Hier ergibt sich nun aus der Art des Gitters der prinzipielle Unterschied zwischen der Optik des sichtbaren und jener des Röntgenlichtes. Während man bei den Versuchen, einen sichtbaren Lichtstrahl an einem Gitter abzubeugen, stets flächenhafte zweidimensionale Gitter verwendet, sieht man sich infolge der Eigenart der Röntgenstrahlen gezwungen, zu räumlichen dreidimensionalen Gittern zu greifen.

Die von Natur aus gegebenen räumlichen Gitter, welche derart dimensioniert sind, um als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen Verwendung zu finden, sind die Kristalle. Es hatte schon lange vor Entdeckung der Röntgenstrahlen in der Kristallographie die Theorie Boden gefaßt, daß ein Kristall nicht als eine regellose Aneinanderlagerung kleinster Partikelchen, vergleichbar einer Flüssigkeit oder einem Gas, aufzufassen sei, sondern daß es sich hier um eine diskontinuierliche, aber durchaus regelmäßige Anordnung von Massenteilchen handelt. In den ersten Anfängen dieser Theorie wurden diese kleinsten Teilchen, welche die Bausteine des Kristallgefüges bilden, als Moleküle, später als Atome gedacht. Für die rein formale Betrachtungsweise spielte jedoch die Frage nach der Art der Massenschwerpunkte im Raumgitter eines Kristalls keine Rolle, und sie mußte so lange hypothetisch bleiben, bis sie durch die Entdeckung Laues entschieden wurde.

Dagegen lag eine bis in alle Feinheiten ausgearbeitete Raumgittergeometrie vor, welche bei der Deutung der Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen und bei den Strukturbestimmungen ein wertvolles Hilfsmittel wurde. Ausgehend von der Haüy'schen Vorstellungsweise vom Aufbau eines Kristalles durch gesetzmäßiges Neben- und Aufeinandersetzen der Moleküle über die logischer ausgearbeitete Theorie der Bravais'schen Raumgitter, welche schon Auskunft über bestimmte Symmetrieforderungen gab, und welche die für unsere röntgenographischen Strukturbestimmungen wichtigen Bravais'schen Translationsgruppen schuf, nahm die Raumgittervorstellung über die Groth und Sohncke'schen Punktsysteme bis zu den äußersten Konsequenzen durchdachte Formen an.

Die Bravais'sche Theorie hatte zur Voraussetzung, daß sämtliche Moleküle eines Raumgitters stets gleich orientiert sind. Sie umfaßte daher nur die Gesamtheit aller regelmäßigen Raumgitter in dieser Anordnung und vermochte keinerlei Aus-

kunft über andere bei den Kristallen vorkommende Symmetrieverhältnisse zu geben. Die Theorie der „Punktsysteme“ dagegen berücksichtigt auch jene Fälle, wo die kleinsten Massenteilchen eines Kristalls auch andere als stets parallele Gleichgewichtslagen zueinander haben können.

„Ein Kristall besteht aus einer endlichen Zahl ineinander gestellter regelmäßiger Punktsysteme, welche sämtlich gleich große und gleich gerichtete Deckschiebungen besitzen. Jedes dieser Punktsysteme ist mit gleichartigen Massenteilchen besetzt, jedoch können diese für die verschiedenen ineinander gestellten Teilsysteme des zusammengesetzten Systems verschiedene sein*).

„Ganz ebenso wie mit Molekülen, kann man nun die Punkte eines solchen Teilsystems besetzt denken mit gleichartigen Atomen; denn diese besitzen ebenso, wie die Moleküle, ausgezeichnete Richtungen, wie die Wertigkeit, die Stereoisomerie u. a. chemische Verhältnisse beweisen, ganz abgesehen von ihrer möglichen Zusammengesetztheit und ihren lokalisierten elektrischen Ladungen (bzw. den sie in bestimmter Weise umkreisenden elektrischen Strömen), in welchen letzteren wohl der Sitz derjenigen Kräfte zu suchen ist, deren Gleichgewicht die Kristallstruktur bedingt. Alsdann würden in einem solchen Teilsystem alle Atome nur in dem speziellen Falle parallel orientiert sein, in welchem es ein einfaches Raumgitter bildet; im allgemeinen wird es aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen können, welche sich durch die Orientierung der sie bildenden Atome unterscheiden.

„Werden z. B. drei solcher regelmäßiger Punktsysteme mit gleichen Deckschiebungen, von denen eines aus Schwefelatomen, das zweite aus der vierfachen Zahl von Sauerstoffatomen und das dritte aus der doppelten Anzahl von Kaliumatomen zusammengesetzt ist, so ineinander gestellt, daß Gleichgewicht besteht, so resultiert eine Kristallstruktur von den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung des kristallisierten Kaliumsulfates, welche den Bedingungen der „Regelmäßigkeit“ vollständig genügt; denn in derselben existieren in gleichen, aber unmeßbar kleinen Abständen homologe Orte (die der gleich orientierten Atome je eines Raumgitters), d. h. Punkte, um deren jeden die Massenverteilung

*) Gleichheit derselben ist also bei dieser an und für sich rein mathematischen Theorie nicht ausgeschlossen, aber aus mechanischen Gründen unwahrscheinlich.

parallel einer beliebigen im Kristall gezogenen Richtung dieselbe ist, wie um jeden anderen.

„In einem solchen Gebilde sind nun aber „Moleküle“ in dem Sinne derjenigen der Gase offenbar gar nicht vorhanden, und es ist ganz beliebig, was man in demselben als „Einheit der Kristallstruktur“ oder „Kristallmolekül“ bezeichnet; denn gerade so, wie es willkürlich ist, welche Massenpunkte eines regelmäßigen Punktsystems zu einer engeren Gruppe zusammengefaßt gedacht werden, ebenso kann man mit gleichem Rechte in verschiedener Weise benachbarte Schwefel-, Sauerstoff- und Kaliumatome zu einer Gruppe SO_4K_2 — oder auch die doppelte Anzahl zu einer Gruppe $S_2O_8K_4$ usw. — zusammengefaßt denken. Die Moleküle SO_4K_2 existieren nur insofern in der Struktur, als infolge der Ineinanderstellung der aus den verschiedenen Atomen bestehenden regelmäßigen Punktsysteme beim Zerfall der Struktur, d. h. beim Schmelzen, Auflösen oder Verdampfen des Kristalls, sich direkt die chemischen Moleküle (unter Umständen auch *Multipla* derselben) zu bilden vermögen.“

Diese später vom Experiment vollkommen bestätigten Ansichten wurden schon 1904 von Groth¹⁾ geäußert. Diese Punktsysteme erklären das Raumgitter einer chemischen Verbindung mithin als ein durch Zusammen- und Ineinanderstellen mehrerer einfacher Atomgitter entstandenes Netzwerk. Jede Atomart dieser Verbindung bildet für sich ein einfaches, allen geometrischen Anforderungen der betreffenden Kristallklasse vollkommen Genüge leistendes Gitter. Bei all diesen Überlegungen hatte aber die Vorstellung von dem den Kristall aufbauenden Atom nur die Bedeutung, welche den Gitter„punkten“ in der Geometrie zukam. Valenztheoretische Betrachtungen spielten bei der Raumgitterlehre keine Rolle. Ihren vorläufigen Abschluß fand die Raumgittergeometrie durch Schonfliess und Fedorow, welche durch Kombination aller möglichen Symmetrieoperationen der Kristallbeschreibung 230 Raumgruppen zugrunde legten. Die Ableitung aller möglichen Anordnungen der Punktsysteme erfolgte, indem die Bewegung untersucht wurde, welche ein solches System zur Deckung bringt. Während aber Sohncke diese Operationen nur durch Translation (Parallelverschiebung eines Punktes um den Abstand zweier Punkte), Drehung (um eine Achse) und Kombination dieser beiden Deckbewegungen (Schraubung) ausführte, nehmen

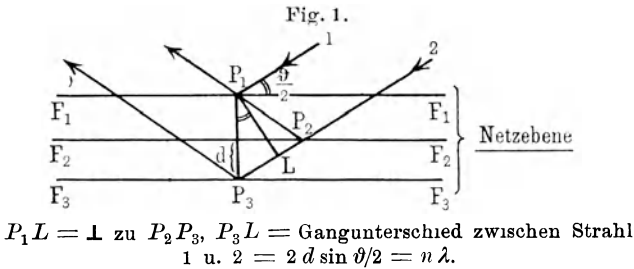
Schönfliess und Fedorow zur Beschreibung ihrer Raumgruppen noch Spiegelungen und deren Kombination mit Translation und Drehung als Symmetrieoperation zu Hilfe.

Der Gedankengang, welcher nun Laue²⁾ 1912 zu seinem grundlegenden Experiment veranlaßte, war folgender: Die Abstände in dem regelmäßigen Gefüge von Massenteilchen, welches einen Kristall darstellt, müssen in der Größenordnung von 10^{-8} cm liegen. Dies ergibt eine Überschlagrechnung aus Dichte, Molekulargewicht und der Masse eines H-Atoms. In derselben Größenordnung bzw. eine Größenordnung kleiner müssen die Wellenlängen der Röntgenstrahlen liegen. Dies hatten frühere Beugungsversuche an Keilblenden von Haga und Wind und von Walter und Pohl und die theoretische Erörterung dieser Versuche durch Sommerfeld ergeben. Sind beide Voraussetzungen richtig, dann muß in einem Kristall ein Gitter vorhanden sein, dessen Gitterkonstante zu der einfallenden Wellenlänge in einem Verhältnis steht, daß eine Abbeugung möglich ist.

Die experimentellen Versuche, welche daraufhin von Friedrich und Knipping³⁾ ausgeführt wurden, brachten gleich beim ersten Mal ein positives Resultat. Eine photographische Platte, welche hinter einem durchleuchteten Zinkblendekristall aufgestellt war, zeigte Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen. An diesen Versuch, welcher nun mit einem Schlag die bis dahin nur hypothetisch beantworteten Problemstellungen über die Natur der Röntgenstrahlen und über die Raumgitteranordnung der Materie eindeutig erklärte, schlossen sich in den folgenden Jahren zwei voneinander ziemlich unabhängige Forschungsrichtungen an: Die Röntgenspektroskopie und die Strukturbestimmungen.

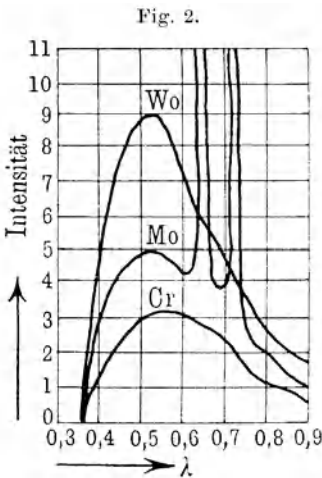
Wenn aber auch diese beiden Arbeitsgebiete eine verschiedene Zielsetzung haben, so ist doch in beiden das Prinzip der Arbeitsmethoden das gleiche. Es läuft in allen Fällen darauf hinaus, einen Röntgenstrahl von einer bestimmten Wellenlänge λ an einer parallelen Schar von Gitterebenen eines Kristalls mit dem Gitterebenenabstand d abzubeugen. λ und d stehen dann zu dem gemessenen Beugungswinkel ϑ in einer eindeutigen Beziehung, welche durch die die gesamte Röntgenoptik beherrschende Fundamentalformel $n\lambda = 2d \sin \vartheta/2$ gekennzeichnet ist (n -Ordnungszahl des Interferenzvorganges). Mit anderen Worten heißt dies, daß an einer bestimmten Kristallfläche, z. B. der Würfelfläche

des Steinsalzes, in deren Richtung sich die mit Na- und Cl-Atomen besetzten Gitterebenen in einem Abstand von $2,8 \text{ \AA}^*$ wiederholen, ein Röntgenstrahl von der Wellenlänge $1,54 \text{ \AA}$ (Cu-Strahlung) nur unter einem Winkel abgelenkt wird, dessen $\sin \vartheta/2 = \frac{1,54}{2 \cdot 2,8}$. Nur in jener Stellung aber, welche die Würfel­fläche des Steinsalzes unter einem Winkel von 16° zum einfallenden Primärstrahl



einer Kupferantikathode bringt, ist eine Abbeugung des Strahles möglich (Fig. 1).

Bevor wir jedoch die Methoden der Spektroskopie und die Strukturbestimmungsverfahren skizzieren, müssen wir uns kurz mit der Struktur der Röntgenstrahlen befassen. Ein Röntgenstrahl entsteht, wenn ein Kathodenstrahl (ein von einer Kathode ausgehender Elektronenstrom) durch eine Antikathode „gebremst“ wird. Dabei treten zwei Effekte von verschiedener Ursache auf: 1. Die Bremsstrahlung und 2. die Eigenstrahlung.



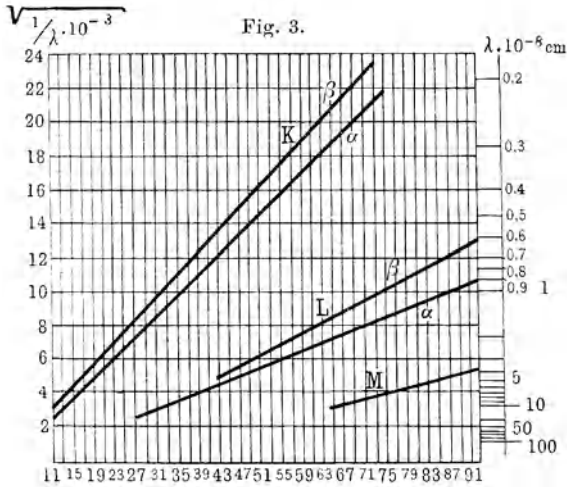
1. Die Bremsstrahlung ist eine Impulsstrahlung. Sie zeigt ein kontinuierliches „weißes“ Spektrum, dessen Lage und Intensitätsmaximum eine Funktion der angelegten Röhrens­pannung ist (Fig. 2). Die Minimumwellenlänge des sehr scharfen

kurzwelligen Endes berechnet sich aus der Einsteinschen Beziehung $eV = h\nu$ ($e =$ Masse eines Elektrons, $V =$ Entladungs-

spannung)

*) $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$.

potential, $h =$ Plancksche Konstante, $\nu = \frac{c}{\lambda} =$ Frequenz der kürzesten Wellenlänge $\lambda_{\text{min.}}$) oder umgerechnet $\lambda V = 12,5$, wenn man λ in 10^{-8} cm und V in Kilovolt rechnet. Die Lage des Spektrums ist vom Antikathodenmaterial unabhängig. Sehr schön kommt dies in Fig. 2 zum Ausdruck, wo Ullrey³⁾ die Spektren für Antikathoden aus Cr, Mo und W der Reihe nach bei 35 000 Volt aufnahm. Der starke Anstieg im Mo-Spektrum ist durch die Eigenstrahlung des Mo (K -Serie) bedingt. Dagegen nimmt die Bremsstrahlenintensität mit steigender Ordnungszahl des Elementes, aus welchem die Antikathode besteht, zu. Die Art des Röhrentypus, ob Ionen-*) oder Glühkathodenröhre, ist auf das



Wellenlängen der K -, L -, M -Serie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente.

kontinuierliche Spektrum ebensowenig von Einfluß wie die Gasfüllung (Luft, H_2 , N_2) und der Druck in der Röhre.

2. Die Eigenstrahlung ist eine für das Antikathodenmaterial charakteristische Strahlung, welche ein scharfes Linienspektrum zeigt. Die Wellenlängen der einzelnen Linien können als Funktion der Ordnungszahl des Elementes aufgefaßt werden, aus welchem die Antikathode besteht, Fig. 3. (Vgl. auch Fig. 2. Die

*) Bei den Ionenröhren wird bei einem Druck von etwa 10^{-2} bis 10^{-3} mm der primäre Kathodenstrahl durch Gasentladung erzeugt, bei den Glühkathodenröhren durch Thermoionen, welche von einem als Kathode dienenden Glühdraht emittiert werden.

Mo-Eigenstrahlung.) Besteht das Antikathodenmaterial aus einem Salz oder einer Legierung, so emittiert jedes Element seine charakteristische Eigenstrahlung, als ob es allein vorhanden wäre. Man unterscheidet (mit zunehmender Wellenlänge) verschiedene Linienserien der Eigenstrahlung, die *K*-, *L*-, *M*-, *N*- und *J*-Serie. Für die spektroskopischen Messungen als praktisches Hilfsmittel kommen jedoch nur die *K*- und *L*-Serie in Betracht. Während also die Bremsstrahlung Aussagen über die Betriebsspannung der Röhre zu machen vermag, ist es möglich, aus dem Spektrum der Eigenstrahlung Folgerungen analytisch-chemischer Art auf das Antikathodenmaterial zu ziehen. Wie weitgehend die Wellenlängen der *K*- und *L*-Serie mit steigender Ordnungszahl abnehmen, mag Tabelle 1, 2, 3 und 4 zeigen*). Es sind nur die stärksten Linien angeführt. Bei den schwereren Elementen hat man bei der *K*-Serie bis 14, bei der *L*-Serie bis 24 Linien gemessen.

Die Wellenlängenmessung der Elemente mit den Ordnungszahlen 11 bis 92 wurde direkt spektroskopisch durchgeführt. Dies war jedoch bei den ersten zehn Elementen des periodischen Systems nicht möglich, da für derartig lange Wellen keine geeigneten Gitter zur Verfügung standen. Es wurde deshalb die *K*-Anregungsspannung der leichtesten Elemente nach einer lichtelektrischen Methode gemessen⁴⁾, indem die lichtelektrische Wirkung der Röntgenstrahlen von einer aus dem zu untersuchenden Element bestehenden Antikathode in ihrer Abhängigkeit von der kinetischen Energie des auf diese Antikathode auftreffenden Elektronenstromes gemessen wurde. Das Einsetzen der gesuchten *K*-Strahlung zeigte sich dann durch diesen plötzlichen Anstieg der lichtelektrischen Wirkung bei einer bestimmten beschleunigenden Spannung. In Tab. 3 sind die Resultate zusammengestellt. Kohlenstoff scheint zwei verschiedene Anregungsspannungen zu haben, welche den verschiedenen Modifikationen bzw. Wertigkeiten entsprechen könnten. Die in der Tabelle angegebene Wellenlänge λ ist aus $\lambda = \frac{12,5}{V}$ berechnet.

Im folgenden wollen wir zuerst die Strukturbestimmungsverfahren kurz skizzieren, da die spektroskopischen Methoden aus

*) Eine vollständige Zusammenstellung aller gemessenen Linien ist von Behnken im Landolt-Bornstein, Physikalisch-chemische Tabellen wiedergegeben, welchen auch die hier angeführten Zahlen entnommen sind.

Tabelle 1. K-Serie der leichteren Elemente.

Ordnungs- zahl	Element	α_2	α_1	β_1	β_2	Absorptions- grenzen
11	Na	11,883 6	—	11,591	—	—
12	Mg	9,867 75	—	9,534 50	—	9,5112
13	Al	8,319 40	—	7,940 50	—	7,9470
14	Si	7,109 17	—	6,739	—	—
15	P	6,141 71	—	5,785 13	—	5,7580
16	S	5,363 75	5,360 90	5,021 3	5,012 8	5,0123
17	Cl	4,721 85	4,718 70	4,394 50	—	4,3844
19	K	3,737 25	3,733 86	3,446 38	—	3,4345
20	Ca	3,355 12	3,351 86	3,082 97	3,067 40	3,0633
21	Sc	3,028 63	3,025 26	2,773 66	2,755 5	2,7517
22	Ti	2,746 48	2,742 84	2,508 74	2,493 67	2,4937
23	V	2,502 12	2,498 34	2,279 68	2,265 37	2,2653
24	Cr	2,288 58	2,285 17	2,081 44	2,069	2,0675
25	Mn	—	2,097 77	1,902	1,892	1,8892
26	Fe	1,936 60	1,932 39	1,752 72	1,740 76	1,7396

Tabelle 2. L-Serie der schwersten Elemente.

Ordnungs- zahl	Element	α_2	α_1	β_1	β_2	γ_1
79	Au	1,2849	1,2736	1,0809	1,0677	0,9244
80	Hg	1,251	1,2497	1,049	1,042	0,896
81	Tl	1,2160	1,2047	1,0127	1,008	0,8653
82	Pb	1,1835	1,1720	0,9799	0,9799	0,8371
83	Bi	1,1533	1,1412	0,9493	0,9529	0,8107
90	Th	0,9652	0,9534	0,7626	0,7911	0,6510
92	U	0,9201	0,9083	0,7181	0,7527	0,6128

Tabelle 3. Absorptionsgrenzen der schwereren Elemente.

Ordnungs- zahl	Element	L-Grenzen			K-Grenzen
		I	II	III	
79	Au	1,0383	0,8993	0,8606	0,1534
80	Hg	1,0067	0,8700	0,8335	0,1491
81	Tl	0,9776	0,8415	0,8055	0,1448
82	Pb	0,9497	0,8133	0,7803	0,1410
83	Bi	0,9216	0,7872	0,7532	0,1372
90	Th	0,7596	0,6286	0,6044	0,1131
92	U	0,7214	0,5918	0,5685	0,1075

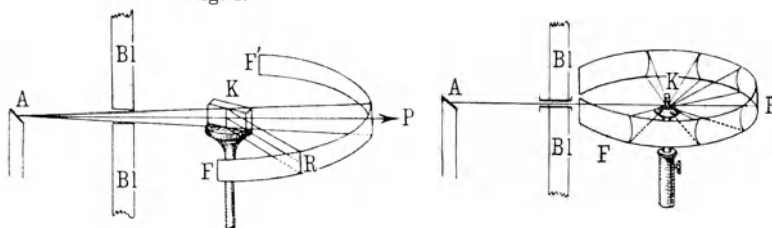
Tabelle 4.

Atomnummer	Element	Benutzte Verbindung	K -Anregungsgrenze Volt	$\lambda \cdot 10^{-8}$ cm
1	H	H ₂	10,1	1220
2	He	He	20,5, 21,3	585
3	Li	Li ₂ O	52,6	234
4	Be	BeF ₂	95	130
5	B	B	148	83,3
6	C	Graphit	215	57,1
		amorpher C	288	42,8
7	N	CO, CH ₄ , C ₂ H ₂ , CO ₂	234,3—271,9	45,5—52,5
		N ₂	350—353	34,9—35,2
8	O	O ₂	478	25,7
		CuO	523	23,5
9	F	(F-Ion extrapoliert)	(649)	(19)

diesen hervorgegangen sind. Wir müssen hierbei dem Wesen nach unterscheiden: 1. Verfahren, welche mit monochromatischem Licht arbeiten, 2. Verfahren, welche sich der Bremsstrahlung bedienen.

1. Monochromatische Verfahren. Das älteste monochromatische Verfahren stammt von Bragg⁵⁾, dessen Arbeitsweise

Fig. 4.



Bragg-Verfahren.

AP = Spaltförmig ausgeblendetes Primärbündel. K = Kristall (drehbar).

Debye-Scherrer-Verfahren.

AP = Punktformig ausgeblendetes Primärbündel. K = Stäbchen aus einem Kristallpulver.

Fig. 5.



Braggaufnahme der Stearinsäure.

auch in der Röntgenspektroskopie zur Wellenlängenmessung übernommen wurde. Ein monochromatischer Röntgenstrahl fällt hier

auf einen nach einer bestimmten Kristallfläche goniometrisch eingerichteten Kristall. Um die Fläche, an welcher der Strahl abgelenkt werden soll, unter dem Gleitwinkel zum Strahlengang zu bringen, wird der Kristall während der Aufnahme langsam gedreht und die Reflexionsmaxima auf einem Film oder mittels einer Ionisationskammer registriert. Da die spiegelnde Fläche des Kristalls und die Wellenlänge der Strahlung bekannt sind, ist der Gitterabstand in dieser Richtung aus dem zu messenden Beugungswinkel ohne weiteres zu ermitteln.

Ein allgemeineres Verfahren, welches keiner großen Kristallindividuen bedarf, ist das von Debye und Scherrer⁶⁾ und unabhängig davon von Hull⁷⁾ gefundene. Hier fällt ein monochromatischer Strahl auf ein zu einem Stäbchen gepreßtes oder in einer Kollodiumhülle befindliches Kristallmehl. Es liegen somit die Mikrokriställchen in allen möglichen Lagen zum einfallenden Strahl. Es müssen also auch eine Anzahl jener Lagen vorhanden sein, wo eine bestimmte Ebene unter jenem Winkel zum Strahl liegt, unter welchem sie ihn reflektieren kann. Die ganze Anordnung bedingt also, daß man nicht wie im oben skizzierten Braggverfahren die Reflexion einer einzigen, sondern einer ganzen Anzahl von Ebenen bekommt. Die etwas verschiedene Form der photographisch aufgenommenen Interferenzmaxima in beiden Fällen ist durch die technische Ausbildung der Verfahren bedingt.

Eine Kombination beider Methoden ist das von Seemann⁸⁾ und von Schiebold⁹⁾ eingeführte Drehkristallverfahren, wo von einem ähnlich wie bei Bragg



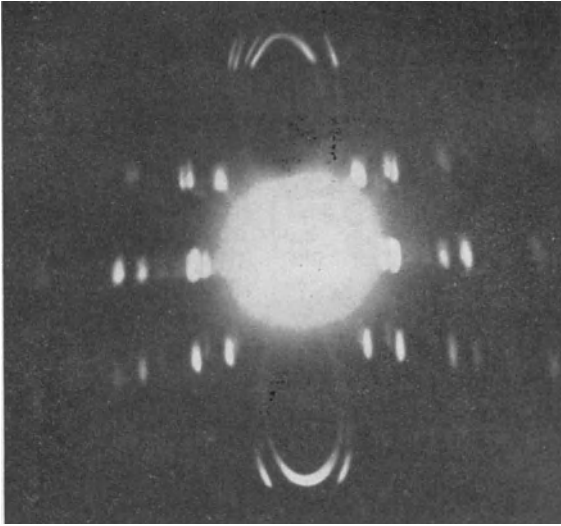
Fig. 7.

Debye-Scherrer Aufnahme von Wolfram.

gedrehten Kristall ein wie bei Debye und Scherrer von sämtlichen reflektierenden Netzebenen herrührendes „vollständiges Spektraldiagramm“ entworfen wird.

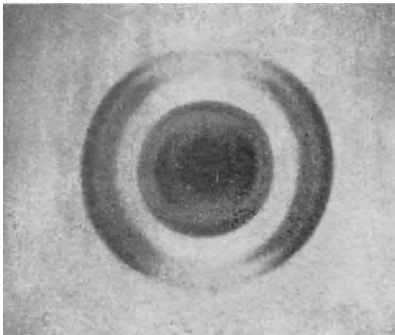
Das Braggverfahren und das Drehkristallverfahren haben den Nachteil, daß sie nur bei Substanzen anwendbar sind, welche

Fig. 8.



Vollständiges Spektraldiagramm von Harnstoff.

Fig. 9.



Druckdiagramm von Indigo.

man in halbwegs großen Kristallen züchten kann, dagegen den Vorteil, sich bei der rechnerischen Auswertung der kristallographischen Meßergebnisse bedienen zu können. (Vgl. Anhang, Kap. IV.) Das Debye-Scherrer-Verfahren hat dagegen bei dem Vorteil, von der Größe der Kristallindividuen unabhängig und allgemein anwendbar zu sein, den Nachteil einer geringen Ein-

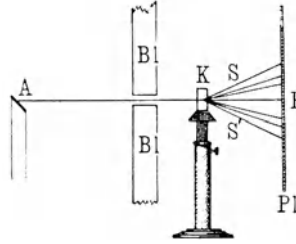
deutigkeit (vgl. S. 89). Deshalb wurde von Becker und Jancke¹⁰⁾ eine Abart des Debye-Scherrer-Verfahrens in Vor-

schlag gebracht und verwendet, welche darin besteht, durch Druck ein mikrokristallines Pulver nach einer Richtung parallel zu orientieren, und dieses nach dem Debye-Scherrer-Verfahren aufzunehmen. Der Charakter eines solchen Röntgenogramms liegt zwischen einem Drehkristall- und Debye-Scherrer-Bild.

Eine andere Modifikation der „Pulvermethode“ rührt von Bohlin¹¹⁾ her, indem das Kristallpulver an die Kamerawand in Fortsetzung des Films angepreßt wird. Infolge der gekrümmten Oberfläche des reflektierenden Pulvers tritt eine Fokussierung des divergenten Primärbündels ein und man erhält jetzt meßbare Interferenzlinien. Besonders anwendbar ist die Methode für hoch absorbierende Stoffe.

2. Bremsstrahlverfahren. Mit kontinuierlichem Licht hingegen arbeitet das älteste Verfahren zur Strukturbestimmung, jenes von Laue, Friedrich und Knipping²⁾. Auch in diesem wird ein größerer Kristall genau eingerichtet, jedoch in fester Stellung von einem Bremsstrahlenbündel durchstrahlt. Wir können uns hier den Vorgang der Reflexion wie folgt veranschaulichen: Der Kristall steht fest. Mithin schließt jede seiner Ebenen einen ganz bestimmten Winkel zum Primärstrahl ein. Von den vielen Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums des Primärstrahles aber sind eine Anzahl solcher, welche die Bedingung $\lambda = 2d \sin \vartheta/2$ erfüllen, welche ihnen jede der Gitterebenen mit einem

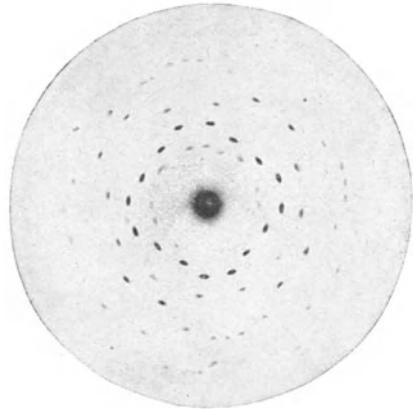
Fig. 10.



Laue-Verfahren.

AP = Punktformig ausgeblendetes Primärbündel. K = Kristall (fest).

Fig. 11.



Lauephotogramm der Zinkblende nach der vierzahligen Achse.

bestimmten Abstand d und ihrer Stellung unter $\vartheta/2$ zum Strahl als Vorbedingung der Reflexion stellt. Man erhält also eine Anzahl von Interferenzmaxima, deren jedes von einer anderen Ebene und Wellenlänge herrührt.

Das Interferenzmuster auf einer dahinterstehenden Platte ist dann ein Punktsystem mit einem Symmetriezentrum, welches als Reflexprojektion des Kristalles aufgefaßt werden kann. Dadurch kommt schon rein qualitativ die Kristallsymmetrie zum Ausdruck. Dagegen ist die quantitative Auswertung bei unbekanntem Strukturen dadurch kompliziert, daß einem Interferenzmaximum zwei Unbekannte, λ und d , zuzuordnen sind.

Diese Methode wurde von Gross¹²⁾ für Substanzen mit unausgebildeten makroskopischen Formen, welche goniometrisch nicht mehr meßbar sind, modifiziert. Es wird z. B. ein drahtförmiger Wolframeinkristalldraht von 5 zu 5° oder 10 zu 10° gedreht und jeweilig eine Aufnahme davon gemacht. Aus einer Anzahl von Aufnahmen über ein Gebiet von 90° ist es dann leicht möglich, die kristallographischen Achsen in dem Drahtkristall festzulegen. Die universelle Anwendbarkeit der Methode geht daraus hervor, daß ein nur einige Milligramm schweres Diamantkriställchen innerhalb von drei Minuten auswertbare Bilder liefert, und daß nach dieser Methode die ersten grundlegenden Arbeiten über die Struktur drahtförmiger Einkristalle von Gross und Blassmann¹³⁾ ausgeführt wurden.

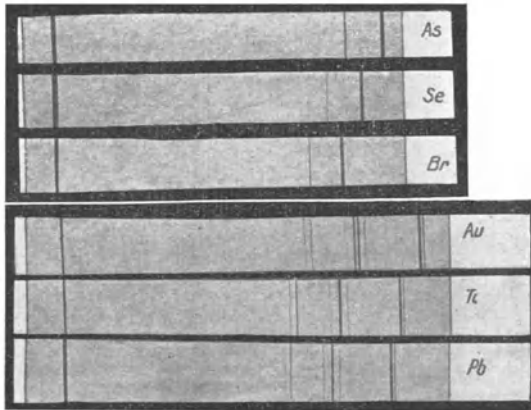
Würde man die Röntgenwellen als Farben empfinden können, so sähe man im Fall des Lauebildes ein buntes symmetrisches Muster der verschiedensten Farben, während das Interferenzmuster einer Braggaufnahme oder eines Debye-Scherrer-Diagramms von einfarbiger Monotonie wäre.

Über die Spektralverfahren selbst ist nichts wesentlich Neues, was über das Vorangehende hinausgeht, zu sagen. Sie schließen sich im Prinzip an das Braggsche Strukturbestimmungsverfahren an, indem ein strichförmiges Röntgenstrahlenbündel an einer Kristallfläche reflektiert wird. Entsprechend dem anderen Ziel haben sich diese Verfahren zwar technisch in der Apparatur, nicht aber im Prinzip geändert.

II. Spektralanalyse.

Wie bereits im ersten Kapitel erwähnt, vermag jedes chemische Element beim Auftreffen eines Kathodenstrahles eine Eigenstrahlung zu emittieren. Voraussetzung dabei ist, daß der Kathodenstrahl eine gewisse Geschwindigkeit besitzt, dessen Wert einen bestimmten, für die Ordnungszahl des Elementes charakteristischen Grenzwert überschreiten muß. Beugt man diese Strahlung an einem geeigneten Kristallgitter ab, und stellt auf diese Weise die einzelnen Wellenlängen des Linienspektrums fest, so

Fig. 12.



K-Spektren (As, Se, Br) und *L*-Spektren (Au, Tl, Pb).

findet man, daß mit zunehmender Ordnungszahl des Elementes die emittierten Eigenwellenlängen abnehmen. Es hat also jedes Element sein charakteristisches Röntgenspektrum, welches gestattet, die emittierende Substanz chemisch eindeutig zu identifizieren.

In Fig. 3 war ein Schaubild wiedergegeben, welches die Eigenfrequenz ($\nu = \frac{1}{\lambda}$) bzw. Wellenlänge λ als Funktion von der Ordnungszahl Z nach dem Moselyschen Gesetz darstellt. Noch anschaulicher ist mit zunehmendem Atomgewicht des emittierenden Elementes das Wandern des Spektrums gegen das kurzwellige Ende in Fig. 8 (*K*- und *L*-Serie) dargestellt. (Vgl. auch Tabelle 1, 2 und 3.)

Will man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf diese Weise analysieren¹⁾ bzw. eine bekannte Substanz auf ihre Reinheit prüfen, so muß man sie als Antikathode einer Röntgenröhre verwenden und Sorge tragen, daß die emittierte Strahlung aus der Röhre ohne starke Verluste durch Absorption austreten kann. Glasröhren, wie sie für medizinische Zwecke gebraucht werden, erweisen sich infolgedessen von vornherein als unbrauchbar, denn erstens ist es hier schwierig, die Antikathode rasch auszuwechseln, zweitens aber spielt auch die Frage nach dem Material des Fensters, aus welchem die Strahlung austritt, eine wichtige Rolle. Glas ist hierfür nicht geeignet, da es die Röntgenstrahlung über $1,2 \text{ \AA}$ fast quantitativ absorbiert.

Am brauchbarsten für spektroskopische Zwecke und auch für Strukturbestimmungen mit monochromatischem Licht erwiesen sich Röhrentypen, welche in verschiedenen Konstruktionen im Siegbahnschen Laboratorium in Lund ausgearbeitet und erprobt wurden. Diese bestehen aus einem Metallkörper, in welchen je nach der Art der Röhre die Anode oder Kathode hochisoliert eingeführt ist. Der gegen den Metallkörper nicht isolierte Gegenpol ist direkt in diesen eingelötet oder mit diesem verschraubt. Die einzelnen Teile einer solchen Metallröntgenröhre sind leicht auseinanderzunehmen und wieder zusammensetzen. Das ganze Rohr wird hochvakuumdicht verkittet und dann leer gepumpt. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob der primäre Kathodenstrahl durch Gasentladung oder mittels Thermoionen (Glühkathode) erzeugt wird. Mit Hilfe solcher Universalröhren, in welche jede beliebige Antikathode eingesetzt und somit jede beliebige Strahlung erzielt werden kann, ist es möglich, Spannungen bis etwa 60 000 Volt zu erreichen. Die angeregte Strahlung selbst läßt man durch jeder Zeit rasch aufsetzbare Aluminiumfenster, deren Absorptionskoeffizient äußerst gering ist, in den Spektrographen eintreten.

Da bei den spektralanalytischen Messungen mit relativ langen Wellen (kaum unter $0,5 \text{ \AA}$) gearbeitet wird, genügt der Bereich der anwendbaren Spannung vollkommen. Die anzuregende Wellenlänge und ihre Anregungsspannung sind ebenso wie λ_{\min} bei der Bremsstrahlung durch die Beziehung $\lambda V = 12,5$ gegeben. Arbeitet man also bei einem in Betracht kommenden Wellenlängenbereich von $0,25$ bis $6,0 \text{ \AA}$ mit der höchst erreichbaren Spannung, so ist

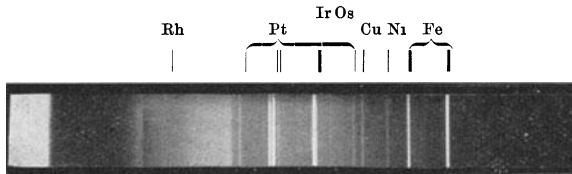
man sicher, die Anregungsspannung der zu analysierenden Elemente weit überschritten zu haben. Für diejenigen hochatomigen Elemente, welche trotzdem noch nicht zur Emission der *K*-Serie gebracht werden können ($\lambda < 0,25 \text{ \AA}$), liegt dann die *L*-Serie in dem genannten Wellenlängenbereich von 0,25 bis 6,0 \AA . Um gut meßbare Gleitwinkel zu erreichen, genügt für diesen Bereich die Verwendung zweier Gitter mit verschiedener Gitterkonstante: für kürzere Wellen Steinsalz mit $d = 2,815 \text{ \AA}$ oder Kalkspat mit $d = 3,030 \text{ \AA}$ und für längere Wellen Gips mit $d = 7,575 \text{ \AA}$. Zur Messung sehr langer Wellen von 6,0 bis 12,0 \AA kommen noch größere Gitter, wie Rohrzucker mit $d = 10,50 \text{ \AA}$ zur Verwendung²⁾*). Jedoch müssen infolge der sehr hohen Absorption der Eigenfrequenzen leichtatomiger Elemente (etwa vom Al abwärts) besondere Versuchsbedingungen angewendet werden (Vakuumspektrograph), so daß für praktische chemisch-analytische Messungen die Elemente der ersten zwei Horizontalreihen des periodischen Systems kaum in Betracht kommen.

Nun hat eine chemische Röntgenspektroskopie als analytisches Hilfsmittel natürlich nur Zweck, wenn das Verfahren gegenüber dem chemischen Analysengang einen erheblichen Vorteil an Zeitersparnis und Einfachheit bietet. Dies ist beides der Fall, sobald die Röntgenapparatur einmal im Laboratorium aufgebaut ist. Dann ist das zur Untersuchung kommende Präparat lediglich auf eine wassergekühlte Eisen- oder Kupferantikathode aufzureiben, diese in den Metallkörper der Röhre einzusetzen und mittels eines Spektrographen das Spektrum aufzunehmen. Am besten ist für rasch auszuführende Messungen ein Seemannscher Schneidenspektrograph zu verwenden. Das Spektrum wird dann auf dem Filmstreifen vermessen und die jeder einzelnen Linie zukommende Wellenlänge berechnet. Außerdem sieht man aus der Charakteristik des Linienspektrums sofort, ob die *K*- oder

*) Noch größere Gitter sind in den Fettsäuren vorhanden. Der Nachteil, daß diese nicht in großen Kristallen vorkommen, kann dadurch ausgeglichen werden, daß man die geschmolzene Säure in dünner Schicht auf ein Deckglaschen auskristallisieren läßt, wodurch eine Parallelorientierung der blattchenförmigen Mikrokriställchen eintritt. Da z. B. von Caprinsäure ($C_{10}H_{22}O_2$) an bis Behensäure ($C_{22}H_{46}O_2$) die Gitterkonstante der Spaltfläche mit steigender *C*-Atomzahl linear von 22,3 bis 47,8 \AA ansteigt, konnte man Gitter bis 100 \AA bei Verwendung von noch höheren Homologen schaffen, was bei den direkten Wellenlängenmessungen der leichtesten Elemente von Bedeutung sein kann.

L-Serie oder eventuell beide vorliegen. Nachdem man nun jede der einzelnen Linien einem Element zugeordnet hat und somit das Präparat qualitativ analysiert ist, ergibt ohne weiteres eine Schätzung der Intensität der den einzelnen Elementen zukommenden Linien quantitative Anhaltspunkte. In Fig. 13 ist die Analyse eines mineralischen Platins aus Sibirien (mit Eisenantikathode

Fig. 13.



Spektrum eines Platinminerals (Ural).

(Links die Ag- und Br-Absorptionsbandkanten der phot. Schicht.)

Tabelle 5.

Intensität	Element	Serie	Linie	Wellenlänge
sst	Fe	<i>K</i>	α_2	1,932
"	Fe	<i>K</i>	α_1	1,928
st	Fe	<i>K</i>	β_1	1,748
"	Fe	<i>K</i>	β_2	1,736
m	Ni	<i>K</i>	α_2	1,657
"	Ni	<i>K</i>	α_1	1,653
"	Cu	<i>K</i>	α_2	1,543
"	Cu	<i>K</i>	α_1	1,539
"	Pt	<i>L</i>	<i>l</i>	1,499
s	Os	<i>L</i>	α_1	1,388
"	Ir	<i>L</i>	α_1	1,350
st	Pt	<i>L</i>	α_2	1,323
sst	"	<i>L</i>	α_1	1,313
m	"	<i>L</i>	β_3	1,142
st	"	<i>L</i>	β_1	1,120
"	"	<i>L</i>	β_2	1,101
s	"	<i>L</i>	β_4	1,098
m	"	<i>L</i>	γ_1	0,958
ss	"	<i>L</i>	γ_2	0,933
—	Brombandkante	<i>K</i>	—	0,926
s	Rh	<i>K</i>	α_1	0,615
—	Ag-Bandkante	<i>K</i>	—	0 490

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark,
sst = sehr stark, D = Dublett

aufgenommen) wiedergegeben, und in Tabelle 5 die Zusammenstellung der zugehörigen Linien nach abnehmender Wellenlänge geordnet, angeführt³⁾.

Diesem Umstand nun, daß die Wellenlänge eines jeden Elementes einen seiner Ordnungszahl entsprechenden Platz auf dem Filmstreifen einnehmen muß, war die Entdeckung des Elementes 72 (Hafnium) durch Coster und Hevesy in Zirkonmineralien verschiedener Herkunft zu verdanken⁴⁾. Dadurch wurde auch die Frage geklärt, welchem Element die Stellung im periodischen System unter dem Zr zukommt, und das hypothetische Tu II, welches diesen Platz bis dahin widerrechtlich eingenommen hatte, mußte dem Hf weichen.

Auf demselben Wege wurde von Hadding¹⁾ im Fluorcerit von Oesterbey das noch unbekannte Element 61 nachgewiesen. Eine ältere chemische Analyse dieses Minerals hatte ergeben: Ce 33,93 Proz.; La, Di 30,82 Proz.; Y, Er, Yt 3,19 Proz.; F 19,49 Proz.; O 4,43 Proz.; H₂O 1,78 Proz.; CaCO₃ 1,50 Proz. Setzt man die Intensität der Spektrallinie des in der geringsten Menge enthaltenen Elementes gleich 1, so ergibt sich aus dem Röntgenspektrum das Mengenverhältnis der einzelnen Elemente in folgender Reihe: Ce 8, Nd 6, Pr 4, Sa 4, Y 4, Yt 4, Er 1, Element „61“ 1. Die zum Teil in sehr geringer Menge vorhandenen seltenen Erden wurden sämtlich auf dem Film verzeichnet, welcher eine bessere Übersicht über die Zusammensetzung des Minerals aus den seltenen Erden zu geben vermag als die quantitative chemische Analyse.

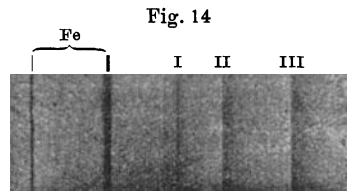
Es hat die Röntgenspektralanalyse vor der chemischen Analyse den Vorzug, unabhängig von den chemischen Eigenschaften, lediglich Aussagen über die Atomnummer und mithin über die Stellung im periodischen System zu machen. Es ist auf diese Weise leicht eine qualitative und quantitative Unterscheidung sehr nahe verwandter Elemente der seltenen Erden oder Zirkon-Hafnium möglich, welche auf chemischem Wege nur schwierig durchzuführen ist. So ist z. B. mit einer einzigen Aufnahme und Berechnung des Spektrums des Monazitsandes dessen qualitative Analyse in einem Tage ausgeführt. Die Grenze der Nachweisbarkeit ist bei hinreichend langer Belichtungszeit des Films etwa 0,5 Proz.; Elemente, welche in geringerer Menge im Präparat enthalten sind, entgehen meistens der Bestimmung.

Um die Methode quantitativ zu gestalten, wurde von den Entdeckern des Hafniums ein Verfahren ausgearbeitet⁵⁾, welches ihnen schon bei der Anreicherung des Hafniums in Zirkonmineralien wertvolle Dienste leistete. Es beruht darauf, daß dem quantitativ zu bestimmenden Element ein zweites Element mit nur wenig verschiedener Ordnungszahl in einem bestimmten Prozentsatz beigemischt wird. Coster und Hevesy verwendeten z. B. bei der Analyse der Zirkonpräparate auf Hafnium (72) als Vergleichssubstanz Tantal (73). Hatten die 72-Linien gleiche Intensität wie die 73-Linien, so konnte man auch auf gleiche Mengen schließen. Bei einiger Übung ist es auch leicht möglich, bei Intensitätsunterschieden zwischen den Linien des beigemengten Bezugs-elementes und des gesuchten bis auf 1 bis 2 Proz. Genauigkeit die Menge des letzteren zu schätzen. — Unabhängig davon wurde eine ähnliche Methode von Stintzing⁶⁾ entwickelt. Sie unterscheidet sich von dem oben erwähnten Verfahren dadurch, daß das zu untersuchende Präparat mit der Vergleichssubstanz in ein indifferentes Medium, z. B. Graphit, eingebettet wird.

Hierbei spielt allerdings ein Faktor mit, welcher eine starke Berücksichtigung verdient. Die Flüchtigkeit des zu suchenden und des Vergleichselementes bzw. ihrer Verbindungen darf nicht sehr verschieden sein. Denn im Brennfleck der Antikathode, von welchem aus die Strahlung emittiert wird, setzt sich die Energie des auftreffenden Elektronenstromes von 60 000 Volt Geschwindigkeit zum größten Teil in Wärme um, welche auch trotz sehr guter Kühlung der Antikathode nicht vollständig abgeleitet werden kann. Es wirkt dann die Röntgenröhre wie ein Kathodenstrahlenofen, und bei der oben erwähnten Aufnahme des Platinminerals kam dieses trotz einer guten Wasserkühlung von 4 Liter pro Minute bei einer Belastung der Röhre mit 50 000 Volt und 30 Milliamp. oberflächlich zum Schmelzen. Hat man daher leicht flüchtige Substanzen aufzunehmen, so muß man auf geringe Stromstärken achten, wodurch allerdings die Zeit der Aufnahme verlängert wird.

Wir haben gesehen, daß wir aus dem Röntgenemissionsspektrum eines Elementes sofort dessen Stellung im periodischen System ermitteln können. Es ist nun noch nötig, die Absorptionsspektren zu betrachten. Analog den Emissionslinien der einzelnen Serien zeigt das Absorptionsspektrum einer Substanz eine Anzahl ent-

sprechender Absorptionsbandkanten. Von diesen Kanten an zeigt der Film gegen das kurzwellige Ende des Spektrums an eine kontinuierlich verlaufende Schwärzung, welche mit der Bandkante gegen das kurzwellige Ende hin sprunghaft aufhört. D. h. alle Wellenlängen, welche länger sind als die Wellenlängen dieser Absorptionsbandkante, werden von diesem Punkt an schwächer absorbiert als die kürzeren *). Für die quantitative Untersuchung von Gemischen ist das Absorptionsspektrum weniger geeignet als das Emissionsspektrum, da jede Bande nur eine scharfe Kante aufweist [vgl. in Fig. 14 die Absorptionsbandkanten der *L*-Linie des Ba]¹⁰⁾. Es kann aber Verwendung finden zur Identifizierung eines einzelnen Elementes. Hier ist auch eine von Glocker⁶⁾ ausgearbeitete quantitative Bestimmungsmethode gut anwendbar, nach welcher der sprunghafte Schwärzungsabfall der Bandkante photometrisch bestimmt, und daraus die Menge des absorbierenden Elementes berechnet wird. Freilich darf dann keine fremde Emissionslinie oder Bandkante in der Nähe der Bande des zu bestimmenden Elementes liegen, so daß diese schöne Methode in ihrer Anwendung etwas beschränkt ist. Sehr gute Dienste leistet sie aber, wenn ein einziges hochatomiges Element unter anderen leichteren Elementen zu bestimmen ist, z. B. Blei oder Barium in Gläsern.



L-Absorptionsbandkanten des Ba.
(*K*-Linienpektrum des Fe.)

Nun taucht naturgemäß die Frage auf: Ist die Eigenfrequenz bzw. Absorptionsbandkante eines Elementes nur eine Funktion seiner Ordnungszahl oder ist sie in verschiedenen Modifikationen oder Verbindungstypen verschieden? Nach neueren Ergebnissen aus dem Siegbahn'schen Laboratorium in Lund hat es den Anschein, als ob die Atome, die an das absorbierende Atom gebunden sind, die Lage der Absorptionsbandkante bestimmen⁷⁾⁸⁾.

*) Man macht von dieser Erscheinung Gebrauch, um die dichromatische Strahlung der *K*-Serie monochromatisch zu machen, indem man ein Filter einschaltet, welches die kurzwellige *Kβ*-Strahlung absorbiert, die langwellige *Kα*-Strahlung aber durchläßt. Für Cu-Strahlung wendet man daher zweckmäßig Ni-Fenster an, denn die Absorptionsbandkante des Ni liegt mit 1,502 Å zwischen der *Kα*- (1,541) und *Kβ*- (1,391) Linie des Cu.

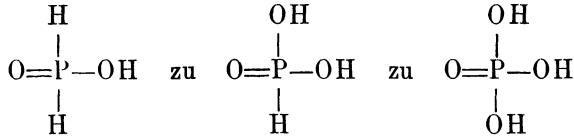
So geben z. B. nicht alle Sulfide und auch nicht alle Rhodanide denselben Wellenlängenwert für die Absorptionsbandkante des S^{II}. Die Sulfodiessigsäure (HOOCCH₂)₂ · SO₂ mit S^{VI} ist um 0,006 Å gegen längere Wellen gegenüber den Sulfaten, welche alle denselben Wert geben, verschoben. Freies Chlor und Cl^I (in LiCl, NaCl, ThCl₄) haben dieselbe Wellenlänge von 4,384 Å, dagegen zeigen Cl^V (in KClO₃) und Cl^{VII} (in KClO₄) eine Verschiebung der Bandkanten von 0,007 Å bzw. 0,011 Å nach dem kurzwelligen Ende. Für P^S) und seine Verbindungen sind die Werte in folgenden Tabellen angeführt:

Tabelle 6.

Präparat	λ	Präparat	λ	
P (weiß)	5,7769	Natriumhypophosphit	5,7575	
P (violett) }	5,7715	Magnesiumhypophosphit		
P (schwarz) }		Kaliumhypophosphit		
		Calciumhypophosphit		
		Manganhypophosphit		
		Ferrhypophosphit		
		Bariumhypophosphit		
		Chininhypophosphit		
		Dioxybenzylunterphosphorige Saure		5,7593
Phosphorige Saure	5,7541	Orthophosphorsäure	5,7507	
Natriumphosphit		Lithiumphosphat (tertiar)		
Aluminiumphosphit		Aluminiumphosphat („)		
Manganphosphit		Kaliumphosphat (primar)		
Ferrophosphit		Calciumphosphat (tertiar)		
Ferriphosphit		Ferrophosphat („)		
Kobaltphosphit		Kobaltphosphat („)		
Nickelphosphit		Strychninphosphat		
Cadmiumphosphit		Kaliummetaphosphat		
Silberdiäthylphosphit		5,7604		

Präparat	λ	Δ λ	Δ V
Phosphor (weiß)	5,7769	—	—
Phosphor (violett, schwarz)	5,7715	0,0054	2,0
Hypophosphite	5,7575	0,0194	7,2
Phosphite	5,7541	0,0223	8,4
Phosphate	5,7507	0 0262	9,7

Man ersieht daraus, daß die Eigenfrequenz des P in den Phosphorsäuren von der Anzahl der im Molekül befindlichen OH-Gruppen abhängt. Die Differenz in den Absorptionsbandkanten $\Delta \lambda$ der Unterphosphorigensäure, Phosphorigensäure und Phosphorsäure bildet eine arithmetische Reihe. Der Übergang bei Vertauschen eines H-Atoms durch die OH-Gruppe



ist also jeweils mit einer Verschiebung der Bandkante um $0,0034 \text{ \AA}$ (bzw. 1,2 Volt) gegen das kurzwellige Ende verbunden.

Diese Werte sind natürlich kleiner als der Betrag der Wellenlänge sich ändern würde, wenn die Ordnungszahl um eine Einheit abnimmt, etwa von Cl (17) zu S (16). ($\lambda_{16} - \lambda_{17} = 0,024 \text{ \AA}$.) Er liegt aber immerhin weit außerhalb der Fehlergrenze, welche bei Präzisionsmessungen mit dem Siegbahnschen Präzisionspektrographen etwa $\pm 0,001 \text{ \AA}$ beträgt.

Wir haben also in der Röntgenspektroskopie ein Mittel, nicht nur eine chemische Analyse unter Umständen rascher und genauer durchführen zu können als auf chemischem Wege, sondern auch die Möglichkeit, Aufklärung über die Wertigkeit eines Elementes in einer Verbindung zu erhalten, und Rückschlüsse auf deren Konstitution ziehen zu können.

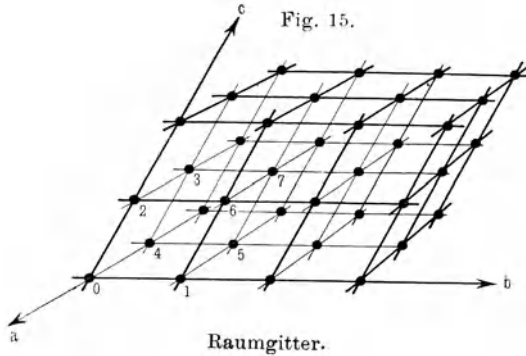
III. Kristallstruktur und Stereochemie.

a) Kristallographische Grundlagen.

Die gesamte Kristallstrukturlehre baut sich auf Raumgittervorstellungen auf. Die Massenteilchen eines Kristalles sind vollkommen regelmäßige nach allen Richtungen des Raumes derart angeordnet, daß sich alle Gesetzmäßigkeiten im Aufbau in bestimmten Abständen wiederholen (Fig. 15). Geometrisch können wir nach Runge¹⁾ ein Raumgitter als einen Punkthaufen definieren, der durch alle Verschiebungen der Vektoren $\mathfrak{R} = m\mathfrak{M} + n\mathfrak{N} + p\mathfrak{P}$ erzeugt wird, wobei \mathfrak{M} , \mathfrak{N} und \mathfrak{P} drei nicht komplanare Verschie-

bungsvektoren sind und m, n und p alle ganze Zahlen zwischen $-\infty$ und $+\infty$ vorstellen können. Von einem Punkt aus abgetragen, führen diese Vektoren zu den Gitterpunkten eines einfachen Raumgitters. Je nach der Größe und Winkel von \mathfrak{M} , \mathfrak{N} und \mathfrak{P} bekommt die so erhaltene Anordnung ein besonderes Symmetriegepräge.

Da die Verbindungslinien dieser einzelnen Punkte einander parallel sein müssen, setzt sich eine in beliebiger Richtung durch eine Anzahl der Punkte des Netzgitters gelegte „Netzebene“ aus lückenlos aneinandergereihten Elementarparallelogrammen zusammen, deren Kantenlänge in ein und derselben Richtung stets die gleiche ist. Selbstverständlich ist der Punktabstand in den verschiedenen Richtungen des Raumgitters ebenso verschieden

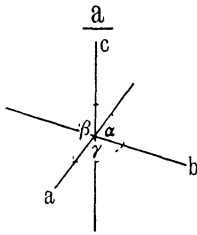


wie die anderen vektoriellen Eigenschaften eines Kristalles (Reißfestigkeit, Elastizität, Härte, optische, thermische und elektrische Eigenschaften). Den kleinsten parallelepipedischen Bereich dieses Raumgitters, der nur an seinen Eckpunkten acht Massenteilchen trägt und im Innern keins besitzt, nennt man das primitive Elementarparallelepiped. In Fig. 15 ist dies der durch die Punkte 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 abgetrennte Raum. Dieses primitive Elementarparallelepiped ist der kleinste Bereich des makroskopischen Kristalles, welcher bereits alle Symmetrieeigenschaften desselben, d. h. alle geometrischen Regelmäßigkeiten und gesetzmäßigen Wiederholungen besitzen muß. Es ist aber auch der größte Raum der Nichtidentität, denn Wiederholungen gleichbesetzter Netzebenen und mehrmaliges Vorkommen gleichartiger Punkte ist nicht möglich. Den makroskopischen Kristall haben

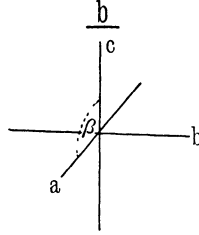
wir uns dann durch eine lückenlose Aneinanderreihung solcher primitiver Elementarparallelepipedo entstanden zu denken.

Je nach der Richtung der drei Grundvektoren und je nach den Winkeln, welche sie einschließen, kann man sämtliche möglichen Elementarparallelepipedo auf sieben Achsenkreuze bzw. Koordinatensysteme zurückführen (Fig. 16).

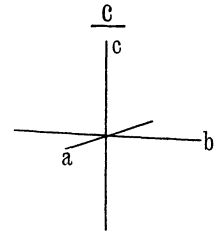
Fig. 16.



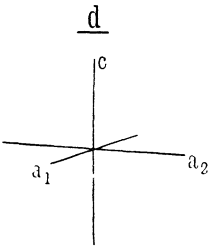
Triklines Achsenkreuz
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



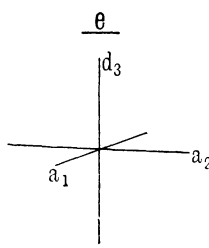
Monoklines Achsenkreuz
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$



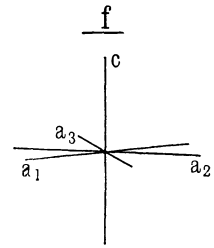
Rhombisches Achsenkreuz
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Tetragonales Achsenkreuz
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Regulares Achsenkreuz
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Hexagonales Achsenkreuz
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Es läßt sich nun jedem beliebigen Kristallgitter eine homogene quadratische Funktion der h, k, l (Indizes der reflektierenden Netzebenen) zuordnen, welche alle Fragen der Röntgenstrahlinterferenzen an diesem Gitter beherrscht ²⁾.

Für den allgemeinsten Fall des triklinen Kristallgitters lautet diese Funktion

$$4 \sin^2 \vartheta / 2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 + 2 k_{12} h k + 2 k_{13} h l + 2 k_{23} k l.$$

Die Koeffizienten k_{11}, k_{22}, k_{33} sind die Quadrate der reziproken Netzebenenabstände der Grundflächen $(1, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$ und $(0, 0, 1)$ in relativen Einheiten. Man erhält die absoluten Werte der

Netzebenenabstände aus dem Quotienten der Wellenlänge und der Quadratwurzel aus diesem Koeffizienten. k_{12} , k_{13} , k_{23} sind die skalaren Produkte dieser drei reziproken Vektoren und definieren die Winkel zwischen den entsprechenden Kristallflächen. Werden diese Winkel 90° , so werden die skalaren Produkte Null und das entsprechende Glied fällt weg. Desgleichen vereinfacht sich die quadratische Form, wenn die Netzebenenabstände und damit die Koeffizienten in zwei oder drei Richtungen gleich werden. Man kann somit für jedes der sieben Kristallsysteme eine solche quadratische Form aufstellen, welche allen experimentell gemessenen Reflexionswinkeln Genüge leisten muß. Rechenverfahren zur Aufstellung derselben aus monochromatischen Röntgenogrammen sind von Runge¹⁾ und Johnson und Toeplitz³⁾ ausgearbeitet. Die übrigen sechs quadratischen Formen sind

$$\begin{aligned}
 \text{monoklin: } 4 \sin^2 \vartheta / 2 &= k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 + 2 k_{12} h k, \\
 \text{rhombisch:} &= k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2, \\
 \text{tetragonal:} &= k_{11} (h^2 + k^2) + k_{33} l^2, \\
 \text{hexagonal:} &= k_{11} (h^2 + k^2 + h k) + k_{33} l^2, \\
 \text{rhomboedrisch:} &= k_{11} (h^2 + k^2 + l^2) + k_{12} (h k + h l + k l), \\
 \text{regulär:} &= k_{11} (h^2 + k^2 + l^2).
 \end{aligned}$$

Da jedoch mit abnehmendem Symmetriegrad die Anzahl der möglichen Interferenzmaxima zunimmt, ist die Aufstellung einer quadratischen Form aus einem monochromatischen Röntgenogramm ohne kristallographische Anhaltspunkte nur bei sehr hoher Symmetrie eindeutig. Denn während z. B. im regulären System alle 48 Flächen des Komplexes $\langle h k l \rangle$ infolge des gleichen Gitterabstandes auf denselben Ort reflektieren, kommen im allgemein triklinen Fall diesen 48 Flächen 24 verschiedene Netzebenenabstände zu. Infolgedessen entstehen 24 nach ihrer Lage verschiedene Reflexionsmaxima. Durch die Übereinanderlagerung der Maxima bei tieferen Symmetrien (insbesondere der höheren Ordnungen) ergibt sich dann die Unmöglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der Interferenzlinien zu einer bestimmten quadratischen Form.

Hat man einmal die quadratische Form aufgestellt, so kommt darin sofort das Kristallsystem zum Ausdruck, und durch eine weitere einfache Rechnung erhält man daraus die absoluten Abmessungen der Kanten, sowie die Winkel zwischen den einzelnen Kanten der Elementarzelle⁴⁾. Da als Röntgenperiode der Abstand

gleichbesetzter Netzebenenscharen zum Ausdruck kommt, ist diese berechnete Elementarzelle mindestens der kleinste Raum der Nichtidentität. Sie kann aber nicht kleiner sein als das primitive Elementarparallelepiped.

Bilden die Endpunkte des berechneten Parallelepipeds ein vollständiges System identischer Punkte, d. h. ist der Elementarkörper tatsächlich der kleinste Raum der Nichtidentität, so nennt man ihn einfach primitiv⁵⁾. Es können aber auch im Innern desselben noch identische Punkte vorkommen. Dann ist das Volumen des Parallelepipeds ein n -faches der Nichtidentität. In diesem Fall ist er n -fach primitiv. Es zeigt nun die geometrische Betrachtung, daß die röntgenographisch berechnete Elementarzelle höchstens vierfach primitiv sein kann, denn nur in den Flächen- und Raummitten könnten noch Punkte sein, welche um sich dieselbe Anordnung haben wie die Eckpunkte. Im ganzen lassen sich 14, nach Winkel und Art der Punktverteilung verschiedene Parallelepipede (die 14 Bravais'schen Raumgitterformen oder Translationsgruppen) voneinander unterscheiden. Es sind dies das triklone; das einfach und basisflächenzentrierte monokline; das einfache, basisflächenzentrierte, raumzentrierte und allseitigflächenzentrierte rhombische; das hexagonale; das rhomboedrische; das einfache und raumzentrierte tetragonale; das einfache, flächenzentrierte und raumzentrierte kubische Elementarparallelepiped.

So viel können wir aus der Lage der Interferenzmaxima, d. h. aus ihren Gleitwinkeln, entnehmen. Aus der Bragg'schen Vorstellung⁶⁾, daß die Netzebenen in einem Kristall je nach der Art der Besetzung mit Atomen verschieden stark reflektieren, ist es unter Zugrundelegung dreier einfacher Annahmen weiter möglich, aus der Intensität der Maxima weitere Schlüsse zu ziehen. Diese drei Annahmen lauten:

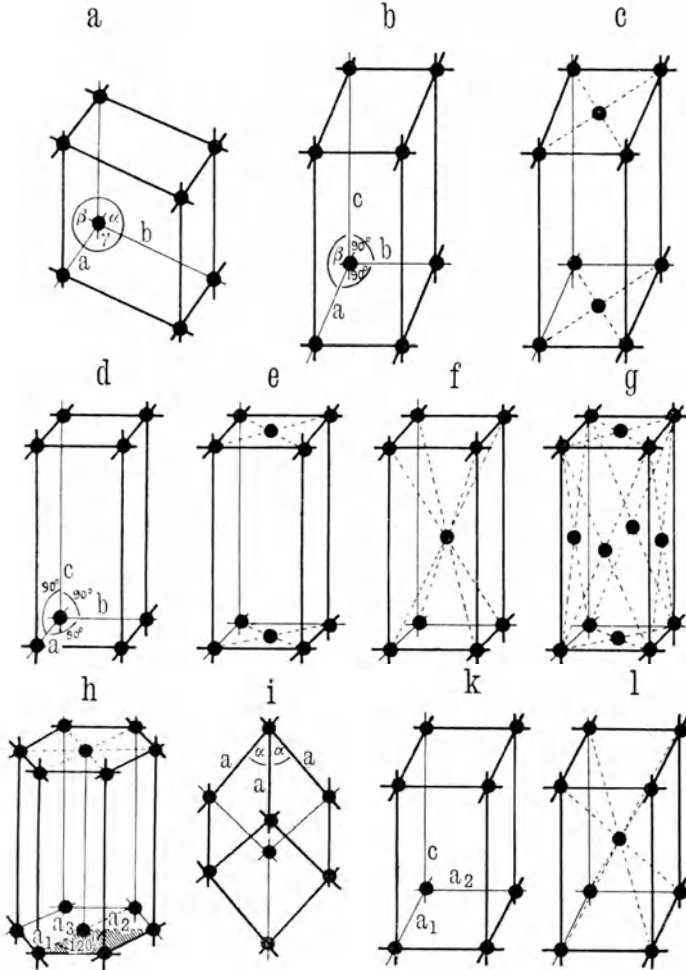
1. Das Beugungsvermögen ist proportional dem Atomgewicht (der Ordnungszahl).
2. Die Intensitäten der an einem „normalen“ Gitter*) reflektierten Strahlen verhalten sich in ihren Ordnungen wie 1:0,2:0,07:0,03:0,01.
3. Benachbarte Atome beugen unabhängig voneinander.

*) Z. B. ein einfach kubisches Gitter. Ein solches wurde z. B. von einem achteil Elementarwürfel des KCl gebildet, da K' und Cl' in bezug auf Elektronenzahl gleich sind.

Denken wir uns zwei parallele Ebenen, von denen die eine nur mit *A*- und die andere nur mit *B*-Atomen besetzt ist, und beide um einen Bruchteil $\frac{d}{n}$ der gemeinsamen Gitterkonstante *d* gegenein-

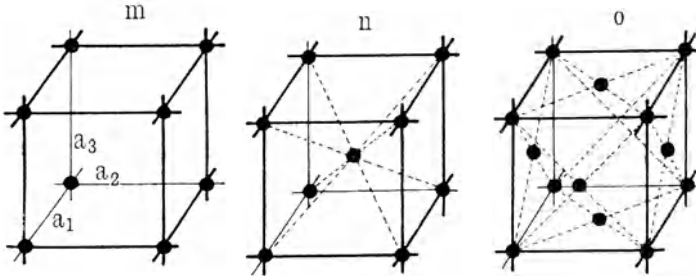
Fig. 17.

Bravais'sche Translationsgruppen.



- a) Triklin, b) Einfach-monoklin, c) Basisflächenzentriert-monoklin, d) Einfach-rhombisch, e) Basisflächenzentriert-rhombisch, f) Raumzentriert-rhombisch, g) Allseitigflächenzentriert-rhombisch, h) Hexagonal, i) Rhomboedrisch, k) Einfachtetragonal, l) Raumzentriert-tetragonal.

Zu Fig. 17.



m) Einfach-kubisch, n) Raumzentriert-kubisch, o) Flächenzentriert-kubisch.

ander verschoben. Die beiden von *A* und *B* abgebeugten Wellenzüge haben dann eine Phasendifferenz. Die resultierende Amplitude ist also sowohl eine Funktion der Atomgewichte von *A* und *B* als auch eine Funktion von *n*. Da die Intensität proportional dem Quadrat der Amplitude ist, ist es daher möglich, für eine angenommene Struktur die Intensitäten der einzelnen Ordnungen für jede Netzebene zu berechnen, d. h. den Strukturfaktor zu bilden. Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Intensitäten gibt dann eine Gewähr für die Richtigkeit der angenommenen Atomordnung im Gitter.

Vergleicht man nicht nur die Intensitäten mehrerer Ordnungen der Reflexion ein und derselben Netzebene miteinander, sondern die

Reflexionsintensitäten beliebiger Ebenen, so muß man an der Amplitude *A* (*hkl*) noch ein Korrektionsglied φ (*hkl*) anbringen⁷⁾, so daß die Intensität einer Netzebenenschar sich ergibt aus

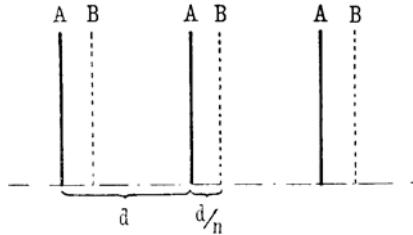
$$J_{(hkl)} = A_{(hkl)}^2 \cdot \varphi_{(hkl)}.$$

Das Korrektionsglied φ (*hkl*) setzt sich zusammen:

1. Aus dem Polarisationsfaktor $\frac{1 + \cos \vartheta}{2}$, da die Streustrahlung bei unpolarisierter Primärstrahlung polarisiert ist.

2. Aus dem Lorentzfaktor $\frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2) \cos \vartheta / 2}$. Dieser ist

Fig. 18.



ein Summationsfaktor, welcher die Summe aller Nebenwirkungen angibt. Denn es erzeugt zwar ein Parallelstrahlenbündel von passend gewählter Wellenlänge in jener Richtung, wo die Reflexionsbedingung streng erfüllt ist, eine Intensität, welche proportional der bestrahlten Atomzahl ist. Es ist jedoch auch noch in den Nachbarlagen eine Intensität vorhanden, die aber um so schneller kleiner wird, je größer die Atomzahl ist. Außerdem aber reflektiert nicht nur das genau passend eingestellte Kriställchen, sondern auch um ein geringes verdreht, gibt es noch immer merkliche Reflexionsintensität.

3. Aus dem Häufigkeitsfaktor Z , der angibt, in wieviel verschiedenen Lagen eine Netzebene (hkl) im Gitter vorkommt. Bei der regellosen Anordnung der Kriställchen in einem Pulver, kommt jede Netzebene proportional den Stellungen, in denen sie eine Kristallform begrenzen kann, zur Reflexion. So kommt bei regulärer Symmetrie die Würfelfläche (100) sechsmal, die Oktaederfläche (111) achtmal und eine beliebige Fläche (hkl), wobei h, k, l einander ungleich sind, achtundvierzigmal zur Reflexion.

4. Aus dem Debye-Faktor, welcher die Temperaturabhängigkeit der Intensität diskutiert. Da jedoch die Aufnahmen meist bei Zimmertemperatur erfolgen, kann dieser letzte Faktor vernachlässigt werden.

Verschiedene Interferenzmaxima reagieren auf Änderungen des Parameters n verschieden. Es sind dies naturgemäß jene Maxima, welche durch Reflexion an hoch indizierten Netzebenen entstehen. Denn da hier die Aufeinanderfolge der Atomebenen verwickelter ist als bei den einfachen Flächen, muß auch die Empfindlichkeit für kleine Parameteränderungen bei Flächen mit großem h, k, l größer sein, und kleine Verschiebungen von n müssen relativ starke Intensitätsschwankungen hervorrufen⁸⁾. Um aber solche Maxima höherer Ordnung überhaupt messen zu können, muß man sich des Lauer-Verfahrens bedienen. Denn bei sämtlichen monochromatischen Verfahren kommen nur die Reflexionen der einfachsten Flächen in Betracht, was andererseits natürlich der Vorteil einer leichteren Festlegung der Dimensionen des Elementarparallelepipedes ist. Eine vollständige Erörterung der Struktur ist also nur durch eine Häufung der Versuchsmethoden zu erzielen. Sehr vorteilhaft erweist sich bei der Bildung des Struktur-faktors das von R. Gross¹¹⁾ konstruierte Indizesfeld.

Wie wir aus der quadratischen Form für kubische Symmetrie ersehen, ist aus den $\sin \vartheta/2$ -Werten des Röntgenogramms eine einzige Unbekannte k_{11} zu berechnen. Es müssen dann also die $\sin^2 \vartheta/2$ in einem Verhältnis wie die Quadratsumme dreier ganzer Zahlen ($h^2 + k^2 + l^2$) zueinander stehen, d. i. wie 1:2:3:4:5:6:8:9:10:11:12 usw. [(100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (311), (222) usw.]. Nun ergibt der Strukturfaktor, daß für jede der drei Translationsgruppen dieser Symmetrie, dem einfach kubischen Gitter, dem flächenzentrierten kubischen Gitter und dem raumzentrierten kubischen Gitter eine gewisse Anzahl von Reflexionen ausgelöscht sein müssen. Als einfache Regel ergibt sich dabei:

1. Im einfachen kubischen Gitter treten sämtliche Reflexionen auf. Die $\sin^2 \vartheta/2$ verhalten sich aber wie oben angegeben.

2. Im flächenzentrierten kubischen Gitter treten nur die Reflexionen von Netzebenen auf, deren hkl entweder sämtlich gerade oder ungerade sind, wobei Null als gerade Zahl gilt. Die Maxima treten also in der Reihenfolge (111), (200), (220), (311), (222), (400) usw. auf.

3. Im raumzentrierten kubischen Gitter kommen nur jene Netzebenen zur Reflexion, deren Indizessumme eine gerade Zahl ist. D. h. in der Reihenfolge (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400) usw.

Bei komplizierteren Strukturen stößt allerdings die Bildung des Strukturfaktors auf Schwierigkeiten, da bei einer größeren Anzahl von unbekanntem Parametern oft mehr Unbekannte als Gleichungen vorhanden sind.

Gegenüber den goniometrischen Messungen liefert uns bei sehr verwickelten Strukturen die Röntgenstrahlenanalyse eines Kristalles also nur ein Argument mehr in den absoluten Abmessungen des Elementarkörpers. Aus dem Volumen desselben ergibt sich dann die Anzahl der Moleküle in ihm. Es ist

$V = \frac{nM}{dL}$, wenn V das Volumen der Elementarzelle, n die Anzahl der Moleküle, M das Molekulargewicht, d die Dichte und L die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Andererseits ergibt sich V aus den Abmessungen des Elementarkörpers zu

$$V = abc \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma},$$

wenn a, b, c die Kantenlängen, α, β und γ die von den Kanten eingeschlossenen Winkel bedeuten.

Diese aus dem Röntgenbild festgelegte Elementarzelle kann nicht kleiner sein als das primitive Elementarparallelepiped. Es müssen also alle Symmetrieelemente des Kristalles in ihm enthalten sein. Wenn wir die Symmetrieelemente, also das Symmetriezentrum, die Symmetrieachse*) und die Symmetrieebene unter der Annahme einer nur 2, 3, 4 und 6 Zähligkeit der Achsen kombinieren, so erhalten wir 32 Möglichkeiten, die durch die 32 makroskopisch unterscheidbaren Kristallklassen dargestellt sind. Ein Kristall kann also nicht beliebig viele Symmetrieelemente enthalten. Diese 32 Symmetrieklassen können wir auf die errechneten 7 Koordinatensysteme beziehen.

Teilen wir die Symmetrieachsen in Drehungs- und Schraubungsachsen, die Symmetrieebenen in Spiegel- und Gleitspiegelebenen ein, so können wir die 230 in bezug auf Symmetrieeigenschaften verschiedene Raumgruppen kombinieren.

Aus einem monochromatischen Röntgenogramm verwickelter Strukturen selbst können wir durch die quadratische Form unmittelbar nur eins der sechs Kristallsysteme festlegen. Ist die Unterabteilung, das ist eine der 32 Kristallklassen, durch kristallographische Messungen (Ätz- und Lösungsversuche) bekannt, so ist es unter Umständen besonders aber leicht bei hoher Symmetrie möglich, mit Hilfe der zu diesem Zweck von Niggli⁵⁾ angegebenen Bestimmungstabellen auch die Raumgruppe zu bestimmen.

Etwas enger kann man die unmittelbar röntgenographisch festzulegenden Grenzen der Symmetrie bei dem Luediagramm ziehen. Wie schon erwähnt, stellt es die Reflexprojektion des Kristalles nach einer bestimmten Richtung dar. Da aber das Röntgenogramm ein Symmetriezentrum hinzufügt, zeigt das Röntgenogramm entweder gleiche Symmetrie wie der Kristall, oder es enthält ein Inversionzentrum mehr. Dadurch sind an Stelle der 32 Kristallklassen tatsächlich nur 11 Klassen röntgenographisch zu unterscheiden.

*) Eine n -zählige Achse liefert bei einer Drehung um $360^\circ/n$ wieder dieselbe Lage der Flächen im Raume wie vor der Drehung. Eine solche Operation nennt man Deckoperation.

Die Nigglichschen Bestimmungstabellen bieten noch einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der rechnerischen Auswertung. Diese Tabellen geben die Zähligkeit von Punkten allgemeinsten Lage in bezug auf das Elementarparallelepiped an. Ist diese Zähligkeit n , so bedeutet diese Zahl, daß ein beliebiger Punkt des Epipeds durch die Operationen*) der Symmetrieelemente seiner Raumgruppe in $n-1$ neue Punktlagen übergeführt wird. Diese n Punktlagen sind untereinander natürlich gleichwertig.

Führen wir hier noch die Schönfliesssche Definition⁹⁾ des Fundamentalbereiches ein, welche besagt, daß der Fundamentalbereich der größte Bereich des Elementarkörpers ist, welcher kein Symmetrieelement enthält, und durch alle Deckoperationen seines Systems in Lagen übergeführt wird, die sich lückenlos zu dem Elementarkörper zusammenschließen, ohne an einer Stelle überzugreifen, so ist die Anzahl der Fundamentalbereiche in einem primitiven Elementarparallelepiped gleich der allgemeinsten Zähligkeit von Punktlagen in diesem.

Für die 32 Symmetrieklassen ist die mögliche Anzahl der Fundamentalbereiche und die röntgenographische Symmetrie (Laue-diagramm) folgende¹⁰⁾:

Wukliche Symmetrie		Fundamentalbereich	Röntgenographische Symmetrie
Triklin	{ asymmetrisch	1	} triklin } pinakoidal
	{ pinakoidal	2	
Monoklin	{ sphenoidisch	2, 4	} monoklin } prismatisch
	{ domatisch	2, 4	
	{ prismatisch	4, 8	
Rhombisch	{ sphenoidisch	4, 8, 16	} rhombisch } bipyramidal
	{ pyramidal	4, 8, 16	
	{ bipyramidal	8, 16, 32	
Trigonal	{ pyramidal	6, 18	} trigonal } rhomboedrisch
	{ rhomboedrisch	12, 36	
Ditrigonal	{ trapezoedrisch	12, 36	} ditrigonal } skalenoeedrisch
	{ pyramidal	12, 36	
	{ skalenoeedrisch	24, 72	

*) Einfache Operationen sind Parallelverschiebungen (um den Identitätsabstand), Drehungen (um $360/n$ einer n -zähligen Symmetrieachse) und Spiegelungen (an einer Symmetrieebene).

Wirkliche Symmetrie		Fundamentalbereich	Röntgenographische Symmetrie			
Tetragonal	bisphenoidisch	4, 8	tetragonal			
	pyramidal	8, 16		bipyramidal		
	bipyramidal	8, 16	ditetragonal			
	trapezoedrisch	8, 16, 32		bipyramidal		
	skalenoedrisch	8, 16			Ditetragonal	
bipyramidal	16, 32					
Trigonal	bipyramidal	12	hexagonal			
Hexagonal	pyramidal	12		bipyramidal		
	bipyramidal	24	dihexagonal			
Ditrigonal	bipyramidal	24		bipyramidal		
Dihexagonal	trapezoedrisch	24			dihexagonal	
	pyramidal	24	bipyramidal			
	bipyramidal	48				
Regulär	tetraedrisch-pentagondo-	12, 24, 48	dyakis-			
	dekaedrisch			dodekaedrisch		
	dyakisdodekaedrisch				Hexakis-	
	pentagonikositetraedrisch					oktaedrisch
	hexakisoktaedrisch					
hexakisoktaedrisch						

Es ist somit die Anzahl der Fundamentalbereiche für jede Raumgruppe und damit in weiteren Grenzen für jede Symmetrieklasse geometrisch eindeutig festgelegt. Die Molekülzahl und die Anzahl der Fundamentalbereiche im Elementarkörper dürfen somit in keinem willkürlichen Verhältnis stehen.

Zusammenfassend können wir über dieses, den kristallographischen Grundlagen gewidmete Kapitel sagen, daß nur bei Verbindung folgender drei Punkte die Auswertung und vollständige Bestimmung einer Struktur möglich ist:

1. Kristallographische Messung der Kristallklasse,
2. röntgenographische Strukturanalyse nach der Lauemethode und nach einem der monochromatischen Verfahren,
3. Anwendung der Theorie der Raumgruppen.

Denn Punkt 1. gibt uns eine der 32 Klassen an, Punkt 2. die Atomlagen und Punkt 3. durch Diskussion der Ergebnisse von 1. und 2. die richtige der 230 Raumgruppen oder doch wenigstens eine engere Auswahl.

b) Elemente.

Schon vor der Laueschen Entdeckung wurde aus dem thermischen Verhalten kristallisierter Stoffe geschlossen, daß die in einem Kristallgitter zwischen zwei Atomen wirkenden Kräfte den chemischen Affinitäten identisch seien⁸⁷⁾. Mit fortschreitendem Einblick in die Kristallstruktur nahm dann die Vorstellung immer festere Formen an, daß die räumliche Anordnung der Atome in dem Raumgitter des Kristalles hauptsächlich durch die „Valenzkräfte“ bedingt sei. Demgemäß müssen wir eine Einteilung der Gittertypen nach chemischen Gesichtspunkten vornehmen, wenn gleich es sich als nötig erwiesen hatte, von dem alten klassischen Valenzbegriff der anorganischen Chemie abzuweichen und Rückhalt an der neueren Wernerschen Koordinationslehre zu suchen.

Naturgemäß wurden die ersten Strukturanalysen an Elementen und einfach gebauten, heteropolaren salzartigen Verbindungen mit zwei, höchstens drei Atomarten vorgenommen, welche sehr hohe Symmetrie (meistens regulär) besaßen. Dabei ergab sich bei diesen Verbindungstypen, daß die Entfernung benachbarter Massenteilchen in ein und demselben Raumgitter stets die gleiche ist, daß also in einem Salzgitter ein Molekül, wie es die chemische Konstitutionsformel ausdrückt, und dessen Größe aus Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Aggregatzuständen bekannt ist, nicht mehr eindeutig abgegrenzt werden kann. Mit anderen Worten, wir können einem bestimmten Atom in einem solchen Gitter kein bestimmtes Molekül mehr zuordnen. Untersuchungen von Debye und Scherrer⁸⁸⁾ ergaben, daß die Massenteilchen eines Salzkristalles aus Ionen bestehen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen über Reststrahlungsfrequenzen an Kristallflächen steht.

Ganz andere Verhältnisse müssen jedoch in einem Gitter einer Verbindung von homöopolarem Charakter herrschen. Denn es sprechen eine ganze Anzahl chemischer, physikalischer und kristallographischer Gesichtspunkte dafür, daß bei einer Verbindung ohne Salzcharakter das Molekül in seiner Eigenart in das Raumgitter des Kristalles eingeht⁸⁹⁾. Es müssen also nach den eingangs erwähnten Gesichtspunkten zwei Arten von Atomabständen in einem solchen Molekülgitter auftreten. Größere Abstände, welche den schwachen extramolekularen Bindungen entsprechen,

und kleinere, intermolekulare Abstände, welche den Hauptvalenzen von Atom zu Atom im chemischen Molekül identisch sind. Die Anordnung der Atome bzw. Atomabstände zu einem Atom-, (Ionen-) oder Molekülgitter bedingt natürlich die Größenordnung der physikalischen Eigenschaften des Stoffes, wie Kompressibilität, Schmelzpunkt, Leitfähigkeit usw.⁴⁰).

Was können wir nun aus dem Beugungsbild, das bei der Durchleuchtung eines Stoffes durch ein annähernd paralleles Röntgenstrahlenbündel entsteht, folgern? Wir können einmal feststellen, ob der Stoff amorph oder kristallin ist. Ist das letztere der Fall, so ist unter gewissen Voraussetzungen, die im vorhergehenden weiter ausgeführt worden waren, die Ermittlung folgender drei Punkte möglich: 1. Der Kristallsymmetrie, 2. der absoluten Abmessungen des kleinsten Bausteines des Kristalles, der Elementarzelle und die Anzahl der Moleküle, welche sie enthält, 3. die Lage der einzelnen Atomschwerpunkte in dieser Elementarzelle. Die Bedingung für eine eindeutige Festlegung dieser drei Punkte ist:

1. Das Vorhandensein genügend großer Kristalle, welche eine Strukturbestimmung sowohl mit kontinuierlichem „weißem“, als auch mit monochromatischem Röntgenlicht gestalten;
2. hohe Symmetrie des untersuchten Kristalles;
3. Einfachheit der chemischen Konstitution.

Sind diese drei Bedingungen nicht oder nur teilweise erfüllt, so ist eine rechnerische Auswertung der Röntgenogramme nicht bis in alle drei oben genannten Einzelheiten möglich, und man muß sich damit begnügen, mehr oder minder zahlenmäßige Vergleiche der einzelnen Versuchsergebnisse (ähnlich den Morphotropiebetrachtungen der Kristallographie) durchzuführen.

Betrachten wir die Kristallstrukturen der Elemente und der einfachen salzartigen Verbindungen (Oxyde, Halogenide), so tritt uns eine große Einheitlichkeit entgegen. Wir haben bei den Elementen nur sechs häufiger vorkommende Strukturtypen zu unterscheiden, welche im folgenden charakterisiert sein sollen. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Koordinaten der Atome im Elementarparallelepiped, bezogen auf die Kanten a , b , c desselben als Einheit.

1. Cu-Typus. Regulär flächenzentriert. Die Atomschwerpunkte dieses Gitters bilden die Eckpunkte eines Würfels, dessen

Flächenmitten ebenfalls besetzt sind. Die Anzahl der Atome in der Elementarzelle ist $n=4$, Atomkoordinaten: $[(0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}), (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})]$. Fig. 19.

2. W-Typus. Regulär raumzentriert. Würfecken und Raummittle besetzt, $n = 2$, $[(0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})]$. Fig. 17 o.

3. Diamanttypus. Dieses Gitter ist aus zwei regulär flächenzentrierten Gittern zusammengesetzt. Die beiden Teilgitter sind um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale gegeneinander verschoben, $n = 8$. [Ausgangskoordinate des einen Gitters 4 C: $(0\ 0\ 0)$, des zweiten 4 C: $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, d. h. von den Punkten $(0\ 0\ 0)$ und $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ geht je ein regulär flächenzentriertes Gitter aus.] Fig. 20.

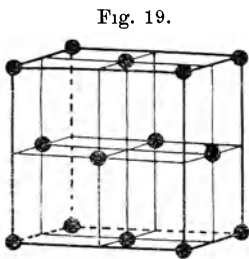


Fig. 19.
Cu-Typus.

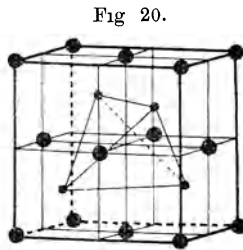


Fig. 20.
Diamant-Typus (auch Zinkblende).

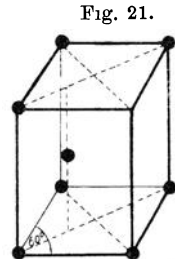
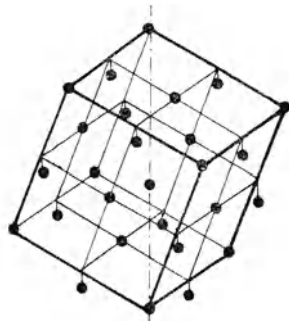


Fig. 21.
Zn-Typus.

4. Zn-Typus. Hexagonal dichtest gepackt. Dieser Typ besteht ebenfalls aus zwei einfachen hexagonalen Gittern, welche so ineinandergestellt sind, daß die Eckpunkte des einen die trigonale Säule des anderen zentrieren, $n = 2$, $[(0\ 0\ 0), (\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})]$. Fig. 21.

Fig. 22.



Sb-Typus.

5. Sb-Typus. Rhomboedrisch flächenzentriert. Wieder zwei einfache flächenzentrierte Rhomboeder, welche längs der Raumdiagonale des Rhomboeders um fast den halben Betrag desselben verschoben sind. Man kann dieses Gitter als ein deformiertes NaCl-Gitter auffassen (siehe S. 44), nur daß beide Atomarten hier gleich sind, $n = 8$. [Ausgangskoordinaten 4 Sb: $(0\ 0\ 0)$, 4 Sb: $(\frac{1}{2} + \Delta, \frac{1}{2} + \Delta, \frac{1}{2} + \Delta)$.] Fig. 22.

6. In-Typus. Tetragonal allseitig flächenzentriert. Eckpunkte und Flächenmitten einer tetragonalen Säule besetzt, $n = 4$, (Koordinaten wie bei 1.) Dieses Gitter kann auf ein tetragonal raumzentriertes zurückgeführt werden.

In Tabelle 7 liegt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse vor⁴¹⁾. Es bedeutet fl. z. = regulär flächenzentriert; r. z. = regulär raumzentriert; tetr. fl. z. = tetragonal allseitig flächenzentriert; hex. r. z. = hexagonal dichtest gepackt; rhomboedr. fl. z. = rhomboedrisch flächenzentriert; D = Diamantstruktur. In der Überschrift der Tabelle bedeutet a die Kantenlänge des Elementarkörpers, c die Höhe desselben bei tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie, e den kürzesten Atomabstand gleicher Atome in Ångströmeinheiten, n die Atomzahl im Elementarkörper, d die aus dem Röntgenogramm berechnete Dichte.

Tabelle 7. Periodisches System.

Lit.	Gruppe	Element	Gittertypus	a	c	e	n	d
2	I a	Li	r. z.	3,50 Å	— Å	3,02 Å	2	0,533
32		Na	„	4,30	—	3,72	2	0,941
31		K	„	5,20	—	4,41	2	0,932
13	I b	Cu	fl. z.	3,61	—	2,55	4	8,89
14		Ag	„	4,06	—	2,87	4	10,60
15		Au	„	4,07	—	2,88	4	19,30
8	II a	Ca	„	5,56	—	3,95	4	1,525
5	II b	Be	hex. r. z.	2,283	4,47	2,283	2	1,827
32, 11		Mg	„	3,23	5,24	3,23	2	1,675
1		Zn	„	2,670	4,966	2,670	2	7,04
1		Cd	„	2,960	5,60	2,960	2	8,74
16		Hg	„	3,84	7,24	3,84	4	14,15
25, 32, 12	III b	Al	fl. z.	4,07	—	2,88	4	2,66
1		In	tetr. fl. z.	4,58	4,86	3,24	4	7,42
30		Tl	„	4,77	5,40	3,37	4	11,02
33	IV a	C (Diamant)	D	3,52 Å	— Å	1,53 Å	8	3,57
20		Ti	hex. r. z.	2,97	4,72	2,97	2	4,35
20		Zr	„	3,23	5,14	3,23	2	6,46
20		Ce	fl. z.	5,12	—	3,64	4	6,86
11, 20		Th	„	5,12	—	3,64	4	11,3

Lit.	Gruppe	Element	Gittertypus	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>n</i>	<i>d</i>
26, 32, 21	IV b	Si	<i>D</i>	5,38	—	2,33	8	2,37
34, 6		Ge	<i>D</i>	5,63	—	1,218	8	5,36
10		Sn (grau)	<i>D</i>	6,46	—	2,80	8	5,75
15		Pb	fl. z.	4,91	—	3,47	4	11,37
6	V a	V	r. z.	3,04	—	2,63	2	5,96
1, 30		Ta	"	3,272	—	2,833	2	17,09
9, 18	V b	Sb*)	rhomboedr. fl. z.	6,2	—	2,95	8	6,60
3, 18		Bi*)	"	6,52	—	3,11	8	10,1
1	VI a	Cr	r. z.	2,895	—	2,508	2	7,07
1		Mo	"	3,143	—	2,72	2	10,16
1, 23		W	"	3,18	—	2,75	2	18,75
32, 7	VIII	Fe	r. z.	2,87	—	2,48	2	7,75
11, 32, 1		Co	fl. z.	3,554	—	2,514	4	8,66
1		Ni	"	3,540	—	2,505	4	8,72
1		Ru	hex. r. z.	2,686	4,27	2,640	2	12,56
1		Rh	fl. z.	3,820	—	2,700	4	12,18
1		Pd	"	3,950	—	2,795	4	11,40
20		Os	hex. r. z.	2,714	4,32	2,714	2	22,75
1		Ir	fl. z.	3,805	—	2,690	4	23,15
1		Pt	"	3,930	—	2,780	4	21,23
43	0	Ar	fl. z.	5,43	—	3,86	4	1,65

U und Mn wurden ebenfalls untersucht³⁰⁾. Beide kristallisieren nicht regulär, sondern in einer tieferen Symmetrie, wahrscheinlich tetragonal oder hexagonal.

Wie man sieht, nehmen 14 von den 38 röntgenographisch untersuchten Metallen**) kubisch flächenzentrierte Gitter ein, während 9 kubisch raumzentriert, 9 hexagonal, 2 tetragonal, 2 mit Diamantstruktur und 2 rhomboedrisch kristallisieren. Bei manchen dieser Metalle sind auch die allotropen Modifikationen untersucht worden. Diese sind in Tabelle 5 angegeben.

Bei Ce wurden die reguläre und hexagonale Form nebeneinander in ein und derselben Probe nachgewiesen. Dabei ist freilich unentschieden, ob die hexagonale Form tatsächlich eine zweite Modifikation oder eine Verunreinigung ist. Als allotrope Modifikation des Ni α wurde von Hull²⁴⁾ gefunden: Ni β ,

*) Polkantenwinkel $\alpha = 87^{\circ}34'$.

**) Stabile Modifikationen der Metalle. Von den Metalloiden ist nur C und Si einwandfrei untersucht.

Tabelle 8.

Lit.	Element	Typus	a	c	e	n	d
1	Co β	hex. r	2,514 Å	4,11 Å	2,514 Å	2	8,66
19	Ni β = Ni α	} Allotropie dieser Formen existiert nicht					
7	Fe β = Fe α						
7	Fe ϑ = Fe α						
	Fe γ	fl. z.	3,63	—	2,58	4	7,63
35, 10	Sn*) (weiß)	tetr.	5,83	3,16	2,55	4	7,20
20	Ce (II)	hex. r.	3,65	5,96	3,65	2	6,65
22	C**) (Graphit)	rhomboedr.	4,48	—	1,45	8	2,12

r. z. $a = 2,76 \text{ \AA}$; $e = 2,39 \text{ \AA}$; $d = 9,07$. Im Gegensatz dazu findet Wever¹⁹⁾ die Raumgitter des magnetischen und unmagnetisierbaren Nickels bei Zimmertemperatur, 400° und 650°, übereinstimmend, wie es auch bei den Eisenmodifikationen der Fall ist. Es mag sein, daß das raumzentrierte Nickel nur unter ganz bestimmten Umständen — vielleicht infolge einer zu geringen Umwandlungsgeschwindigkeit — entstehen kann. Nach Hull ist die Magnetisierbarkeit von der Atomanordnung unabhängig und soll eine Eigenschaft der Atomabstände sein. Andererseits weisen die Nickelstähle im magnetisierten Zustand ein Gemisch eines flächen- und eines raumzentrierten kubischen Gitters auf, während sie im unmagnetisierten Zustand nur flächenzentrierte Würfel bilden²⁵⁾. Desgleichen zeigen stark ferromagnetische Heuslerlegierungen eine Komponente mit einem raumzentrierten kubischen Gitter, so daß man andererseits schließen könnte, daß die Magnetisierbarkeit durch das Vorhandensein eines solchen Gitters verstärkt wird.

Nun wollen wir die allotropen Kohlenstoffmodifikationen betrachten, welche beim Übergang von einer Kristallform in eine andere nicht nur einen Symmetriewechsel, sondern auch eine weitgehende Änderung aller chemischen und physikalischen Eigenschaften erfahren (Fig. 15). Diamant und Graphit gelten ja seit der Untersuchung Debye-Scherrers als Schulbeispiel für den

*) Ein tetragonales Gitter, dessen Raummitte und Seitenfläche besetzt sind. Die Atome auf den Seitenflächen liegen auf den senkrechten Mittellinien einmal in $\frac{1}{4}$, das andere Mal in $\frac{3}{4}$ Höhe. Fig. 24

**) Zwei flächenzentrierte Rhomboeder, welche um 0,33 der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind [Ausgangskoordinate der beiden Rhomboeder 4C (0 0 0), 4C ($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$).] Polkantenwinkel $\alpha = 68^\circ 26'$. Fig. 23.

Grundtypus der aliphatischen und aromatischen Verbindungen. Beide zeigen in der Projektion senkrecht zu den Raumdiagonalen das gleiche Bild und haben eine ähnliche Atomanordnung in der Elementarzelle. Man könnte sich den niedriger symmetrischen trigonalen Graphit dadurch entstanden denken, wenn man den Diamantkubus um mehr als $\frac{1}{3}$ seiner Raumdiagonale zu einem Rhomboeder ausdehnt. Während aber im Diamant der Kohlenstoff in der tetraedrischen Anordnung der Atome koordinativ vierwertig nach allen vier, seinen Valenzen entsprechenden Richtungen gleichen Abstand besitzt, wird durch die Deformation beim Graphit in Richtung der Hauptdiagonalen die eine Entfernung vom C-Atom zum C-Atom wesentlich verlängert, während in den anderen drei Richtungen die Abstände wie im Diamant gleich bleiben. Koordinativ wird dadurch der Kohlenstoff im Graphitkristall dreiwertig und mithin ungesättigt. Kristallographisch kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß in der Richtung senkrecht zu den längsten C-Abständen (oder zur schwächsten chemischen Bindung) die Hauptspaltenebene (111) liegt, und daß die Atomabstände in dieser Richtung durch relativ leichte mechanische Einwirkung beeinflusbar zu sein scheinen. Von großer theoretischer Bedeutung ist, daß in der Glanzkohle⁴²⁾ verschiedene Stufen von C-Modifikationen gefunden sind, welche

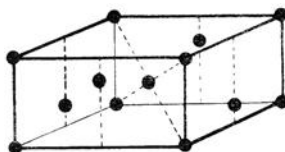
Mittelstellungen zwischen dem Diamant und Graphit einzunehmen scheinen, sowohl was den Einfluß chemischer Agenzien, als auch physikalische Eigenschaften und Kristallbau anbelangt. Die Glanzkohle nähert sich zwar mehr in struktureller Hinsicht dem Graphit als dem Diamant, was insbesondere aus der starken Reflexion der (0001)-Ebene*) hervorgeht. Jedoch treten gewisse Abweichungen

Fig. 23.



Graphit.

Fig. 24.



Weißes Sn.

*) Die Fläche (0001) bei hexagonaler Indizierung entspricht der (111)-Fläche eines Rhomboeders.

in der Lage und Intensität bei dem Glanzkohlen-Röntgenogramm gegenüber den Graphitspektren auf, so daß auch in struktureller Hinsicht die Glanzkohle als Übergang vom Graphit zum Diamanten aufzufassen ist. Geometrisch wäre diese Stärkung der vierten Valenz als eine Deformation des Graphitrhomboeders und als eine Annäherung an den Diamantwürfel zu deuten. Dies würde zugleich eine Verkürzung der Hauptdiagonalen (d. i. die Richtung dieser schwächsten Valenz) bedeuten. Neuerdings wird die rhomboedrische Graphitstruktur von Hull²⁰⁾ angezweifelt, welcher eine dichtest gepackte hexagonale Struktur analog dem Zn vorschlägt. Die daraus resultierende Atomanordnung ist ähnlich wie bei Debye-Scherrer, nur ergeben sich die Kohlenstoffebenen gewellt. (Vgl. Fig. 46 unter „organische Verbindungen“.)

Die verschiedenen Graphitkohle- und Rußsorten zeigten sämtlich einheitliche Graphitstruktur²²⁾, wie auch die verschiedenen Siliciumarten, die auf den verschiedensten, chemischen Wegen gewonnen worden waren, immer dieselbe Diamantstruktur aufweisen²⁶⁾. Lediglich in der Teilchengröße der Kriställchen bestehen bei den einzelnen Präparaten Unterschiede. So zeigte „amorphe“ Kohle und „amorphes“ Silicium zwar deutliche Kristallstruktur, aber sehr stark verbreiterte Interferenzlinien.

Nach Scherrer²⁷⁾ ergibt sich daraus eine Methode, aus der Halbwertsbreite B der Spektrallinien die Größenordnung der Teilchen zu berechnen. In der Formel

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta/2}$$

ist l die Kantenlänge des würfelförmig gedachten Kriställchens, B die Halbwertsbreite der Spektrallinie, deren Gleitwinkel $\vartheta/2$ ist. Daraus geht hervor, daß das Auflösungsvermögen eines Raumgitters von dem Verhältnis der Seitenlänge des Kristalles zur Wellenlänge abhängt. Mit abnehmender Kristallgröße verbreitert sich die Interferenzlinie. Dasselbe tritt mit wachsendem Beugungswinkel ein.

Es war somit eine neue Methode gegeben, Kolloide auf Struktur- und Teilchengröße zu untersuchen. Dabei zeigten metallische Kolloide durchweg kristallinen Charakter mit denselben Gitterdimensionen, wie die in kompakten Stücken durchleuchteten Metalle bei einem äußerst kleinen Teilchendurchmesser.

Für kolloidales Gold von Heyden ergab obige Formel eine Seitenlänge des Teilchens von 86,2 Å, für kolloidales Gold nach Zsigmondy 18,6 Å. Ein Teilchen mit nur 380 Atomen (4,5 Elementarbereiche längs einer Würfelkante) vermag also noch eine sehr deutliche Röntgenstrahlinterferenz hervorzurufen.

Auch die von Wever³⁶⁾ untersuchten Graphite, Temperkohlen und Kokse unterschieden sich lediglich im Dispersitätsgrad. So ist die mittlere Kristallgröße des Graphits in grauem Eisen 100 Å, in Temperkohle 30 bis 50 Å, in Koks und in Holzkohle 10 Å. α Fe im Martensit hat eine Korngröße von 10 bis 100 Å.

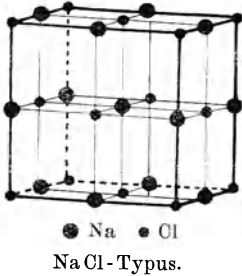
Die Frage, ob das Raumgitter eines Metalles ein Ionengitter ist, in dem das Valenzelektron einen festen Platz einnimmt, wurde von verschiedenen Seiten zu klären gesucht. Mit Eindeutigkeit konnte jedoch nur festgestellt werden, daß ein feststehendes Elektronengitter, welches in das Metallionengitter geschachtelt sein könnte, nicht existiert. Es wurde in dieser Hinsicht besonders das Li von Debye²⁸⁾ und später von Bijvoet und Karssen³⁾ untersucht, welche beide zu demselben Ergebnis, nämlich der Unmöglichkeit der Zuordnung des Valenzelektrons zu einem festen Gitterpunkt, kamen. Bestände Li aus einem Ionengitter und einem feststehenden Elektronengitter, so hätte sich letzteres im Röntgenbild bemerkbar machen müssen, da es für die Sichtbarkeit nur auf das Verhältnis der Elektronen der strahlenden Zentren ankommt. Bei Li wäre dies 2 zu 1 (Li : Elektron). Bei LiCl war nach Scherrer²⁹⁾, obwohl hier das Elektronenverhältnis beider Ionen $\text{Li}^+ : \text{Cl}^- = 2 : 18$ ist, das Li^+ noch deutlich bemerkbar.

c) Anorganische Verbindungen.

Bei den chemischen Verbindungen bildet jede Atomart für sich einen eigenen einfachen Gittertypus. Das Gitter des Salzes entsteht dann durch Ineinanderschachtelung der Gitter der einzelnen Komponenten. Im folgenden sind die häufiger vorkommenden Typen angeführt. Wenn nur die Ausgangskordinaten mehrerer ineinandergestellter Gitter angegeben sind, z. B. $[A:(000), B:(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})]$, so bedeutet dies, daß die Atomart A , welche ein regulär flächenzentriertes Gitter mit dem Ausgangspunkt (000) bildet, folgende Koordinatenpunkte einnimmt: (000), $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$,

$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Die Atomart *B*, welche z. B. ein ebensolches Gitter, nur mit dem Ausgangspunkt $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ bildet, nimmt dann die Punkte $(0 + \frac{1}{2}, 0 + \frac{1}{2}, 0 + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}, 0 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, 0 + \frac{1}{2})$, $(0 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2})$ ein oder kürzer geschrieben $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Wir setzen den Koordinatenwert $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ als 0, da der Punkt mit den Koordinaten $(m, n, 1)$ dem Punkt $(m, n, 0)$ identisch ist. Hat ein zweites gleiches Gitter also den Ausgangspunkt $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, so heißt dieses, daß alle Punkte dieses Gitters um diesen Betrag, d. i. die halbe Raumdiagonale gegen die entsprechenden Punkte des ersten Gitters verschoben sind (Fig. 25 bis 34).

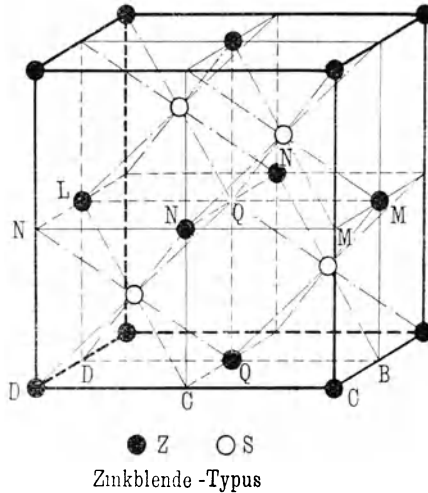
Fig. 25.



1. NaCl-Typus. Die Na- und Cl-Atome bilden jedes für sich ein einfaches regulär flächenzentriertes Gitter. Beide sind um $\frac{1}{2}$ der Raumdiagonale gegeneinander

versetzt. Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle $m = 4$. [Ausgangskordinaten beider Gitter 4Na: (000) , 4Cl: $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.] Fig. 25.

Fig. 26.



2. Zinkblendetypus. Die Zn- und S-Atome bilden wieder je ein regulär flächenzentriertes Gitter. Beide sind um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale gegeneinander verschoben. Wären beide Atomarten gleich, so würde man das Diamantgitter erhalten, $m = 4$. [Ausgangskordinaten 4Zn: (000) , 4S: $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$.] Fig. 26.

3. CsJ-Typus. Beide Atomarten bilden je einen einfachen Würfel. Diese beiden Würfel sind derart ineinandergesetzt, daß die Eckpunkte des einen die Raummitte des anderen einnehmen.

Wären beide Atomarten gleich, so würde das raumzentrierte W-Gitter daraus entstehen, $m = 1$. [Ausgangskoordinaten Cs: (0 0 0), J: ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).] Fig. 32.

4. ZnO-Typus. Beide Atomarten bilden je ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter vom Zn-Typus. Diese beiden Gitter sind um $\frac{3}{8}$ längs der trigonalen Achse verschoben, $m = 2$. [Ausgangskoordinaten 2Zn: (0 0 0), 2O: ($0 0 \frac{5}{8}$).] Fig. 38.

Fig. 27. (Vgl. dazu Fig. 26.)

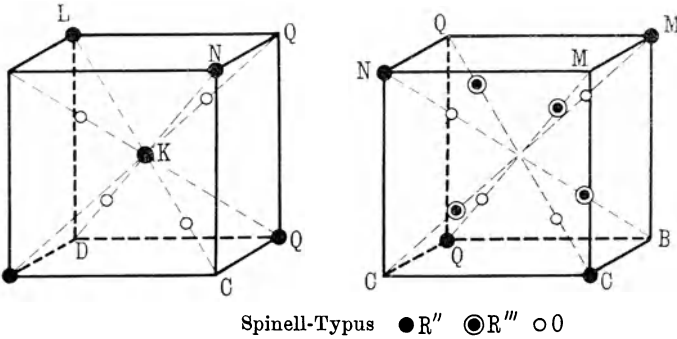


Fig. 28.

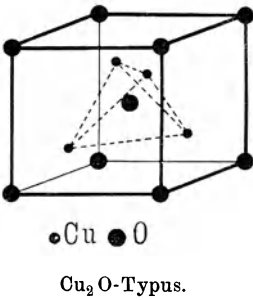


Fig. 29.

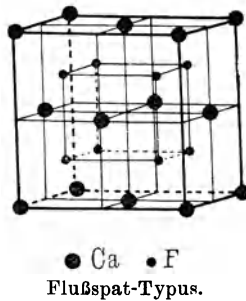
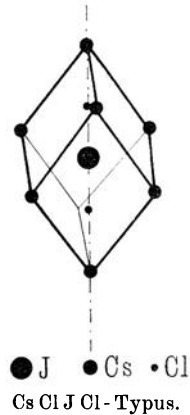


Fig. 30.



5. CaF₂-Typus. Die Ca-Atome bilden ein regulär flächenzentriertes Gitter, die F-Atome ein einfach-kubisches Gitter von der halben Kantenlänge, welches gegen das Ca-Gitter um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale verschoben ist, so daß ein Ca-Atom diese kleinen F-Würfel in der Raummitte besetzt, $m = 4$. [Ausgangskoordinaten 4Ca: (0 0 0), 8F: ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$).] Fig. 29.

6. Cu₂O-Typus. Die Cu-Atome bilden ein flächenzentriertes, die O-Atome ein raumzentriertes kubisches Gitter. Beide Gitter

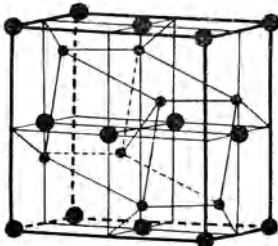
sind unter Verschiebung von $\frac{1}{4}$ längs der Raumdiagonale ineinandergestellt, $m = 4$. [Koordinaten: 2 O: (0 0 0), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$); 4 Cu: ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$), ($\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$).] Fig. 28.

7. Cd J₂-Typus. Hexagonal, $m = 1$. [Koordinaten Cd: (0 0 0), 2 J: ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u$), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u$)]*. Fig. 34.

8. Cs Cl J Cl-Typus. Rhomboedrisch, $m = 1$. [Cs: (0 0 0), J: ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), 2 Cl: ($\frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2} \pm u$).] Die Metallatome besetzen die Eckpunkte des Rhomboeders, die J-Atome die

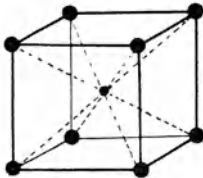
Fig. 31.

Fig. 33.



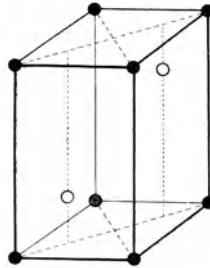
● Fe ● S
Pyrit-Typus.

Fig. 32.

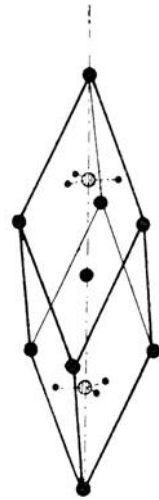


● J ● Cs
Cs J-Typus.

Fig. 34.



● Cd ○ J
Cd J₂-Typus.



● Ca
⊙ C
● O
Kalkspat-Typus.

Raummitte. Die beiden Cl-Atome sind um den Betrag u von der Raummitte aus nach beiden Seiten in Richtung der Hauptdiagonale verschoben. Fig. 30.

9. Rutil-Typus. Die Ti-Atome bilden ein tetragonal raumzentriertes Gitter, $m = 1$. [2 Ti: (0 0 0), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), 4 O: ($\pm u, \pm u, 0$), ($\frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2}$).]

*) Die Zahlenwerte der Parameter (μ) sind bei den meisten Bestimmungen berechnet. Im folgenden sind sie jedoch nur bei den genauer besprochenen Verbindungen angeführt.

10. Anatas-Typus, $m = 8$. Beide Atomarten bilden flächenzentrierte Gitter, deren Ausgangskordinaten sind: $[8\text{Ti}: (0\ 0\ 0), (1/4\ 1/4\ 1/4)]; 16\text{O}: (0, 0, 0 \pm u), (1/4, 1/4, 1/4 \pm u)]$. Dadurch erhält diese Verbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Diamanttypus.

11. Spinell-Typus, $m = 8$. Sämtliche Atomarten bilden flächenzentrierte reguläre Gitter. [Ausgangskordinaten $8\text{M}''': (0\ 0\ 0), (1/4\ 1/4\ 1/4); 16\text{M}''': (5/8\ 5/8\ 5/8), (7/8\ 5/8\ 7/8), (5/8\ 7/8\ 7/8), (7/8\ 7/8\ 5/8); 32\text{O}: (u\ u\ u), (u\ \bar{u}\ \bar{u}), (\bar{u}\ u\ \bar{u}), (\bar{u}\ \bar{u}\ u), (1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u), (1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 - u), (1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u), (1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u).]$ Beispiel: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Fig. 27. (Vgl. dazu Fig. 26.)

12. Pyrit-Typus: Die Metallatome und die Schwerpunkte des S_2 -Radikals bilden jedes für sich ein regulär flächenzentriertes Gitter, welches beide um $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ gegeneinander verschoben sind, so daß der NaCl-Typ entstehen würde. Vom Schwerpunkt des S_2 -Radikals aus sind die S-Atome in Richtung der Raumdiagonale um den Betrag x verschoben, $m = 4$. Ausgangskordinaten der flächenzentrierten Gitter: $[4\text{Fe}: (0\ 0\ 0), 8\text{S}: (1/2 \pm x, 1/2 \pm x, 1/2 \pm x)]$. Fig. 31.

13. Kalkspat-Typus. Die Eckpunkte und Raummitte eines Rhomboeders sind mit den Metallatomen besetzt. Die CO_3 -Gruppe ist derart angeordnet, daß die C-Atome in $1/4$ und $3/4$ Höhe der Raumdiagonale liegen. Die 3 O-Atome sind in einer Ebene senkrecht dazu symmetrisch gruppiert. Koordinaten: $2\text{M}: (0\ 0\ 0), (1/2\ 1/2\ 1/2); 2\text{C}: \pm(1/4\ 1/4\ 1/4); 6\text{O}: \pm(1/4 + u, 1/4 + u, 1/4); (1/4 + u, 1/4, 1/4 + u); (1/4, 1/4 + u, 1/4 + u)$. Fig. 33.

In den folgenden Tabellen sind die bis jetzt untersuchten Verbindungen mit ihren absoluten Abmessungen und berechneten Dichten zahlenmäßig angeführt. In der ersten Reihe ist das Literaturzitat, in der zweiten die Verbindung, in der dritten die Kristallsymmetrie, in der vierten der Strukturtypus angegeben. Reihe 5 und 6 gibt die Abmessungen der a - und c -Kanten an. Bei den wenigen Verbindungen, welche in einer tieferen als tetragonalen Symmetrie kristallisieren, wo also $a \neq b$ ist, ist dies gesondert angeführt. Reihe 7 gibt die Molekelzahl im Elementarparallelepiped und Reihe 8 die berechnete Dichte an. Wenn mehrere Bestimmungen vorliegen, ist die am genauesten scheinende zahlenmäßig angeführt.

Tabelle 9. I. Halogene.

Lit	Verbindung	Symmetrie	Typus	a	c	m	D ber.
23, 24	Li F	regular	Na Cl	4,014 Å	— Å	4	2,646
24	Li Cl	"	"	5,132	—	4	2,069
24	Li Br	"	"	5,490	—	4	3,463
24	Li J	"	"	6,074	—	4	3,910
24	Na F	"	"	4,620	—	4	2,809
4, 24	Na Cl	"	"	5,628	—	4	2,163
24	Na Br	"	"	5,936	—	4	3,246
24	Na J	"	"	6,462	—	4	3,665
24	K F	"	"	5,328	—	4	2,534
24	K Cl	"	"	6,267	—	4	1,990
24	K Br	"	"	6,370	—	4	2,768
24	K J	"	"	7,050	—	4	3,125
24	Rb F	"	Cs J	3,663	—	1	3,504
24	Rb Cl	"	Na Cl	6,534	—	4	2,859
24	Rb Br	"	"	6,836	—	4	3,415
24	Rb J	"	"	7,310	—	4	3,557
24	Cs F	"	"	6,008	—	4	4,617
24	Cs Cl	"	Cs J	4,118	—	1	3,973
24	Cs Br	"	"	4,287	—	1	4,453
24	Cs J	"	"	4,558	—	1	4,523
44, 28	Cu Cl	"	Zinkblende	5,49	—	4	3,90
44, 28	Cu Br	"	"	5,82	—	4	4,75
44, 28	Cu J	"	"	6,10	—	4	5,51
70, 15	Ag Cl	"	Na Cl	5,56	—	4	5,47
70, 15	Ag Br	"	"	5,78	—	4	6,39
70	Ag J	"	Zinkblende	6,493	—	4	5,84
70, 29	Ag J	hexagonal	Zn O	4,59	7,53	2	5,84
25	Tl Cl	regular	Cs J	3,85	—	1	6,88
26	NH ₄ Cl	"	"	3,859	—	1	1,525 bei ;
26	"	"	Na Cl	6,532	—	4	1,250 " 2;
26	NH ₄ Br	"	Cs J	3,988	—	1	2,51 " ;
26	"	"	Na Cl	6,90	—	4	1,72 " 2;
9, 26	NH ₄ J	"	"	7,20	—	4	2,54 " ;
4	Ca F ₂	"	Ca F ₂	5,47	—	4	3,10
14	K CN	"	ahnlich FeS ₂	6,54	—	4	1,52
27	Cd J ₂	trigonal	Cd J ₂	4,24	6,84	1	5,83
10	Cs Cl J Cl	rhomboedr.	Cs Cl J Cl	5,47	—	1	3,85 " = 70° 45'
45	Na F H F	"	"	5,17	—	1	1,782 " = 39° 45'
8	K F H F	tetragonal	—	5,67	6,81	4	1,798
9	N(CH ₃) ₄ J	"	—	7,88	5,69	2	1,87
66	HCl	regular*)	—	5,50	—	4	1,43 (oberh 98° a

*) Die Cl-Atome bilden ein regular flächenzentriertes Gitter

II. Oxyde.

Lit.	Verbindung	Symmetrie	Typus	a	c	m	D ber.
46	H ₂ O*)	hexagonal	eigener Typ	3,46 Å	5,53 Å	2	1,026
3	"	"	"	4,52	7,32	4	0,912
3, 4, 18	MgO	regular	NaCl	4,222	—	4	3,50
3, 18	CaO	"	"	4,768	—	4	3,38
18	SrO	"	"	5,104	—	4	5,10
18	BaO	"	"	5,496	—	4	6,05
19	BeO	hexagonal	ZnO	2,697	4,41	2	2,95
7, 4	ZnO	"	"	3,22	5,22	2	5,66
3, 20	CdO	regular	NaCl	4,72	—	4	8,01
13	NiO	"	"	4,20	—	4	6,63
1, 4	Cu ₂ O	"	Cu ₂ O	4,29	—	2	5,95
21	Ag ₂ O	"	"	4,718	—	2	7,42
21	CuO**)	triklin	{ NaCl { in triklin { verzerrt {	$\alpha = 3,74, b = 4,67, c = 4,67$ $\alpha = 85^\circ 21', \beta = 86^\circ 25', \gamma = 90^\circ 35'$			
				—	—	4	6,46
8, 4	SiO ₂ (Quarz)	hexagonal	eigener Typ.	4,88	5,37	3	2,67
7	TiO ₂ (Rutil)	tetragonal	Rutil	4 52	2,91	2	4,37
7	TiO ₂ (Anatas)	"	Anatas	5,27	9,37	8	4,04
7	SnO ₂ (Kassiterit)	"	Rutil	4,67	3,14	2	7,20
7	ZrSiO ₄ (Zirkon)	"	ahnlich Rutil	5,87	9,20	4	4,52
7	YPO ₄ (Xenotim)	"	"	5,94	9,60	4	3,56
22	UO ₂	regular	CaF ₂	5,47	—	4	10,95
22	ThO ₂	"	"	5,61	—	4	9,73
22	CeO ₂	"	"	5,64	—	4	7,07
22	MnO ₂	tetragonal	eigener Typ.	4,44	6,80	2	5,04
3, 4	Al ₂ O ₃ ***) (Korund)	rhomboedr.	Korund	7,13	—	2	3,80
3, 4	Fe ₂ O ₃ (Hamatit)	"	"	7,63	—	2	4,81
49	Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	regular	Spinell	8,36	—	8	5,20
50	As ₂ O ₃ †)	"	Diamant	11,06	—	16	3,84
50	Sb ₂ O ₃	"	"	11,16	—	16	5,45

*) Nach Bragg nehmen die O-Atome annähernd die Schwerpunktlagen des ZnO-Gitters ein. Nach Gross 2O: (000), (2/3 1/2 1/2)

**) Die niedere Symmetrie des CuO gegenüber Cu₂O ist wahrscheinlich auf die niedere Symmetrie der Elektronenbahnen des Cu (27) gegenüber Cu (28) zurückzuführen. Das Gitter entspricht dem NaCl-Typus mit einem entsprechend verzerrten Epped. Doch ist, wie man an den Winkeln sieht, die Verzerrung gering.

***) Man erhält das Korundgitter, wenn man aus dem Rhomboeder des Kalkspatmodells (Fig 33) die C-Atome entfernt, die O-Atome an ihrem Platz läßt und an Stelle der Ca-Atome den Mittelpunkt einer Hantel ansetzt, welche in Richtung der Raumdiagonale an ihren beiden Enden je ein Al-Atom trägt.

†) Es haben diese Oxyde eine dem Diamant analoge Struktur, wenn man ein C-Atom in demselben durch einen As₄O₆- bzw Sb₄O₆-Komplex ersetzt denkt. Dabei sind diese Gruppen in sich abgeschlossen und bilden ein typisches Molekulgitter, denn der kürzeste Abstand vom As zum O innerhalb eines Molekuls ist 2,01 Å, der Abstand eines As-Atoms des einen zum O-Atom des nächsten Molekuls 2,78 Å. Bei Sb₄O₆ sind die entsprechenden Entfernungen 2,22 Å und 2,61 Å.

Becker, Röntgenstrahlen als Hilfsmittel.

III. Sulfide.

Lit.	Verbindung	Symmetrie	Typus	a	c	m	D ber
60, 4	ZnS (Zinkbl.)	regular	Zinkblende	5,41 Å	— Å	4	4,03
60, 6	ZnS (Wurtzit)	hexagonal	ZnO	3,80	6,23	2	4,11
51, 4	FeS ₂ (Pyrit)	regulär	FeS ₂	5,40	—	4	5,07
51, 4	MnS ₂ (Hauerit)	"	"	6,11	—	4	3,44
16	CoAsS (Kobaltglanz)	"	"	5,65	—	4	6,08
52	NiSbS (Ullmanit)	"	"	—	—	—	—
	MoS ₂ *)	hexagonal	eigener Typ.	3,15	12,30	2	4,92
4	PbS	regular	NaCl	5,94	—	4	7,49
53	CaS	"	"	5,686	—	4	2,56
53	CaSe	"	"	5,914	—	4	3,74
53	SrSe	"	"	6,234	—	4	4,58
53	BaSe	"	"	6,616	—	2	4,90
54	CuFeS ₂ ** (Kupferkies)	tetragonal	eigener Typ.	5,270	5,194	2	4,17
54	Cu ₂ SnFeS ₄ (Zinnkies)	"	wie Kupferkies	5,577	5,179	1	4,28

IV. Nitrate, Carbonate, Chlorate.

4	NaNO ₃	rhomboedr.	Kalkspat	6,31	—	2	2,28 $\alpha = 47^{\circ}$
11, 12, 4	CaCO ₃ (Kalkspat)	"	"	6,34	—	2	2,73 $\alpha = 46^{\circ}$
12, 4	MnCO ₃ (Manganspat)	"	"	5,61	—	2	4,25 $\alpha = 47^{\circ}$
12, 4	MgCO ₃ (Magnesit)	"	"	5,64	—	2	3,01 $\alpha = 48^{\circ}$
4	CaMg(CO ₃) ₂ *** (Dolomit)	"	"	6,03	—	1	2,78 $\alpha = 47^{\circ}$
67	CaCO ₃ (Aragonit)	rhombisch	—	a=4,94, b=7,94 c=5,72	—	4	2,93

*) 2 Mo: ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$); 4 S. ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u$), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u$), ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-u$), ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+u$).

**) Das Gitter des Zinn- und des Kupferkieses ahnelt dem der Zinkblenden. Statt der nur mit Zn-Atomen besetzten Ebenen in der [111]-Richtung der Zinkblende treten abwechselnd solche mit Cu- und Fe-Atomen besetzte auf. Die Eckpunkte und Basisflächenmitten des Kupferkieses sind mit Cu-Atomen, die Seitenflächenmitten mit Fe-Atomen besetzt. Die S-Atome liegen von den Cu-Ebenen 0,21 c, von den Fe-Ebenen 0,29 c entfernt. Koordinaten: 2 Fe: ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$), ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$); 2 Cu: (0 0 0), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$), 4 S: ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, u$), ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, u$), ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 1-u$), ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 1-u$).

***) Da im CaMg(CO₃)₂ abwechselnd einmal Ebenen, die nur mit Mg-Atomen, dann Ebenen, die nur mit Ca-Atomen besetzt sind, folgen, wird die Symmetrie paramorph, während die der übrigen Carbonate holoedrisc ist.

Lit	Verbindung	Symmetrie	Typus	a	c	m	D ber.
30	Ca(NO ₃) ₂	regular	eigener Typ.*)	7,60 Å	— Å	4	2,466
30	Sr(NO ₃) ₂	"	"	7,81	—	4	2,930
30	Ba(NO ₃) ₂	"	"	8,11	—	4	3,240
30	Pb(NO ₃) ₂	"	"	7,84	—	4	4,533
6, 31	NaClO ₃	"	"	6,58	—	4	2,45
6, 31	NaBrO ₃	"	"	6,72	—	4	3,25

V. Komplexsalze **).

33	(NH ₄) ₂ SiF ₆	regular	CaF ₂	8,38	—	4	1,325
34	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	"	"	9,843	—	4	2,97
35	Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	"	"	10,09	—	4	1,54
35	Ni(NH ₃) ₆ Br ₂	"	"	10,48	—	4	1,86
35	Ni(NH ₃) ₆ J ₂	"	"	11,01	—	4	2,04
35	Ni(NH ₃) ₆ (NO ₃) ₂	"	"	10,98	—	4	1,47
36	K ₂ Zn(CN) ₄	"	"	12,54	—	4	8,14
36	K ₂ Cd(CN) ₄	"	"	12,84	—	4	9,12
36	K ₂ Hg(CN) ₄	"	"	12,76	—	4	11,9
37	K ₂ SnCl ₆	"	"	9,66	—	4	2,99
37	(NH ₄) ₂ SnCl ₆	"	"	10,05	—	4	2,36
57	K ₂ PtCl ₆	"	"	—	—	—	—
32	(MoO ₄)Ag ₂	"	"	9,26	—	4	3,07
55	[Zn(H ₂ O) ₆](BrO ₃) ₂	"	"	10,31	—	4	2,55
65	K ₂ PtCl ₄ ***)	tetragonal	eigener Typ.	6,99	4,13	1	3,37
65	K ₂ PdCl ₄	"	"	7,04	4,10	1	2,63
65	(NH ₄) ₂ PdCl ₄	"	"	7,21	4,26	1	2,10

VI. Hydride, Carbide, Hydroxyde, Nitride.

1	LiH	regular	NaCl	4,10 Å	— Å	4	0,760
2	SiC †)	hexagonal	eigener Typ.	3,1	15,3	24	1,465
58	Mg(OH) ₂	"	CdJ ₂	3,13	4,75	1	2,38
58	Mn(OH) ₂	"	"	3,34	4,68	1	3,23
17	Fe ₃ C	rhombisch	—	a = 4,53, b = 5,11, c = 6,77	—	—	7,51
38	NaH(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	regular	—	15,98	—	24	3,96
69	AlN	hexagonal	ZnO	3,11	4,98	2	3,22

*) Metallatome bilden ein flachenzentriertes Gitter mit dem Ausgangskoodinaten (000).

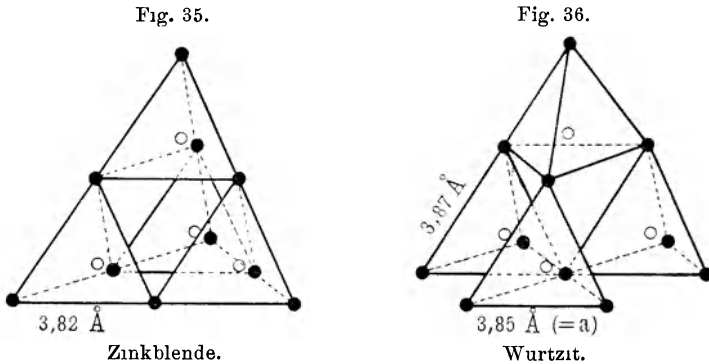
**) Der Schwerpunkt des einen Radikals SiF₆ bzw. Ni(NH₃)₆ oder M(CN)₄ nimmt die Lage der Ca-Atome im CaF₂-Gitter ein, während der Schwerpunkt des Gegenions die Lage der F-Atome dieses Gitters inne hat. Die Radikale MX₆ bilden Oktaeder, in deren Mittelpunkt das M-Atom sich befindet.

***) 2K: (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2); Pt: (000); 4Cl: (u u 0), (ū ū 0), (u ū 0), (ū ū 0).

†) Die C-Atome bilden wie im Diamant ein Tetraeder, die Si-Atome eine trigonale Pyramide, welche das Tetraeder nicht genau zentriert. Beide Atomarten zusammen bilden also ein verzerrtes Diamantgitter.

Vom stereochemischen Gesichtspunkte aus bedeutet die Einordnung der Verbindungen nach einzelnen Gittertypen folgendes:

Im NaCl-Gitter, in welchem die Mehrzahl aller binären Verbindungen kristallisiert, ist eine Atomart als Koordinationszentrum oktaedrisch von sechs Gegenatomen umgeben. Die Koordinationszahl ist bei diesem Gitter für beide Atomarten gleich sechs. Dagegen ist bei den Gittern von Zinkblende- (Diamant-) Typus die Koordinationszahl nur vier. Denn hier ist eine Atomart als Mittelpunkt eines Tetraeders nur von vier anderen, die Eckpunkte dieses Tetraeders bildenden Atomen umgeben. Dasselbe ist der Fall bei den im ZnO-Typus kristallisierenden Verbindungen. Interessant ist dabei, daß die instabile Modifikation



des ZnS, der Wurtzit, welcher dem Zn-Typus angehört, koordinativ denselben Aufbau zeigt wie die stabile Zinkblende-modifikation⁶⁰). Nur die Lage der einzelnen Tetraeder gegeneinander ist etwas verschieden (s. Fig. 35 u. 36). Man kann die beiden Modifikationen durch eine einfache Translation ineinander überführen (Fig. 37). Man sieht aus Fig. 37, daß nur eine Translation der 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10. und 11. Massenebene, welche parallel zur [211]- und senkrecht zur [111]-Richtung in der Zinkblende liegen, um $2a/3$ senkrecht zur Raumdiagonale durchzusetzen wäre, um beide Gitter zur Deckung zu bringen. Dabei bleibt die 1., 2. und 3. Massenebene unverändert. Allerdings bleibt allgemein bei einem Wechsel der Modifikationen die Koordinationszahl nicht erhalten, wie z. B. bei dem Übergang vom Diamant zum Graphit. Dasselbe ist auch bei den (NH_4) -Halogeniden der Fall, wo bei dem Symmetriewechsel bei höherer

Temperatur mit dem Übergang von raumzentrierten zum flächenzentrierten Würfel die N- und Cl-Atome von der Achtwertigkeit in Vierwertigkeit übergehen. Damit ist der koordinativ höchstwertigste Typus der Cs-Halogenwerte erreicht. Hier ist eine Atomart von acht, die Eckpunkte eines Würfels bildenden Gegenatomen, umgeben. Dieselbe Umwandlung macht das Fe durch, indem es mit Temperaturerhöhung aus dem raumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter übergeht und knapp unterhalb des Schmelzpunktes sich abermals im raumzentrierten Würfel ein-

Fig. 37.

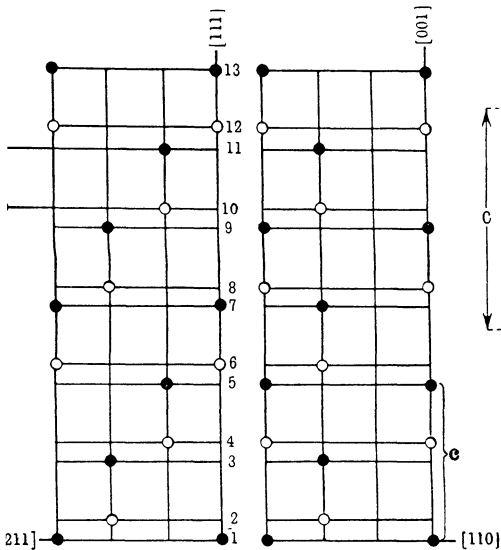
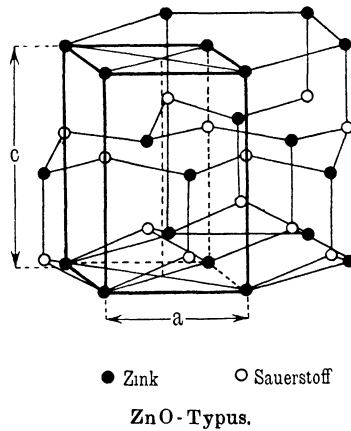


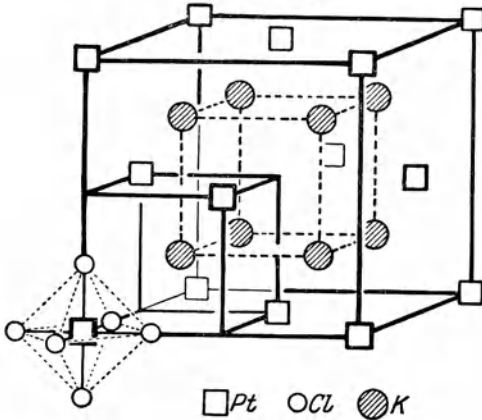
Fig. 38.



ordnet. Es ist aber nur zwischen 710° und 1401° koordinativ vierwertig. Im CaF_2 -Gitter sind beide Atomarten in bezug auf ihre Koordinationszahl ungleichwertig. Jedes Ca ist von acht F-, aber jedes F nur von vier Ca-Atomen umgeben. Analoge Verhältnisse liegen bei dem Cu_2O -Gitter vor, wo O koordinativ vierwertig, Cu koordinativ zweiwertig ist. Im Spinelltypus sind sowohl das drei- als auch das zweiwertige Element als Mittelpunkt vom Tetraeder koordinativ vierwertig. Die Koordinationszahl in einem Kristall hat aber ebensowenig mit der chemischen Wertigkeit gemein, wie bei den Wernerschen Komplexsalzen, wo der zweiwertige Sauerstoff einwertiges Halogen zu ersetzen vermag.

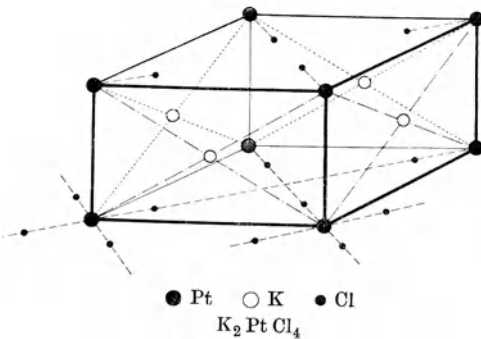
Allgemein kann man in der Stereochemie des kristallisierten Aggregatzustandes eine glänzende Bestätigung der Wernerschen Koordinationslehre erblicken. Auch bei den kompliziert zusammengesetzten Komplexsalzen, deren Konstitutionsermittlung zu der Lebensaufgabe Werners gehörte, wurde seine Struktur-

Fig. 39.



Nach Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen Naturwiss. Monographien. Bd 6. Verlag Julius Springer, Berlin.

Fig. 40.



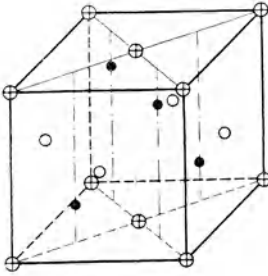
annahme neuerdings bis in alle Einzelheiten bestätigt. Fig. 39 zeigt das Modell eines solchen Salzes, z. B. des von Scherrer untersuchten $K_2 Pt Cl_6$. Man sieht das Pt-Atom von sechs Cl-Atomen umgeben, während die Pt-Atome zu den K-Atomen dieselbe Lage einnehmen wie im $Ca F_2$ die Ca- zu den F-Atomen. Die kleinsten Abstände betragen $Pt - Cl = 1,50 \text{ \AA}$. Das Modell des entsprechenden zweiwertigen Pt-Salzes ist in Fig. 40 gezeigt. Hier ist der $Pt Cl_4$ -Komplex in einer Ebene angeordnet.

Ein Blick in Tab. 9 zeigt, daß trotz der Einheitlichkeit der Symmetrie der ein und derselben Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente

(bzw. deren Verbindung) diese Einheitlichkeit nicht so weit geht, um sich bis auf gleiche Verbindungsformen zu erstrecken. Nehmen wir einmal das Verbindungsschema MX, so sehen wir, daß dieses im NaCl-, CsJ-, Zinkblende-, ZnO- und sogar im triklinen CuO-Typus kristallisieren kann. Mit anderen Worten, die Koordinationszahl dieser Verbindung MX kann 4, 6 und 8

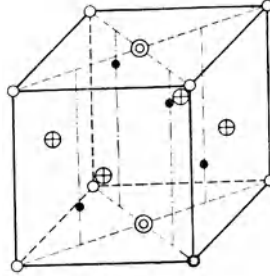
sein, so daß die Aufstellung einer allgemeinen Regel auf Grund der alten Valenzlehre nicht möglich ist. Selbst analoge Verbindungen aus derselben Gruppe des periodischen Systems können bei gleichen Kristallsystemen verschiedenartige Raumgitteranordnungen haben, wie z. B. CuCl, AgCl; NaCl, CsCl u. a. Andererseits sind verschiedene Typen leicht ineinander überzuführen. Es könnte z. B. FeS₂ (Pyrit) das Flußspatgitter annehmen, wenn man sich die S-Atome längs der dreizähligen Achse verschoben denkt, bis sie die Mitte eines Oktanten des Elementarwürfels einnehmen, wodurch ein höherer Grad der Symmetrie erreicht würde (Hexakisoktaedrisch statt Diakisdodekaedrisch). Man könnte sich denken, daß mit zunehmender Temperatur infolge der Wärmeausdehnung

Fig. 41.



⊕Cu ○Fe •S
Kupferkies.

Fig. 42.



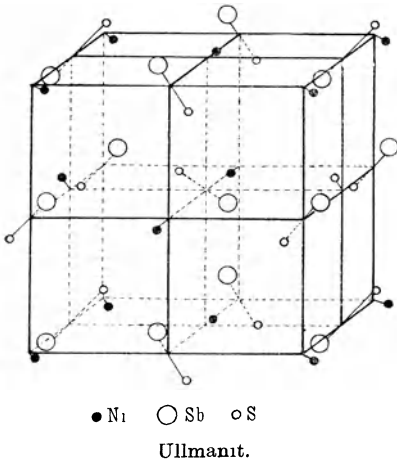
⊕Cu ⊙Sn ○Fe •S
Zinnkies.

die S-Atome diesen Gleichgewichtslagen zustreben. Experimentell wurde eine solche holoedrische Pyritmodifikation allerdings bis jetzt nicht nachgewiesen.

Eine beachtenswerte Ähnlichkeit der Gitter zeigen Zinkblende und Kupfer- bzw. Zinnkies (Cu₂FeS₂, Cu₂FeSnS₄). Durch die Untersuchungen von R. Gross und N. Gross⁵⁴⁾ wurde das Gitter der Kiese (Fig. 41 und 42) festgestellt und damit auch zugleich deren chemische Konstitution geklärt. Während man früher diesen Verbindungstyp als Sulfosalze mit dem Radikal FeS'' oder auch als Mischkristall anzusehen pflegte, wurde durch die Gitterbestimmung der Kiese gezeigt, daß keines von beiden der Fall ist. Ähnlich wie bei der Zinkblende folgen hier die nur mit den Metall- und nur mit S-Atomen besetzten Massenebenen in Richtung der tetragonalen Achse, so daß an Stelle der im Zink-

blendegitter nur mit Zn besetzten Atomebenen bei den Kiesen abwechselnd nur mit Fe und mit Cu, bzw. beim Zinnkies abwechselnd mit Cu und (Fe + Sn) besetzte Ebenen folgen. Ein im Raumgitter abgrenzbares Radikal FeS_2 , wie etwa in den Carbonaten das CO_3 -Radikal, ist nicht vorhanden. Im Gegenteil ist die Entfernung Cu—S kleiner als die Entfernung Fe—S. Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Dolomit $[\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2]$ vor, wo man eine regelmäßige Folge von Ca- und Mg-Ebenen im Raumgitter beobachtet. Damit ist aber auch festgestellt, daß diese Verbindungen ebensowenig als Mischkristall aufzufassen sind, wie z. B. der Ullmanit $\text{NiS} \cdot \text{SbS}$. Denn die kristallographische Präzisierung

Fig. 43.



einer Verbindung ist dadurch gegeben, daß hier die Netzebenen eine regelmäßige Aufspaltung erleiden, während sie im Mischkristall zufällig (im idealsten Fall atomistisch fein) verkrümmt sind.

Man kann sich das Gitter des Ullmanits (NiSbS) aus dem Pyritgitter entstanden denken, wenn man statt des S—S-Radikals die S—Sb-Gruppe einführt. Dann wird aber die Symmetrie des ganzen Gebildes gestört, denn Sb besitzt nun einen anderen Abstand von dem ehemaligen Schwerpunkt

des S-Radikals. Es müssen nun auch die Ni-Atome sich von den Orten der früheren Fe-Atome des Pyrits entfernen und eine neue Lage einnehmen, welche sich in der entsprechenden Weise wie früher zu einem Schwerpunkt des SSb -Radikals einstellt (Fig. 43).

Wenn wir auch ohne weiteres unterscheiden können, ob der Kristall als eine chemische Verbindung oder als ein Mischkristall anzusprechen ist, so ist es doch unzulässig, aus dem kürzesten Atomabstand Schlüsse über die valenzchemische Zusammengehörigkeit von Atomen im Gitter zu ziehen. Denn würde man aus der kürzeren Entfernung eines Atoms *A* zu einem Atom *B*

als zu einem Atom C auf eine größere Affinität von A zu B als von A zu C schließen, so würde diese beim Vergleich der Strukturen zu Resultaten führen, gegen welches sich jedes chemische Gefühl sträuben würde. Im Kupferkies ist Cu den S -Atomen näher als Fe . Es spricht aber kein chemischer Grund für die Annahme von CuS_2 -Komplexen. Beim Dolomit liegen die CO_3 -Ebenen annähernd in der Mitte zwischen den Ca - und Mg -Ebenen. Aus Symmetriegründen muß die CO_3 -Gruppe aber näher den Mg -Ebenen angeordnet sein. Es würden sich somit $Mg(CO_3)_2'$ -Radikale mit Ca -Ionen im Gitter ergeben, was vom chemischen Standpunkt ebenfalls nicht sehr verständlich erscheint.

Anders liegen natürlich die Verhältnisse, wenn eine ganze Gruppe einen eigenen Gitterverband unabhängig von den übrigen Bestandteilen bildet. Dabei kann diese Baugruppe ein Radikal $(CO_3)''$ oder ein ganzes Molekül (TiO_2) sein. Sowohl im Anatas als auch im Rutil bilden die $O-Ti-O$ -Moleküle eigene, vom übrigen Gitterbau unabhängige Gruppen, deren Länge in beiden Fällen etwa 4 \AA beträgt. Im Rutilgitter liegen die TiO_2 -Verbindungen in den Basisebenen des tetragonalen Prismas, im Anatas stehen sie (in einem gestreckten Diamantgitter) der c -Achse parallel.

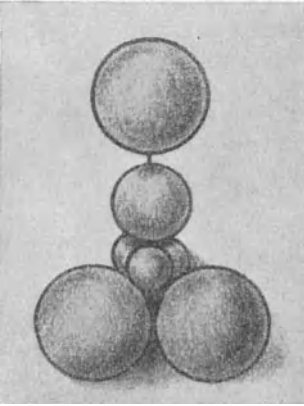
Wie im Calcit bleiben auch im Aragonit die CO_3 -Gruppen zusammen. Die Ca -Atome bilden ein Gitter, welches gewisse Ähnlichkeiten mit einem hexagonal dichten gepackten Elementarparallelepiped aufweist und welches man sich durch Deformation aus diesem hexagonalen Gitter entstanden denken kann, wie man analog die Anordnung der Ca -Atome des Calcits aus einem deformierten kubischen flächenzentrierten Gitter ableiten kann. Ebenso wie im Kalkspat in Richtung der längsten Raumdiagonale des Rhomboeders folgen im Aragonit in Richtung der c -Achse Netzebenen, welche nur mit Ca besetzt sind, auf solche, welche die CO_3 -Gruppen enthalten, in einem Abstand von $2,86 \text{ \AA}$. Nur erscheinen die CO_3 -Gruppen in etwas anderer Anordnung. Denn während im Calcit ein O -Atom von zwei Ca -Atomen in Abstand von $2,38 \text{ \AA}$ umgeben ist, liegen im Aragonit drei Ca -Atome um ein O -Atom, von dem sie $2,28$, $2,64$ und $2,64 \text{ \AA}$ entfernt sind. Der Abstand $C-O$ in der CO_3 -Gruppe scheint in beiden Modifikationen der gleiche zu sein ($1,30 \text{ \AA}$).

Ein in chemischer Hinsicht merkwürdig gebautes „Kristallmolekül“ ergeben die optisch aktiven Chlorate. Gegenüber dem

NaCl-Typus sind die Atome auf der dreizähligen Achse verschoben. Die O-Atome selbst sind beliebig (aber natürlich symmetrisch) um die dreizählige Achse angeordnet. Ähnlich ist der Bau der Erdalkalinitrate, nur daß hier die Metallatome ein flächenzentriertes Gitter bilden. Dadurch kommt die in Fig. 44 abgebildete Atomordnung eines Moleküls zustande. Zwischen dem Metall und einem Halogenatom liegen die drei O-Atome, so daß das Halogen das Metall nicht „berührt“.

Die optische Aktivität von Kristallen ist durch eine spiralförmige Atomanordnung zu einer rechts- bzw. linksgängigen Schraube bedingt. In den optisch aktiven Chloraten sind die O-Atome längs der dreizähligen Achse schraubenförmig angeordnet. Eine röntgenographische Unterscheidung enantiomorpher Formen ist jedoch nicht möglich, da zu jedem Röntgenogramm von vornherein ein Symmetriezentrum zugefügt wird.

Fig. 44.



NaClO₃-Molekül im Kristall.

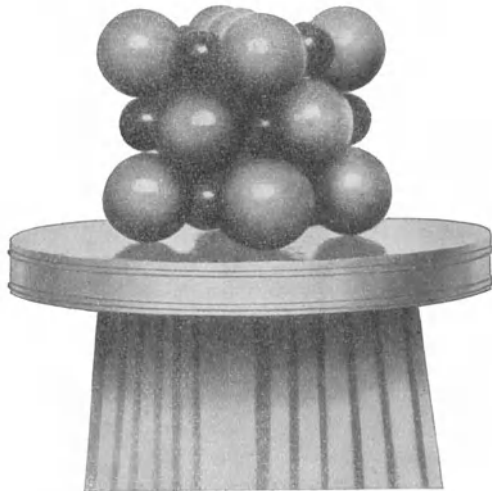
Außer in dem schon erwähnten Fall des LiF wurde der Nachweis, daß die Massenschwerpunkte der Salzgitter tatsächlich aus Ionen und nicht aus neutralen Atomen bestehen, an der Zinkblende rechnerisch aus dem Gitterpotential von Born und Bornmann³⁹⁾ und an den Erdalkalioxyden röntgenspektroskopisch von Gerlach¹³⁾ erbracht. Denken wir uns in einem solchen Ionengitter die einzelnen Massenpunkte aus dichtest gepackten Kugeln bestehend, so daß sich die Kugeln, welche als Mittelpunkte benachbarte Massenschwerpunkte haben, berühren würden. Dann hat in allen Ionengittern ein und dieselbe Ionenkugel nach Bragg annähernd konstante Dimensionen⁴⁰⁾. Betrachten wir einmal die Halogensalze der Alkalimetalle: Die Radien der „Ionenkugeln“ der Alkalimetalle sind: Li 1,50, Na 1,77, K 2,07, Rb 2,25, Cs 2,37 Å; die der Halogenionen: F 0,67, Cl 1,05, Br 1,19, J 1,40 Å. Durch Addition der Größe eines Anions und eines Kations erhalten wir die halbe Kantenlänge des Elementarwürfels des betreffenden Halogensalzes [außer bei RbF, CsCl,

CsBr, CsJ]*), da bei einem flächenzentrierten Gitter vom Kochsalztypus der kleinste Abstand benachbarter entgegengesetzt geladener Ionen die halbe Würfelkante ist (Fig. 45). Trägt man diese Atomradien als Funktion der Ordnungszahl auf, so erhält man den Lothar Meyerschen Kurven analoge Funktionen. Zu etwas anderen Werten für die Alkalimetalle und Halogene kommt Davey⁵⁹⁾ durch Vergleiche der kleinsten Atomabstände in den Alkalihalogeniden. Er berechnet für J' 1,974, Br' 1,737, Cl' 1,589, F' 1,0—1,7 Å; Cs' 1,974, Rb' 1,697, K' 1,548, Na' 1,1—1,2 Å. Die Radien der Edelgase ergeben sich aus den Mittelwerten der positiven und negativen Ionen, welche die gleiche Elektronenzahl aufweisen. Ne 1,15, Ar 1,57, Kr 1,71, Xe 1,97 Å. Mit steigender Atomnummer nimmt die Annäherung der Werte für die Radien der positiven und negativen Ionen zu.

Diese einfache Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nicht für Elemente oder Verbindungen ohne Salzcharakter, für die Molekülgitter**). Ein exakterer Ausdruck als Ionenradius

wäre vielleicht „Wirkungsradius“ eines Ions. Fajans und Herzfeld⁴¹⁾ berechneten aus dem Gitterpotential die wahre Ionengröße in einem Kristall. Für die Halogene und Alkalimetalle ergab sich: K 0,517, Na 0,794, Rb 0,914, F 0,750, Cl 0,953, Br 1,021, J 1,222 Å. Wenn den Braggschen Ionenradien mithin auch keine unmittelbar physikalische Bedeutung zukommt, so leistet doch dieses Additivitätsgesetz bei der Strukturbestimmung manche wertvollen Dienste.

Fig. 45.



Dichteste Packung von NaCl.

*) Diese Halogensalze kristallisieren raumzentriert.

***) As₂O₃, Sb₂O₃, AlN bilden keine Ionengitter.

Mit der Annahme, daß jedem Ion sein eigener charakteristischer Bereich in einem Gitter zukommt, ist auch die Frage geklärt, warum im Kupferkies die Entfernung der S-Ebenen zu den Cu-Ebenen kleiner ist als zu den Fe-Ebenen. Es haben die Cu-Atome kleinere Bereiche als die Fe-Atome. Dasselbe ist bei den Mg-Atomen gegenüber den Ca-Atomen im Dolomit der Fall. Es laufen also diese vom chemischen Standpunkte schwer zu deutenden Fragen auf ein reines Volumproblem hinaus, und es ist das Verdienst von R. Gross⁶¹⁾, das erste Mal darauf hingewiesen zu haben, um Mißdeutungen der Kristallstrukturen vom chemischen Gesichtspunkte aus zu verhindern.

Doch genügen zur Erklärung der kristallographischen Aggregationstypen die beiden bisher erörterten Momente, die geometrische Anordnung der Atome oder Atomkomplexe im Kristallverband und die Raumerfüllung der Atome noch nicht. Denn es sind nicht sämtliche Strukturen nach dem Prinzip der dichtesten Packung gebaut, welches nur in zwei Gittermodellen vertreten ist. Es ist dies das kubisch flächenzentrierte und das hexagonal dichtest gepackte Gitter. Das zweite kann man aus dem ersten ableiten, wenn man beim Übereinanderschichten der (111) Ebenen nicht dreimal, sondern nur zweimal eine Verschiebung dieser Ebenen vornimmt, so daß die Atome der dritten Ebene schon vertikal über die Atome der ersten Ebene zu stehen kommen. Weniger dicht als das flächenzentrierte kubische Gitter ist das raumzentrierte und einfache kubische Gitter, wo die Atomkugeln bei dem gleichen Radius 1,09- bzw. 1,414 mal mehr Platz beanspruchen würden als bei dichtester Packung.

Als aufbauendes Moment muß aber noch ein drittes herangezogen werden, und dies ist nach Gross eine gerichtete Valenzbetätigung im Kristall. So mögen beim Diamanten die vier tetraedrisch angeordneten Valenzrichtungen die Grundform dieses Gitters bedingen, welches, weit entfernt dichtest gepackt zu sein, 2,19 mal weniger dicht ist, als es der dichtesten Packung entsprechen würde.

Bei all den betrachteten Verbindungen sehen wir in der überwiegenden Anzahl der Fälle mehr als ein Molekül im Elementarkörper. Nach dem im ersten Kapitel aufgestellten Grundsatz, daß Kristallsymmetrie, molekulare Eigensymmetrie und Anzahl der Moleküle in einer eindeutigen Beziehung stehen, muß

sich daraus ein Anhaltspunkt für die Symmetrie des Moleküls ergeben. Wir können drei Fälle unterscheiden:

1. Das chemische Molekül zeigt in seinem Bau dieselben Symmetrieeigenschaften wie der Kristall. Es muß bereits ein Molekül genügen, um den betreffenden Elementarkörper (von demselben Symmetriegrad) aufzubauen.

2. Das Molekül besitzt eine Eigensymmetrie, die aber kleiner ist als die des Kristalls. Es müßte, um den Symmetriegrad des Elementarkörpers zu erreichen, eine gewisse Anzahl von Molekülen (unter Ausnutzung ihrer Eigensymmetrie) zusammentreten, um diesen aufzubauen.

3. Das Molekül ist symmetrielos. Dann müssen so viel Moleküle einen Elementarkörper aufbauen, als die Kristallklasse Fundamentalbereiche enthält.

Daraus folgt als einfache Regel: Wird der Elementarkörper eines Kristalls, dessen Klasse m Fundamentalbereiche besitzt, von n Molekülen aufgebaut, so besitzt das Molekül $\frac{m}{n}$ Fundamentalbereiché. Im ersten Fall ist $\frac{m}{n} = m (n = 1)$, im zweiten Fall $\frac{m}{n} = r$

($m > n$, r ist eine einfache ganze Zahl), im dritten Fall $\frac{m}{n} = 1 (n = m)$.

Wir können den dritten Fall noch weiter spezialisieren, daß $n > m$, d. h. daß mehr Moleküle als Fundamentalbereiche vorhanden sind. Das trifft zu, wenn mehrere chemische Moleküle zu einem symmetriellosen Komplex zusammentreten, welcher einen Fundamentalbereich bildet. Die einzelnen Moleküle dieses Komplexes nehmen dann im Raumgitter einander ungleichwertige Lagen ein, da der Fundamentalbereich kein Symmetrieelement enthalten darf. Natürlich muß der Fundamentalbereich dann von einem ganzzahligen Vielfachen der Moleküle gebildet werden. Wir sind dann berechtigt anzunehmen, daß der Aufbau des Kristalls unter Polymerisation vor sich geht. Auf diese Weise ist es möglich, einen Schluß auf die Minimalgröße des Molekülbereiches im Kristall zu ziehen. Man muß sich aber vor der Umkehrung dieses Satzes hüten. Denn selbst wenn ein Fundamentalbereich nur ein Molekül enthält, ist eine Polymerisation trotzdem noch denkbar. Es nähme in diesem Fall lediglich der Symmetriehalt des polymeren Gebildes zu.

Bei den bisher untersuchten anorganischen Verbindungen liegt mit wenigen Ausnahmen der Fall vor, daß Moleküle mit einer gewissen Eigensymmetrie einen höher symmetrischen Kristall bilden, daß also ein Molekül immer mehrere Fundamentalbereiche enthält. In all diesen Fällen müssen einzelne Atome bevorzugte Lagen im Raumgitter einnehmen, d. h. ihre Lagen müssen mit Symmetrieelementen zusammenfallen.

Daraus ist es möglich, die Symmetrie des Kristallmoleküls zu bestimmen, wie dies Bragg⁶²⁾ bei den später zu besprechenden organischen Verbindungen gelang. Bezeichnet man nach Bragg die Anzahl der Fundamentalbereiche in einem Kristall als „Symmetrienummer des Kristalls“ = P , und die Anzahl der Fundamentalbereiche des Kristallmoleküls als „Symmetrienummer des Moleküls“ = p , so ist nach dem vorher Gesagten $\frac{P}{p} = n = \text{Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped}$. Ist P aus physikochemischen Messungen (Ätz- und Lösungsversuche) bekannt, so muß diese Regel experimentell prüfbar sein. Denn aus dem Röntgenogramm ist ohne weiteres n und durch Festlegung aller Parameter des Elementarparallelepipeds, d. h. durch Bestimmung aller Atomlagen, auch P und p zu berechnen. Nun ergibt sich manchmal keine Übereinstimmung zwischen der röntgenographisch ermittelten Symmetrienummer P und dem kristallographisch festgelegten Wert derselben. Einen typischen Fall bildet das Calciumthiosulfathexahydrat, $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁶³⁾, welches nach kristallographischen Messungen der niedrigst symmetrischen Kristallklasse, nämlich der triklin asymmetrischen angehört. Es käme ihm somit (vgl. Seite 33) die Symmetrienummer $P = 1$ zu. Es ergab aber die röntgenographische Untersuchung zwei Moleküle in der Elementarzelle. ($a = 5,76$, $b = 7,04$, $c = 10,66 \text{ \AA}$; $\alpha = 72^\circ 30'$, $\beta = 98^\circ 34'$, $\gamma = 92^\circ 54'$.) Es bleiben zur Erklärung dieses Befundes zwei Annahmen: 1. $p = 1$, $n = 2$. Die Symmetrienummer des Kristalls ist $P = 2$. Die Kristallklasse wäre dann nicht triklin asymmetrisch, sondern triklin pinakoidal. 2. $P = 1$, $n = 2$. Die Symmetrienummer des $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ist $p = \frac{1}{2}$, d. h. zwei solcher Moleküle würden einen Fundamentalbereich bilden. Sie wären mithin zu $\text{Ca}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ polymerisiert.

Da für die zweite Annahme keinerlei chemische Begründung vorliegt, nimmt Astbury⁶³⁾ an, daß die Unstimmigkeit zwischen

kristallographischer und röntgenographischer Symmetrie des Kristalls darauf zurückzuführen sei, daß bei der Beobachtung der Wachstums- und Lösungsformen manchmal eine tiefere Symmetrie gefunden wurde als dem Kristall tatsächlich entspricht. Als Beispiele für diese Annahme erscheinen KCl , NH_4Cl , Cuprit.

Eine gewisse Ausnahmestellung unter den anorganischen Verbindungen scheinen die intermetallischen Verbindungen einzunehmen, soweit sie sich im Röntgenbild überhaupt als Verbindung und nicht als Mischkristall erwiesen haben. Strukturuntersuchungen liegen nur wenige vor. In einem kurzen Nachsatz einer vor kurzem erschienenen Arbeit teilt Bain⁴³⁾ mit, daß die meisten Metallverbindungen in einer niedrigeren Symmetrie kristallisieren als ihre Komponenten. Dadurch sei auch das Sinken der Duktilität durch Verbindungsbildung erklärt, da bei niedrig symmetrischen Kristallsystemen die Möglichkeit der Gleit- und Translationsflächenbildung abnimmt. Als Beispiel führt er das kubisch-raumzentrierte $CuZn$ und das hexagonale Cu_2Sn an. Das erstere bilde eine Ausnahme dieser Regel.

Neuere Untersuchungen an Cu_2Zn_3 , $NiAl$, $CuAl_2$, $CuAl$, Cu_3Al , $MgSn_2$, $NaCd_2$ und Ni_6W haben ergeben, daß eine Beziehung zwischen der Symmetrie der elementaren Bestandteile und der Symmetrie der Verbindung nicht besteht.

Die Resultate sind:

Tabelle 10.

			a	n	d	Typ.
30	Cu_2Zn_3	regular	4,01 Å	1	8,17	—
30	$NiAl$	"	2,82 "	1	6,25	CsJ
64	$MgSn_2$	"	6,78 "	4	5,45	CaF_2
68	$CuAl$	rhomboedr.	3,89 "	2	5,15	—
			$\alpha = 94^{\circ} 06'$			
68	$CuAl_2$	tetragonal	$a = 4,28$ $c = 2,40$	1	4,36	—
68	$CuZn_2$	trigonal	$a = 4,136$ $c = 6,75$			

Ni_6W ³⁰⁾ und Cu_3Al ³⁰⁾, welche bisher nach den Aussagen des Zustandsdiagramms als Verbindungen galten, erwiesen sich nach den Aussagen des Röntgenbildes als Mischkristalle. In dem ersten Fall ist im flächenzentrierten kubischen Ni-Gitter ein Teil der

Ni-Atome statistisch durch W-Atome ersetzt. Im zweiten Fall, wo beide Komponenten das gleiche Raumgitter aufweisen, findet in diesem ebenfalls eine Substitution einer Atomart durch die zweite nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen statt. Neue Maxima, die hätten auftreten müssen, wenn infolge der Verbindungsbildung eine symmetrische Atomanordnung im Gitter (analog dem Ullmanit, Kupferkies oder Dolomit) stattgefunden hätte, wurde nicht beobachtet. Jedenfalls sind aber die Metallverbindungen dadurch interessant, daß sie, wie die raumzentrierten Cäsiumhalogenide, einmolekulare Elementarkörper bilden.

d) Organische Verbindungen.

Noch bevor das Raumgitter und die Atomanordnung einer organischen Verbindung bestimmt war, wurde aus den Eigenschaften organischer Kristalle und aus der um ein bis zwei Größenordnungen höheren Kompressibilität organischer Verbindungen auf den Molekülgittertypus derselben geschlossen. Erst relativ spät wurde mit der röntgenographischen Untersuchung organischer Verbindungen begonnen. Dies hatte vor allem seine Ursache darin, daß sie in sehr niedrigen Symmetrieklassen kristallisieren. Die Mehrzahl aller organischen Verbindungen ist monoklin. Dadurch wurde naturgemäß die quantitative Auswertung der Röntgenogramme erschwert, da ja mit abnehmender Symmetrie die Eindeutigkeit der Auswertung ebenfalls abnimmt. Man war hier mehr auf vergleichende Betrachtungen homologer Reihen und verschieden substituierter Verbindungen angewiesen, wie dies bei den ersten Versuchen an organischen Verbindungen von Becker und Jancke⁸⁾ der Fall war, welche eine Anzahl von Substanzen nach dem von ihnen ausgearbeiteten Druckverfahren untersuchten. Erst Bragg und seine Mitarbeiter und neuerdings die amerikanische Schule, vor allem Dickinson und Wyckoff, gingen weiter und bestimmten einerseits aus Symmetriebetrachtungen und durch Vergleiche der absoluten Gitterdimensionen die Größe eines Moleküls und die Schwerpunktlagen desselben im Gitter, andererseits direkt die Atomschwerpunkte durch Berechnung aller erforderlichen Parameter. Bei all diesen vergleichenden Betrachtungen gewinnt der Begriff der Molekülsymmetrie eine höhere Bedeutung als in einem Ionengitter. Denn wir haben nicht nur aus Symmetriebetrachtungen die Koordinaten

der Molekülschwerpunkte festzulegen, sondern auch, soweit es möglich ist, die räumliche Anordnung der Atome um diesen Schwerpunkt herum. Für Benzol zieht Bragg¹⁾ auf diese Weise folgende Schlüsse. Es gehört der rhombisch holoedrischen Klasse an, welche acht Fundamentalbereiche besitzt. Im Elementarkörper sind zwei Moleküle. Infolgedessen hat ein Benzolmolekül vier Fundamentalbereiche. Es muß also rhombische und nicht etwa trigonale Symmetrie besitzen. Die einzig mögliche Anordnung ist dann, daß 4 C-Atome des Sechsrings in einer Ebene liegen und die beiden endständigen, einander gegenüberliegenden Kohlenstoffatome unter dem Tetraederwinkel (109°) der Kanten umgebogen sind. Die Entfernung dieser Atome von der Ebene, in welcher die vier mittleren Atome des Sechsrings liegen, ist $0,7 \text{ \AA}$. Aus Symmetriegründen ist ein Ende nach unten, das andere nach oben abgebogen.

Damit schreibt Bragg dem Kohlenstoffring des Benzols dieselbe Wellung der C-Ebenen zu wie im Diamant, und wie sie auch Hull für den Graphit vorschlägt. Von dem Debye-Scherrerschen Graphitmodell unterscheidet sich dieser Strukturvorschlag dadurch, daß bei Debye und Scherrer alle C-Atome in einer Mittelebene liegen, während bei Hull diese Ebene gewellt ist (Fig. 46).

Eine ähnliche Anordnung nimmt Bragg²⁾ für die Benzolringe des Anthracens und Naphthalins an. Als Kantenlängen der monoklin prismatischen Elementarzellen findet er in Übereinstimmung mit den ersten Bestimmungen von Becker und Jancke³⁾

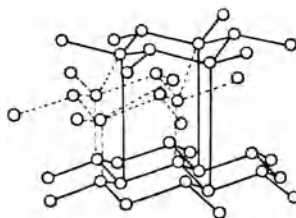
Naphthalin: $a = 8,34$, $b = 6,05$, $c = 8,69 \text{ \AA}$, $\beta = 122^\circ 49'$,

Anthracen: $a = 8,7$, $b = 6,1$, $c = 11,6 \text{ \AA}$, $\beta = 124^\circ 24'$

mit je zwei Molekülen im Elementarparallelepiped. Die Abmessungen der a - und b -Kanten sind bei beiden Verbindungen die gleichen. Die c -Kanten haben dagegen eine Differenz von etwa 3 \AA , was annähernd der Breite eines Benzolringes entspricht,

Becker, Röntgenstrahlen als Hilfsmittel.

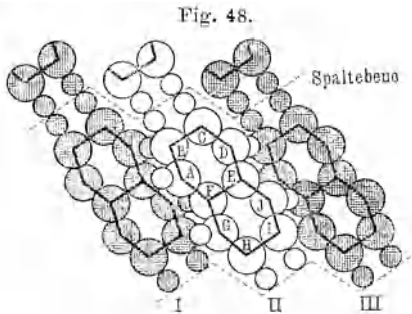
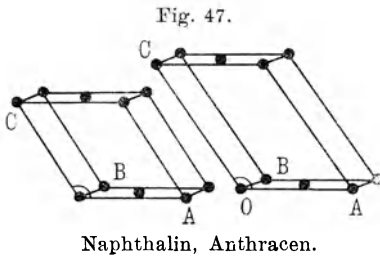
Fig. 46.



Graphit-Diamant.

(Die vollen Linien zeigen die Graphitstruktur, die punktierten Linien zum Vergleich dazu die Diamantstruktur.)

wenn man als Atomradius des Kohlenstoffs den aus dem Diamanten berechneten Wert von $1,45 \text{ \AA}$ einsetzt. Aus dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Interferenzmaxima, bzw. aus dem Nichtauftreten gewisser Reflexionen schließt nun Bragg auf eine Anordnung der Molekülschwerpunkte im Elementarparallelepiped, wie sie in Fig. 47 gezeichnet ist. Die Eckpunkte und die Mitten der Basisflächen sind besetzt. Da die c -Kante des Anthracens



annähernd um die Breite eines Benzolringes länger ist als jene des Naphthalins, muß man annehmen, daß die Moleküle mit ihren Ringebenen parallel zur c -Achse liegen. Unter der Annahme des Wertes von $1,45$ für den kleinsten Abstand zweier C -Atome würde die Projektion der Kohlenstoffringe des Benzols und des Naphthalins das Bild der Fig. 48 haben.

Die theoretische Länge von $6,65 \text{ \AA}$ des Naphthalinmoleküls stimmt mit der Länge der c -Kante der Elementarzelle überein, wenn man noch die H -Atome an den Enden des Moleküls in dieser Richtung liegend annimmt und ihnen

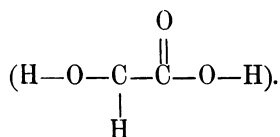
einen Atombereich von etwa 1 \AA zuschreibt. Die Frage, welche Ebene den Ringebenen parallel ist, kann bei Berücksichtigung folgender Punkte leicht beantwortet werden: 1. Die einzige vorhandene Symmetrieebene des in Fig. 47 gezeichneten Elementarparallelepipeds ist die parallel zur (010) -Ebene und senkrecht zur b -Achse. 2. Die Abmessung in Richtung der b -Kante ist die kleinste und entspricht somit am besten der „Dicke“ eines Benzolringes. Das in Fig. 48 gezeichnete Molekül stellt also die Projektion auf die (010) -Ebene dar.

Nimmt man bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen eine ähnliche Wellung der C -Ebenen an wie beim Diamant und bei dem Hullschen Graphitmodell, so ergibt sich ein kammartiger

Aufbau der Moleküle in der Elementarzelle. Dabei können die H-Atome seitwärts von der Ringebene nach vorn bzw. nach rückwärts abgelenkt sein. Aus dem Röntgenbild kann weiter geschlossen werden, daß die Moleküle, welche die Eckpunkte der Elementarzellen und jene, welche die Basisflächenmitten besetzen, gegeneinander um 180° verdreht sind (Drehachse = c -Achse). Bei beiden ist der Sinn der Wellung der C -Ebenen gerade umgekehrt. Während z. B. in Fig. 48 bei dem zentrierenden Molekül (II) die Atome A und G nach vorn, D und J nach rückwärts gebogen sind, ist bei dem Eckmolekül (I und III) das Entgegengesetzte der Fall, indem D und J nach vorn, A und G nach rückwärts gebogen sind. Aus dieser Figur ist auch der Grund der Spaltbarkeit noch (001) ersichtlich. Denn in dieser Richtung stoßen nur die H-Atome gegeneinander, während in allen anderen die „Kämme“ ineinandergreifen. Infolgedessen ist dies die Richtung der kleinsten Kohäsion.

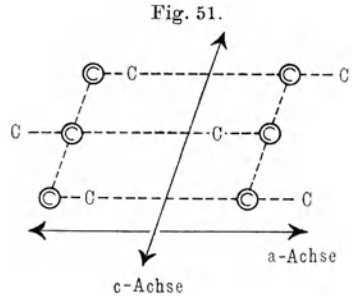
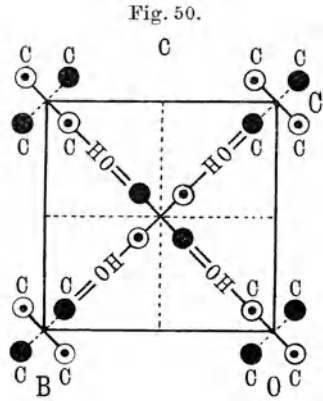
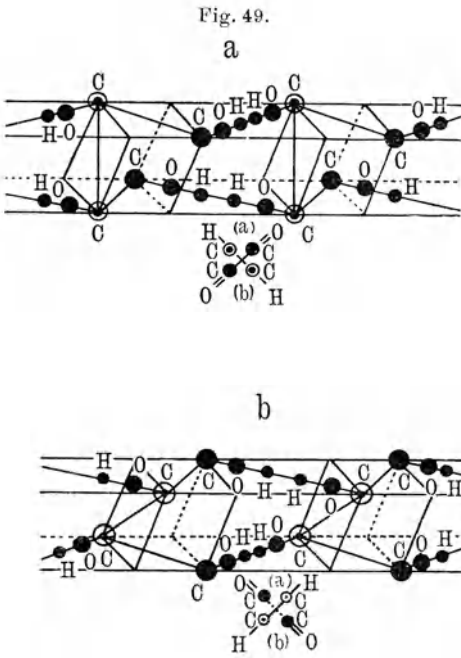
Auf Grund ähnlicher Überlegungen wurde von Astbury die Struktur der aktiven Weinsäuren³⁾ und der racemischen Säure⁴⁾ ermittelt. Das monoklin sphenoidische Elementarparallelepiped der Rechtsweinsäuren mit den Kanten $a = 7,693$, $b = 6,037$, $c = 6,195 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 17'$ enthält zwei Moleküle.

Die Schwerpunkte der beiden Moleküle bilden zwei einfache monokline Elementarparallelepipede, die um 180° gegeneinander gedreht sind. Die Eckpunkte des zweiten zentrieren die (100)-Fläche des ersten. Es ist aber das Molekül, welches diese Flächenmitte einnimmt, gegen jene, welche die Eckpunkte dieses Epipeds besetzen, wie beim Naphthalin um 180° gedreht. Legt man die Bragg'schen Atomradien zugrunde, so besitzt die a -Kante jene Länge, welche zwei COH-Gruppen einnehmen würden. Der Ketosauerstoff der $-\text{COOH}$ -Gruppe kann aber nicht in dieser Richtung liegen, sondern muß nach der Seite abgelenkt sein (s. Formel):



Die weitere Diskussion zeigt, daß dieses doppelt gebundene O-Atom sowie das seitliche Methanwasserstoffatom in Richtung der Flächendiagonale der (zentrierten) (100)-Fläche liegen. Die C-Atome

(⊙ C) = asymmetrisches C-Atom) haben in der Projektion in der (010)-Ebene das in Fig. 51 angegebene Bild. Bei der sich daraus ergebenden Atomanordnung stimmen die gemessenen und berechneten Intensitäten gut überein. Vier dieser C-Atome bilden ein rechtwinkliges Parallelepiped. Deformiert man dieses zu einem monoklinen Gitter, dessen Neigung etwa 64° beträgt, so erhält man eine bessere Übereinstimmung mit valenzchemischen Gesichts-



Weinsäure.

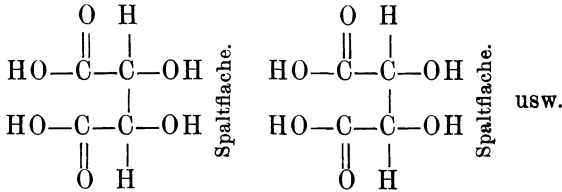
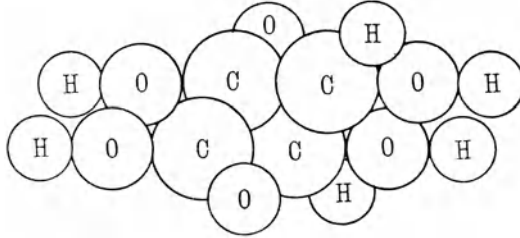
Fig. 49: a) Rechts-, b) Links-Weinsäure. Fig. 50: Projektion auf die (100)-Ebene, ⊙ asymm. Kohlenstoffatom Fig. 51: Projektion auf die (010)-Ebene.

punkten. Dasselbe ist der Fall, wenn man die COH-Gruppen, statt in der Richtung der a -Kante, in Richtung der Flächendiagonale der (001)-Fläche anordnet. Man erhält auf diese Art auch im Kristallmolekül zwei stereoisomere Formen, welche die Enantiomorphie der Kristallformen bedingen. Eine röntgenographische Unterscheidung beider Formen ist jedoch nicht möglich.

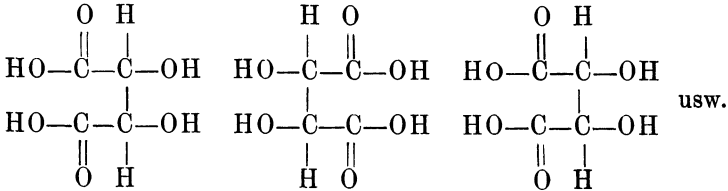
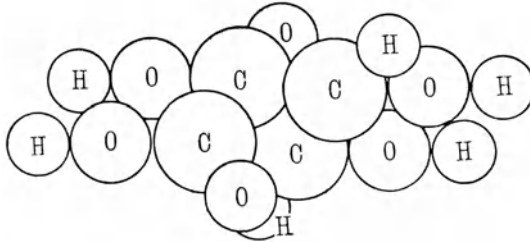
Die optische Aktivität des Kristalls selbst ist durch die spiralige Anordnung von vier C-Atomen zu einer links- bzw. einer rechts-gängigen Schraube bedingt. Die Richtung der Spaltbarkeit ist jene [100], in welcher die OH-Gruppen zweier Moleküle sich berühren.

Fig. 52.

a



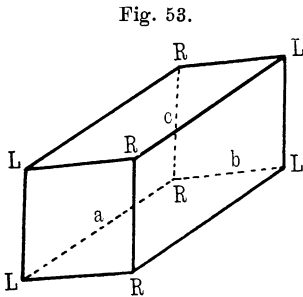
b



Anordnung des Weinsäuremolekuls:

a) im monoklinen Kristall, b) im triklinen Kristall.

Eine ähnliche Anordnung besitzt die Traubensäure. Die Netzebenenabstände des triklinpinakoidalen Elementarkörpers sind $d_{100} = 5,80$, $d_{010} = 4,50$, $d_{001} = 4,17$ Å. Mit Hilfe der kristallographisch gemessenen Winkel $\alpha = 82^\circ 20'$, $\beta = 122^\circ 56'$, $\gamma = 111^\circ 52'$ ergaben sich die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds zu $a = 7,41$, $b = 4,87$, $c = 4,99$ Å. Dieses kristallographische Elementarparallelepiped umfaßt ein Molekül, während von chemischen Gesichtspunkten aus die Fundamentalzelle ein *R*- und ein *L*-Weinsäuremolekül enthalten müßte. Da auch gewisse Röntgenperioden den doppelten Wert besitzen als die theoretisch aus dem einmolekularen Elementarparallelepiped berechneten Netzebenenabstände in diesen Richtungen, nimmt Verf. eine Struktur an, bei welcher die Eckpunkte eines triklinen Prismas abwechselnd



Parallelepiped der Traubensäure.
L = Links-, R = Rechts-Weinsäure.

von *R*- und *L*-Weinsäuremolekülen besetzt sind (Fig. 53). Wären a und b die Basiskanten eines neuen Fundamentalprismas, dann würden den Molekülschwerpunkten folgende Koordinaten zukommen: $A_1 (000)$, $B_1 (a/2, 00)$, $A_2 (a/2, b/2, 0)$, $B_2 (0, b/2, 0)$. $A_1 A_2$ und $B_1 B_2$ sind die Schwerpunkte der links- und rechtsdrehenden Moleküle. Ein solches „Doppelmolekül“ AB ist zentrosymmetrisch. Strukturell sind sie sämtlich gleichwertig. Nach

röntgenographischen und kristallographischen Gesichtspunkten zwingt jedoch nichts zu der Annahme eines optisch inaktiven Doppelmoleküls mit dem Mol.-Gew. von 300. Hier lautet die Aussage nur, daß die Fundamentalzelle, deren eine Kante den doppelten Wert einer Kantenlänge des kristallographischen Elementarparallelepipeds besitzt, zwei Moleküle vom Mol.-Gew. 150 enthält. Analog wie bei der Weinsäure sind auch bei der razemischen Säure die Größe des Moleküls und die Atomlagen bestimmt. In beiden Fällen nimmt das $C_4H_6O_6$ -Molekül fast den gleichen Raum ein.

Sehr instruktiv sind die Braggschen Strukturbestimmungen organischer Verbindungen am basischen Berylliumacetat $Be_4O(OOC.CH_3)_6$ ⁵⁾. Dieses Salz erscheint schon durch seine chemischen Eigenschaften und seinen tiefen Schmelzpunkt (285°) von

vornherein als typisches Molekülgitter. Die Strukturbestimmungen erscheinen hier besonders leicht, da die Verbindung regulär kristallisiert. Die röntgenographische Untersuchung ergab die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds zu $a = 15,92 \text{ \AA}$.

Das Elementarparallelepiped zeigt Diamantstruktur und enthält acht Moleküle. Die Stelle eines C-Atoms im Diamanten

nimmt hier ein ganzes Molekül ein. Das $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ -Molekül selbst zeigt Tetraederstruktur (Fig. 54). Der Mittelpunkt des Tetraeders wird von dem O-Atom eingenommen, während die vier Be-Atome auf den Verbindungslinien vom Mittelpunkt zu den Tetraederecken liegen. Die sechs Acetatradikale müssen symmetrisch in Ebenen angeordnet sein, welche senkrecht zu den Seitenkanten des Tetraeders stehen, und in welchen die jeweils gegenüberliegenden Seitenkanten liegen. Im Elementarkubus sind diese Moleküle so angeordnet, daß je zwei um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale gegeneinander verschobene Tetraeder spiegelbildlich zueinander stehen, deren Kanten parallel zu der Raumdiagonale des Elementarwürfels verlaufen (Fig. 55). Ein experimenteller Beweis für die Tetraedersymmetrie des Moleküls ist das Auftreten der (222)-, (442)- und (622)-Reflexionen, welche bei Kugelsymmetrie der reflektierenden Zentren verschwinden müßten. Am Diamant, wo die Tetraedersymmetrie des

Fig. 54.

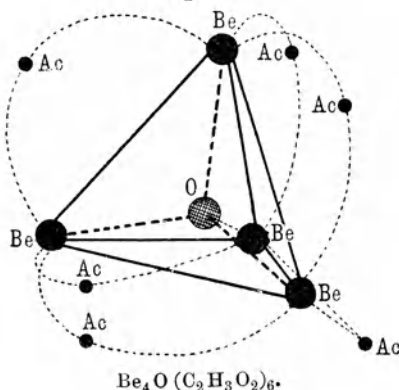
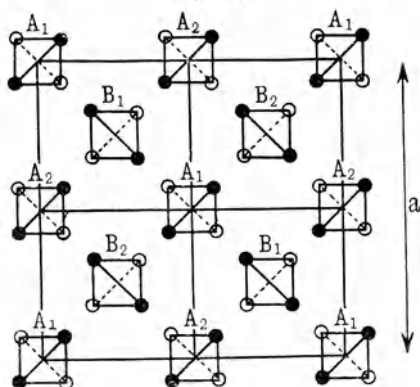


Fig. 55.



$\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$. Projektion auf die Basis. A_1 liegt in der Zeichenebene, B_1 in $\frac{1}{4}a$ darüber, A_2 in $\frac{1}{2}a$ und B_2 in $\frac{3}{4}a$ darüber.

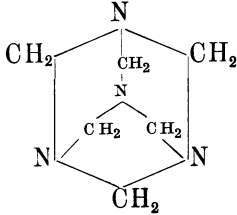
Moleküls ist das Auftreten der (222)-, (442)- und (622)-Reflexionen, welche bei Kugelsymmetrie der reflektierenden Zentren verschwinden müßten. Am Diamant, wo die Tetraedersymmetrie des

C-Atome nur schwach ausgebildet ist, sind diese Reflexionen ebenfalls deutlich, wenn auch nur in äußerst geringer Intensität zu beobachten. Beim $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_6$ treten sie jedoch relativ stark auf. — Das Berylliumpropionat $[\text{Be}_4\text{O}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_6]$ ist monoklin-prismatisch. $a = 16,00$, $b = 9,76$, $c = 9,15 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ$. Das Elementarparallelepiped enthält zwei Moleküle. Die (001)-Fläche ist (analog dem Naphthalin) zentriert. Das Propionatmolekül selbst kann keinerlei höheren Symmetriegrad besitzen, obgleich es annähernd zentrosymmetrisch ist. Durch Hinzutreten der CH_2 -Gruppe ist also die hohe Molekülsymmetrie vollkommen zerstört worden. — Das Acetatpropionat $[\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_3(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ zeigt eine sehr niedrige Symmetrie. In Ermangelung größerer Kristalle konnte diese nicht bestimmt werden.

Bei den genannten Verbindungen wurde die Lage der Moleküle im Elementarparallelepiped lediglich aus Symmetriebetrachtungen unter Zuhilfenahme qualitativer Intensitätsschätzungen festgelegt. Im folgenden Beispiel haben wir den ersten Fall, daß durch eine Berechnung der notwendigen Parameter die Koordinaten jedes einzelnen Atoms einer organischen Verbindung (wie früher bei den anorganischen Salzen) quantitativ festgelegt wurden. Allerdings handelt es sich auch hier um eine Verbindung von regulärer Symmetrie.

Dickinson und Raymond⁶⁾ versuchen aus der Kristallstruktur des Hexamethylentetramins dessen stereochemische Formel unter einer Anzahl von Konstitutionsvorschlägen richtig auszuwählen. Es ergab die Strukturanalyse, daß der Elementarwürfel mit einer Kantenlänge $a = 7,02 \text{ \AA}$ zwei Moleküle enthält, deren Schwerpunkte die Ecken und die Raummitte des Würfels einnehmen. Die vier N-Atome eines Moleküls müssen aus Symmetriegründen auf den dreizähligen, die sechs C-Atome auf den zweizähligen Achsen angeordnet sein. Die Koordinaten sind für die C-Atome: $(u \ 0 \ 0)$, $(0 \ u \ 0)$, $(0 \ 0 \ u)$, $(\bar{u} \ 0 \ 0)$, $(0 \ \bar{u} \ 0)$, $(0 \ 0 \ \bar{u})$; $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u)$, $(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u)$; für die N-Atome entweder $(v \ v \ v)$, $(v \ \bar{v} \ \bar{v})$, $(\bar{v} \ v \ \bar{v})$; $(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - v)$, $(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v)$, $(\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v)$, $(\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v)$ oder $(v \ v \ v)$, $(v \ \bar{v} \ \bar{v})$, $(\bar{v} \ v \ \bar{v})$, $(\bar{v} \ \bar{v} \ v)$; $(\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v)$, $(\frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - v)$, $(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} - v)$, $(\frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2} + v)$.

Die Berechnung des Strukturfaktors ergab als wahrscheinlichsten Wert $u = 0,235$, $v = 0,12$. Die H-Atome, welche im Röntgen-

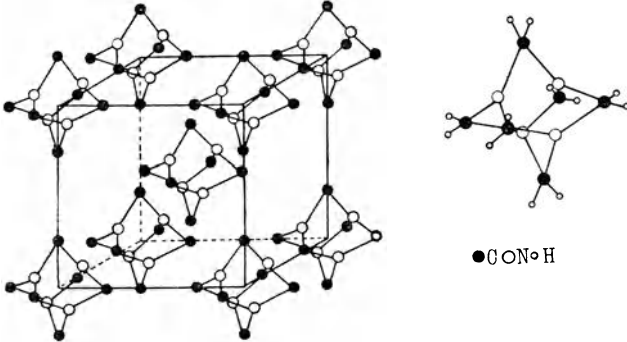


gramm nicht zum Ausdruck kommen, nehmen

wahrscheinlich gleichwertige Punktlagen ein. Als nächster Abstand eines C- zu einem N-Atom ergibt sich 1,44 Å. Die Atomordnung im Raumgitter würde nebenstehender Strukturformel entsprechen. Die übrigen, für diese Verbindung vorgeschlagenen Formeln lassen sich mit diesem Ergebnis nicht in Einklang bringen. Zu gleichen Resultaten kamen, unabhängig davon, Gonell und Mark⁷⁾ (Fig. 56).

Außer diesen Verbindungen liegt noch eine Anzahl von Untersuchungen vor, bei denen jedoch nur die Abmessung der

Fig. 56.



Hexamethylentetramin.

Elementarkörper angegeben wurde. Die wichtigsten sollen in umstehender Tabelle angegeben sein.

Eine eigenartige Gruppe von Strukturen scheinen die langen aliphatischen Ketten der Fettsäuren zu bilden. Auch hier rühren die ersten Untersuchungen von Becker und Jancke¹²⁾ her, welche eine Anzahl von Li-Salzen, bzw. die freien Säuren nach ihrem Druckverfahren untersuchten. Es zeigten sämtliche Fett- und Ölsäuren einen ausgezeichneten, dem Graphit nahekommenden

Lit.		Symmetrie	a	b	c	Winkel	Molekule
2	α -Naphthol	monoklin	13,1	4,9	13,4	$\beta = 117^{\circ} 10'$	4
2	β -Naphthol	"	5,85	4,28	8,7	$= 119^{\circ} 48'$	4
2	Acenaphthen	rhombisch	8,32	14,15	7,26		4
2	α -Naphthylamin	"	8,62	14,08	7,04		4
2	Benzoesaure	monoklin	5,44	5,18	21,8	$= 97^{\circ} 5'$	4
8	Hydrochinon (stabil)	rhomboedr.	10,92	10,92	7,55	$\gamma = 120^{\circ}$	6
1	Hydrochinon (instabil)	monoklin	13,58	5,22	8,13	$\beta = 107^{\circ}$	4
8	Phenanthren	"	9,56	6,72	7,55	$= 92^{\circ}$	2
8	Phthalsaure	"	9,33	7,13	5,10	$= 94^{\circ} 36'$	2
8	Phthalsäure- anhydrid	rhombisch	7,74	13,66	5,86		4
9	Benzil	trigonal	8,15	8,15	13,46	$\gamma = 120^{\circ}$	3
10	Harnstoff	tetragonal	5,63	5,63	4,70		2
11	Pentaerythrit	"	6,16	6,16	8,76		2
18, 8	Bernsteinsäure	monoklin	5,11	8,65	5,71	$\beta = 94^{\circ} 30'$	2
8	α -Methyl- glucosid	"	10,80	14,60	5,61		4
9	Mannit	"	10,36	8,10	4,55		2
9	Rohrzucker	monoklin	10,65	8,70	8,00	$\beta = 105^{\circ}$	2
18	Bernsteinsäure- anhydrid	rhombisch	6,93	11,66	5,39		4
18	Bernsteinsäure- imid	"	7,47	9,47	12,94		8

den Orientierungseffekt durch Druck, welcher vermutlich auf die sehr gute Spaltbarkeit der Mikrokriställchen zurückzuführen ist. Diese stellten sich mit ihren Spaltflächen senkrecht zur Druckrichtung ein. Die ersten Versuche ergaben, daß die Fettsäuren Röntgenperioden von 20 bis 50 Å aufwiesen, und daß mit zunehmender Anzahl der CH₂-Gruppen auch diese größten Netzebenenabstände (vermutlich parallel der Spaltflächen) anwachsen. Weiter zeigte sich aber auch ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den langen aliphatischen Ketten mit gerader und ungerader C-Atomzahl. Denn es war sowohl die Charakteristik der Röntgenogramme als auch die Größe der Röntgenperioden etwas verschieden. Da nach dem mikroskopischen Befund den geraden Reihen anscheinend hexagonale, den ungeraden tetragonale Symmetrie zukam, wurde, im Einklang mit dem Röntgenogramm der durch Druck parallelorientierten Substanzen, bei der rechnerischen

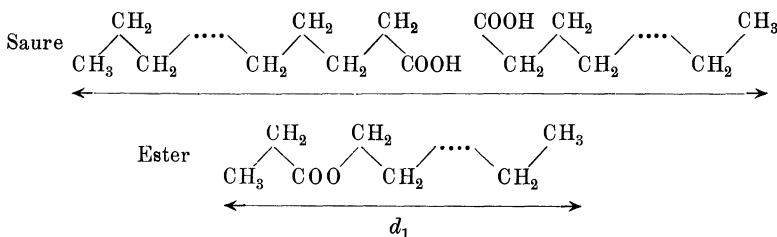
Auswertung der geraden Reihe ein hexagonales, der ungeraden ein tetragonales Elementarparallelepiped zugrunde gelegt, wobei die Basiskanten aus den extrem langen Gitterabständen berechnet wurde.

Neuere Messungen von Müller und Shearer¹³⁾, nach dem bedeutend genaueren Spektralverfahren*), lieferten im wesentlichen dasselbe Resultat mit genaueren Zahlen und weitgehenderen Folgerungen. In der folgenden Tabelle sind diese Werte angegeben. Gemessen wurden drei Gitterabstände, von denen d_1 mit steigender C-Atomzahl wächst, während d_2 und d_3 für sämtliche Verbindungen dieser Art konstant bleibt. Über die Kristallsymmetrie kann aus diesen Ergebnissen jedoch nichts ausgesagt werden.

		d_1	d_2	d_3
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	23,2	—	—
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	27,0	4,11	3,68
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	32,2	4,12	3,72
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	34,7	4,08	3,65
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	38,7	4,05	3,62
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	47,8	4,10	3,66
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	25,8	—	—
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	36,2	4,00	3,76
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	39,2	4,05	3,77
Oleinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	36,2	—	—
Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	48,3	4,03	3,65
Isoolsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	35,9	—	—
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	46,3	4,22	3,72
Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	59,9	4,25	3,72
Methylpalmitat	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	22,0	4,07	3,72
Äthylpalmitat	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	23,2	4,07	3,67
Octylpalmitat	$C_{15}H_{31}COOC_8H_{17}$	30,4	4,16	3,72
Cetylpalmitat	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$	40,4	4,05	3,69
Methylstearat	$C_{17}H_{35}COOCH_3$	24,0	4,07	3,74
Äthylstearat	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	25,2	4,14	3,69
Octadecylbenzol	$C_{18}H_{37}C_6H_5$	49,2	—	—
p-Hexadecylphenol	$C_{16}H_{33}C_6H_4OH$	46,5	—	—
p-Octadecylphenol	$C_{18}H_{37}C_6H_4OH$	51,3	—	—

*) Sie ließen eine dünne Schicht der geschmolzenen Fettsäure auf einem Deckgläschen erstarren. Die Fläche zeigte dann einen sehr guten Richtungseffekt der Kriställchen.

Beim Vergleich dieser Zahlen sieht man bei den freien Fettsäuren bei der Zunahme um eine CH_2 -Gruppe einen Anstieg von d_1 um 2 \AA , während die Ester im Mittel für eine CH_2 -Gruppe nur um $1,22 \text{ \AA}$ wachsen. Setzt man ferner für den Durchmesser eines C-Atoms den Wert von $1,5 \text{ \AA}$ ein und vergleicht die Längen von d_1 mit dem Wert, den man bei einer geradlinigen Erstreckung der Kette für dessen Längsausdehnung berechnen würde, so ist d_1 bedeutend zu lang. Für Stearinsäure würde z. B. $18 \times 1,5 \approx 30 \text{ \AA}$ ergeben, während $d_1 = 38,7 \text{ \AA}$ ist. Dies führt zu der Annahme, daß die Ketten im Kristall in Zickzacklinien oder spiraling angeordnet sind. Da d_1 bei den freien Säuren bei der Zunahme um eine CH_2 -Gruppe um fast den doppelten Betrag wachsen wie die Ester, liegt die Vermutung nahe, daß bei den Säuren die Röntgenperiode d_1 durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle entsteht, welche die gleichen endständigen Gruppen einander entgegenstrecken. Dafür spricht ferner, daß bei den Estern der Wert d_1 sehr gut mit der berechneten Länge eines Moleküls übereinstimmt, wenn man keine gerade Erstreckung, sondern eine Zickzacklinie der Kette annimmt.



Die Ölsäuren ergeben allgemein, wahrscheinlich infolge der ungesättigten Bindung, eine etwas geringere Länge als die Fettsäuren. Im übrigen sind sie diesen vollkommen analog, soweit es sich um die *trans*-Form handelt.

Der Vergleich der geradzahligen und ungeradzahligen Reihen zeigt auch bei d_1 einen kleinen, aber deutlich wahrnehmbaren Unterschied beider Reihen. Trägt man d_1 als Funktion der C-Atomzahl des Moleküls auf, so ergeben sich zwei den Schmelzpunktkurven analoge Funktionen.

Daß die Schmelzpunktregelmäßigkeit bei einzelnen Gruppen organischer Verbindungen durch verschiedene Modifikationen bedingt sein kann, ist schon vor längerer Zeit von Nernst und

Hesse¹⁴⁾ diskutiert worden. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit deutet nun Tammann¹⁵⁾ die alte Bayersche Beobachtung an den Monocarbonsäuren langer aliphatischer Ketten als durch das Vorhandensein einer Modifikation der unpaarigen und zweier Modifikationen der paarigen Reihe bedingt. Von diesen zwei Modifikationen hat die stabilere nach den Grundsätzen der Thermodynamik den höheren Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der instabilen Modifikation der geradzahligen Reihe soll sich dann in die Schmelzpunktkurve der tiefer schmelzenden unpaarigen Reihe einreihen.

Bemerkenswert ist nun, daß die Laurinsäure aus der Reihe der geraden Ketten herauszufallen scheint, sowohl was den Schmelzpunkt, als auch was die Gittersymmetrie anbetrifft. Genauere Bestimmungen von Levene und West¹⁶⁾ zeigten, daß der Schmelzpunkt der Laurinsäure unter dem der Tridecylsäure liegt. Auch in bezug auf ihr mechanisches Verhalten (Laurinsäure zeigt keine Parallelorientierung der Mikrokriställchen durch Druck) und Gittersymmetrie fällt sie nach Becker und Jancke aus der Reihe der geraden Säuren heraus.

Messungen an Na-Seifengallerten¹⁷⁾ zeigen, daß diese durchweg kristallin sind. Die größten Gitterabstände liegen bei ähnlichen Werten wie bei den freien Fettsäuren.

Diese Gruppe der langen aliphatischen Ketten bildet ein Beispiel dafür, daß selbst bei komplizierten Verbindungen durch vergleichende Beobachtungen an mehreren Gliedern homologer Reihen durch röntgenspektroskopische Messungen Aufschlüsse über den Gitterbau zu erzielen sind, selbst wenn die Gittersymmetrie nicht von vornherein bekannt ist.

e) Mischkristalle.

Die Untersuchungen Tammanns¹⁾ über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle mit analytischen, mikroskopischen und elektrochemischen Hilfsmitteln hatte ergeben, daß in einem Mischkristall eine Atomart eine zweite ihrem Mischungsverhältnis gemäß im Raumgitter ersetzen kann. Dabei kann die Atomverteilung nach statistischen Gesetzen oder systematisch erfolgen. Das erstere ist der Fall, wenn man die Schmelze rasch abkühlt oder beide Komponenten in dem entsprechenden Verhältnis elektrolytisch abscheidet, oder indem man beide Metalle unter Druck bei mäßiger Tempe-

ratur ineinander diffundieren läßt. Die zweite Art der Mischkristalle erhält man nach Tammann durch äußerst langsames Abkühlen aus dem Schmelzfluß oder durch hinreichendes Tempern der ersteren Art. Es geht dann die statistische Anordnung unter Platzwechsel der Atome in eine symmetrische Verteilung über. Die Röntgenogramme der Mischkristalle mit symmetrischer Atomanordnung (die von einer chemischen Verbindung nicht zu unterscheiden wären) müßten infolge dieser neuen höher symmetrischen Atomanordnung im Gitter eine Anzahl neuer Maxima gegenüber ihren Komponenten aufweisen, die indessen bis jetzt nie beobachtet wurden. Über Mischkristalle mit statistischer Atomanordnung sagen die Röntgenogramme nur aus, daß bei gleichem Gittertypus die Gitterkonstante (ebenso wie Dichte, Molekularvolumen) in den meisten Fällen eine lineare Funktion des Mengenverhältnisses beider Bestandteile ist. Dieses Additivitätsgesetz wurde von Vegard ²⁾ an den isomorphen Reihen KCl — KBr, K₂SO₄ — (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl — NH₄Br, welche durch Auskristallisieren aus Lösungen hergestellt worden waren, nachgewiesen. Für Metalle wurde es von Kirchner ³⁾ an einer Au-Cu- und von Mc Keehann ⁴⁾ an Ag-Au- und Ag-Pd-Reihen geprüft. Während aber bei den Cu-Au- und Ag-Pd-Legierungen sich die Gitterkonstanten der Mischkristalle in jedem Mengenverhältnis der Komponenten fast genau additiv verhalten, zeigt die Ag-Au-Reihe Ausnahmen, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 11.

Zusammensetzung des Mischkristalls	Atomproz Ag	$d \text{ \AA}$	Zusammensetzung des Mischkristalls	Atomproz Ag	$d \text{ \AA}$
Ag	100	4,080	Ag ₃ Au ₇	30	4,072
Ag ₄ Au	80	4,104	AgAu ₄	20	4,082
Ag ₃ Au ₂	60	4,112	AgAu ₉	10	4,096
AgAu	50	4,082	Au	0	4,075
Ag ₂ Au ₃	40	4,091			

Es können also bei willkürlichen Mischungsverhältnissen oft geringe Deformationen des Raumgitters eintreten. Haben beide Komponenten ungleiche Gitter, so scheinen bei Mischkristallbildung die Atome des in geringerer Menge vorhandenen Anteils in das Gitter des quantitativ überwiegenden Elementes einzutreten, wie im hexagonalen Osmiridium ⁶⁾.

Als Beispiel dafür soll die Analyse der Cu-Zn-Reihe¹²⁾ und der Vergleich mit dem Zustandsdiagramm angeführt werden. Dem Zustandsdiagramm entsprechen vier Gittertypen, welche in folgender Tabelle angegeben sind:

Tabelle 12.

Phase	Atomproz.	Stuktur	$a \text{ \AA}$	$a \cdot c$
Cu	0,0	Kubisch flächenzentriert	3,608	—
α -Messing	11,07	„ „	3,629	—
α - „	20,27	„ „	3,651	—
α - „	26,54	„ „	3,667	—
α - „	29,42	„ „	3,673	—
α - „	38,05	„ „	3,692	—
β - „	47,95	{ Kubisch raumzentriert	2,946	—
		{ Rhomboedrisch hexagonal	4,17	0,6125
γ - „	66,6	„ „	4,136	0,649
δ - „	75,0	Hexagonal dichtest gepackt	2,776	1,475
ϵ - „	79,5	„ „ „	2,718	1,585
Zn	100	„ „ „	2,670	1,860

Die aus dem Zustandsdiagramm gefolgerte β' -Modifikation, welche durch einen Knick bei der thermischen Analyse erzeugt wird, entspricht keiner neuen Kristallform. Denn Versuche ergeben, daß ebenso wie $\alpha \text{ Fe} = \beta \text{ Fe}$, $\alpha \text{ Ni} = \beta \text{ Ni}$, auch $\beta \text{-Messing} = \beta' \text{-Messing}$ ist. Eine allotrope $\beta \text{-}\beta'$ -Umwandlung besteht also nicht.

Von den Dreistoffsystemen wurden von Young⁵⁾ einige Heuslerlegierungen untersucht. Eine erstarrte Schmelze von 15,9 Proz. Al, 23,9 Proz. Mn und 60,3 Proz. Cu bestand aus einer einheitlichen Kristallform, welche ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Würfelkante von 3,70 Å besaß. Eine zweite Legierung mit 14,3 Proz. Al, 28,6 Proz. Mn, 57,1 Proz. Cu zeigte neben diesem noch ein zweites kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Kante von 2,98 Å. Die Gitterspektren der reinen Komponenten traten dagegen nicht auf. Es scheint, als ob in dem flächenzentrierten Gitter alle drei Komponenten statistisch verteilt sind. Eine Wärmebehandlung, welche eine Änderung der magnetischen Eigenschaften bewirkt, ruft keine Umorientierung des Gitters hervor. Desgleichen ist ein magnetisches Feld von 3500 Gauß ohne Einfluß auf die Gitterstruktur, auf die Orientierung der Kriställchen und auf die Reflexionsintensität.

Besonders auffällig erscheint, daß manche aus dem Zustandsdiagramm gefolgerten Metallverbindungen sich im Röntgenbild

als Mischkristalle erwiesen haben⁷⁾, wie dies am Ni_6W und Cu_3Al nachgewiesen wurde. In beiden Fällen sagt das Röntgenogramm mit Sicherheit aus, daß ein Mischkristall mit statistischer Atomverteilung vorliegt. Im Fall des Ni_6W ersetzt das W eine Anzahl der Ni-Atome im flächenzentrierten Ni-Gitter nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen. Bei Cu_3Al (wo beide Atomarten das gleiche Gitter besitzen) sind Cu und Al darin ebenfalls statistisch verteilt. Auch Palladiumwasserstoff⁸⁾ und Lösungen von Kohlenstoff im γFe des Austenits und im αFe des Martensits¹¹⁾ scheinen hierher zu gehören. Das Röntgenogramm sagt im ersten Fall nur aus, daß das Gitter des Pd, im zweiten, daß das Gitter des Fe durch den Eintritt des fremden Elements erweitert wird. Auffällige Verhältnisse liegen auch bei den isomorphen Mischungen von UO_2 mit UO_3 und CaF_2 mit YF_3 vor¹⁰⁾. In beiden Fällen tritt die Verbindung MX_3 in das Gitter der Verbindung MX_2 ein. Über die Anordnung der überschüssigen X-Atome können wir aus dem Röntgenbild keine Schlüsse ziehen.

f) Einfluß von Temperatur auf das Raumgitter und auf die Interferenzerscheinungen.

Theoretische Überlegungen von Debye¹⁾ haben ergeben, daß mit steigender Temperatur die Interferenzintensität bei großen Gleitwinkeln stärker abnimmt als bei kleinen. Experimentell wurde die Schwächung der Interferenzmaxima bei erhöhter Temperatur von Laue²⁾, Bragg³⁾ und neuerdings von Backhurst⁴⁾ geprüft. Für Carborund ist z. B. zwischen 800° und 900° die Reflexionsintensität der (222)-Linie 91,5 Proz., der (444)-Linie 75,0 Proz. und der (555)-Linie 48,2 Proz. jener der Intensität, welche diese Maxima bei Zimmertemperatur besitzen. Interessant ist das Verhalten der Kohlenstoffmodifikationen bei erhöhter Temperatur. Während bei Diamant der Einfluß der Temperatur auf den Intensitätsverlauf und die thermische Ausdehnung sehr klein ist, zeigt Graphit in Richtung der Spaltfläche (111) einen dem Carborund analogen Intensitätsabfall und eine aus der Verschiebung des Gleitwinkels berechnete Wärmeausdehnung in dieser Richtung, welche etwa 14 mal größer ist als die aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten berechnete Dilatation. Es scheint also in Richtung der Spaltebene eine starke Expansion, in den Richtungen

senkrecht dazu eine Kontraktion des Raumgitters bei Temperaturerhöhung stattzufinden. Vielleicht erklärt sich aus diesem Verhalten die von Pirani und Fehse⁶⁾ gefundene große Wärmeleitfähigkeit (größer als Cu) von Graphit senkrecht zur [111]-Richtung.

Rubin und Saphir (Korundtypus) verhalten sich insofern anomal, als mit Temperaturerhöhung ein stärkerer Intensitätsabfall der (111)-Linie als der (222)-Linie eintritt. Eine Erklärung dafür wäre, daß sich nur die O-Atome an der Gitterausdehnung beteiligen, während die Al-Atome ihre Ruhelagen beibehalten.

Ein solches Verhalten kann unter Umständen dazu führen, daß ein Kristall mit steigender Temperatur sich kontinuierlich einem höheren Symmetriegrad nähert, bis er diesen bei einem bestimmten Punkt erreicht. Beide Modifikationen kristallisieren dann im gleichen Kristallsystem, aber in verschiedenen Symmetrieklassen, oder die eine besitzt die Pseudosymmetrie der anderen. Das ist z. B. bei der reversiblen Umwandlung des trigonal trapezoeдрischen β -Quarzes (bei Zimmertemperatur beständig) in den hexagonal trapezoeдрischen α -Quarz (oberhalb 575° beständig) der Fall. Infolge der Wärmeausdehnung verschieben sich die Massenteilchen, was bei nicht regulären Kristallen mit einer kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften (wie Doppelbrechung, Änderung der Achsenwinkel) verknüpft ist, bis die Massenteilchen in neue Gleichgewichtslagen kommen, welche dann sprunghaft einen Symmetriewechsel bedingen. Analog könnte mit Temperaturerhöhung der diakisdodekaeдрische Pyrit in eine höher symmetrische hexakisoktaeдрische Modifikation übergehen, falls nicht die spezielle Atomsymmetrie, die röntgenographisch nicht bestimmt werden kann, dem entgegensteht.

g) Schlußbetrachtung.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Kapitels zusammen, so sehen wir, daß wir bei den einfachst gebauten Verbindungen bestimmte Aussagen über eine Stereochemie des kristallisierten Aggregatzustandes machen können. In den meisten Fällen geht mit diesen Aussagen die Vorstellung Hand in Hand, welche wir uns nach den Wernerschen Valenzbegriffen von dem räumlichen Bau der Moleküle in anderen Aggregatzuständen machen.

Bei vielen Verbindungen ist es jedoch überhaupt nicht möglich, eine endgültige Atomanordnung festzulegen, und man muß

sich dann damit begnügen, die absoluten Abmessungen des Elementarkörpers zu bestimmen. Damit ist aber immerhin die Möglichkeit einer Dichte- oder einer Molekulargewichtsbestimmung im festen kristallinen Aggregatzustand gegeben. Wir haben in der Einleitung gesehen, daß zwischen dem Molekulargewicht M , der Dichte d , dem Volumen des Elementarkörpers V , der Loschmidtschen Zahl L und der Anzahl der Moleküle im Elementarkörper n die Beziehung besteht

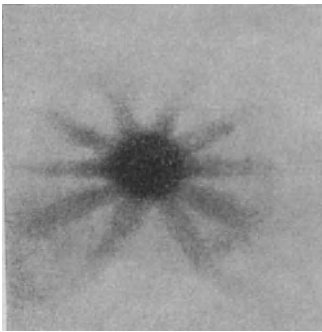
$$\frac{nM}{VL} = d.$$

Ist, wie in den meisten Fällen, das Molekulargewicht bekannt, so ist auf diese Weise eine Methode gegeben, die Dichte mit einer

$\alpha = 90^\circ$

Fig 57.

$\alpha = 45^\circ$



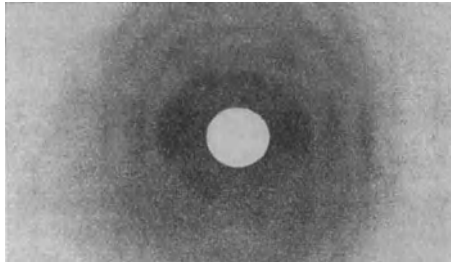
Faserasbest (senkrecht und geneigt) nach Nishikawa und Ono.
(Weißes Licht)

größeren Genauigkeit zu berechnen, als sie experimentell nach den üblichen Methoden an festen Körpern bestimmt werden kann. Um von Meßfehlern und Ungenauigkeiten, die durch die Absorption der Röntgenstrahlen am Präparat und durch die endliche Dicke desselben entstehen können, unabhängig zu sein, wurde von Burger¹⁾ empfohlen, bei Substanzen mit bekanntem Gitter einen direkten Vergleich mit dem hinsichtlich seiner Dichte genau gemessenen NaCl vorzunehmen, indem das Röntgenspektrum von einem Gemisch des NaCl mit der zu untersuchenden Substanz aufgenommen wird. Er fand auf diese Weise für Wolfram $d = 19,37$, während sich aus der Debyeschen Raumgitterbestimmung $d = 18,88$ berechnet.

Andererseits kann man bei bekannter Dichte Schlüsse auf die Maximal- und Minimalgröße des Moleküls ziehen, indem dieses nicht größer als das primitive Elementarparallelepiped und nicht kleiner als der Fundamentalbereich sein kann.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen unter den hochmolekularen Verbindungen die höher polymeren Kohlehydrate und Eiweißkörper ein. Daß natürlich gewachsene organische Fasern, wie

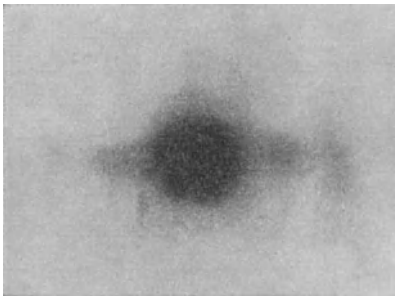
Fig. 58.



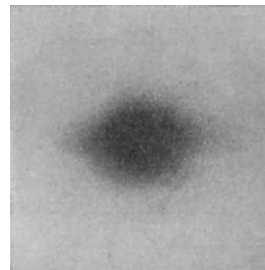
Cellulosefasern (Ramie) nach Scherrer.
(Monochromatisches Licht.)

Nach Zsigmondi, Kolloidchemie, 3. Aufl., 1921. Verlag Spamer, Leipzig.

Fig. 59.



Asa (*Cannabis sativa*).



Bamboo (*Phyllost. mitis*).

Cellulosefasern (Hanf und Bambus) nach Nishikawa und Ono.
(Weißes Licht.)

Cellulose und Seidenfasern, den anorganischen Kristallfasern (wie z. B. dem Faserasbest) analoge Interferenzerscheinungen zu geben vermögen, welche auf eine Parallelorientierung der einzelnen Kriställchen in der Faser zurückzuführen sind, wurde schon 1913 von Nishikawa und Ono²⁾ (Fig. 57, 59) und später von Scherrer³⁾ (Fig. 58) und von Herzog und Jancke⁴⁾ gefunden. Während aber

manche natürliche Eiweißstoffe, wie Seide, sehr ausgeprägte, Muskel, Sehnen, aber sehr verschwommene Interferenzen*) von Röntgenstrahlen zeigen, sind makroskopisch schön „kristallisierende“ Proteine, wie Hämoglobin, Edistin, Serumglobulin im Röntgenbild amorph⁵⁾. Sie zeigen dieselben Interferenzerscheinungen wie Flüssigkeiten. Dasselbe Bild zeigen auch flüssige Kristalle⁶⁾, wo wir eine Ordnung der Moleküle (nicht Kristalle) nach nur einer Richtung anzunehmen haben. Man erhält in diesen Fällen als Beugungserscheinung einen (manchmal zwei) sehr breiten Ring um den Primärfleck. Als Beugungszentren wirken hier die Moleküle (nicht Atome im Molekül), als Gitterabstand der mittlere Abstand benachbarter Moleküle^{7) 8)}.

IV. Anhang.

Anhaltspunkte zur rechnerischen Auswertung monochromatischer Röntgenogramme.

Um in der chemischen Kristallographie verschiedene Substanzen miteinander vergleichen zu können, bedient man sich bei derartigen Morphotropiebetrachtungen der von Becke und Muthmann eingeführten topischen Parameter. Man versteht darunter die Kantenlängen einer Elementarzelle, deren Volumen gleich dem Molekularvolumen der betreffenden Verbindung ist, und welche die Achsenwinkel und das Achsenverhältnis des makroskopischen Kristalls besitzt. Diese relativen Kantenlängen dieses hypothetischen Elementarkörpers stellen aber keineswegs eindeutig vergleichbare Zahlen dar. Denn, da sie sich immer nur auf ein

*) Interferenzerscheinungen, wie sie an solchen organisierten Gebilden wie Haaren, Muskeln und Sehnen auftreten, dürfen nicht ohne weiteres mit Kristallinterferenzen verglichen werden, und Spekulationen über Ring- und Spiralfaserstruktur solcher Gebilde haben keinen anderen Sinn als den einer möglichen Erklärung dieses Effektes — unter der Voraussetzung, daß die Aminosäuren des tierischen Eiweißes sich in den tierischen Fasern zu Netzebenen wie in Kristallen anordnen, was immerhin fraglich erscheint und nicht bewiesen ist. Denn in getrocknetem und gepulvertem Zustande geben diese Körper ein typisch amorphes Bild. Jedenfalls dürfen solche Effekte vor der Hand nicht anders gewertet werden wie das Auftreten einer akzidentellen Doppelbrechung, welche eben nur eine bevorzugte Richtung anzeigt

einfaches des Molekularvolumens beziehen, die bisher röntgenographisch festgelegten absoluten Elementarkörper aber stets mehrere Molekularvolumina umfassen, sind die topischen Achsen nur dann vergleichbar, wenn die absoluten Elementarzellen der zu vergleichenden Verbindungen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten.

Für den allgemeinsten triklinen Fall berechnen sich die topischen Parameter χ , ψ , ω eines Kristalls mit den Achsen $a:b:c$ ($b = 1$), den Winkeln α , β , γ und dem Molekularvolumen V zu

$$(1) \begin{cases} \chi = a\psi \\ \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sqrt{\sin s \cdot \sin(s-\alpha) \cdot \sin(s-\beta) \cdot \sin(s-\gamma)}}}, s = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \gamma). \\ \omega = c\psi \end{cases}$$

Für die übrigen Kristallsysteme vereinfacht sich dann

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta}} \quad (\text{monoklin}), \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}} \quad (\text{tetragonal}), \\ &= \sqrt[3]{\frac{V}{ac}} \quad (\text{rhombisch}), \quad = \sqrt[3]{V} \quad (\text{regulär}), \\ &= \sqrt[3]{\frac{V}{c} / \sin 60^\circ} \quad (\text{hexagonal}). \end{aligned}$$

Die absoluten Abmessungen des Elementarkörpers würde man aus diesen topischen Achsen erhalten, wenn man diese mit $\sqrt[3]{\frac{n}{L}}$ multipliziert, wobei n die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper, L die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Die Molekülzahl im Elementarkörper ist allgemein durch die Anzahl der Fundamentalbereiche der betreffenden Raumgruppe und durch die Molekülsymmetrie festgelegt. Im Fall einer Polymerisation kann sie aber auch die Anzahl der Fundamentalbereiche um ein ganzes Vielfaches überschreiten. Jedoch dürfen wir uns durch die Symmetrie der chemischen Strukturformeln nicht täuschen lassen. Während z. B. das Naphthalinmolekül im Kristall nur ein Symmetriezentrum besitzt, täuscht die zweidimensionale Strukturformel einen viel höheren Symmetriegrad vor.

Man kann sich also auf diese Weise schon vorher eine Anzahl möglicher Elementarkörper berechnen. Welche von diesen Möglichkeiten die richtige ist, sagt uns das Röntgenogramm¹⁾.

Die allgemeinste Methode zur Auswertung von monochromatischen Röntgenogrammen ist das Rungesche²⁾ Rechenverfahren.

Für kompliziertere Strukturen ist diese jedoch nicht immer eindeutig und Runge diskutiert die beschränkte Genauigkeit seiner Methode selbst mit folgenden Worten:

„Bei dem Versuch, die Aufgabe zu lösen, stößt man auf mancherlei Schwierigkeiten, erstens dadurch, daß die Beobachtungen der Natur der Sache nach nur eine beschränkte Genauigkeit besitzen. Denn ganzzahlige Relationen zwischen unvollkommenen Beobachtungen neigen dazu, in nichts zu zerflattern. Zweitens dadurch, daß die Werte von $\sin^2 \vartheta/2$ nicht größer als 1 sein können, mit anderen Worten, daß der Abstand d zweier benachbarten Ebenen, des Kristallgitters, um noch Interferenz hervorzurufen, nicht kleiner als $\vartheta/2$ werden kann und die Beobachtung daher bei gegebener Wellenlänge des Röntgenlichtes nur eine beschränkte Anzahl von Werten der quadratischen Form Q liefert. Drittens dadurch, daß mehrere kongruente Gitter ineinandergeschoben sein können und dadurch auch für solche Indizes h, k, l , deren entsprechender Wert von $\sin^2 \vartheta/2$ kleiner als 1 ist, die Intensität des reflektierten Strahles durch Interferenz verschwinden kann.“

Ein vollkommen voraussetzungsloses Auswerten führt also bei komplizierten Strukturen nicht zum Ziel. Wohl kann man aber in den meisten Fällen unter den oben diskutierten Möglichkeiten unter Zuhilfenahme des Rungeschen Rechenverfahrens die richtige finden.

Das Ziel ist, aus dem gemessenen Gleitwinkel des Röntgenogramms eine quadratische Funktion der hkl (Indizes der reflektierenden Netzebene) aufzustellen, welche sämtliche Interferenzerscheinungen des betreffenden Kristallgitters beherrscht. Für den allgemeinen triklinen Fall lautet sie:

$$(2) \quad 4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 + 2k_{12} hk + 2k_{13} hl + 2k_{23} kl.$$

Aus dieser Funktion berechnen sich die Kanten und Winkel des Elementarkörpers aus folgenden Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{aligned} & K = k_{11}k_{22}k_{33} - k_{11}k_{23}^2 - k_{22}k_{13}^2 - k_{33}k_{12}^2 + 2k_{12}k_{13}k_{23} \\ & \left\{ \begin{array}{ll} \frac{a^2}{\lambda^2} = \frac{k_{22}k_{33} - k_{23}^2}{K} & \frac{bc}{\lambda^2} \cos \alpha = \frac{k_{12}k_{13} - k_{23}k_{11}}{K} \\ \frac{b^2}{\lambda^2} = \frac{k_{11}k_{33} - k_{13}^2}{K} & \frac{ac}{\lambda^2} \cos \beta = \frac{k_{12}k_{13} - k_{13}k_{22}}{K} \\ \frac{c^2}{\lambda^2} = \frac{k_{11}k_{22} - k_{12}^2}{K} & \frac{ba}{\lambda} \cos \gamma = \frac{k_{13}k_{23} - k_{12}k_{23}}{K} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Für die übrigen Symmetrieklassen vereinfacht sich diese Funktion wie S. 26 angeben.

Die sechs Koeffizienten der quadratischen Form können wir als sechs skalare Produkte dreier reziproker Vektoren \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} auffassen, welche den reziproken Netzebenenabständen der Grundflächen (100), (010), (001) entsprechen.

$$(4) \quad \begin{cases} 1/4 k_{11} = \mathfrak{A}\mathfrak{A}, & 1/4 k_{22} = \mathfrak{B}\mathfrak{B}, & 1/4 k_{33} = \mathfrak{C}\mathfrak{C} \\ 1/4 k_{12} = \mathfrak{A}\mathfrak{B}, & 1/4 k_{23} = \mathfrak{B}\mathfrak{C}, & 1/4 k_{13} = \mathfrak{A}\mathfrak{C}. \end{cases}$$

Der absolute Wert des Abstandes der betreffenden parallelen Gitterebenen ergibt sich aus

$$(5) \quad \begin{cases} d_{(100)} = \frac{\lambda}{2|\mathfrak{A}|} & d_{(010)} = \frac{\lambda}{2|\mathfrak{B}|} & d_{(001)} = \frac{\lambda}{2|\mathfrak{C}|}. \end{cases}$$

Die Kantenwinkel α , β , γ des Elementarparallelepipeds sind durch die skalaren Produkte $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$, $\mathfrak{A}\mathfrak{C}$ gegeben und diese, sowie die Kanten a , b , c durch Gleichung (3) ohne weiteres zu ermitteln.

Nach dem Rungeschen Rechenverfahren geschieht die Aufstellung dieser quadratischen Form aus dem gemessenen Gleitwinkel folgendermaßen: Setzen wir, um mit ganzen Zahlen zu operieren, $Q = 10^3 \sin \vartheta/2$ und ordnen diese Werte nach ihrer Größe, nachdem wir die von der k - β -Strahlung herrührenden Linien durch eine einfache Rechnung $\left(\frac{\lambda_{k\alpha}}{\lambda_{k\beta}} = \frac{\sin \vartheta_{\alpha}/2}{\sin \vartheta_{\beta}/2}\right)$ entfernt haben.

Runge selbst geht bei der Aufstellung einer allgemeinen quadratischen Form folgendermaßen vor:

„Sei Q_1 der kleinste der beobachteten Werte der quadratischen Form, so nehmen wir $\mathfrak{A}\mathfrak{A} = Q_1$ an. Den Vektoren $2\mathfrak{A}$, $3\mathfrak{A}$ usw. müssen dann die Werte $4Q_1$, $9Q_1$ usw. entsprechen, die mit den beobachteten Werten verglichen werden können. Unter den übrigen Werten von Q sei Q_2 der kleinste. Wir setzen dann $\mathfrak{B}\mathfrak{B} = Q_2$ und suchen die beiden Werte von Q , die den Vektoren $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A} - \mathfrak{B}$ entsprechen. Nennen wir sie Q'_{12} und Q''_{12} , so muß sein:

$$(6a) \quad \begin{cases} Q'_{12} + Q''_{12} = (\mathfrak{A} + \mathfrak{B}) \cdot (\mathfrak{A} + \mathfrak{B}) + (\mathfrak{A} - \mathfrak{B}) \cdot (\mathfrak{A} - \mathfrak{B}) \\ \qquad \qquad \qquad = 2\mathfrak{A}\mathfrak{A} + 2\mathfrak{B}\mathfrak{B} = 2(Q_1 + Q_2). \end{cases}$$

Unter den beobachteten Werten von Q haben wir also zwei solche zu suchen, die zusammengenommen $2(Q_1 + Q_2)$ geben; wobei nicht ausgeschlossen ist, daß $Q'_{12} = Q''_{12}$.

Diese Gleichung ist nach der Unbekannten h_{12} aufzulösen und somit sind auch nach dem Vorausgehenden Q'_{12} und Q''_{12} gegeben.

Wir brauchen also jetzt nur noch zu untersuchen, welcher der möglichen Fälle der berechneten Q -Werte mit den gemessenen im Einklang steht. Dabei sind kleinere Abweichungen durchaus zulässig, besonders wenn es sich bei der Röntgenstrahlanalyse um gepreßte Substanzen handelt. Außerdem sind die Dichtemessungen fester Körper ungenau.

Ist die Röntgenperiode r nicht der Identitätsperiode d gleich, sondern $r = \frac{d}{i}$ *) , wobei i eine einfache ganze Zahl ist, so tritt die Interferenz erst in der i ten Ordnung auf. Läßt sich also für $d_{(100)}$, $d_{(010)}$ und $d_{(001)}$ kein gemessenes Q in der ersten Ordnung feststellen, so ist zu suchen, ob etwa für einen, zwei oder alle drei dieser Werte $\frac{Q}{4}$, $\frac{Q}{9}$ usw. zu finden ist.

Das Verhältnis $r(hkl) : d(hkl)$ läßt dann schon Schlüsse über die Anordnung der Moleküle im Elementarkörper und auch auf die Raumgruppe zu ³⁾.

Nötigenfalls hat man diese Rechnung nicht nur für ein Achsenverhältnis $a:b:c$, sondern $\frac{a}{2}:b:c$, $a:\frac{b}{2}:c$, $\frac{a}{2}:\frac{b}{2}:c$ usw. durchzuführen ⁴⁾.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn infolge des Fehlens größerer Kristalle keinerlei exakte kristallographische Messungen vorliegen, dafür aber eine gute Orientierung des Kristallpulvers, etwa durch Druck, zu erzielen ist ⁵⁾.

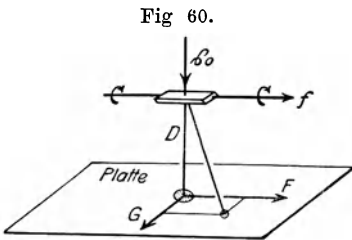
Dann nähert sich das Interferenzbild einem „vollständigen Spektraldiagramm“, welches man bei der Drehung eines Kristallsplitters um eine Achse erhält. Das Prinzip der Auswertung ist aber in beiden Fällen das gleiche. Nehmen wir an, die Orientierungsachse im ersten Fall und die Drehachse im zweiten fallen mit der kristallographischen c -Achse zusammen.

*) Als Röntgenperiode kommt der Abstand paralleler gleich besetzter Netzebenen zum Ausdruck. Unter Identitätsperiode versteht man den Abstand paralleler identischer Ebenen. Bei NaCl ist $r = \frac{d_{(100)}}{2}$, beim Diamant ist $r = \frac{d_{(100)}}{4}$.

Im allgemeinsten Fall wollen wir auch hier monokline Symmetrie zugrundelegen (a, b, c). Die Interferenzmaxima, die auf der Horizontalachse der photographischen Platte liegen ($l = 0$), müssen einer quadratischen Form

$$(8) \quad Q(h, k, 0) = \mathfrak{A}\mathfrak{A}h^2 + \mathfrak{B}\mathfrak{B}k^2 - 2\mathfrak{A}\mathfrak{B}hk$$

Genüge leisten, während die Netzebenen, welche senkrecht zur c -Achse stehen, im Idealfall (Drehdiagramm) überhaupt nicht zur Reflexion kommen. Wird jedoch die c -Achse des Kristalls unter einem Winkel $90 - \vartheta_{(001)}/2$ zum Primärstrahl geneigt, so kommt auch die (001)-Fläche in die Lage, reflektieren zu können. Dann liegt das Maximum (001) auf der vertikalen Mittellinie des Interferenzbildes. Ist $\vartheta_{(001)}/2$ sehr klein, dann tritt auch bei einem durch Druck orientierten Kristallpulver infolge der nicht vollkommenen Parallelorientierung der Kriställchen diese (001)-Reflexion auf. Es ist dann in solchen Röntgenogrammen besonders leicht, den Netzebenenabstand der c -Achse zu berechnen, besonders wenn man diese Reflexion in mehreren Ordnungen erhält.



Nach Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen
Naturwiss. Monographien. Bd. 6. Verlag von
Julius Springer, Berlin

Tritt sie jedoch nicht auf, so ist wie bei einer Drehkristallaufnahme nach der Ewaldschen Vektorbeziehung der Netzebenenabstand in Richtung der Drehachse leicht zu berechnen⁶⁾. Ist \mathfrak{s}_0 der Vektor des einfallenden, \mathfrak{s} jener des abgebeugten Strahles, so ist $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda \mathfrak{h}$, wenn $|\mathfrak{h}| = \frac{n}{d}$ ist. Besitzt nun

auf einer photographischen Platte ein beliebiger Interferenzpunkt (hkl) die Koordinaten (F, G, D) (Fig. 60), so geht durch eine einfache Rechnung die Gleichung über in

$$\frac{n}{d_{(001)}} = |\mathfrak{h}c| = \frac{1}{\lambda} \frac{F}{\sqrt{F^2 + G^2 + D^2}},$$

wenn die Drehachse mit der c -Achse zusammenfällt.

Wie ersichtlich, ist dadurch eine weitaus größere Einfachheit, Eindeutigkeit und Genauigkeit der Bestimmung erzielt. Denn nachdem der Wert der c -Achse unabhängig von den a - und b -

Werten berechnet ist, vereinfacht sich die quadratische Form auf zwei Glieder.

Bei der Bezifferung des „vollständigen Spektraldiagramms“ kann man zur Berechnung von a und b analog wie im Vorangehenden vorgehen⁷⁾. Da alle Punkte (hkc) auf annähernd parallelen Hyperbeln liegen, die Punkte (abl) auf lemniskatenähnlichen Kurven, deren Schnittpunkt mit der Hyperbel (hkc) den Punkt (hkl) ergibt, so ist eine besonders große Eindeutigkeit in der Auswertung vorhanden. Man kann auch die Gitterabstände $d_{(100)}$ und $d_{(010)}$ nach Mark¹⁾ direkt bestimmen, indem man den Kristall um die drei kristallographischen Achsen dreht und für a und b die oben für c angeführte Rechnung wiederholt. Doch ist es im Interesse einer genaueren Bestimmung unerlässlich, die quadratische Form aufzustellen, da sie allein eine Gewähr für die Richtigkeit der Rechnung gibt und man erst nach Bezifferung des Röntgenogramms daran gehen kann, aus den Intensitäten der Interferenzmaxima Schlüsse auf die Gitterstruktur zu ziehen.

Auf die Berechnung und Bezifferung der Lauephotogramme will ich hier nicht weiter eingehen, da dieses ja ausführlich in den Monographien von Ewald⁶⁾, Rinne⁹⁾ und im Handbuch der Radiologie (Bd. 5) von Marx geschehen ist.

V. Literatur.

I. Allgemeine Prinzipien.

- 1) Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.
- 2) Laue, Friedrich u. Knipping, Ann. d. Phys. **41**, 971, 1913.
- 3) Ullrey, Phys. Rev. **11**, 401, 1918.
- 4) Holtzmark, Phys. ZS. **24**, 225, 1923.
- 5) Bragg, W. H. u. W. L., Die in den Jahren 1913 bis 1915 erschienenen zahlreichen Originalarbeiten sind in den Proc. Roy. Soc. London veröffentlicht. Eine Zusammenfassung findet sich in X-Rays und Crystal Structure, London 1924, 4. Aufl. Zum größten Teil sind die ersten Originalarbeiten ins Deutsche übersetzt in der ZS. f. anorg. Chem. **90**, 1915.
- 6) Debye u. Scherrer, Phys. ZS. **17**, 277, 1916.
- 7) Hull, Phys. Rev. **9**, 89, 1917.
- 8) Seemann, Phys. ZS. **20**, 169, 1919.
- 9) Rinne, Kristallographische Formenlehre. Leipzig 1922. 4. bis 5. Aufl. Schiebold, ZS. f. Phys. **9**, 180, 1922. Vgl. Rinne, Leipz. Abhdlg. **38**, Nr. 3, 1922.
- 10) Becker, K. u. Jancke, ZS. f. phys. Chem. **99**, 242, 1921.
- 11) Bohlín, Ann. d. Phys. **61**, 421, 1920, vgl. Seemann, Ann d. Phys. **53**, 467, 1917.
- 12) Gross, R., Zentralbl. f. Min., Palaont. u. Geol. 1920, S. 52; vgl. Gross, R., Leipz. Berichte **70**, 3, 1918.
- 13) Gross, R. u. Blassmann, N., Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. **42**, 728, 1919.

II. Spektralanalyse.

- 1) Hadding, ZS. f. anorg. Chem. **122**, 195, 1922
- 2) Siegbahn, Stensson u. Lindh, ZS. f. Phys. **4**, 61, 1921; vgl. Gunther u. Stranski, ZS. f. physik. Chem. **106**, 433, 1923.
- 3) Becker, K., Die Metallbörse 1924, Heft 13, 15, 17, 19.
- 4) Coster u. Hevesy, Naturw. **11**, 133, 1923.
- 5) Coster, ZS. f. Elektrochem. **29**, 344, 1923.
- 6) Glocker, Fortschr. auf d. Gebiet d. Röntgenstrahlen **31**, 90, 1923.
- 7) Lindh, Dissertation Lund, 1924; vgl. auch ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921
- 8) Stelling, ZS. f. anorgan. Chem. **131**, 48, 1923.
- 9) Stintzing, ZS. f. phys. Chem. **108**, 51, 1923.
- 10) Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920.

III. Kristallstruktur und Stereochemie.

a) Kristallographische Grundlagen.

- 1) Runge, Phys. ZS. **18**, 509, 1917.
- 2) Laue, Enzyklopädie der math. Wiss. V/3, S. 359, 1915.
- 3) Johnson u. Toplitz, Phys. ZS. **19**, 47, 1918.
- 4) Debye u. Scherrer, Phys. ZS. **18**, 291, 1917.
- 5) Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Berlin 1919. Vgl. auch Niggli, Lehrb. der Mineralogie. Berlin 1920.
- 6) Vgl. I.) 5*).
- 7) Debye u. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918.
- 8) Ausführlich behandelt und abgeleitet in Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.
- 9) Schonfliess, ZS. f. Krist. **56**, 490, 1915.
- 10) Gross, R., Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **15**, 305, 1919.
- 11) I.) 12.

b) Elemente.

- 1) Hull, Phys. Rev. **17**, 571, 1921.
- 2) Bijvoet u. Karszen, Proc. Amst. **23**, 1365, 1922.
- 3) James, Phil. Mag. **42**, 193, 1921.
- 4) Mc Keehan, Phys. Rev. **20**, 82, 1922.
- 5) Mc Keehan, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 270, 1922.
- 6) Hull, Phys. Rev. **20**, 113, 1922.
- 7) Westgren u. Lindh, ZS. f. phys. Chem. **98**, 181, 1921.
- 8) Hull, Phys. Rev. **17**, 42, 1921.
- 9) James u. Tunstall, Phil. Mag. **40**, 233, 1920.
- 10) Bijl u. Kolkmeier, Proc. Amst. **21**, 494, 501, 1919.
- 11) I.) 11.
- 12) Scherrer, Phys. ZS. **19**, 23, 1918.
- 13) Bragg, Phil. Mag. **28**, 355, 1914. Vgl. I.) 5.
- 14) Vegard, Phil. Mag. **31**, 83, 1916.
- 15) Vegard, Phil. Mag. **32**, 65, 1916.
- 16) Alzén u. Aminoff, Geologiska Foreningens Stockholm **44**, 124, 1922.
- 17) Mc Keehan u. Cioffi, Phys. Rev. **19**, 444, 1922.
- 18) Ogg, Phil. Mag. **42**, 163, 1921.
- 19) Wever, Mitt. K. W. I. Eisenforschung. Dusseldorf **3**, 17 1922.
- 20) Hull, Phys. Rev. **18**, 88, 1921.
- 21) I.) 6.
- 22) III. a) 4.
- 23) Debye, Phys. ZS. **18**, 483, 1917.

*) Bezieht sich auf Anmerkung 5 im 1. Kapitel.

- 24) Hull, Phys. Rev. **14**, 510, 1919.
- 25) Kirchner, Ann. d. Phys. **69**, 59, 1922.
- 26) Kustner u. Remy, Phys. ZS. **24**, 25, 1923.
- 27) Scherrer, Anhang zur Zsigmondi Kolloidchemie. Leipzig, 3. Aufl., 1921.
- 28) Nachschrift bei Haber, Preuß. Akad. Berlin 1919, S. 1001.
- 29) Zitiert bei Meissner, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **17**, 268, 1921.
- 30) Becker, K. u. Ebert, F., ZS. f. Phys. **16**, 165, 1923.
- 31) Mc Keehan, Proc. Wash. Bll. of Sc. **8**, 254, 1922.
- 32) Hull, Phys. Rev. **10**, 661, 1917.
- 33) Bragg I.), 5; Bragg, W. H, Proc. Roy. Soc. **33**, 304, 1921.
- 34) Kolkmeier, Proc. Amst. **25**, 125, 1922.
- 35) Mark, Polanyi, Schmidt, Naturwissenschaften **11**, 256, 1923.
- 36) Wever, Mitt. K. W. I. Eisenforschung. Dusseldorf **4**, 81, 1923.
- 37) Nernst, Gottinger Vortrage 1913.
- 38) III. a) 7.
- 39) Groth, Chem. Ber. **47**, 2063, 1914. Willstatter, ZS. f. angew. Chem. **32**, 331, 1919.
- 40) Reis, ZS. f. Elektrochem. **26**, 412, 1920. ZS. f. Phys. **1**, 203, 1920.
- 41) Becker, K., ZS. f. Metallkunde **15**, 303, 1923.
- 42) Hofmann, K. A. u. Rochlin, Chem. Ber. **56**, 2171, 1923.
- 43) Simon u. Simson, Naturw. **11**, 1015, 1923.

c) Anorganische Verbindungen.

- 1) Bijvot u. Karssen, Proc. Amst. **25**, 27, 1922.
- 2) Espig, Leipz. Abh. **38**, 53, 1921.
- 3) Bragg, W. H, Proc. Phys. Soc. London **34**, 98, 1922.
- 4) Bragg, X Rays and Crystal Structure. London 1924.
- 5) Hull, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1168, 1919.
- 6) Bragg, W. L, Phil. Mag. **39**, 647, 1920.
- 7) Vegard, Phil. Mag. **32**, 505, 1916.
- 8) Bozorth, Journ Amer. Chem. Soc. **45**, 2128, 1923.
- 9) Vegard, Phil. Mag. **33**, 395, 1917.
- 10) Wyckoff, Journ Amer. Chem. Soc. **42**, 1100, 1920
- 11) Schiebold, Leipziger Abh **36**, Nr. 2.
- 12) Wyckoff, Amer. Journ. of Science 1920, S. 317.
- 13) Davey u. Hoffmann, Phys. Rev. **15**, 333, 1920.
- 14) Cooper, Nature **107**, 745, 1921.
- 15) Wilsey, Phil Mag. **42**, 262, 1921.
- 16) Mechling, Leipziger Abh. **38**, 1921, III.
- 17) Westgren u. Phragmen, ZS. f. phys. Chem. **102**, 1, 1922.
- 18) Gerlach, ZS. f. Phys **9**, 184, 1922.
- 19) Mc Keehan, Proc. Nat. Acad. of Science **8**, 270, 1922.
- 20) Scherrer, ZS. f. Krist. **57**, 186, 1922.
- 21) Niggli, ZS. f. Krist. **57**, 253, 1922.

- 22) Goldschmidt u. Thomassen, Vidensk. Skrifter 1923, S. 5.
- 23) I.) 6.
- 24) Wyckoff u. Posnjak, Amer. Journ. of Science **12**, 248, 1922.
Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923.
- 25) Davey u. Wick, Phys. Rev. **17**, 403, 1921.
- 26) Bartlett u. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 84, 1921.
- 27) Bozorth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2231, 1922.
- 28) Wyckoff u. Posnjak, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 30, 1922.
- 29) Aminoff, ZS. f. Krist. **57**, 180, 1922.
- 30) Vegard, ZS. f. Phys. **9**, 395, 1922.
- 31) Vegard, ZS. f. Phys. **12**, 289, 1922.
- 32) Wyckoff, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1994, 1922.
- 33) Bozorth, ebenda **44**, 1066, 1922.
- 34) Wyckoff u. Posnjak, ebenda **43**, 2292, 1921.
- 35) Wyckoff, ebenda **44**, 1239, 1922.
- 36) Dickinson, ebenda **44**, 774, 1922.
- 37) Dickinson, ebenda **44**, 276, 1922.
- 38) Wyckoff, Amer. Journ. Science **4**, 193, 1922.
- 39) Born u. Bormann, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 733, 1919.
- 40) Bragg, W. L., Phil. Mag. **40**, 169, 1920.
- 41) Fajans u. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920.
- 42) III. b) 30.
- 43) Bain, Met. and Eng. Chem. **28**, 63, 1923.
- 44) Davey, Phys. Rev. **19**, 248, 1922.
- 45) Rinne, Henschel u. Leonhardt, ZS. f. Krist. **58**, 629, 1923.
- 46) Gross, R., Zentralbl. f. Mineralogie 1919, S. 203.
- 47) Weber, ZS. f. Krist. **57**, 398, 1922.
- 48) Mc Keehan, Phys. Rev. **21**, 206, 1923.
- 49) Bragg, Phil. Mag. **30**, 305, 1915.
- 50) Bozorth, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1621, 1923.
- 51) Ewald u. Friedrich, Ann. d. Phys. **44**, 1183, 1914.
- 52) III. a) 10.
- 53) Davey, Phys. Rev. **21**, 213, 1923.
- 54) Gross, R. u. Gross, N., Neues Jahrb. f. Mineralogie **48**, 113, 1923.
- 55) Wyckoff, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 188, 1922.
- 56) Kiby, ZS. f. Phys. **17**, 213, 1923.
- 57) Scherrer u. Stoll, ZS. f. anorg. Chem. **121**, 319, 1922.
- 58) Aminoff, ZS. f. Krist. **56**, 506, 1921.
- 59) Davey, Phys. Rev. **22**, 211, 1923.
- 60) Aminoff, ZS. f. Krist. **58**, 203, 1923.
- 61) Gross, R., ZS. f. Elektrochemie **30**, 1, 1924.
- 62) Bragg, W. H., Journ. Chem. Soc. London **121**, 2766, 1921.
- 63) Astbury, Nature **112**, 53, 1923.
- 64) Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2777, 1923.
- 65) Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404, 1922.
- 66) Simon u. Simson, ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924.

- 67) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc **105**, 17, 1924.
- 68) Owen u. Preston, Proc. Phys. Soc. London **36**, 14, 49, 1923
- 69) Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.
- 70) Wilsey, Phil. Mag. **46**, 487, 1923.

d) Organische Verbindungen.

- 1) III. c) 62.
- 2) Bragg, W. H., Proc. Phys. Soc London **34**, 33, 1921; **35**, 167, 1922.
- 3) Astbury, Proc. Roy. Soc. London **102**, 506, 1923.
- 4) Astbury, ebenda **104**, 219, 1923.
- 5) Bragg, W. H. u. Morgan, ebenda **104**, 437, 1923.
- 6) Dickinson u. Raymond, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 22, 1923.
- 7) Gonell u. Mark, ZS. f. phys. Chem. **107**, 181, 1923.
- 8) I.) 10.
- 9) Becker, K. u. Rose, ZS. f. Phys **14**, 369, 1923.
- 10) Mark u. Weissenberg, ebenda **16**, 1, 1923.
- 11) Mark u. Weissenberg, ebenda **17**, 301, 1923.
- 12) Becker, K. u. Jancke, ZS. f. phys. Chem. **99**, 267, 1921.
- 13) Muller, A., Journ. Chem. Soc. London **123**, 2043, 1923. Shearer, ebenda **123**, 3152, 1923. Muller, A u. Shearer, ebenda **123**, 3156, 1923.
- 14) Nernst u. Hesse, Schmelz- und Siedepunkte 1896.
- 15) Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **109**, 221, 1920.
- 16) Levene u. West, Journ. Biol. Chem. **18**, 463, 1914.
- 17) Piper u. Grindley, Proc. Phys. Soc. London **35**, 269, 1923.

e) Mischkristalle.

- 1) Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **107**, 1, 1919.
- 2) Vegard, ZS. f. Phys. **5**, 17, 1922.
- 3) Kirchner, Ann. d. Phys. **69**, 59, 1922.
- 4) Mc Keehan, Phys. Rev **19**, 537, 1922.
- 5) Young, Phil. Mag. **46**, 291, 1923.
- 6) Aminoff u. Phragmén, ZS. f. Krist. **56**, 510, 1921.
- 7) III. b) 30.
- 8) Mc Keehan, Phys. Rev. **21**, 334, 1923.
- 9) III. b) 7.
- 10) III. c) 22.
- 11) III. b) 7.
- 12) III c) 68.

f) Einfluß von Temperatur auf das Raumgitter.

- 1) Debye, Ann d. Phys **43**, 87, 1914
- 2) Laue u. v. d. Lingen, Phys. ZS. **15**, 75, 1914.
- 3) I) 5.
- 4) Backhurst, Proc. Roy. Soc. London **102**, 340, 1922.
- 5) Pirani u. Föhse, ZS. f. Elektrochemie **29**, 168, 1923.

g) Schlußbetrachtung.

- 1) Burger, Physica **2**, 114, 1922.
- 2) Nishikawa u. Ono, Tokio-Sugaku-Butwigakkwai-Kizi (2) **7**, 131, 1913.
- 3) III. b) 27.
- 4) Herzog u. Jancke, ZS. f. Phys. **3**, 169, 1920.
- 5) Herzog u. Jancke, Naturwissenschaften **9**, 80, 1921. Festschrift der K. W. Gesellsch. Berlin 1921, S. 118.
- 6) Huckel, Phys. ZS. **22**, 561, 1921.
- 7) Keesom u. Smedt, Proc. Amst. **32**, 72, 1923.
- 8) Wyckoff, Amer. Journ. Science **5**, 455, 1923.

IV. Anhaltspunkte zur rechnerischen Auswertung monochromatischer Röntgenogramme.

- 1) Becker, K., Diss. Dresden 1922, „Röntgenspektroskopie an organischen Verbindungen“.
- 2) III a) 1
- 3) III. a) 5.
- 4) III. c) 21.
- 5) Becker, K., Herzog, Jancke, Polanyi, ZS. f. Phys. **5**, 61, 1921. I.) 10.
- 6) Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 270. Berlin 1923.
- 7) I.) 9.
- 8) III. d) 10, 11.
- 9) Rinne, Kristallographische Formenlehre, 1922, Leipzig, 4. bis 5. Aufl. Marx, Handbuch d. Radiologie V, 1919 (Röntgenstrahlen).

Bisher erschienene Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 16. Dr. Siegfried Valentiner-Clausthal: *Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. In elementarer Darstellung.* 2. erweiterte Auflage. Mit 5 Abbildungen. M. 4,50.
- Heft 17. Dr. Hans Witte-Wolfenbüttel: *Raum und Zeit im Lichte der neueren Physik.* Eine allgemeinverständliche Entwicklung des raumzeitlichen Relativitätsgedankens bis zum Relativitätsprinzip der Trägheitssysteme. 3. Aufl. Mit 18 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 18. Dr. Erich Hupka-Tsingtau: *Die Interferenz der Röntgenstrahlen.*
- Heft 19. Prof. Dr. Robert Kremann-Graz: *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen.* Mit 20 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 20. Dr. Erik Liebreich-Berlin: *Rost und Rostschutz.* Mit 22 Abbild. M. 3,25.
- Heft 21. Prof. Dr. Bruno Glatzel-Berlin: *Elektrische Methoden der Momentphotographie.* Mit dem Bild des Verf. und 51 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 22. Prof. Dr. med. et phil. Carl Oppenheimer: *Stoffwechselpermente.* M. 2,50.
- Heft 23. Dr. Alfred Wegener-Hamburg: *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane.* 3. gänzlich umgearbeitete Auflage, erschien als Bd. 66 unserer Sammlung „Die Wissenschaft“.
- Heft 24. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Die Härtung der Fette.* 2. vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 5 Abbild. M. 6,—.
- Heft 25. Prof. Dr. A. Wassmuth-Graz: *Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 26. Dr. A. Lipschütz-Bern: *Zur allgemeinen Physiologie des Hungers.* Mit 39 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 27. Prof. Dr. C. Doelter-Wien: *Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine.* Mit 2 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 28. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Neuere Gerbethoden und Gerbetheorien.* M. 4,50.
- Heft 29. Dr. Erik Hägglund-Bergvik (Schweden): *Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol.* 2. Auflage. Mit 6 Abbild. und einer Tafel. M. 3,50.
- Heft 30. Dr. techn. M. Vidmar-Laibach: *Moderne Transformatorentragen.* Mit 10 Abbildungen.
- Heft 31. Dr. Heinr. Faßbender-Berlin: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin.* Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter-Karlsruhe: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen.* Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann-Berlin-Lankwitz: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen.* Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller-Bonn: *Theorie der Gezeitenkräfte.* Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer-Zürich: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen.* Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke-Charlottenburg: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. A. Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61.—65.Tausend.) Mit 4 Fig. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel-Danzig: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges.* Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing-Berlin: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz u. ihre technische Bedeutung.* Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz-Freiburg i. Br.: *Feuerfeste und hochteuerteste Stoffe.* 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbild. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren.* Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans, *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen.* 4. Auflage. M. 5,—.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz, *Quarzglas und Quarzgut.* Mit 43 Abb. M. 2,50.