

2. M. von Laue: Krystallforschung mit Röntgenstrahlen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft

am 11. November 1916.]

(Eingegangen am 21. November 1916.)

Der heutige Vortrag soll den Raumgittern der Krystalle gelten. Die Vorstellung, daß gewisse »integrierende Moleküle« in den Krystallen nach Raumgittern aneinander gereiht sind, stammt von dem französischen Mineralogen Haüy (1743—1822). Den Kalkspat z. B. dachte sich Haüy aufgebaut aus kleinsten Teilchen, deren jedes die Form eines der Spaltrhomboeder des Kalkspats hat, und die wie Mauersteine lückenlos aneinander gereiht sein sollten (Fig. 1). In diesem Punkt weicht nun die heutige Vorstellung von der alten Anschauung



Fig. 1.

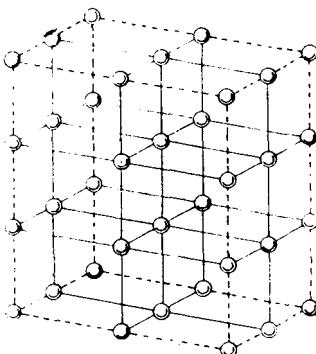


Fig. 2.

freilich erheblich ab. Wir betrachten die Bausteine der Raumgitter als molekulare Gebilde im Sinn der Chemie, die sich vermöge ihrer Anziehungs- und Abstoßungskräfte in bestimmten Abständen von einander halten (Fig. 2). Und P. Groth in München ist von jeher bis an die hier mögliche Grenze gegangen, indem er unmittelbar das einzelne chemische Atom als Baustein ansah. Aber trotz dieser Veränderung haben die Raumgitter ihre wesentliche Eigentümlichkeit seit Haüys Zeiten behalten, nämlich die periodische Wiederholung in ihrer Bauart nach drei, nicht in einer Ebene liegenden Richtungen.

Wir werden im Folgenden viel von Gitterpunkten und Netzebenen reden. Als Gitterpunkte wollen wir dabei einfach die Mittelpunkte der Bausteine, also nach der heutigen Auffassung der im Raumgitter vertretenen Atome bezeichnen, als Netzebene aber jede Ebene, welche drei (nicht in einer Geraden liegende) Gitterpunkte enthält. Wegen der Regelmäßigkeiten des Gitters enthält diese dann ein ganzes unend-

liches Netzwerk von Punkten. Es ist eine durch Haüys Figuren (vergl. Fig. 1) schon sehr nahegelegte Hypothese, daß als natürliche Grenzflächen des Krystalles nur Netzebenen des Raumgitters in Betracht kommen. Die Raumgitter-Vorstellung leitet dann auch — und darin lag bisher ihre wesentlichste Stütze — in Verbindung mit jener Hypothese das Grundgesetz der Krystallographie, das der »rationalen Indices« ohne weiteres ab. Die nebenstehende Fig. 3 erläutert dies an den Netzlinien eines ebenen Kreuzgitters. Alle diese Linien gehen dortdurch den Punkt a



Fig. 3.

der Geraden oa , schneiden die Achse ob aber in Abständen von o , die sich wie $\frac{1}{3}$ zu $\frac{1}{2}$ zu 1 zu $\frac{3}{2}$ usw. verhalten. Die Indices dieser Linien wären also $13, 12, 11, 32$ usw., es treten hier nur verhältnismäßig niedrige ganze Zahlen auf.

Gitter spielen nun auch sonst in der Physik, vor allem in der Optik, eine große Rolle; sie sind ein wesentliches Hilfsmittel der Spektroskopie. Allerdings sind diese Gitter meist nur in einer Richtung periodisch gebaut; sie liefern, mit einer ebenen Welle einfarbigen Lichtes aus einer punktförmigen Lichtquelle bestrahlt, eine größere oder geringere Zahl von punktförmigen Gitterspektren, die, wenn man sie auf einem Schirm auffängt, alle in einer meist nur wenig gekrümmten Kurve liegen. Weniger gebräuchlich, aber noch wohl bekannt, sind die Kreuzgitter, welche in zwei Richtungen periodisch sind; bei ihnen liegen die Spektren, wenn man sie auf einen Schirm fallen läßt, nicht mehr auf einer Kurve, sondern erfüllen netzartig einen Teil des Schirms. Das Raumgitter war optisch nie benutzt worden. Doch zeigt ein mathematisch leicht zu begründender Analogieschluß, daß auch bei ihm unter geeigneten Umständen Gitterspektren auftreten müssen. Zu diesen geeigneten Umständen gehört vor allem, auch schon beim einfachen und Kreuzgitter, ein passendes Verhältnis, zwischen der Wellenlänge des Lichtes und den Abständen benachbarter Teile des Gitters, der sogen. Gitterkonstanten. Ist die Wellenlänge größer als diese, so verschwinden alle Gitterspektren mit Ausnahme des einen, das die geometrische Fortsetzung des einfallenden Strahles darstellt. Weil die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes viel größer sind, als bei den Raumgittern der Krystalle die Gitterkonstanten, so findet man in der klassischen Krystalloptik unter deren vielen eigen tümlichen Erscheinungen doch keine, welche an die Gitterspektren erinnerte. Das ändert sich, wenn man die viel kurzwelligere Röntgenstrahlung benutzt; läßt man einen Röntgenstrahl, wie er von einer

technischen Röntgenröhre kommt, nach Durchgang durch eine Blende auf einen Krystall fallen, so erhält man auf einer photographischen Platte dahinter unmittelbar Spektren, welche auf die Gitterstruktur des Krystalles hinweisen.

Jedes von ihnen liegt so, als wäre es an einer der Netzebenen des Raumgitters nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz gespiegelt. Allerdings ist der Vorgang sonst in keiner Weise der Lichtspiegelung zu vergleichen. Während letztere ein Oberflächenvorgang ist, der an Glattheit dieser Flächen gebunden ist und von beiden angrenzenden Körpern abhängt, ist die Entstehung eines Röntgenstrahl-Spektrums ein Volumenvorgang; es ist für ihn gleichgültig, ob die betreffende Netzebene als Grenzfläche des Krystalles auftritt, welch anderer Körper an den Krystall grenzt, ob die Grenzfläche glatt oder rauh ist. Nur die geometrischen Gesetze beider Vorgänge sind dieselben. Außerdem werden im Gegensatz zur optischen Spiegelung an jeder Netzebene nur ganz bestimmte Wellenlängen gespiegelt. Welche, das hängt von dem Abstand im Raumgitter benachbarter Netzebenen und von der Richtung des einfallenden Strahls gegen sie ab. Nach einer sehr einfachen Formel läßt sich aus diesen beiden Bestimmungsstücken die Grundwellenlänge berechnen, welche gespiegelt werden kann; es können aber unter den gleichen Verhältnissen auch die zur Grundwellenlänge harmonischen Wellenlängen gespiegelt werden, welche die Hälfte, ein Drittel, ein Viertel usw. von ihr sind. In jedem Interferenzpunkt hat die Grundwellenlänge ein Interferenzmaximum erster Ordnung, die kürzeren Wellenlängen solche der zweiten, dritten usw. Ordnung. Aber auch eine und dieselbe Wellenlänge kann an derselben Netzebene in Spektren verschiedene Ordnung gespiegelt werden, nur muß man die Richtung des ursprünglichen Strahles gegen die Netzebene dazu verändern. Man benutzt dies Verfahren, wenn man zu später zu besprechenden Zwecken die Interferenzmaxima verschiedener Ordnung mit der gleichen Wellenlänge an der gleichen Netzebene untersuchen will. Sie sehen aber aus der Beschränkung der Spiegelungen auf bestimmte Wellenlängen, daß, wenn wir einfarbige Röntgenstrahlung auf gut Glück durch den Krystall sendeten, im allgemeinen außer der geradlinigen Fortsetzung des einfallenden Strahles kein Gitterspektrum aufräte; es wäre ein günstiger Zufall, wenn er gerade so auf eine Netzebene trafe, daß die erwähnte Bedingung erfüllt ist. Nur weil die Strahlung einer technischen Röntgenröhre neben einigen scharfen Linien ein ziemlich ausgedehntes kontinuierliches Spektrum hat, gelingt die Herstellung von Gitterspektren bei jeder Durchstrahlungsrichtung. Es kann sich dann jede Netzebene eine passende Wellenlänge zur Spiegelung auswählen. Wir wollen uns heute fragen, was man aus der Fülle der

hier möglichen Beobachtungen für die Raumgitter der Krystalle erschließen kann.

Gehen wir dazu noch einmal auf die Verhältnisse der Optik ein. Ein optisches Gitter, sei es einfach oder ein Kreuzgitter, ist zwar mikroskopisch fein, aber im Mikroskop leicht in allen Einzelheiten wahrzunehmen. D. h. wir können im Okular des Mikroskopes ein vergrößertes Bild des Gitters entwerfen. Betrachten wir statt der Bildebene die Brennebene des Mikroskopobjektivs, so sehen wir in ihr sehr fein und zierlich, aber unverkennbar (wenigstens bei geeigneter Beleuchtung) die Gitterspektren. Ernst Abbe, der große Jenenser Optiker, hat gezeigt, daß das optische Bild des Gitters nichts anderes ist, als eine Interferenzerscheinung zwischen den Wellen, welche von den verschiedenen Gitterspektren sich weiter ins Mikroskop hinein fortpflanzen. Eine der Prüfung durch den Versuch leicht zugängliche Folgerung ist die, daß man das Bild sehr weitgehend, bis zu völliger Unkenntlichkeit, verändern kann, wenn man von den Spektren einige abbendet. Läßt man nur ein Spektrum übrig, so verschwindet im Gesichtsfeld jeder Helligkeitsunterschied, weil zu einer Interferenz mindestens zwei Wellen gehören, läßt man nur zwei Spektren übrig, so sieht man ein einfaches Streifensystem, ganz unabhängig davon, ob man ein einfaches oder ein Kreuzgitter unter dem Mikroskop hat. Will man das entscheiden, so braucht man schon mindestens drei Spektren, und je mehr man zuläßt, um so schärfer wird die Abbildung, um so mehr Einzelheiten über die Gitterstriche oder -punkte lassen sich im Bild erkennen. Diese ganze Schilderung gilt, das mag noch betont werden, für einfarbiges Licht. Licht verschiedener Wellenlänge interferiert ja nicht mit einander, deshalb müssen alle hier genannten Spektren derselben Lichtart angehören.

Für Röntgenstrahlen haben wir keine Linsen und deswegen kein Mikroskop; allein deshalb können wir die Raumgitter der Krystalle nicht ebenso einfach mikroskopieren. Aber würde uns dies ermöglicht, wenn uns eine gütige Fee das Röntgenstrahl-Mikroskop bescherte? Es überrascht vielleicht, wenn wir diese Frage verneinen, und dennoch ist dies zweifellos die richtige Antwort darauf.

Bei der Begründung dieser Behauptung könnte man zunächst vielleicht auf die Verwicklung der Verhältnisse durch die Wärmebewegung hinweisen. Die Gitterpunkte könne ja in der Tat nur die Ruhelagen der Atome angeben, während diese tatsächlich stets um diese Orte herumschwingen. Aber das wäre nicht das Wesentliche, schon weil man ja durch Temperaturerniedrigung die Molekularbewegung mindestens sehr weitgehend herabsetzen kann. Auch bei vollständig ruhenden Atomen gelänge die Abbildung nicht. Ein einzelner, ein-

farbiger Röntgenstrahl ergäbe, wie erwähnt, im allgemeinen überhaupt kein Gitterspektrum, sondern nur, wenn er das Gitter in einer passenden Richtung trifft, somit sähe man in unserem angenommenen Röntgenmikroskop im allgemeinen überhaupt kein Bild. Und wenn er auch an einer und selbst an ein paar Netzebenen zur Spiegelung gelangte, so bestände das »Bild« nur in einem einfachen System von Interferenzstreifen oder im besten Fall in einer kreuzgitterähnlichen Anordnung von Gebieten verschiedener Helligkeiten, die allerdings zu dem Raumgitter in Beziehungen ständen, aber doch kein einigermaßen vollständiges Bild davon lieferten. Raumgitter lassen sich überhaupt nicht optisch abbilden. Sie sehen also: Was man als »Mikroskopieren der Krystalle mit Röntgenstrahlen« bezeichnet, ist keineswegs ein einfacher Ersatz für die rein mechanische Tätigkeit des Mikroskops, sondern ein natürlich an Versuche anknüpfendes, aber doch wesentlich logisches Schlußverfahren.

Fragen wir nun nach den Hilfsmitteln, welche diesem Verfahren außer den Versuchen zu Gebote stehen. Das wesentlichste logische Hilfsmittel ist die mathematische Theorie der Raumgitter, wie sie von A. Bravais 1848 begründet, von Wiener und Sohncke fortgeführt, von dem russischen Mineralogen Fedorow und Professor Schönflies in Frankfurt¹⁾ vollendet ist. Diese »mathematische Krystallographie« ist eine Erweiterung der bekannten geometrischen Ableitung der 32 Krystallklassen. Letztere Einteilung wertet die Krystalle bekanntlich nach ihren Symmetrieeigenschaften, und als Symmetrieelemente gelten dabei:

1. Spiegelung an einer Ebene (Fig. 4),
2. Drehung um eine Achse, wobei das Gesetz der rationalen Indices nur 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen zuläßt (Fig. 5),

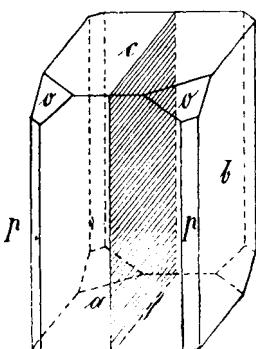


Fig. 4.

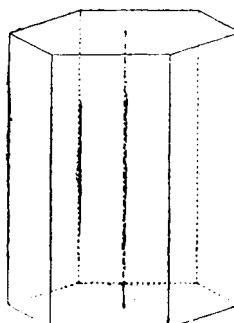


Fig. 5.

¹⁾ A. Schönflies, Krystalsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891.

3. Die Vereinigung einer solchen Drehung mit der Spiegelung an einer zur Drehachse senkrechten Ebene, die Drehspiegelung, von

der die Inversion an einem Symmetriezentrum ein Sonderfall (für eine 2-zählige Drehachse) ist (Fig. 6 zeigt einen Krystall mit, Fig. 6a einen ohne Symmetriezentrum).

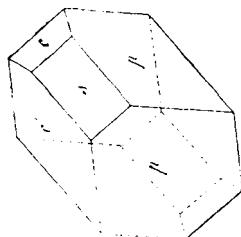


Fig. 6.

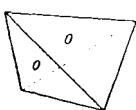


Fig. 6a.

Jede dieser Operationen läßt einen Punkt des ihr unterworfenen Körpers an seinem Platz, keine enthält daher eine Parallelverschiebung. Bei der

Erweiterung zur Theorie der Raumgitter kommen nun als neue Symmetrieelemente Vereinigungen der Spiegelung mit einer zur Spiegelungsebene parallelen Verschiebung und einer Drehung mit einer zur Drehachse parallelen Verschiebung hinzu. Die erstere bezeichnet man als Gleitspiegelung (Fig. 7), die letztere als

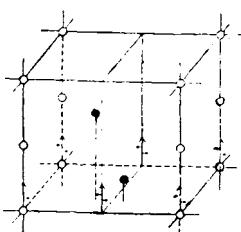


Fig. 7.

Schraubung (Fig. 8). Dieser Zusatz möglicher neuer Symmetrieelemente bedingt, daß die Zahl der möglichen Raumgittertypen, die dabei ebenfalls lediglich nach Art, Zahl und Lage der auftretenden Symmetrieelemente gewertet werden, weit größer ist, als die der Krystallklassen, sie beträgt nämlich 230,

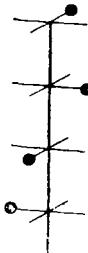


Fig. 8.

wobei nicht gesagt ist, daß in der Natur alle diese Typen vorkommen müssen. Betrachtet man die Krystalle mit molekularer Genauigkeit, so muß man auch bei ihnen ebensoviel Krystallklassen unterscheiden. Nun sind aber die in den Gleitspiegelungen und in den Schraubungen enthaltenen Parallel-Verschiebungen stets von der Größenordnung der Molekularentfernungen (10^{-8} cm). Sowie man derartig kleine Strecken nicht wahrnehmen kann, wird aus jeder Schraubung eine gewöhnliche Drehung, aus jeder Gleitspiegelung eine gewöhnliche Spiegelung, und die Zahl der Klassen schrumpft wieder auf 32 ein. Die letztere Einteilung genügte bisher stets, dagegen muß man bei der Krystallforschung mit Röntgenstrahlen notwendig auf die 230 Raumgittertypen zurückgreifen.

Um uns klar zu werden, wie sich die Ergebnisse der Interferenzversuche mit denen der mathematischen Krystallographie zusammenfügen, wollen wir auf ein paar Sonderfälle eingehen. Schon Bravais hat gesehen, daß in die regulär holoedrische Krystallklasse nicht nur

das einfache kubische Raumgitter paßt (Fig. 9), welches sich aus Würfeln zusammensetzt, deren Eckpunkte mit Bausteinen besetzt sind,

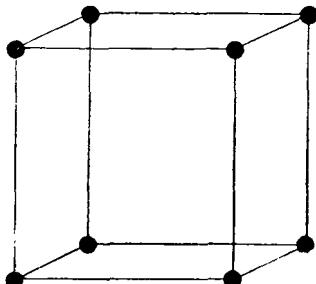


Fig. 9.

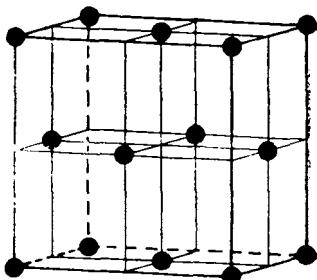


Fig. 10.

sondern daß man auch noch die Mittelpunkte der Würfelflächen (Fig. 10) oder statt dessen die Mittelpunkte der Würfel (Fig. 10a) mit gleichartigen Bausteinen besetzen kann. Man nennt die beiden letzteren Gitter flächenzentriert- und raumzentriert. Betrachten wir nun die Netzebenen (100), die zu den Würfelflächen parallel sind, in diesen drei Gittern.

Beim einfachen Gitter gibt es nur solche Netzebenen der genannten Richtung, welche durch Würfeleckpunkte gehen; ihr Abstand ist gleich der Würfelkante. Beim flächenzentrierten

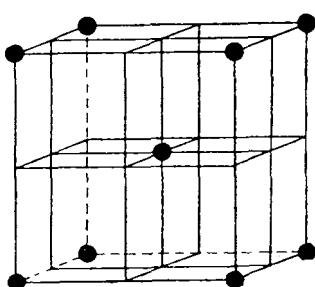


Fig. 10a.

Gitter treten dieselben Netzebenen auch auf, weil ja in ihm die Würfeleckpunkte gerade so besetzt sind, wie im einfachen Gitter. Aber diese Netzebenen enthalten außerdem noch einen Teil der nun ebenfalls besetzten Flächenmitten, und es treten noch neue Netzebenen der genannten Richtung hinzu, welche den Abstand der erstgenannten Netzebenen halbieren. In Figur 11 und 12 sind die Netzebenen der ersten Art durch ausgezogene, die der zweiten durch punktierte Ge- raden angedeutet. Ein physikalischer Unterschied besteht zwischen beiden Arten nicht, sie sind beide gleich dicht mit Bausteinen besetzt.

Nun nehmen wir an, wir hätten Richtung und Wellenlänge des einfallenden Strahles so gewählt, daß er an den Netzebenen (100) gespiegelt wird, und zwar in einem Interferenzmaximum erster Ordnung. Das ist der Fall, wenn zwei an benachbarten Netzebenen erster Art (Fig. 11) gespiegelte Wellen mit einer ganzen Wellenlänge Gangunterschied interferieren. Nun spiegeln aber beim flächenzentrierten Gitter die

dort auftretenden Netzebenen zweiter Art (Fig. 12) die Röntgenstrahlen gerade so gut, wie die der ersten, weil überhaupt kein physikalischer

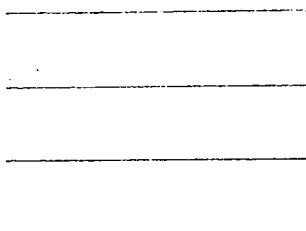


Fig. 11.

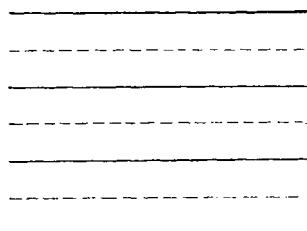


Fig. 12.

Unterschied zwischen ihnen besteht. Zwei Wellen aber, welche an einer Netzebene erster und einer unmittelbar benachbarten Ebene zweiter Art gespiegelt sind, interferieren dann mit einer halben Wellenlänge Gangunterschied, weil die Gangunterschiede zum Abstand dieser Ebenen proportional sind. Da sie auch noch gleich stark sind, heben sie sich dabei auf, und da wir alle gespiegelten Wellen zu solchen sich aufhebenden Paaren zusammenfassen können, ist beim flächenzentrierten Gitter überhaupt kein Interferenzmaximum erster und ebensowenig eins von anderer ungerader Ordnungszahl möglich. Nur die Maxima gerader Ordnung gelangen zur Beobachtung. Genau dasselbe gilt auch beim raumzentrierten Gitter für die Spiegelung an (100), da auch bei ihm zwei physikalisch gleichwertige Netzebenen in der Lage wie in Figur 12 vorhanden sind, von denen die einen nur Würfelecken, die anderen nur Würfelmitten enthalten.

Gehen wir nun zu den Netzebenen (111) über, welche zu einer Würfeldiagonalen senkrecht sind. Wenn wir alle diese beim einfachen und beim flächenzentrierten Gitter betrachten, so sehen wir, daß hier kein Unterschied zwischen beiden Gittern liegt. Denn die Netzebenen, welche die Ecken enthalten, gehen auch schon durch die Flächenmitten und umgekehrt. Die Flächenzentrierung fügt also dem einfachen Gitter gegenüber keine neuen Netzebenen hinzu, und es können sich deshalb die Interferenzmaxima aller Ordnungen gleichmäßig bei der Spiegelung an ihnen ausbilden. Wohl aber treten neue Netzebenen hinzu, wenn wir vom einfachen zum raumzentrierten Gitter übergehen; sie enthalten sämtliche Würfelmitten und halbieren wie in Figur 12 den Abstand der Netzebene erster Art. Die obige Betrachtung läßt sich infolgedessen übertragen und ergibt, daß beim raumzentrierten Gitter und Spiegelung an (111) die Interferenzmaxima ungerader Ordnung nicht auftreten. Wenn wir also Interferenzen,

verschiedener Ordnung durch Spiegelung an den Netzebenen (100) und (111) erzeugen, können wir aus dem Auftreten oder Nichtauftreten der ungeraden Ordnungen zwischen dem einfachen, dem flächenzentrierten und dem raumzentrierten kubischen Gitter unterscheiden. Es hat sich durch solche Versuche gezeigt, daß beim regulär kristallisierten Kupfer und Silber das flächenzentrierte kubische Raumgitter vorliegt.

Es ist für die Art dieser Überlegung sehr bezeichnend, daß dabei weder die Gitterkonstante des Raumgitters noch die Wellenlänge der benutzten einfarbigen Röntgenstrahlung bekannt zu sein braucht. Das war für die Entwicklung dieses Wissenszweiges sehr wichtig; denn als die HHrn. Bragg¹⁾ an die ersten Krystalluntersuchungen heran gingen, lagen nur Größenordnungsangaben über beides vor. Hinterher, wenn einmal die Art des Raumgitters festgestellt ist, kann man nun leicht die fehlenden Größenangaben erhalten; wenigstens, wenn man mit P. Groth annimmt, daß die Bausteine des Gitters einzelne chemische Atome sind. Die Überlegung, welche dazu führt, lautet im Fall des Silbers folgendermaßen (man wird leicht erkennen, wie sie auf andere Fälle zu übertragen ist):

Beim flächenzentrierten Gitter kommen auf den Elementarwürfel vier Atome, während es beim einfachen nur eins, beim raumzentrierten zwei wären. Die Masse eines Silberatoms ist aber 108 mal der Masse des Wasserstoffatoms, d. h. $108 \times 1.64 \cdot 10^{-24}$ g. Auf den Elementarwürfel kommen daher $432 \times 1.64 \cdot 10^{-24} = 7.10 \cdot 10^{-22}$ g. Denselben Wert müssen wir erhalten, wenn wir die Dichte des Silbers, 10.5, mit dem Volumen des Elementarwürfels multiplizieren. Das gibt eine Gleichung für das Volumen oder die Kantenlänge dieses Würfels, aus der ~~die~~ letztere der Wert $4.07 \cdot 10^{-8}$ cm folgt.

Wenn man einmal eine Gitterkonstante, so kann man aus den Interferenzversuchen die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit ihr vergleichen, also auch die Wellenlänge absolut messen; auf diese Möglichkeit gründet sich die jetzt schon viele wertvolle Ergebnisse aufweisende Röntgenstrahl-Spektroskopie.

Nun aber könnte man ja diese quantitativen Ergebnisse anzweifeln, weil ihnen eine Annahme zugrunde liegt, nämlich die, daß das einzelne Atom den elementaren Baustein abgibt. Nun kennen wir aber schon bei den verschiedenartigsten Krystallen die Struktur und können daraus ebenso wie beim Silber die Konstanten des Raumgitters absolut berechnen. Andererseits können wir diese Längen mit der Wellenlänge von Röntgenstrahlen, also auch unter ein-

¹⁾ Vergl. W. H. und W. L. Bragg, Z. a. Ch. 90, 153—277 [1914].

ander vergleichen; dieser unmittelbar experimentelle Vergleich ist natürlich unbeeinflußt von all der mathematischen Theorie, von der Kenntnis des Atomgewichts, der Masse des Wasserstoffatoms und der Dichte der Krystalle, welche man bei der schon geschilderten Berechnung der Gitterkonstanten benutzt. Wenn trotzdem die unmittelbar gemessenen Verhältnisse zwischen Gitterkonstanten verschiedener Krystalle mit der ersten Bestimmung dieser Längen übereinstimmen — und das hat sich durchweg gezeigt —, so liegt darin eine überaus scharfe Probe auf die Richtigkeit aller dieser Ergebnisse, also auf die Richtigkeit der erwähnten Annahme. Nur aufdeutungsweise können wir hier erwähnen, daß auch die Wellenlängen der Röntgenstrahlen, die aus derselben Annahme berechnet sind, nach den neuen Forschungen von Bohr und Sommerfeld¹⁾ so gut gewissen spektroskopischen Gesetzen gehorchen, die man auch an optischen Wellenlängen kennt, daß allein dadurch ein Irrtum vollständig ausgeschlossen erscheint.

Doch gehen wir nach diesen allgemeinen Betrachtungen wieder auf einige Sonderfälle ein. Für Steinsalz (NaCl), Sylvian (KCl) und ähnliche regulär krystallisierte Verbindungen legt die mathematische Theorie eine Struktur nahe, bei der die eine Atomart, A, für sich ein flächenzentriertes Gitter bildet, die andere, B, ein ebensolches, dem ersten kongruentes, bei der aber beide Gitter um die Hälfte einer Würfeldiagonalen gegenüberverschoben sind (Fig. 13). Man sieht leicht, daß die Netzebenen (100) genau so zu einander liegen, wie beim flächenzentrierten Gitter aus einer Atomart (Fig. 12); infolgedessen fallen auch hier Interferenzmaxima ungerader Ordnung an diesen Ebenen aus. Betrachten wir aber die Netzebenen (111), so finden wir abwechselnd solche, welche nur Atome A, und solche, die nur Atome B enthalten. Wir finden also — im Gegensatz zum flächenzentrierten Gitter aus einer Atomart — die Verhältnisse der Figur 12, nur daß beide Scharen von Ebenen jetzt auch physikalisch verschieden sind. Infolgedessen haben beim Interferenzmaximum erster Ordnung die beiden Wellen, welche nach der früheren Überlegung mit einer halben Wellenlänge Gangunterschied interferieren, jetzt nicht mehr die gleiche Stärke; sie schwächen sich also, ohne sich vollständig aufzuhoben. Hier müssen also die Interferenzen erster und überhaupt

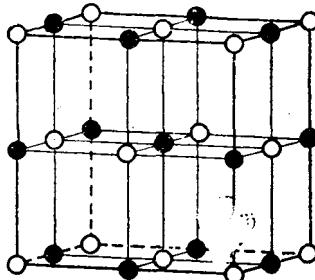


Fig. 13.

¹⁾ A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, 94 und 125 [1916].

ungerader Ordnung zwar da sein, aber mit viel geringerer Intensität, als die mit gerader Ordnungszahl. In der Tat zeigt sich dies bei den genannten Verbindungen. Die Gitterkonstante des Steinsalzes berechnet sich auf die beim Silber ausgeführte Art zu $5.60 \cdot 10^{-8}$ cm; dieser Wert ist als die erste Gitterkonstante, den die Hrn. Bragg an einem Krystall ermittelten, bemerkenswert.

Beim Flußpat (CaF_2) bilden die Calciumatome wiederum ein flächenzentriertes kubisches Gitter; unterteilen wir dessen Elementarwürfel in die 8 Halbwürfel mit der halben Kantenlänge, so finden wir in den Mitten dieser Halbwürfel den Sitz der Fluoratome (Fig. 14). Dies zeigen ähnliche Betrachtungen über die Stärke der Interferenzen verschiedener Ordnung, die sich am Versuch bestätigen. Die Würfekante beträgt hier $5.44 \cdot 10^{-8}$ cm. Hervorgehoben mag werden, daß alle bisher betrachteten Krystallstrukturen (Fig. 10, 13 und 14), so verschieden sie auch aussehen, doch dem gleichen Schoenfliesschen Typus angehören; deswegen nämlich, weil sie alle die gleichen Symmetrieelemente in der gleichen räumlichen Anordnung aufweisen, und diese Typen lediglich durch die Symmetrieelemente und ihre Anordnung gekennzeichnet sind.

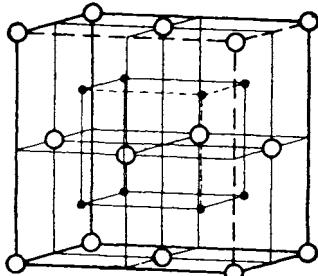


Fig. 14. ○ Ca ● F.

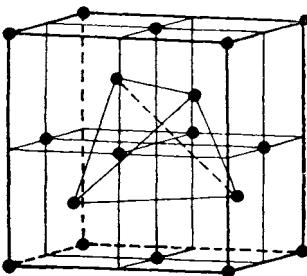


Fig. 15.

Zu einem anderen Typus gehört hingegen die beim Diamant gefundenen Strukturen. Zwar besteht auch sie wie eine der schon betrachteten aus zwei gleichen kubischen flächenzentrierten Gittern, die überdies noch beide aus Kohlenstoffatomen gebildet sind, aber diese Gitter sind nur um ein Viertel der einen Würfeldiagonalen gegen einander verschoben, und dies bedingt den Unterschied in der Art und Lage der Symmetrieelemente (Fig. 15). Die Würfekante ist hier $3.53 \cdot 10^{-8}$ cm lang. — Jedes Atom ist hier von vier andern, ihm nächstbenachbarten im Abstand von $1.52 \cdot 10^{-8}$ cm umgeben; sie bilden die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders, dessen Mitte das erstgenannte Atom ist. Macht man die naheliegende Hypothese, daß

dieselben Kräfte den Diamantkristall zusammenhalten, die wir in der Chemie als die Valenzen kennen, so finden wir hier (in Fig. 16, welche dieselbe Anordnung in veränderter Lage und mit anderer Begrenzung darstellt, sind die Valenzen durch Stäbe angedeutet) die tetraedrische Anordnung der vier Valenzen des Kohlenstoffs in augenfälligster Weise wieder.

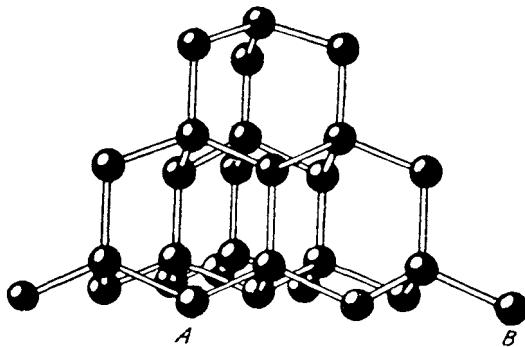


Fig. 16. $AB = 5,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$

Fragen wir nun zum Schluß, ob die Untersuchung der Krystalle mit Röntgenstrahlen unter Berücksichtigung der mathematischen Theorie stets den molekularen Bau in eindeutiger Weise klarstellen muß. Eine vollständige Antwort darauf ist zurzeit noch nicht gegeben; dennoch können wir mit einer gewissen Sicherheit sagen, daß diese Frage wahrscheinlich in einem bestimmten Fall zu verneinen ist. Es scheint nämlich das Gesetz zu bestehen, daß sich jeder Krystall bei den Röntgenstrahl-Aufnahmen verhält, als käme zu seinen sonstigen Symmetrieeigenschaften noch ein Symmetriezentrum hinzu. Dieselbe Erhöhung der Symmetrie kennen wir ja schon bei anderen physikalischen Vorgängen, z. B. bei der Wärme- oder Elektrizitätsleitung in Krystallen, ferner in der gesamten Krystalloptik mit alleiniger Ausnahme der optisch drehenden Krystalle. Die Verwandtschaft der Röntgenstrahl-Beugung mit den optischen Vorgängen hat wohl auch zuerst zu der Behauptung geführt, daß das genannte Gesetz für unser Gebiet gilt. Tatsächlich läßt sich ein solcher Analogieschluß nicht in Strenge rechtfertigen; die Theorie vermag die Frage, ob das genannte Gesetz richtig ist, nicht vollständig zu entscheiden, sondern nur auf eine Frage der Atomdynamik zurückzuführen. Ein weiteres Eindringen wäre erst bei besserer Kenntnis der das Atominnere beherrschenden mechanischen Regeln möglich. Aber die Versuche zei-

gen in der Tat, daß bei der jetzigen Meßgenauigkeit Abweichungen von diesem Gesetz nicht eintreten¹⁾.

Damit aber ist entschieden, daß man bei Krystallen, bei welchen zwei enantiomorphe Arten, wie Rechts- und Linksquarz, wenigstens geometrisch möglich sind, den molekularen Bau aus Röntgenstrahl-Versuchen nicht eindeutig ableiten kann. Denken wir einen derartigen Krystall in beliebiger Richtung vom einfallenden Strahl getroffen, und betrachten wir den oder die dabei abgebeugten Strahlen. Nach dem Gesetz von dem hinzukommenden Symmetriezentrum ändert sich an den gebeugten Strahlen nichts, wenn wir den Krystall bei festgehaltenem einfallendem Strahl durch Inversion an einem Punkt in den enantiomorphen überführen, wobei es für die Überlegung gleichgültig ist, ob dieser enantiomorphe Krystall sich in der Natur verwirklicht findet. Zwei enantiomorphe Krystalle haben aber sicher verschiedene Struktur; enthält der eine z. B. gewisse rechtsgewundene Schraubenachsen, so entsprechen denen beim anderen linksgewundene Schraubenachsen. Dieser Unterschied, der z. B. zwischen Rechts- und Linksquarz besteht, äußert sich nach dem erwähnten Gesetz bei der Röntgenstrahl-Beugung in keiner Weise. Eine eindeutige Bestimmung des Baues ist daher mit Röntgenstrahl-Versuchen allein nicht möglich. Immerhin ist es gerade beim Quarz gegückt, einen wichtigen Aufschluß über die Struktur zu erhalten; die Zahl der möglichen Bauarten ist nach den Versuchen von Bragg und nach der mathematischen Theorie auf 4 beschränkt²⁾). Es ist aber nicht gelungen und kann auch nicht ohne weiteres gelingen, zwischen diesen 4 Bautypen zu entscheiden und zugleich die darin unbekannten Strecken alle quantitativ zu bestimmen, wenigstens dann nicht, wenn sich jenes Gesetz wirklich auch bei genaueren Messungen bestätigt.

Ob man in diesen Fällen durch Hinzunahme anderer Erscheinungen — man könnte z. B. an die pyroelektrischen denken — das Ziel erreichen wird, läßt sich zurzeit noch nicht sagen. Wir stehen ja überhaupt trotz vieler vorliegender Ergebnisse erst am Anfang einer Entwicklung, deren weiteren Verlauf man noch nicht vollständig übersieht.

¹⁾ M. v. Laue, W. 50, 433 [1916].

²⁾ A. Schönflies, Z. Kr. usw. 55, 321 [1916].