

## Röntgenstrahlen und Aufbau der Materie

Von P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER, Zürich

### I. Die Erforschung der Kristallstrukturen mittels der Röntgeninterferenzen

Vom allgemeinen Standpunkte der Naturwissenschaften aus darf die Bereicherung der Kenntnisse über die Struktur der Materie mit Hilfe der Röntgenstrahlinterferenzen als ein Hauptergebnis der Röntgenstrahlenphysik gewertet werden. Schon 1896, kurz nach der Entdeckung dieser Energieart durch W. C. RÖNTGEN, haben E. WIECHERT und G. STOKES vermutet, daß es sich um mit dem Licht verwandte Strahlen kürzerer Wellenlängen handele. Aus Versuchen von B. WALTER und R. POHL (1908 und 1909) und deren Auswertungen durch P. P. KOCH (1912) schätzte A. SOMMERFELD (1912) die Wellenlänge auf  $4 \cdot 10^{-7}$  cm. Der endgültige Beweis, daß Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen kleinerer Wellenlänge als Licht (gesamter Spektralbereich etwa von  $5 \cdot 10^{-7}$  bis  $1 \cdot 10^{-11}$  cm) sind, gelang auf Anregung von M. von LAUE (1912) den Experimentatoren W. FRIEDRICH und P. KNIPPING. Es handelt sich bei diesem die experimentelle Strukturforschung einleitenden wichtigen Ereignis, 17 Jahre nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen, um eine für die Entwicklung der Wissenschaften so typische Erscheinung, daß es sich lohnt, etwas näher auf die Vorgeschichte einzugehen. Schon im 17. und 18. Jahrhundert wurden einzelne Erscheinungen der Kristalle auf gesetzmäßige Anordnung elementarer Einheiten zurückgeführt, und RENÉ JUST HAUY hatte 1781/82 eine auf Raumteilung beruhende Theorie des Kristallbaues entworfen. Allein erst 1848 gelang es A. BRAVAIS, mit Hilfe des Begriffes der Raumgitter, ein die makroskopischen Symmetrieverhältnisse widerspiegelndes Bild der Anordnung diskreter materieller Teilchen im Kristall zu entwickeln. Über CHR. WIENER, L. SOHNCKE, C. JORDAN erfolgte 1891 durch A. SCHOENFLIES und (mehr vom Standpunkte der Raumteilung aus) gleichzeitig durch E. v. FEDOROW (wenigstens im Schema) die erschöpfende mathematische Ableitung aller möglichen mit den Kristalleigenschaften verträglichen Teilchenanordnungen. So lag bereits vier Jahre vor der Entdeckung der Röntgenstrahlen der mathematische Teil einer allgemeinen Kristallstrukturtheorie vor; doch blieb, da experimentelle Nachweise und spezielle Strukturbestimmungen noch nicht im Bereich des Möglichen lagen, alles Arbeits-

hypothese. Viele Kristallographen lehnten es ab, näher auf diese Anschauungen einzugehen, und die theoretischen Ergebnisse von SCHOENFLIES und v. FEDOROW blieben unausgewertet. In Deutschland war P. VON GROTH (1843–1927) einer der wenigen Kristallographen, der dem raumgitterartigen Aufbau der Kristalle aus atomaren Teilchen größere Beachtung schenkte. So ist es kein Zufall, daß in München, wo W. C. RÖNTGEN als Physiker und P. VON GROTH als Mineraloge lehrten, M. VON LAUE den Gedanken faßte, durch Interferenzversuche an natürlichen Kristallgittern gleichzeitig die Wellennatur der Röntgenstrahlen und die Gitterstruktur der Kristalle zu beweisen. Gerade weil beide Voraussetzungen noch unbewiesen waren, hatte das Gelingen des Experiments eine ungeahnte Wirkung. Allerdings schien es zunächst schwierig zu sein, aus den Interferenzmustern, den sogenannten LAUediagrammen, etwas Spezielles über die Kristallstruktur auszusagen. M. VON LAUE, der als Nachfolger von A. EINSTEIN und P. DEBYE im Jahr der Entdeckung der Interferenzerscheinungen auf den Lehrstuhl der theoretischen Physik der Universität Zürich berufen wurde, konnte jedoch schon 1914 in einem Artikel der Festschrift zur Einweihung der Neubauten dieser Universität auf die ersten, 1913 erfolgten Strukturbestimmungen durch W. H. BRAGG und W. L. BRAGG aufmerksam machen. Die Überlegung von W. H. und W. L. BRAGG, daß man die LAUESchen Interferenzen als selektive Reflexion an Netzebenen deuten könne, wobei eine einfache Beziehung zwischen dem  $\lambda$  des Röntgenlichtes und dem Abstand gleichbelasteter Netzebenen aufstellbar war, erleichterte außerordentlich die Auswertung und führte zu einer besonderen Methode der Strukturbestimmung mit monochromatischem Röntgenlicht, der BRAGGSchen Methode.

Sicherlich aber haben die schon vor der Jahrhundertwende erfolgten Arbeiten von W. BARLOW, in denen Kristallstrukturen in Form von Kugelpackungen dargestellt wurden, wesentlich dazu beigetragen, daß diese ersten Versuche der englischen Physiker, Kristallstrukturen abzuleiten, zu so anschaulichen und in der Folgezeit in jeder Hinsicht als richtig befundenen ersten Ergebnissen führten. Denn noch wurde die mathematische Strukturtheorie nicht in ihrem die volle Mannigfaltigkeit erschließenden Umfang zu

Rate gezogen, und das war wohl auch für die Bestimmungen der relativ einfachen Strukturen von Diamant, Steinsalz, Sylvin, Zinkblende, Fluorit und Pyrit nicht notwendig.

In der Folgezeit mußte in dreifacher Hinsicht eine Entwicklung einsetzen, damit schwierigere Aufgaben bewältigt werden konnten:

1. Es mußte eine eingehendere Theorie der Interferenzeffekte, der Temperatur-, Struktur- und LORRENTZfaktoren zur Bewertung der Intensitätsverhältnisse geschaffen werden. Daran beteiligten sich sehr viele hervorragende Physiker. Die Berechnung von Atomfaktoren und die FOURIERanalyse von Gitterfunktionen unter Benutzung des sogenannten reziproken Gitters (P. P. EWALD) sind besonders zu erwähnen.

2. In apparativer und methodischer Hinsicht mußten wesentliche Verbesserungen und Ergänzungen angebracht werden. Zur BRAGGSchen Spektrometermethode, bei der mit monochromatischem Röntgenlicht die den Netzebenenserien zuzuordnenden Reflexionen verschiedener Ordnung einzeln studiert werden, kamen die *Drehkristallmethoden* nach DE BROGLIE, POLANYI, SCHIEBOLD usw., weiterentwickelt zur *Röntgengoniometermethode* nach WEISSENBERG-BÖHM, SAUTER, SEEMANN und anderen, gleichfalls unter Benutzung von monochromatischem Röntgenlicht und Einkristallen.

Schon 1916 hatten P. DEBYE und P. SCHERRER gleichzeitig mit W. HULL ein Verfahren für Pulvergemenge ausgearbeitet, das in wesentlichem Maße den Anwendungsbereich erweiterte. Besonders durch den Vergleich der Pulver-Interferenzdiagramme von Substanzen unbekannter Strukturen mit solchen isomorpher bekannter Strukturen gelang es rasch, die Zahl der Bestimmungen zu vermehren. Viel weniger gut zu einer eigentlichen Analyse der Massenverteilung eignete sich das ursprüngliche LAUESche Verfahren mit polychromatischem Licht und senkrechtem Einfall auf bestimmte Kristallflächen. Eine große Serie von Aufnahmen an Kalzit wurde durch SCHIEBOLD in diesem Sinne ausgewertet.

3. 1919 erfolgte in einer «Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums» die erste explizite mathematische Darstellung der Strukturverhältnisse aller möglichen 230 verschiedenen Symmetriefälle der Raumgitterstrukturen unter Angabe der in jedem dieser Raumsysteme auftretenden verschiedenen Zähligkeiten, Symmetriebedingungen, Freiheitsgrade der Punktlagen und ihrer Gitterkomplexbildung. Es erwies sich für kompliziertere Verbindungen als notwendig, primär nicht nur die Raumgitterkonstanten zu bestimmen, sondern auch die mögliche Zuordnung zu ganz bestimmten Raumsystemen. Und es gelang, auf Grund der geometrischen Verhältnisse und daraus ableitbarer Auswahlregeln für die Interferenzmaxima *röntgenometrische Raumsystemsbestimmungstabellen* zu

konstruieren. Kenntnis des Raumsystems mit seinen durch die Symmetrieverhältnisse gegebenen Punktanordnungsmöglichkeiten gestattet aber bei Kenntnis der Raumgitterkonstanten und der Zahl der Atome in der Raumgittereinheit eine streng wissenschaftliche Diskussion der mit den Interferenzerscheinungen verträglichen Teilchenanordnungen. Die Bedeutung dieses Hilfsmittels wurde daher rasch erkannt, schon 1922 erschienen weitere analoge Tabellenwerke von R. W. G. WYCKOFF und 1924 von W. T. ASTBURY und K. YARDLEY, 1929 solche von F. RINNE und E. SCHIEBOLD.

Inzwischen wurden die Auslöschungsgesetze strenger gefaßt und unter voller Berücksichtigung der Vieldeutigkeit bei gegebener Auswahlregel in integrale, zonale und seriale aufgeteilt. Als 1930 Neuauflagen dieser geometrisch-mathematischen Arbeiten fällig waren, wurde an einer anlässlich einer Konferenz der Faraday Society in London beschlossenen Zusammenkunft führender Strukturforscher im mineralogischen Institut beider Hochschulen Zürichs unter Berücksichtigung aller geäußerten Bedürfnisse das Programm zu einem internationalen Tabellenwerk ausgearbeitet. 1935 konnten in zwei Bänden die heute unentbehrlichen «Internationalen Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen» herausgegeben werden. An ihnen wirkten mit: W. T. ASTBURY, J. D. BERNAL, A. J. BRADLEY, W. H. und W. L. BRAGG, E. BRANDENBERGER, P. P. EWALD, C. HERMANN, R. W. JAMES, N. H. KOLKMEIJER, M. LAUE, K. LONSDALE, CH. MAUGUIN, P. NIGGLI, L. PAULING, E. SCHIEBOLD, A. SCHLEDE, E. SCHNEIDER, J. WEST, N. WOOSTER, R. W. G. WYCKOFF, die Royal Society of London, die Preußische Akademie der Wissenschaften, die National Academy of U.S.A., die Rockefeller Foundation, Le Ministère de l'Education nationale de France, Het Nederlandsch Ministerie van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen und vier niederländische wissenschaftliche Vereinigungen. Die Kristallstrukturbestimmung selbst wurde weitaus in erster Linie durch die Arbeiten von W. H. und W. L. BRAGG mit ihren Mitarbeitern gefördert; diese Schule war besonders auf dem Gebiet der Silikate und der organischen Verbindungen bald führend. Daneben wuchs ständig die Zahl der sich der Kristallstrukturerforschung zuwendenden Institute, und manche einfacher gebaute Substanzen wurden ihrer Konstitution nach durch V. M. GOLDSCHMIDT aufgeklärt. Die Zeitschrift für Kristallographie wuchs zum zentralen Organ aus. In ihr erschienen nicht nur wichtige Strukturbestimmungen aus den Laboratorien aller Kulturländer, in Ergänzungsbänden wurde durch sehr sorgfältig redigierte Strukturberichte (bis 1939 sieben Bände) eine lückenlose Dokumentation der Ergebnisse geschaffen. Leider hat der Krieg diese schöne internationale Zusammenarbeit, die auf einem neuen Forschungsgebiet fast von Anfang an funktionierte und eine Zersplitte-

rung verhinderte, vollständig unterbrochen<sup>1</sup>, doch ist zu hoffen, daß eine Neuregelung nicht lange auf sich warten läßt. Denn nur dadurch, daß es jederzeit möglich war, die ständig anwachsende Fülle neuer experimenteller Daten zu verifizieren und zu überblicken, gelang es, im Zeitraum von drei Jahrzehnten eine neue Wissenschaft, die *Kristallstereochemie*, zu begründen und soweit auszubauen, daß bereits heute die Grundprinzipien sich klar und deutlich herausschälen.

1919 hatte P. VON GROTH mit dem 5. Band der «Chemischen Kristallographie» das Standardwerk der phänomenologischen Kristallchemie zum Abschluß gebracht. Viele wichtige Gesetzmäßigkeiten über das Verhalten der atomaren Bestandteile (besonders in bezug auf ihre Raumbeanspruchung) ließen sich bereits daraus ableiten, allein nach Kenntnis einer größeren Zahl von Strukturen konnten nun Kernabstände, Koordinationsschemata und Koordinationszahlen bestimmt und räumliche Pauschaleffekte atomistisch gedeutet werden. Bald gelang es, die Gesetzmäßigkeiten zu formulieren und unter Ausbau des mathematisch-geometrischen Teiles der Strukturlehre eine auch die Molekularchemie mit umfassende, allgemeine Stereochemie der Atomverbände zu schaffen. Hiebei erwiesen sich auch für dieses große Gebiet der Lehre von der räumlichen Lagerung der Atome in einer Verbindung die Vorstellungen, welche A. WERNER von 1891 an entwickelt hatte, als außerordentlich fruchtbringend. Heute lassen sich Erscheinungen auf ganz verschiedenen Teilgebieten der Chemie unter analogen Gesichtspunkten zusammenfassen, so daß zur Zeit wohl keine Wissenschaft so sehr wie die Chemie als Ganzes vor einer sicherlich die Forschung befriedigenden und die Übersicht erleichternden Sanierung und Neufassung ihres Begriffssystems steht. Ist noch 1874 J. H. VAN 't HOFF als Phantast bezeichnet worden, als er auf organische Verbindungen Ergebnisse der Kristallographie anwandte, um die Gestalt der Moleküle zu beschreiben, so ist es heute zu einer Hauptaufgabe der Kristallkunde geworden, nicht Kristallformen, sondern ihnen korrelative Punkt- bzw. Teilchenkonfigurationen zu behandeln und — abgesehen von der phänomenologischen Kristallmorphologie — die Polyeder nur als besonders anschauliche Hilfsmittel (z. B. in der Form der Koordinationspolyeder) zu benutzen.

Derjenige, der sich in die Lehre von den Punktkonfigurationen eingearbeitet hat, der also imstande ist, die Mannigfaltigkeit zu beurteilen, die selbst unter

<sup>1</sup> Von den vier Herausgebern und Redaktoren P. NIGGLI, P. P. EWALD, K. FAJANS, M. VON LAUE der von P. VON GROTH 1877 begründeten Zeitschrift traten infolge des Umsturzes in Deutschland und der Kriegsergebnisse die ersten drei 1939/40 von der Leitung der in Leipzig gedruckten Zeitschrift zurück, während M. VON LAUE versuchte, soweit als möglich das Werk bis 1944 traditionsgemäß weiterzuführen. Zwischen 1920 und 1940, der Jahre, während derer die Hauptredaktion in Zürich war, sind rund 50 Bände erschienen, mit vielen Originalabhandlungen in deutscher, englischer, französischer und italienischer Sprache.

Innehaltung gewisser Voraussetzungen denkbar ist, wird besonders durch die ausgesprochene Selektion auf eine relativ kleine Zahl tatsächlich verwirklichter Strukturtypen beeindruckt. Was J. STEINER von der projektiven Geometrie sagte, gilt für die Materialisierung der Punktkonfigurationen: «Die Natur geht von wenigen Grundelementen aus, um mit möglichster Sparsamkeit und auf einfachste, wohlgeordnete Weise den ‚Figuren‘ unzählig viele Eigenschaften zu verleihen.» In der von den Bindungsarten weitgehend unabhängigen Geometrie der atomaren Bauverbände, die bereits heute ihre eigene, die Zusammenhänge betonende Terminologie besitzt, kommt in dominierender Weise das *Symmetriprinzip* zur Geltung. Es läßt sich etwa wie folgt formulieren:

a) Den für die Bindungen in Frage kommenden äußeren Elektronenhüllen der Atome kommen bei relativ symmetrischer Kraftfeldwirkung ausgezeichnete Funktionenwerte zu. Charakteristische Regeln stellen zwischen verschiedenen Zuständen gleicher und artgleicher Atome enge Beziehungen her, aus denen nicht nur die weitverbreiteten Analogien, sondern auch die Unterschiede im Verhalten bei der Verbandsbildung ableitbar sind. Bekanntlich vermag die Anordnung der chemischen Elemente im sogenannten periodischen System, besonders in seiner quantenmechanischen Deutung, manche Auskünfte zu vermitteln. In den Verbindungen verhalten sich viele Atomarten zueinander *diadisch*, d. h. sie können sich unter relativ geringfügiger und bereits vorausberechenbarer Änderung der Konfigurationsverhältnisse gegenseitig ersetzen; sie sind dann, was sicherlich eine Aussage der Symmetrielehre ist, geometrisch gleichwertig oder pseudogleichwertig.

b) Die Art und Weise, wie sich bei der Verbandsbildung um ein Atom andere daran direkt gebundene Teilchen gruppieren, nennt man die *Koordinationsverhältnisse*. Bei gegebener, aus dem Atombau weitgehend deduzierbarer *Koordinationszahl* entsteht in Abhängigkeit von den Raumbeanspruchungsverhältnissen der Teilchen stets ein möglichst hochsymmetrisches Koordinationsschema. Mit anderen Worten: wählt man die Schwerpunkte der Liganden um ein Zentralatom zu den Ecken eines *Koordinationspolyeders*, so hat dieses die Tendenz, einen hochsymmetrischen Körper zu bilden. Die oft nur geringfügigen allfälligen Deformationen sind bereits auf Sondereffekte des Atombaus oder des Einflusses der weiteren Nachbarschaft zurückführbar.

c) Sind bei Substitutionen stärkere Deformationen zu erwarten, so treten sie öfters nicht auf, es geht der Strukturtypus *springhaft* in einen neuen, wieder relativ hochsymmetrischen Bauplan über, der den neuen Bindungs- und Raumbeanspruchungsverhältnissen besser angepaßt ist. Jeder ausgezeichnete Strukturtypus aber besitzt ein über ein kleineres oder größeres Intervall sich erstreckendes Toleranz- und Existenz-

feld, innerhalb dessen er niedrigsymmetrischen gegenüber bevorzugt ist.

Es ist gelungen, einige der für die Auswahl der Bauarten maßgebenden Prinzipien geometrisch zu fassen und darauf fußend diejenigen Strukturen gesondert abzuleiten, die bereits weitgehend der tatsächlich verwirklichten Mannigfaltigkeit entsprechen. Mehrfach wurden so mit schon bekannten «gleichrangige» Strukturvarianten beschrieben, die später auch experimentell nachgewiesen werden konnten.

Die Selektion in geometrischer Hinsicht, bedingt durch das Auftreten weniger typischer Grundkonfigurationen, hat naturgemäß zur Folge, daß sich zwischen vielen, zunächst scheinbar ganz verschiedenartigen Strukturen enge verwandschaftliche Beziehungen auffinden lassen. Eine *vergleichende Stereochemie*, im besonderen *Kristallstereochemie*, ist entstanden, die diesen Zusammenhängen nachgeht. Sie ist nicht nur Geometrie geblieben, sondern hat sehr stark die experimentelle Kristallchemie beeinflußt, denn manche Beziehungen zwischen verschiedenen Strukturen lassen sich als Reaktionen, Platztauschvorgänge, Umwandlungen, Einlagerungen, Veränderungen mit Leerstellenbildung realisieren.

Ein wichtiges Problem ist das der Anpassungsfähigkeit einer Kristallstruktur an variable äußere Bedingungen geworden. Es handelt sich um die *Abgrenzung der Kristallarten gegeneinander* und die Bestimmung der inneren, ihnen zukommenden Variabilität.

Eine weitere, bereits vor 25 Jahren formulierte Fragestellung erlangt gleichfalls zunehmende Bedeutung, nämlich die des Verhältnisses der strengen Raumgittertheorie zum *Realkristallbau*. Man kann davon sprechen, daß gegenüber den Baugesetzen der Idealkristalle systematische und unsystematische Abweichungen und Fehlordnungen auftreten. Ihr Studium ist besonders technisch von Bedeutung, da ja viele Werkstoffe Kristallaggregate sind. Wichtig ist es, diese *Kristallpathologie* im weitern Sinne des Wortes nicht nur beschreibend genau zu fassen, sondern den Ursachen nachzugehen und Mittel und Wege anzugeben, die zur Verbesserung und Erholung führen.

Vergleicht man die Kristallkunde vor 30 Jahren mit den heute überall spürbaren Ansätzen einer neuen Behandlungsweise, so tritt die umwälzende Bedeutung, die der neuen Methode der Durchstrahlung der Kristalle mit Röntgenlicht zukommt, in überwältigender Weise zutage. Doch muß ausdrücklich betont werden, daß in dieser kurzen Zeitspanne die großen Fortschritte nur deshalb möglich waren, weil schon vorher die Kristallchemie ein ungeheures Tatsachenmaterial zusammengetragen hatte und eine mathematische Theorie der Kristallstrukturen bereits vorlag. Die neue Experimentalmethode hat wichtige, in sich sorgfältig ausgebaute Wissensgebiete aktiviert und fand ihrerseits wesentliche Teile, die sie zur weiteren Entwicklung benötigte, wohlgeordnet vor.

Und noch ein Zweites darf nicht vergessen werden. In der an die Entdeckungen anschließenden Hauptentwicklungsperiode (von Mitte der zwanziger Jahre bis Ende der dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts) gelang es, nach Überwindung mancher Schwierigkeiten, eine vortreffliche, jedoch völlig freiwillige und zwanglose internationale Zusammenarbeit der Kristallstrukturforscher in die Wege zu leiten, die Auswertungen und Zusammenfassungen außerordentlich erleichterte.

## II. Die Röntgeninterferenzen als allgemeines Hilfsmittel naturwissenschaftlicher Forschung und materialtechnischer Prüfung

Die Bedeutung der Röntgeninterferenzen erschöpft sich indessen bei weitem nicht in einer experimentellen Bestimmung von Kristallstrukturen. Mannigfacher Art sind ihre weiteren Anwendungen, die sich heute ebenso sehr das Gesamtgebiet der naturwissenschaftlichen Forschung wie der technischen Materialprüfung erschlossen haben.

Zunächst ergeben Röntgenstrahlen nämlich nicht nur an Kristallen, sondern an jeglicher aus Atomen aufgebauten Materie typische Beugungerscheinungen, also auch an amorph festen Stoffen, an Flüssigkeiten und Gasen. Selbst bei diesen lassen die Beugungsphänomene, obschon nicht gleich unmittelbar und eindeutig wie im Falle der Kristallinterferenzen, die den Stoffen zukommende Atomgruppierung experimentell ermitteln. So ist es möglich, bei aus Molekülen aufgebauten Gasen etwas über die Lagerung der Atome in den Molekülen auszusagen, bei Flüssigkeiten überdies den Grad der mittleren molekularen Ordnung zu beurteilen. Von der Erforschung der Kristallstrukturen ausgehend, sind heute die auf den Röntgeninterferenzen beruhenden Methoden (oft vorteilhaft ergänzt durch ganz entsprechende Versuche mit Elektronenstrahlen) zum universellsten Mittel der *Konstitutionsaufklärung chemischer Verbindungen aller Art* geworden. Sie sind den klassischen Verfahren des rein chemischen Konstitutionsnachweises in gewissen Fällen vor allem darin überlegen, daß sie sich auf alle Zustände der Materie und nicht nur bevorzugt auf Gase und Lösungen anwenden lassen, und dazu die Atomlagerung nicht nur relativ, sondern absolut zu bestimmen erlauben.

Dazu kommt ein Weiteres, das die Bedeutung, welche die Röntgenstrahlen heute erlangt haben, erst ganz ermessen läßt: Die an kristallisierten Körpern im speziellen möglichen Röntgeninterferenzerscheinungen haben sich als ein außerordentlich aufschlußreiches Kennzeichen nicht nur der Kristallstrukturen an sich, sondern auch ihres besonderen Zustandes erwiesen. Dabei übertreffen die röntgenographischen Verfahren als Mittel zur Bestimmung und Charakterisierung des

speziellen Kristallzustandes alle andern hierfür bisher entwickelten Methoden, wie etwa die in der klassischen Kristallographie bekannten. Sie lassen sich nämlich im Gegensatz zu den letztern auch bei Kristalldimensionen weit unter dem Auflösungsvermögen von Mikroskop und Ultramikroskop, ja selbst des Übermikroskops erfolgreich anwenden. Die Möglichkeit, durch den Beugungsversuch mit Röntgenstrahlen auch derartige, bloß submikroskopisch kleine Gebilde auf ihre atomistische Struktur hin zu untersuchen und zu charakterisieren, hat erst die *überragende Bedeutung des kristallisierten Zustandes* als normale Erscheinungsform der festen Körper offenbart. Unzählige natürliche und künstliche feste Stoffe, die ehemals als amorph beschrieben wurden, darunter sowohl Materialien der Technik als auch Baustoffe der Lebewesen, haben sich auf Grund ihres Verhaltens beim Röntgeninterferenzversuch als Haufwerke submikroskopisch kleiner Kristalle und damit als kristallisierte Materie erwiesen.

Seit der Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen sind bereits an mehreren tausend Kristallarten deren individuelle Röntgeninterferenzen festgestellt und diese Daten zum Teil in Tabellenwerken zur röntgenographischen *Bestimmung der Kristallarten* (vergleichbar den spektroskopischen Atlanten zur Ermittlung der chemischen Elemente auf dem Wege einer Spektralanalyse) vereinigt worden. Weiterer Ausbau dieser Datensammlungen mit der Absicht, sie zu eigentlichen, in sich geschlossenen Bestimmungsschlüsseln der Kristallarten an Hand ihrer Röntgeninterferenzen zu gestalten, stellt eines der nächsten Ziele wissenschaftlicher Gemeinschaftsarbeit dar und dürfte den Anwendungsbereich der röntgenographischen Methoden speziell im Hinblick auf eine seriennäßige Verwertung erneut wesentlich ausweiten. Dies um so mehr, als sich auch die Erscheinung der Polymorphie als weit verbreiteter erwiesen hat, als früher angenommen wurde, so daß neben der formelmäßigen Zusammensetzung einer chemischen Verbindung stets auch nach der speziellen Modifikation, in der sie vorliegt, zu fragen ist. Sodann aber auch, weil es mittels der Röntgendiagramme gelingt, nicht nur reine Kristallarten einzeln zu bestimmen, sondern in Gemischen aus mehreren Kristallarten die Komponenten festzustellen. Es liegt somit oft im Röntgeninterferenzverhalten ein besonders einfaches Mittel vor, um zu entscheiden, ob im Einzelfall Gemenge, Mischkristalle irgendwelcher Art oder selbständige, neue Kristallarten (Verbindungen) vorliegen. Bereits heute sind röntgenographische Untersuchungen dieser Zielsetzung häufig. Sie kommen im Rahmen der reinen wie der angewandten Forschung laufend zur Durchführung: längst nicht mehr auf dem Gebiet der Kristallkunde allein, sondern darüber hinaus in der Mineralogie, Gesteins- und Bodenkunde im allgemeinen, dazu in chemischen Laboratorien aller Art, hier als

wertvolle, oft gar unerlässliche Ergänzung der chemischen Analyse und zudem besonders bedeutsam bei der physikalisch-chemischen Untersuchung ganzer Systeme, sodann auf dem Gesamtgebiet der Materialprüfung beim Studium der sämtlichen Werkstoffe, und schließlich in mannigfacher Anwendung bei biologisch-medizinischer Problemstellung am gesunden oder kranken Organismus.

Sehr oft beschränken sich derartige röntgenographische Untersuchungen nicht auf die Feststellung der anwesenden Kristallarten. Die spezielle Beschaffenheit der Interferenzeffekte ermöglicht eine nähere *Charakterisierung des besondern Zustandes der fraglichen Kristalle*, ihrer Größe und Form oder ihrer Anordnung im Verband des Kristallhaufwerks. Für die Lösung solcher Aufgaben sind im Laufe der letzten Jahrzehnte zahlreiche Sondermethoden entwickelt worden, wobei die Bestimmung von *Größe und Form submikroskopisch kleiner Kristalle* und die Analyse geregelter Kristallhaufwerke auf ihre speziellen *textuellen Verhältnisse* hin besondere Bedeutung erlangt haben. Außerdem eignen sich die Röntgeninterferenzen in ausgezeichneter Weise zur Beurteilung der *Kristallgüte*, beispielsweise der Beeinträchtigung dieser «Güte» durch Störungen der normalen Gitterordnung, wie sie in ganz verschiedener Art und aus den verschiedensten Ursachen sich ergeben können. Den röntgenographischen Methoden ist fast ausschließlich unsere heute schon recht weit gediehene, wenn auch noch längst nicht vollkommene Einsicht in den *submikroskopischen Realbau der Kristalle* zu verdanken, wobei den Gitterstörungen, die im Gefolge einer plastischen Verformung von Kristallen auftreten oder die den Kristallzustand aktiver Stoffe kennzeichnen, besondere Aufmerksamkeit zuteil wurde.

Die Möglichkeit, bereits Kristallkeime von bloß submikroskopischen Abmessungen nachzuweisen und ihrer Art nach zu bestimmen, dazu den durchschnittlichen Zustand der Kristalle bis auf Dimensionen von ca.  $10^{-7}$  cm Kantenlänge zu verfolgen, haben die Röntgeninterferenzmethoden zudem befähigt, *Umwandlungen und chemische Reaktionen* im und am festen Körper zu studieren und den Ablauf solcher Prozesse in seinem atomaren Geschehen zu erfassen. Es ist im wesentlichen gleichfalls ein Ergebnis röntgenographischer Forschung, wenn heute das Bild von der Unwandelbarkeit der festen Stoffe endgültig aufgegeben und an seine Stelle die Erkenntnis getreten ist, daß in festen Körpern und zwischen festen Phasen mannigfache Umwandlungen und Reaktionen ohne jede Mitwirkung flüssiger oder gasförmiger Medien möglich sind. Das Studium dieser Vorgänge gewinnt ständig an Interesse, je mehr sich herausstellt, daß die Großzahl der technisch wichtigen Prozesse, wie sie sich an den Werkstoffen, sei es bei ihrer Gewinnung und Herstellung oder ihrer Verarbeitung und Beanspruchung, aber auch bei ihrer Zerstörung abspielen, zu

den Umwandlungen und Reaktionen im und am Kristallgitter gehören.

So haben die Röntgenstrahlen, im speziellen seit der Entdeckung ihrer Beugungsscheinungen, in den letzten Jahrzehnten das Feld kristallkundlicher Forschung ungemein erweitert. Die Untersuchungsergebnisse haben weit über die Nachbarwissenschaften hinaus und nicht zuletzt für den technischen Fortschritt eine entscheidende Bedeutung erlangt. Dies gilt um so mehr, als der Aufbau derjenigen Stoffe, die nach vollzogener röntgenographischer Untersuchung weiterhin als *amorph* anzusprechen sind, mit dem Bau der Kristalle in einem nahen, oft gar in einem sehr engen Zusammenhang steht. Es erfahren daher solche echt amorphen Körper (wie z. B. die Gläser und viele organische Kunststoffe) heute mit Recht ihre Behandlung in unmittelbarer Anlehnung an die kristallkundliche Betrachtungsweise. Damit aber beherrscht diese in ausgesprochener Weise die *Lehre des festen Zustandes* und bildet die letztere erneut ein unter einheitlichen Gesichtspunkten zu betrachtendes Ganzes, weil die Struktur, d. h. der Aufbau aus Teilchen atomarer Größe, als wichtigstes Merkmal erkannt wurde.

### III. Die Röntgendurchstrahlung und Röntgenspektroskopie

Bereits die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen würden der Röntgenröhre im Instrumentarium der naturwissenschaftlichen Forschung und des technischen Prüfstandes einen Platz von gleich zentralem Rang einräumen, wie er bisher wohl einzig der Waage und dem Mikroskop eigen war. Dabei stellen jedoch die bisher ausschließlich betrachteten Beugungsversuche mit Röntgenstrahlen durchaus nicht die einzige Möglichkeit ihrer Nutzanwendung in Wissenschaft und Technik dar. Zwei weitern, völlig anders gearteten Anwendungsformen, bekannt als *Röntgendurchstrahlung* und *Röntgenspektroskopie*, kommt eine gleichfalls vielseitige Verwendung zu. Erstere, ihrerseits zur Röntgendiagnostik der Medizin überleitend, ergibt auf dem Gebiet materialtechnischer Untersuchungen das bisher bestentwickelte und zugleich allgemeinst anwendbare Verfahren einer zerstörungsfreien Materialprüfung. Entsprechend der kurzen Wellenlänge und dem sich daraus ergebenden beträchtlichen Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen gegenüber Materie gelingt es, mit Röntgenstrahlung Objekte zu durchleuchten oder unter Anwendung von photographischen Aufnahmen zu durchstrahlen, selbst wenn dieselben für gewöhnliches Licht völlig undurchsichtig sind. Auf diesem Wege können somit von Körpern, deren Inneres sich von bloßem Auge nicht beurteilen lässt, *Schatten- oder Durchstrahlungsbilder* angefertigt werden, sei es um den Innenaufbau eines Werkstücks zu kontrollieren oder aber

die Homogenität seiner Werkstoffe einer Prüfung zu unterziehen. Fehlstellen in den Werkstoffen werden den Strahlendurchtritt verändern, im allgemeinen erleichtern, seltener erschweren, und sich daher, sofern sie makroskopische Dimensionen besitzen, auf dem Röntgenbild als Gebiete veränderter (in der Regel erhöhter) Schwärzung abheben. Verhältnismäßig spät der technischen Verwertung zugänglich gemacht (wiewohl die Möglichkeit einer Röntgendurchstrahlung vom Entdecker der Röntgenstrahlen sehr bald erkannt wurde), hat dieses Verfahren einer zerstörungsfreien Werkstückprüfung, das von Deutschland und den USA. aus seinen Ausgang nahm, sich heute einen unbestrittenen Platz im Rahmen der Materialprüfung gesichert. Untersuchungen an geschweißten und gegossenen Werkstücken stehen dabei im Vordergrund, wobei diese zumeist unter Verwendung transportabler Röntgengeräte in den Werkstätten oder gar am Bauwerk selber zur Ausführung gelangen.

Die *Röntgenspektralanalyse* schließlich hat bei gleicher Zielsetzung wie die gewöhnliche Spektralanalyse gegenüber der letztern vor allem den Vorteil, in den Röntgenspektren verhältnismäßig einfach gebaute, damit leichter deutbare Linienserien zu erhalten, ohne allerdings die gleiche Empfindlichkeit wie die optischen Verfahren zu erreichen. Sie hat sich bisher vorab bewährt bei der Untersuchung natürlicher Kristalle auf Spurenelemente. Dadurch wurde das Tatsachenmaterial über die *geochemische Verteilung der Elemente* (besonders durch die diesbezüglichen Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT und von HEVESY) wesentlich bereichert und z. B. die Entdeckung und Reindarstellung des neuen Elements Hafnium ermöglicht. Darüber hinaus bietet das Studium der Röntgenspektren die Möglichkeit, Aussagen über den dynamischen Zustand der Atome in verschiedenen Verbindungen zu machen und damit Fragen der chemischen Bindung (z. B. nach den zwischen den Atomen eines Kristallgitters vorhandenen Kräften) zu beantworten, ganz abgesehen von der entscheidenden Förderung, die unsere Kenntnis des *Atombaues* durch das Studium der Röntgenspektren erfahren hat.

### Summary

X-rays have proved exceptionally useful in the investigation of the structure of matter, especially since the discovery of X-ray diffraction in crystals. A survey is given of the development of research into crystal structures and stress is laid on the value of the international co-operation achieved in this field. The use of X-ray diffraction, at first restricted to the determination of crystal structures, has in the course of time been extended far beyond the limits of crystallography. Today diffraction methods offer a widely applicable means of scientific research and one particularly adapted to the technical testing of materials. Further important applications of X-rays in science and technology are provided by radiography and X-ray spectroscopy.