

## Zur Elektronendichte-Verteilung im Steinsalzgitter

VON M. RENNINGER

*Kristallographisches Institut der Universität Marburg, Deutschland*

(Eingegangen am 26. Dezember 1951)

Experiments on the absolute intensity of X-ray reflexions from rocksalt at room temperature and at 20° K. have given the following results:

(1) The observed  $F$  curves lie higher than those previously measured by James & Firth and by Brill, Grimm, Hermann & Peters. The difference increases with increasing order of reflexion and at  $1/d = 2 \sin \theta/\lambda = 2$  exceeds 20% in  $F$  (i.e. 40% in intensity) for the (Cl+Na) reflexions. On the (not strictly correct) assumption of a common temperature factor for the whole lattice the observations lead to a characteristic temperature for rocksalt of 320° K. compared with the previously accepted value of 281° K. Treating the two types of ions separately gives temperature factors with  $B$  parameters  $1.12 \times 10^{-16}$  cm.<sup>2</sup> for Cl<sup>-</sup> and  $1.25 \times 10^{-16}$  cm.<sup>2</sup> for Na<sup>+</sup> at 290° K. (compared with the values  $1.25 \times 10^{-16}$  and  $1.45 \times 10^{-16}$  cm.<sup>2</sup> given by James & Waller), and  $0.32 \times 10^{-16}$  for Cl<sup>-</sup> and  $0.60 \times 10^{-16}$  cm.<sup>2</sup> for Na<sup>+</sup> at 20° K.

(2) The intensities (and  $F$  values) lie on smooth curves when plotted against  $1/d$ . Within the accuracy of the measurements there is *no evidence of any departure from spherical symmetry* in the charge distribution of the ions, and therefore no evidence of any accumulation of charge in the lattice.

(3) The observed  $F$  curves, assuming the above temperature factors, agree remarkably well with the  $F$  curves of Hartree for Cl<sup>-</sup> and Na<sup>+</sup>. In the case of Cl<sup>-</sup> they confirm the more recent calculations of Hartree taking account of the influence of electron exchange according to Fock & Petrashen, in that they agree better with the new charge distribution than with the old. Small outstanding systematic discrepancies in the results at low temperatures are discussed and are applied to calculate possible departures from the theoretical charge distribution.

### Einleitung

Die Reflexionseigenschaften von Steinsalz für Röntgenstrahlen waren bereits der Gegenstand vieler Untersuchungen und der Fragenkreis um die Elektronendichte-Verteilung im Steinsalzgitter gilt wohl allgemein als abgeschlossen. Vor allem mit den Arbeiten von Bragg, James & Bosanquet (1921), James & Firth (1927), Waller & James (1927), James, Waller & Hartree (1928), Brindley & Wood (1929) und Brindley & Ridley (1938) schienen die Atomfaktorkurven des Cl<sup>-</sup> und des Na<sup>+</sup> Ions, sowie der quantitative Temperatureinfluss auf die Intensität der Interferenzen abschliessend geklärt, während die Untersuchungen von Brill, Grimm, Hermann & Peters (1939) darüber hinaus mit Hilfe einer verfeinerten Fouriersynthese umfangreicher neuer Einkristall-Messdaten, u. a. auch an Steinsalz, bestimmte Abweichungen der Ladungsdichteverteilung der Ionen von der Kugelsymmetrie wahrscheinlich zu machen schienen.

Die vorliegende Arbeit, die vor zwölf Jahren im Forschungslabor Oppau der BASF (damals I.G. Farbenindustrie) Ludwigshafen/Rh. begonnen wurde, hatte eigentlich das Ziel, die Fouriersynthesen durch Intensitätsmessungen bei tiefen Temperaturen noch zu verfeinern. Ein eigens entwickelter Tieftemperatur-

Aufsatz, der auf dem Drehtisch des bereits an anderer Stelle (Renninger, 1934) beschriebenen Spektrometers\* angebracht war, sollte an Steinsalz erprobt werden, an der Substanz, deren Reflexionseigenschaften bei Zimmertemperatur am zuverlässigsten bekannt schienen. Auch war beabsichtigt, bei Zimmertemperatur in einigen wenigen Kontrollmessungen den experimentellen Anschluss an die früheren Messdaten zu gewinnen. Während nun die Tieftemperaturmessungen planmässig zur Ausführung kommen konnten, ergaben sich bei den Zimmertemperaturmessungen unerwartete Schwierigkeiten; die erwartete Bestätigung der alten Ergebnisse blieb aus. Die langwierige, eingehende Suche nach möglichen Fehlerquellen blieb ergebnislos, und da sich die Ergebnisse in zahlreichen Neuversuchen immer wieder bestätigten, liess sich an ihrer Richtigkeit und an der Tatsache, dass die bisher als richtig angenommenen Daten korrektionsbedürftig sind, nicht mehr zweifeln. Die abschliessende Auswertung aller dieser Messungen wurde durch den Krieg unterbrochen. Erst kürzlich ergab sich die Gelegenheit, sie erneut aufzunehmen und auf Grund einiger Kontrollmessungen mit teilweise stark veränderten Methoden zu ergänzen. Leider sind von den früheren Messungen sämtliche Registrierdiagramme durch Kriegseinwirkung verlorengegangen, lediglich ein Teil der Protokolle mit graphischen und tabellarischen Zusammenstellungen ist erhalten geblieben.

\* Doppelspektrometer, im vorliegenden Fall nicht als solches verwendet.

### Messtechnische Einzelheiten

Sowohl in Ludwigshafen wie hier wurde das integrale Reflexionsvermögen  $\bar{R}$  gemessen als das Winkelintegral des Reflexionskoeffizienten  $R$ . Das heisst, es wurde die vom Kristall reflektierte Leistung in Abhängigkeit von der Winkelstellung des Kristalls aufgezeichnet und das genannte Winkelintegral als das Verhältnis der Fläche der so gewonnenen 'Reflexionskurve' (mit Abszisse in absolutem Winkelmass) zur Primärstrahlleistung bestimmt.

Drei Wellenlängen kamen zur Verwendung: Meist  $\text{Mo } K\alpha$  (0,71 Å), bei einigen wenigen zur Gegenprobe  $\text{Cu } K\alpha$  (1,54 Å) und bei den Tieftemperaturmessungen noch  $\text{Ag } K\alpha$  (0,56 Å) zwecks Erfassung höherer Ordnungen.

Die Messungen in Ludwigshafen erfolgten ionometrisch in der bekannten bereits mehrfach mitgeteilten Weise durch einstufige Gleichstromverstärkung der Ionenströme mit Hilfe einer Elektrometerröhre und Registrierung der verstärkten Ströme mittels Spiegelgalvanometer. Die neuerlichen Messungen dagegen mit Hilfe eines Zählrohrgerätes aus dem Laboratorium Prof. Berthold, Wildbad, zu welchem uns Prof. Berthold eine Sonderausführung seines Interferenzzählrohrs mit grossem, 6 mm. breitem Eintrittsfenster geliefert hat. Eine gewisse Mindestweite des Fensters ist für Einkristallmessungen unerlässlich, da man die Gewähr haben muss, dass bei jeder Winkelstellung des reflektierenden Kristalls die gesamte von ihm zurückgeworfene Energie zur Messung kommt. Das Berthold-Trost'sche Zählrohrgerät (s. Trost, 1950) zeichnet sich durch besonders hohes zeitliches Auflösungsvermögen aus und erlaubt so das Arbeiten mit verhältnismässig hohen Intensitäten und kurzen Einstellzeiten. Als 'Spektrometer' diente hier ein neu entworfener und in der Institutswerkstatt gebauter Drehtisch, während in Ludwigshafen das oben erwähnte Doppelspektrometer benützt wurde.

Wesentlich bei meinen Messungen ist, wohl im Unterschied zu allen vorangegangenen, dass sie durchweg *Absolutmessungen* sind. Durch diesen Unterschied sind auch zweifellos, wie wir unten noch sehen werden, die genannten Diskrepanzen erklärt. Die ausserordentlich hohen Intensitätsunterschiede zwischen reflektiertem und Primärstrahl, die bei den höchsten noch messbaren Reflex-Ordnungen bis zu 4 Zehnerpotenzen ausmachen (d.h. die Kleinheit der Reflexionskoeffizienten  $R$ ) lassen natürlich einen unmittelbaren Vergleich beider nicht zu. Infolgedessen war es bisher durchweg gebräuchlich, nur die niedrigsten, stärksten Reflexordnungen absolut zu bestimmen und die höheren durch Relativmessungen an diese anschliessen. Durchgehende Absolutmessungen setzen Monochromasie des Primärstrahls sowie eine Möglichkeit zu seiner definierten Schwächung voraus. Die Monochromatisierung erfolgte in üblicher Weise mittels Kristallreflexion. In Ludwigshafen diente als Monochromatorkristall eine polierte Spaltfläche von künstlichem Stein-

salz in (200)-Reflexion, hier eine schräg angeschliffene Spaltfläche von Pentaerythrit in (002)-Reflexion. Ein besonders wesentliches Erfordernis für Absolutmessungen ist die Möglichkeit zu definierter Schwächung des vom Monochromatorkristall kommenden, mittels Zwischenblende auf geeigneten Querschnitt beschränkten Primärstrahls. Es konnte bei den Ludwigshafener Messungen wie schon früher in befriedigender Weise erfüllt werden mit Hilfe einer rotierenden Sektorenscheibe von 300 mm.  $\varnothing$ , deren mikroskopisch justierte Bleibacken ein Schwächungsverhältnis bis herunter zu 1/1000 mit hinreichender Genauigkeit herzustellen erlaubten. Voraussetzung für die Benützung war natürlich eine Gleichspannung an der Röntgenröhre, deren Welligkeit so klein war, dass stroboskopische Wirkungen nicht zu befürchten waren. Bei den jetzigen Messungen war diese Methode nicht anwendbar, denn die Zusammendrängung der zu messenden Impulszahlen auf kleinste Zeitintervalle mit grossen Pausen durch die Sektorenscheibe würde das Zählrohr-Auflösungsvermögen in unzulässiger Weise beeinträchtigen. Hier führte eine andere Methode der Primärstrahlenschwächung zu befriedigenden Ergebnissen, nämlich eine *kombinierte* Schwächung, (1) durch Reduktion des Röntgenröhrenstroms bei genau konstantgehaltener Spannung und (2) durch vorher genau geeichte, in den Strahlengang geschobene *Absorberfolien*. Diese beiden Schwächungsmethoden wurden gleichzeitig, jede zur Überbrückung eines Intensitätsbereichs bis zu etwa 2 Zehnerpotenzen benützt, sodass insgesamt definierte Schwächungen bis  $10^{-4}$  erzielt werden konnten. Der Zusammenhang zwischen Röhrenstrom und Primärstrahlintensität musste natürlich genauestens bestimmt werden. Er war keineswegs linear und auch nicht konstant, sondern stark von den zufälligen Versuchsverhältnissen abhängig,\* so dass er nach jeder Änderung der Monochromator-Einstellung oder der Primärstrahl-Ausblendung neu ermittelt werden musste. Durchweg war er allerdings so, dass die Primärstrahlintensität verzögert mit dem Röhrenstrom zunahm, d.h. dass das Verhältnis Intensität/Röhrenstrom mit steigendem Röhrenstrom abnahm, und zwar im allgemeinen beschleunigt, etwa so, dass es bei 0,2 mA. um 1-3%, bei 2 mA. um  $2\frac{1}{2}$ - $7\frac{1}{2}$ % und bei 20 mA. um 5-15% tiefer liegt als bei 0,02 mA. Für derartig genaue Röhrenstrommessungen bis zu kleinsten mA.-Zahlen genügte das im Röntgenschalttisch eingebaute mA.-Meter nicht mehr. Es mussten genauere Messanordnungen vorgeschaltet werden, die Gewähr bieten, dass nicht irgendwelche Ströme durch Nebenschlüsse der Röntgenröhre oder des Messinstruments (Isolationsfehler, Kühlwasser) fälschend beteiligt sind. Ebenso war genaueste Eichung der

\* Der Zusammenhang zwischen *gesamter* von der Röntgenröhre gelieferter Strahlungsintensität ist natürlich als linear vorauszusetzen. Die beobachtete Unlinearität kann nur von einer Veränderung der Brennfleck-Belegungsichte herrühren, die sich je nach den Ausblendungsverhältnissen im Primärstrahl verschieden auswirkt.

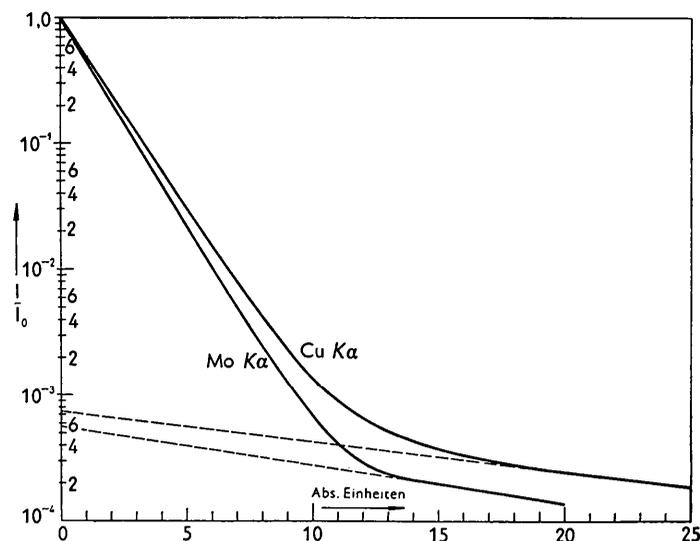


Fig. 1. Schwächungskurven der Hilfs-Absorber für Primärstrahl hinter dem Monochromator. Für Cu  $K\alpha$  1 Absorber-Einheit  $\sim 50 \mu$  Al; für Mo  $K\alpha$  1 Absorber-Einheit  $\sim 300 \mu$  Al (Nennstärken, nicht wirkliche Dicken).

Schwächungskoeffizienten der benutzten Absorberfolien nötig. Benutzt wurden gewöhnliche technische Aluminiumfolien (50 und  $100 \mu$  Nennstärke), deren Dicke sich in vielfachen Prüfungen als genügend konstant (wenn auch nicht etwa übereinstimmend mit der Nennstärke) erwies. Es wurde für die beiden Strahlungsarten, mit denen gemessen wurde, Cu und Mo  $K\alpha$ , jeweils als Einheit eine Absorberdicke gewählt, die eine Schwächung um ungefähr 50% verursacht. Bei Cu  $K\alpha$  war dies eine einzelne  $50 \mu$ -Folie, bei Mo  $K\alpha$  ein Bündel aus sechs  $100 \mu$ -Folien. Von diesen Einheiten wurden jeweils eine grössere Anzahl (bis 30) in passender Grösse aus einem einzigen grösseren Folienblatt zurechtgeschnitten, um mittels einer geeigneten Vorrichtung in gewünschter Zahl in den Strahlengang des Primärstrahls eingeschoben werden zu können. Die Eichung erfolgte in der Weise, dass in zunehmender Folge, angefangen mit eins immer eine weitere Absorbereinheit in den Strahlengang eingeschoben und die durch sie verursachte Schwächung gemessen wurde, nachdem vorher der durch die vorhergehende Einheit geschwächte Ausschlag durch Erhöhung des Röhrenstroms wieder auf volle Höhe gebracht war. Durch Aneinanderreihen der Schwächungsverhältnisse der Einzelabsorber erhält man eine Absorptionskurve, die in logarithmischer Ordinaten-darstellung für streng monochromatische Strahlung geradlinig verlaufen müsste. In Fig. 1 sind die so ermittelten Absorptionskurven dargestellt für die beiden verwendeten Strahlungsarten. Sie verlaufen im Anfang, bis nahezu zu einem integralen Schwächungsfaktor  $10^{-3}$  linear, erst bei noch grösseren Schwächungsfaktoren biegen sie ziemlich unvermittelt um zu einer flacheren Neigung. Zweierlei ist hieraus zu entnehmen: (1) Die Neigung des Anfangsteils ist charakteristisch für die Absorption der betreffenden Eigenstrahlung. Mindestens bis zu einem Schwächungsfaktor von  $10^{-2}$

ist sie in beiden Kurven mit genügender Genauigkeit konstant. Für sechs Einzelabsorber, wie sie bei den eigentlichen Primärstrahlungsmessungen dann später zur Verwendung kamen, können integrale Schwächungsverhältnisse von 0,0150 für Cu  $K\alpha$  und von 0,0100 für Mo  $K\alpha$  entnommen werden. (2) Nach dem Umbiegen bei sehr starken Schwächungen mündet die Kurve wieder in eine angenäherte Gerade ein, ein Zeichen, dass die übrigbleibende härtere Komponente des Primärstrahls ihrerseits wiederum ziemlich homogen ist. Das ist zu erwarten, denn sie wird in der Hauptsache aus dem in 2. Ordnung vom Monochromator-kristall reflektierten Bremsstrahlungsausschnitt von der halben Wellenlänge der Eigenstrahlung bestehen. Der nach links extrapolierte Schnittpunkt dieses geradlinigen Kurventeils gibt in seinem Ordinatenabschnitt den ungefähren Bruchteil an, mit dem dieser harte Anteil im monochromatisierten Primärstrahl enthalten ist. Man sieht, er ist in beiden Fällen kleiner als  $1/100$ , d.h. die Monochromasie ist recht gut erfüllt, bei der Mo-Strahlung noch besser als bei Cu.

Für die Tieftemperaturmessungen stand in Ludwigs-hafen eine  $H_2$ -Verflüssigungs-Apparatur zur Verfügung. Der für diese Messungen entwickelte Kristall-träger ist in Fig. 2 dargestellt. Der Kristall ist in einem vereinfachten Goniometerkopf, der die notwendigsten Justierungen ermöglicht, direkt am Boden des mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Gefässes angebracht. Eine in eine Höhlung des Kristalls eingegossene und mit dem anderen Ende direkt in den Gefässboden eingelötete Kupferlitze sorgt für möglichst guten Temperaturkontakt. Zur Kontrolle der Temperaturgleichheit ist in einer weiteren Höhle des Kristalls die eine der Lötstellen eines Thermoelements eingegossen, dessen andere ebenfalls in direktem Kontakt mit dem Wasserstoff-Gefäss steht. Dieses ist zum Strahlungsschutz umgeben von einem Kupfer-Mantel

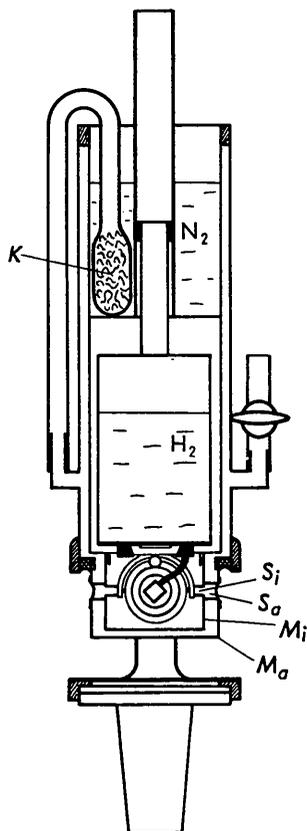


Fig. 2. Kristallträger für Tieftemperaturmessungen.

$M_i$ , der mit dem darüber befindlichen mit flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff gefüllten Gefäss in Kontakt steht. Nur ein schmaler Schlitz  $S_i$  in der Höhe des Kristalls ist frei für den Strahldurchgang. Der äussere Mantel,  $M_a$  wiederum umschliesst beide Gefässe und hat in Kristallhöhe ebenfalls einen Schlitz,  $S_a$ , der, da ja der Zwischenraum evakuiert wird, mit einer Folie überklebt ist. Versuche mit verschiedenen Folienmaterialien führten schliesslich zur Verwendung glasklarer PC-Folie (Polyvinylchlorid) von  $50 \mu$  Stärke, deren Röntgenabsorption zwar wegen des Chlorgehalts etwas grösser ist als die von entsprechenden Cellon- oder Celluloid-Folien, die aber eine um einen Faktor 10 kleinere Luftdurchlässigkeit (Diffusion) besitzen als diese. Das in die flüssige Luft eintauchende mit Absorptionskohle gefüllte Glasgefäss  $K$  besorgt die Aufrechterhaltung des Hochvakuums im Dewar-Raum nach Abtrennung der Pumpe während der Röntgenmessungen. Seine Leistung reichte zur Bewältigung der eindiffundierenden Luftmenge erst aus, als zur Abdichtung des Fensterschlitzes anstelle von Cellon die erwähnte PC-Folie zur Verwendung kam. Der ganze Kristallträger war so eingerichtet, dass er auf den Drehtisch des oben erwähnten Doppelspektrometers aufgesetzt werden, und dass dann die Messung in genau derselben Weise erfolgen konnte wie bei den normal befestigten Kristallen.

Die Absorption in der Abdichtungsfolie wurde am besten dadurch berücksichtigt, dass bei der Primärstrahlungsmessung jeweils ebenfalls zwei der Folien zwischengeschaltet wurden.

Die eigentlichen Messungen gingen so vor sich, dass vor und nach jeder Registrierung einer Reflexionskurve das Messorgan (Ionisationskammer, Zählrohr) in Nullstellung geschwenkt, der Kristall aus dem Strahlengang des Primärstrahls entfernt und so die Primärstrahl-Leistung eine Zeitlang registriert wurde. Der Kristallträger muss hierzu irgendwie die Entfernung des Kristalls und seine Wiederanbringung exakt in die alte Lage ermöglichen. Dies kann entweder wie in Ludwigshafen (Lu.) durch Herausnahme des gesamten Kristalldrehtisches (mitsamt evtl. dem Tieftemperatur-Aufsatz), oder wie in Marburg (Mbg.) mittels Unterteilung des eigentlichen Kristallträgers durch einen Konus mit Anschlag geschehen. Der Vorschub des Registrierpapiers lag zwischen 6 (Mbg.) und 18 (Lu.) mm./Min., die Kristall-Drehgeschwindigkeit zwischen 0,2 (Mbg.) und 0,8 (Lu.) Grad/Min. Die Abszissenmasstäbe der Registrierungen waren also immer etwa  $\frac{1}{2}$  Grad/cm.

Eine vollständige Durchmessung aller Reflexe, auch nur einer Zone, wie sie zur Durchführung einer mehrdimensionalen Fouriersynthese erforderlich gewesen wäre, war von vornherein nicht beabsichtigt, sondern, wie erwähnt, lediglich eine Nachprüfung der bereits vorliegenden Ergebnisse in Stichproben. So erfolgten ausschliesslich Messungen im 'Braggfall', d.h. in der Anordnung, wo Primär- und Reflexstrahl durch dieselbe ebene Kristallfläche ein- und austreten, und zwar zum grössten Teil im 'symmetrischen' Braggfall, wo diese Fläche parallel zu den reflektierenden Netzebenen liegt. Es wurden hierzu einige besonders interessierende Netzebenen angeschliffen: ausser der als Spaltfläche vorhandenen (100)-Fläche, (111) und (311). Einige Messungen erfolgten ausserdem noch in unsymmetrischer Reflexion, teils an den (111)-, teils an den (311)-Flächen, so (422), (644), (822). Ihre Umrechnung auf den symmetrischen Fall ist einfach (Renninger, 1951a). Durchweg wurden die Messflächen geschliffen mit sukzessive feinerem Schmirgelpapier und zum Schluss auf möglichsten Hochglanz poliert. Bekanntlich lässt sich auf diese Weise bei Steinsalz ein verhältnismässig gut reproduzierbares Minimum von Sekundär-Extinktion erzielen. Mit dem von Bragg, James & Bosanquet (1921) für dieses Minimum angegebenen Extinktions-Faktor  $g = 320$  liessen sich die Extinktions-Korrekturen bei den vorliegenden Versuchen durchweg mit befriedigender Genauigkeit anbringen, zumal die Extinktion beim Braggfall von verhältnismässig geringem Einfluss ist.

### Ergebnisse

In Fig. 3 und Tabelle 1 sind die bereits in  $F$ -Werte umgerechneten Messergebnisse wiedergegeben, in ersterer verglichen mit denen von James & Firth (1927)

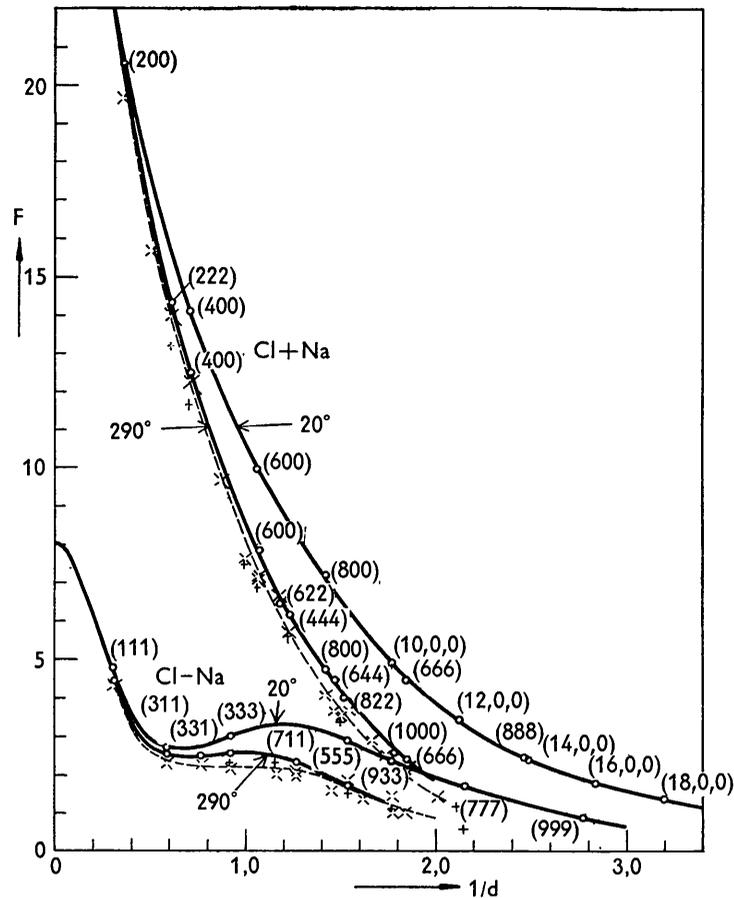


Fig. 3. Gemessene  $F$ -Werte bei 290 und 20° abs.

—○— Eigene Messwerte und Kurven bei 290 und 20° abs.  
 —×— Messwerte und Kurven von Peters bei 290° abs.  
 + Messwerte von James & Firth bei 290° abs.

und von Peters (Brill *et al.*, 1939). Folgendes ist daraus abzulesen:

(1) Die Zimmertemperatur-Messwerte liegen mit steigender Interferenzordnung—oder noch besser mit abnehmender Intensität—zunehmend höher als die von James & Firth und von Peters erhaltenen, vor allem für die  $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ -Kurve. Die Abweichung erreicht bei  $1/d = 2$  ( $\sin \theta/\lambda = 1$ ) die Grösse von etwa 20% in  $F$  (gleichbedeutend mit 40% in  $\bar{R}$ ).

(2) Die Streuung der Messwerte ist geringer, d.h. die Messgenauigkeit grösser als dort.

(3) Keinerlei Anzeichen sind vorhanden für systematische Abweichungen von glatten  $F$ -Kurven, etwa von der Art, wie sie von den Petersschen Messungen nahegelegt sind (s. Brill *et al.*, 1939, S. 425), also auch *keinerlei Anzeichen für Abweichungen der Ladungsverteilung beider Ionen von der Kugelsymmetrie.*

Auf der Suche nach der Ursache für die genannten Abweichungen stiess der in Fig. 4 sichtbare und offenbar im allgemeinen viel zu wenig beachtete Tatbestand auf: die *Randgebiete* aller auf die oben geschil-

derte Weise aufgenommenen Reflexionskurven von Röntgenreflexen erstrecken sich in einem kaum zu erwartenden Ausmass über erhebliche Winkelbereiche. In der untersten Kurve der Figur ist der (400)-Reflex von  $\text{Cu } K\alpha$  über einen Winkelbereich von etwa 9° registriert unter den normalen Bedingungen, unter denen die Messungen selbst auch ausgeführt wurden. Die Kurve scheint in den Aussenbezirken ( $\pm 1\frac{1}{2}^\circ$  vom Maximum) genügend abgeklungen in die Horizontale, so dass das gestrichelt eingetragene Untergrund-Niveau ohne Willkür ziemlich eindeutig festzuliegen scheint. In den beiden oberen Registrierungen nun ist derselbe Reflex unter genau denselben Bedingungen, (also demselben Abszissenmassstab!) registriert, lediglich unter Erhöhung der Intensität (d.h. des Ordinatenmassstabs) auf das 10- und 100-fache. Die drei Kurven müssen, nach allen bei der Messung angewandten Kontrollen, zueinander affin sein, d.h. ihre Ordinaten sind proportional den Primärstrahl-Intensitäten, obwohl der Augenschein dies kaum glaubhaft erscheinen lässt. Man erkennt, dass der bei der untersten Kurve angenommene und gestrichelt eingetragene

Tabelle 1. Gemessene  $F$ -Werte (mit Extinktionskorrektur  $g = 320$ )

$(hkl)$	$1/d = 2 \sin \theta / \lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\frac{1}{2}F = F_{\text{Cl}\pm\text{Na}}$					
		290° abs.			20° abs.		
		Lu. Mo $K\alpha$	Mbg.		Mittelwert	Lu.	
		Cu $K\alpha^*$	Mo $K\alpha$		Mo $K\alpha$	Ag $K\alpha$	
(200)	0,355	—	20,55†	—	20,55	—	—
(222)	0,615	—	—	14,35	14,35	—	—
(400)	0,710	12,45	12,70	12,40	12,52	—	14,10
(600)	1,066	7,80	7,67	8,09	7,85	9,92	9,95
(622)	1,178	6,45	—	—	6,45	—	—
(444)	1,231	6,25	—	6,08	6,16 <sub>5</sub>	—	—
(800)	1,421	4,80	—	4,67	4,73 <sub>5</sub>	7,13	7,25
(644)	1,465	4,47	—	—	4,47	—	—
(822)	1,508	4,00	—	—	4,00	—	—
(10,0,0)	1,776	2,57	—	2,58 <sub>5</sub>	2,58	4,80	5,07
(666)	1,845	2,45	—	2,35	2,40	—	4,47
(12,0,0)	2,132	—	—	—	—	3,46	3,38
(888)	2,462	—	—	—	—	—	2,45
(14,0,0)	2,488	—	—	—	—	2,48	2,31
(16,0,0)	2,842	—	—	—	—	—	1,79
(18,0,0)	3,198	—	—	—	—	—	1,35
(111)	0,308	4,73	—	4,89	4,81	—	—
(311)	0,589	2,55	—	—	2,55	—	2,70
(331)	0,774	2,52	—	—	2,52	—	—
(333)	0,923	2,50	—	2,60	2,55	—	3,00
(711)	1,269	2,32	—	—	2,32	—	—
(555)	1,539	—	—	1,71	1,71	—	2,90
(933)	1,768	—	—	—	—	—	2,32
(777)	2,154	—	—	—	—	—	1,70
(999)	2,769	—	—	—	—	—	0,88 <sub>5</sub>

\* Einfluss der Cl  $K$ -Kante eliminiert (s. Renninger, 1934).

† Übernommen aus Renninger, 1934.

Untergrund (der die Kurvenpunkte bei  $\pm 1\frac{1}{2}^\circ$  miteinander verbindet), beurteilt nach der obersten Kurve um einen erheblichen Betrag zu hoch liegt. Der Unterschied ist so gross, dass in dem wiedergegebenen Beispiel der normalerweise unterdrückte (schraffierte) Anteil an der Gesamtfläche etwa 10% ausmacht. Dieser Anteil schwankt von Reflex zu Reflex, ist ausserdem abhängig vom Zustand der Kristallfläche, von ihrer Vorbehandlung. Er bleibt aber immer von derselben Grössenordnung zwischen 5 und 15%. Sämtliche quantitativen Intensitätsmessungen, auch die vorliegenden Absolutmessungen, ergeben sonach zu kleine Werte für das integrale Reflexionsvermögen. Während aber bei den Absolutmessungen der Fehler für alle Interferenzen von derselben Grössenordnung bleibt, wirkt er sich bei relativem Anschluss der Messwerte aneinander über mehrere Grössenordnungen hin-

weg multiplikativ aus, nämlich in dem Sinn, dass beim Flächenvergleich zweier Reflexionskurven verschiedener Höhe die niederere prozentuell stärker unterdrückt wird als die höhere und dass so das Intensitätsverhältnis der beiden Reflexe gefälscht wird zuungunsten des schwächeren. Ein zunehmendes 'Aufmultiplizieren' des Fehlers bis zu hohen Beträgen bei den schwächsten Interferenzen scheint sonach durchaus verständlich und dürfte die Diskrepanzen der vorliegenden Messungen gegenüber den vorausgegangenen erklären.

Nun sollte freilich auch der bei den Absolutmessungen übrigbleibende Fehler noch eliminiert werden. Ich habe jedoch davon Abstand genommen aus mehreren Gründen:

(1) Es konnte keine eindeutige Gesetzmässigkeit festgestellt werden über seine Abhängigkeit von der Intensität oder Reflexordnung. Dies würde weitere

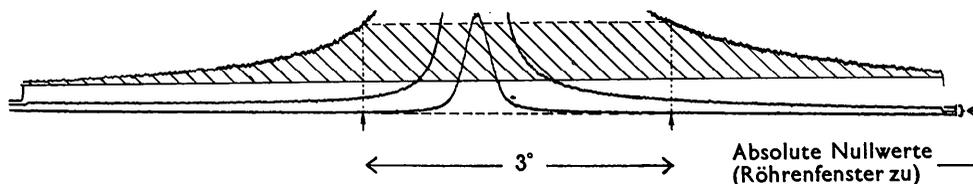


Fig. 4. Reflexionskurve (400) mit Cu  $K\alpha$  bei verschiedenen Röntgenröhrenströmen 1:10:100 (290° abs.). (An beiden Enden des Bereichs sind schwache Stufen in den Kurven, die durch das Öffnen und wieder Schliessen des Röhrenfensters verursacht sind, und die die Höhe des absoluten Nullniveaus anzeigen.)

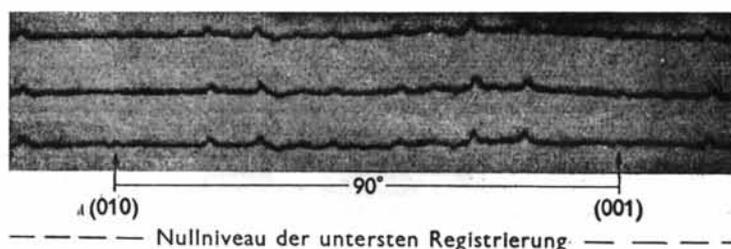


Fig. 5. Aufhellung und Umweganregung bei (800) mit  $\text{Mo } K\alpha$ . Azimutale Drehung einer (100)-Fläche in sich selbst, Drehbereich  $\sim 120^\circ$ . Drei Registrierungen unter identisch denselben Bedingungen. Mit Pfeilen bezeichnet zwei um  $90^\circ$  auseinanderliegende Einfallsebenen (010) und (001).

ziemlich langwierige Versuche erfordern, zu denen die Zeit fehlte. (Zudem lässt sich seine Grösse bei den schwächeren Reflexen auf die oben geschilderte Weise überhaupt nicht mehr feststellen, da die dazu nötige Gewinnung überhöhter Reflexionskurven durch die Leistungsfähigkeit der Röntgenröhre beschränkt ist.)

(2) Die *Natur* der Randbereiche scheint nicht eindeutig klar, so dass Sicherheit, dass sie gänzlich als zu den eigentlichen Reflexen gehörig zu betrachten sind, nicht besteht. Sie erstrecken sich ja, wie in Fig. 4 zu sehen, über Winkel von der Gröszenordnung des gegenseitigen Winkelabstandes verschiedener Reflexordnungen. D.h. sie bilden im weiteren Sinn einen kontinuierlichen Untergrund zwischen den Reflexen. Zweifellos sind sie auch komplexer Natur, zerfallend in mindestens zwei Hauptanteile: (a) Denjenigen, der sich aus der Winkelverkantung der Mosaikblöcke des Kristalls, zumal nach dem Schleifprozess, ergibt dazu möglicherweise auch die diffusen Maxima die die verfeinerte Debyesche Theorie des Temperatureinflusses nahe bei den Interferenzrichtungen fordert. Mit diesen beiden Unter-Anteilen wäre auch zu rechnen, wenn der Primärstrahl streng monochromatisch und parallel wäre. Nicht dagegen mit dem zweiten Hauptanteil (b), der von der spektralen Dispersion und Winkeldivergenz des vom Monochromator reflektierten Primärstrahls herrührt. Dieser enthält ausser dem Eigenstrahlungshauptanteil einen Anteil von Bremsstrahlung benachbarter Wellenlängen, der bereits ein gewisses Mass von Winkel-Wellenlängen-Zuordnung aufweist. Beide Hauptanteile (a) und (b) liessen sich in besonderen Versuchen getrennt nachweisen. Ihr wesentlicher Unterschied ist der, dass die Austrittsrichtungen aus dem Kristall bei Anteil (a) konstant sind, d.h. dessen Winkeldrehung nicht mitmachen, während der Anteil (b) sich mitdreht mit doppelter Winkelgeschwindigkeit. Da das Fenster des Zählrohrs nur eine beschränkte Breite besitzt (Winkelöffnung etwa  $5^\circ$ ), ist das übliche Verfahren des Arbeitens mit stehender Kammer oder Zählrohr zwar wohl geeignet zur vollständigen Erfassung von Anteil (a), Erfassung von Anteil (b) dagegen würde ein Mitschwenken des Zählrohrs mit doppelter Winkelgeschwindigkeit erfordern. Dabei würde aber der Anteil (a) unterdrückt, d.h. eine gleichzeitige Erfassung beider Anteile wäre nur möglich, wenn ein extrem weites Fenster des Aufnahmeorgans sich verwirklichen liesse.

Obwohl die Reproduzierbarkeit der Messwerte im allgemeinen sehr gut war, ergaben sich immer wieder unerklärliche Aussenseiter, sowohl nach oben als nach unten. Es besteht einige Wahrscheinlichkeit, dass hierfür in vielen Fällen nicht Messfehler, sondern Aufhellung oder Umweganregung (Renninger, 1937b) verantwortlich zu machen ist. Wie verhältnismässig häufig diese Effekte bei genaueren Intensitätsmessungen gerade auch normaler Steinsalz-Reflexe Anlass zu Fälschungen geben können, zeigt für (444) ein früher (Renninger, 1937b) veröffentlichtes Diagramm. Ein ähnliches für (800) aus der letzten Zeit gibt Fig. 5. Man sieht dort, dass gerade in denjenigen Stellungen des Einfall-Azimuthes, in denen nächstliegenderweise die Messung der Würfelreflexe zu erfolgen pflegt, nämlich wenn die Strahlrichtungen in Würfelflächen liegen, bei (800) ein deutliches, wenn auch schwaches Umweganregungs-Maximum zwischen zwei benachbarten Aufhellungsminimis erkennbar ist und dass also bei diesem zufällig herausgegriffenen Beispiel bei der Messung mit Unterschieden im Ergebnis bis 5% je nach der zufälligen Justierung des Kristalls gerechnet werden muss. Worauf mit diesem nochmals hingewiesen werden soll, ist die Tatsache, dass Genauigkeitsansprüche bei Intensitätsmessungen, die über eine Fehlergrenze von etwa 5–10% für jeden einzelnen Reflex hinausgehen, nur dann sinnvoll sind, wenn für jeden eine zeitraubende Untersuchung der Azimutabhängigkeit vorgenommen wird.

### Auswertungen und Folgerungen

Nach der durch die Messergebnisse nahegelegten Feststellung, dass sämtliche  $F$ -Werte von Steinsalz gegen  $1/d$  aufgetragen auf zwei glatten Kurven liegen, sind in Tabelle 2 diese aus den Messungen folgenden und ausgeglätteten  $F$ -Kurven tabelliert. Und zwar in Spalte 2–5 die durch Summen- und Differenzbildung gewonnenen Einzelwerte  $F_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2}(F_{\text{Cl}^+\text{Na}} + F_{\text{Cl}^-\text{Na}})$  und  $F_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2}(F_{\text{Cl}^+\text{Na}} - F_{\text{Cl}^-\text{Na}})$ .

Zum Vergleich mit der Theorie stehen zur Verfügung:

(1) Die aus den ersten Hartreeschen Berechnungen des 'selfconsistent field' folgenden, von James & Brindley (1928) mitgeteilten  $F$ -Kurven (Spalte 9, für  $\text{Cl}^-$  überholt durch 2).

Tabelle 2.

$1/d =$ $2 \sin \theta / \lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$F_{\text{exp.}}$					$F_0, \text{theor.}$				$F_{\text{exp.}}/F_0, \text{V-Ö}$	
	$F_{\text{Cl}^-}$ $= \frac{1}{2}(F_{\text{Cl}+\text{Na}^+} + F_{\text{Cl}-\text{Na}})$		$F_{\text{Na}^+}$ $= \frac{1}{2}(F_{\text{Cl}+\text{Na}^+} - F_{\text{Cl}-\text{Na}})$			Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup>		Cl + Na	
	290°	20°	290°	20°	290°	Hartree, 1. Neuberechnung ohne Austausch- Berücks. (H2)*	Hartree, 2. Neuberechnung mit Austausch- Berücks. (H3)*	Viervoll & Ögrim (V-Ö)	Hartree = Viervoll & Ögrim (H ≡ V-Ö)	290°	20°
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
0,0	18,00	18,00	10,00	10,00	18,00	18,00	18,00	10,00			
0,2	15,70	15,70	9,50	9,50	15,28	15,72	15,20	9,50	1,020	1,030	
0,4	11,42	11,75	7,97	8,15	11,52	11,95	11,35	8,20	0,995	0,995	
0,6	8,52	9,17	5,97	6,55	9,27	9,45	9,10	6,70	0,918	0,987	
0,8	6,79	7,83	4,31	5,07	8,09	8,15	7,96	5,25	0,840	0,960	
1,0	5,50	6,90	2,95	3,79	7,27	7,32	7,20	4,08	0,749	0,940	
1,2	4,37	6,04	1,97	2,74	6,51	6,57	6,50	3,25	0,650	0,901	
1,4	3,42	5,19	1,37	2,04	5,83	5,90	5,80	2,65	0,567	0,858	
1,6	2,55	4,33	1,00	1,58	5,15	5,24	5,14	2,25	0,482	0,800	
1,8	1,85	3,53	0,75	1,25	4,50	4,60	4,47	1,95	0,405	0,747	
2,0	1,30	2,91	0,52	0,96	3,90	4,01	3,90	1,78	0,322	0,688	
2,2	—	2,38	—	0,77	(3,41)	(3,52)	3,43	1,63	—	0,633	
2,4	—	1,96	—	0,64	(3,00)	(3,09)	3,00	1,50	—	0,577	
2,6	—	1,62	—	0,56	(2,65)	(2,72)	2,66	1,43	—	0,525	
2,8	—	1,34	—	(0,51)	(2,40)	(2,45)	2,38	1,33	—	0,484	
3,0	—	1,11	—	(0,44)	(2,10)	(2,22)	2,18	1,25	—	0,437	
3,2	—	0,92	—	(0,41)	(2,01)	(2,03)	2,02	1,22	—	0,401	
3,4	—	0,77	—	(0,34)	(1,86)	(1,87)	1,87	1,14	—	0,398	
								$B \times 10^{16}$	1,15	0,37	

\* Werte oberhalb  $1/d = 2,0$  extrapoliert nach Viervoll & Ögrim hin.

(2) Für das Cl<sup>-</sup>-Ion allein Werte aus einer späteren verfeinerten Hartreeschen Berechnung (Hartree, 1933) (Spalte 6, künftig mit H2 bezeichnet).

(3) Ebenfalls nur für Cl<sup>-</sup> Werte aus einer nochmaligen Neuberechnung von Hartree & Hartree (1936) unter Berücksichtigung von Elektronenaustausch (Spalte 7, künftig mit H3 bezeichnet).

(4) Eine ebensolche Neuberechnung der Ladungsverteilung des Na<sup>+</sup>-Ions von Hartree & Hartree (1948), jedoch noch ohne Errechnung der zugehörigen  $F$ -Kurve, zu der sich auch hier noch nicht die Zeit fand, so dass Vergleichsmöglichkeit fehlte.

(5) Eine  $F$ -Tabelle, mitgeteilt von Viervoll & Ögrim (1949) für alle Atome bis zum Cu, darunter für die neutralen Cl und Na, berechnet mittels Interpolation nach dem Verfahren von James & Brindley (1928). Sie stimmt für Na mit Pos. (1), für Cl, wenigstens im äusseren Bereich, mit Pos. (2) überein. Ihr Vorzug ist, dass sie sich bis zu sehr grossen  $1/d$ -Werten erstreckt, wenn auch auf Grund einer Extrapolation von vielleicht zweifelhafter Sicherheit, während alle früheren Tabellierungen spätestens bei  $1/d = 2,2$  abbrechen (Spalten 8 und 9).

Die weiteren Spalten der Tabelle 2 dienen dem Vergleich der experimentellen  $F$ -Kurven mit den verschiedenen theoretischen.

Spalten 10–17 enthalten die Verhältnisse  $F_{\text{exp.}}/F_0, \text{theor.}$ , d.h. — insoweit die  $F_0, \text{theor.}$  als richtig angesehen werden — die Temperaturfaktoren. Aus diesen Verhältnissen lassen sich, am besten graphisch (s. Fig. 6), die optimal zu den Messkurven passenden  $B$ -Parameter der Temperaturfaktoren ermitteln. Sie sind in

einer zusätzlichen Zeile der Tabelle für die verschiedenen Spalten 10–17 mit angegeben. Zuerst mag (Spalten 10 und 11) der Versuch gemacht werden, einen gemeinsamen  $B$ -Wert für das gesamte Gitter aus den  $F_{\text{Cl}+\text{Na}}$  und  $F_{\text{Cl}-\text{Na}}$  zu ermitteln.\* Dies ist nur einigermaßen sinnvoll für die ersteren, denn, wenn die Erfüllung eines einfachen  $\exp[-B(1/2d)^2]$  Gesetzes für die Temperaturschwächung schon der *Summen-Reflexe* fraglich ist (wegen des zu erwartenden Auftretens zweier Gruppen von Schwingungsamplituden), so ist sie *ganz* unwahrscheinlich für die der *Differenz-Reflexe*. Die Werte von Spalten 10 und 11 für die ersteren sind als Beispiel in die Fig. 6 mit eingetragen. Man findet aus den Zimmertemperaturmessungen ein  $B = 1,15 \text{ \AA}^2$  und daraus nach Umformung der bekannten Formel  $B = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2}(\Phi(x) + \frac{1}{2}x)$

eine charakteristische Temperatur  $\Theta$  von  $319^\circ$  abs. (der Klammerausdruck wird zu 1 für  $T \gg \Theta$ , für  $T \approx \Theta$ , wie im vorliegenden Fall hat er noch den Wert 1,03). Aus dem  $B$ -Wert von 0,37 für die Tieftemperaturmessungen würde unter Voraussetzung einer Messtemperatur von  $20^\circ$  abs. ein  $\Theta$ -Wert von  $275^\circ$  abs. folgen (der durch  $x$  dividierte obige Klammerausdruck wird für  $T \ll \Theta$  zu  $\frac{1}{2}$ , für  $T = 20^\circ$  abs., d.h.  $x = 15$  zu 0,26 und für  $x = 5$  zu 0,315). Aus den erhalten gebliebenen Ludwigshafener Protokollen geht jedoch nicht mit völliger Eindeutigkeit hervor,

\* Als theoretische  $F_0$  Werte sind hier diejenigen von Viervoll & Ögrim verwendet, da die späteren Neuberechnungen von Hartree nur für Cl vorliegen.

Umrechnungs-Ergebnisse

$F_{exp.}/F_{0, theor.}$						$F_{0, exp.} = F_{exp.}/exp[-B(1/2 d)^2]$				
Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup>				Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup>	
$F_{exp.}/F_0, H_2$	$F_{exp.}/F_0, H_3$	$F_{exp.}/F_{0,H} \equiv v-\theta$				Aus Messungen 290° $B = 1,12$ (Sp. 14)	Aus Messungen 20° $B = 0,30$ (Sp. 13)	Aus Messungen 20° $B = 0,32$ (Sp. 15)	Aus Messungen 290° $B = 1,25$ (Sp. 16)	Aus Messungen 20° $B = 0,60$ (Sp. 17)
290°	20°	290°	20°	290°	20°	18	19	20	21	22
1,026	1,026	0,999	0,992	1,000	1,000	15,87	15,75	15,75	9,65	9,55
0,985	1,020	0,956	0,983	0,973	0,994	11,93	11,90	11,90	8,40	8,35
0,920	0,989	0,901	0,970	0,890	0,966	9,42	9,45	9,45	6,69	6,92
0,839	0,965	0,830	0,959	0,821	0,967	8,12	8,22	8,25	5,29	5,58
0,756	0,946	0,750	0,940	0,724	0,935	7,30	7,44	7,48	4,03	4,40
0,671	0,920	0,660	0,912	0,608	0,859	6,55	6,75	6,77	3,10	3,41
0,586	0,882	0,580	0,873	0,520	0,789	5,91	6,01	6,07	2,53	2,74
0,495	0,838	0,487	0,824	0,446	0,735	5,23	5,25	5,31	2,23	2,33
0,411	0,784	0,402	0,767	0,373	0,641	4,58	4,50	4,58	1,98	2,03
0,333	0,747	0,325	0,725	0,295	0,542	3,98	3,92	4,08	1,86	1,76
—	0,698	—	0,675	—	0,473	—	3,43	3,51	—	1,59
—	0,654	—	0,634	—	0,427	—	3,03	3,10	—	1,52
—	0,611	—	0,595	—	0,392	—	2,69	2,77	—	1,54
—	0,560	—	0,549	—	0,387	—	2,42	2,51	—	—
—	0,509	—	0,502	—	0,356	—	2,19	2,28 <sub>s</sub>	—	—
—	0,457	—	0,453	—	0,336	—	1,97	2,10	—	—
—	0,414	—	0,412	—	0,299	—	1,82	1,94	—	—
1,10	0,30	1,12	0,32	1,25	0,60					

inwieweit die Temperaturgleichheit der Kristalle mit dem flüssigen Wasserstoff erreicht war. Eine Thermo-element-Messung, die bereits vor Anbringung gewisser Verbesserungen ausgeführt worden war, beweist, dass die Messtemperatur mit Sicherheit unterhalb 60° abs.

lag. Eine Messtemperatur von dieser Höhe würde auf einen  $\theta$ -Wert von 335° abs. führen. Eine Bestimmung von  $\theta$  aus den Tieftemperaturmessungen ist also recht unsicher, und zwar nicht nur aus diesem Grund, d.h. wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegenüber

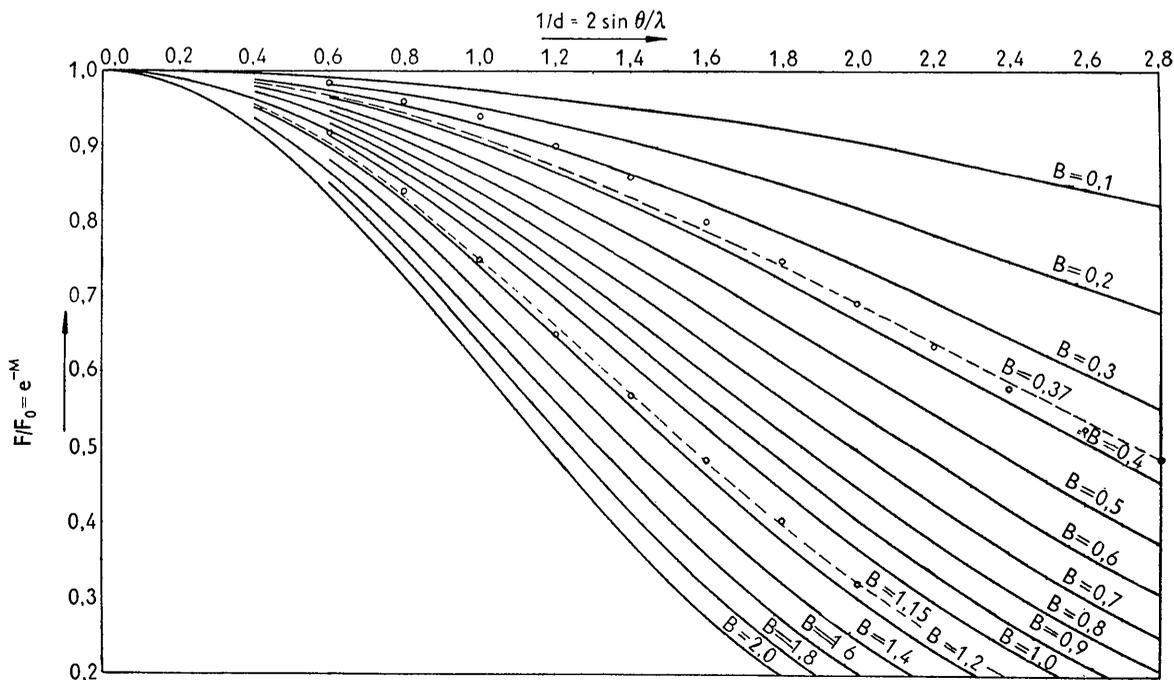


Fig. 6. Diagramm für die Parameter  $B$  der Temperaturfaktoren. Als Beispiel eingetragen die  $F_{exp.}/F_{0, theor.}$ -Werte für die beiden gemessenen  $F_{Cl+Na}$ -Kurven.

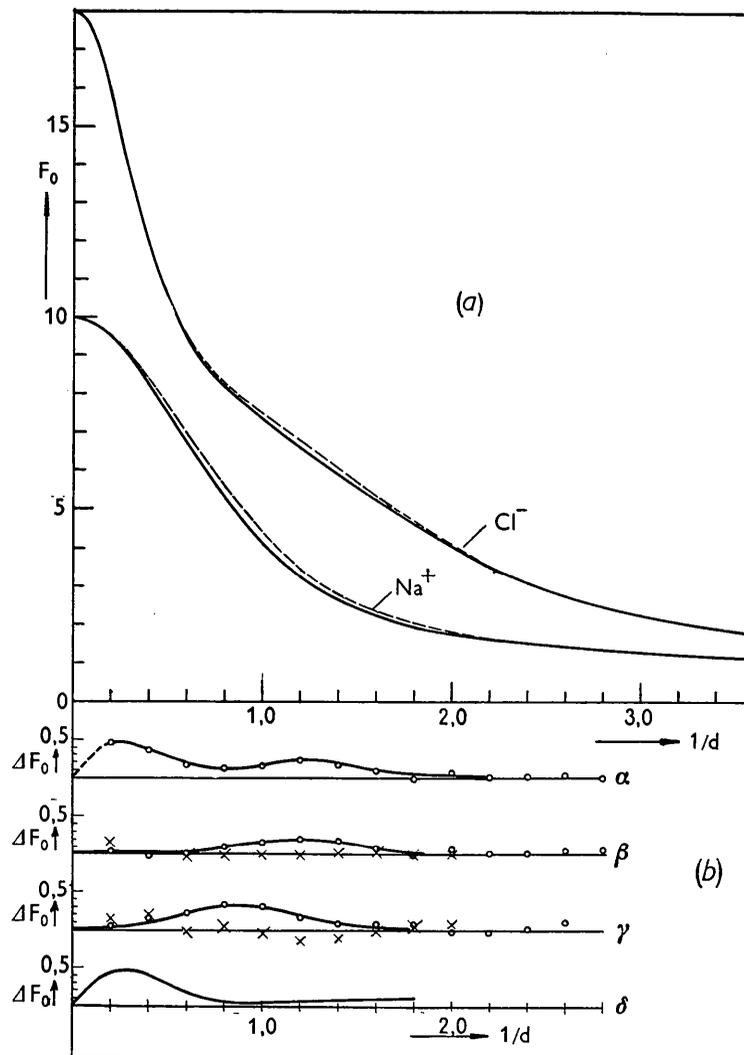


Fig. 7.

(a) Theoretische und experimentelle  $F_0$ -Kurven.

Voll ausgezogen: Theoretische Kurven für  $\text{Cl}^-$  nach Hartree 3. Theoretische Kurven für  $\text{Na}^+$  nach Hartree, alte Berechnung ohne Berücksichtigung von Elektronenaustausch ( $\equiv$  Viervoll & Ögrim).

Gestrichelt: Experimentelle Kurven, nur aus Tieftemperatur-Messungen, aus  $290^\circ$ -Messungen nicht eingetragen, da bei  $\text{Cl}^-$  ohne Abweichung innerhalb Zeichenschärfe von theoretischer Kurve, bei  $\text{Na}^+$  mit nur unsystematischen Abweichungen (s. Fig. 7(b),  $\beta$  und  $\gamma$ ).

(b)  $F_0$ -Differenzen.

- aus Tieftemperatur-Messungen.
- × aus  $290^\circ$  abs. Messungen.
- $\alpha$   $\text{Cl}^-$  exp. gegen Hartree 2 (ohne Austausch-Berücksichtigung).
- $\beta$   $\text{Cl}^-$  exp. gegen Hartree 3 (mit Austausch-Berücksichtigung).
- $\gamma$   $\text{Na}^+$  exp. gegen Hartree, alte Berechnung ( $\equiv$  Viervoll & Ögrim).
- $\delta$   $\text{Cl}^-$  Hartree 3 gegen Hartree 2 (Einfluss der Austausch-Berücksichtigung).

der Messtemperatur, sondern auch wegen ihrer ebensogrossen Empfindlichkeit gegenüber einer Ungenauigkeit des ermittelten  $B$  Werts.\* Man kann somit den  $\Theta$ -Wert aus den Tieftemperaturmessungen als innerhalb der Messgenauigkeit mit demjenigen aus den

Zimmertemperaturmessungen übereinstimmend ansehen.  $320^\circ \pm 5^\circ$  abs. dürfte als bester Wert für die charakteristische Temperatur von Steinsalz anzusehen sein. Dieser Wert liegt wesentlich über dem aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnenen von  $281^\circ$  abs., mit dem bisher gerechnet wurde. Die Korrekturbedürftigkeit dieser bisherigen  $\Theta$  Werte auf Grund der Möglichkeit ihrer Fälschung durch Phasenumwand-

\* Ein Fehler der Grösse 0,01 in  $B$  ergibt bei  $290^\circ$  abs. einen  $\Theta$ -Fehler von 1,4°, bei  $20^\circ$  abs. dagegen von  $10^\circ$ .

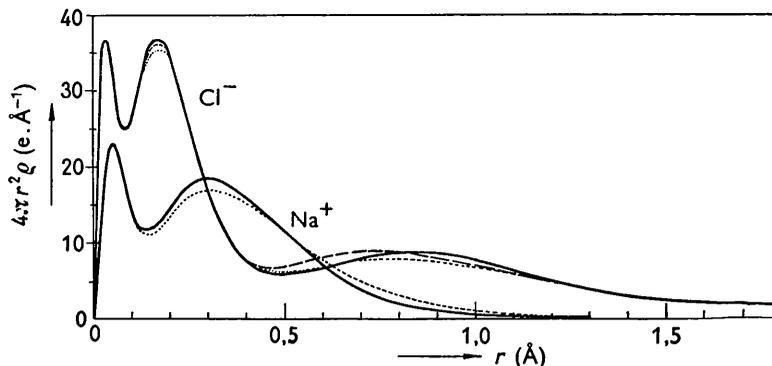


Fig. 8. Auswirkung der  $F_0$ -Differenzen von Fig. 7(b,  $\alpha$ - $\delta$ ), auf die Ladungsverteilung  $4\pi r^2 \rho$  ( $\rho$  = Ladungsdichte ( $e.\text{\AA}^{-3}$ )).  
 Punktiert: Theoretische Ladungsverteilung ohne Austausch-Berücksichtigung.  
 Gestrichelt: Theoretische Ladungsverteilung mit Austausch-Berücksichtigung ( $\equiv$  experimenteller Ladungsverteilung aus Zimmertemperatur-Messungen).  
 Vollausgezichnet: Experimentelle Ladungsverteilung aus Tieftemperatur-Messungen.

lungen höherer Ordnung ist bereits verschiedentlich ausgesprochen worden.†

Nun ist aber der Ansatz eines gemeinsamen Temperaturfaktors für das ganze Steinsalzgitter zweifellos nicht korrekt, da die Schwingungsamplituden beider Ionensorten, wie früher bereits von James & Firth (1927) festgestellt, wesentlich verschieden sind: die Spalten 12–17 der Tabelle 2 enthalten die experimentellen Temperaturfaktoren  $F_{\text{exp.}}/F_{0,\text{theor.}}$  einzeln, und zwar für  $\text{Cl}^-$  unter Verwendung der  $F_0$ -Werte von Hartree ohne (Spalten 12 u. 13) und mit (Spalten 14 u. 15) Austausch-Berücksichtigung,‡ für  $\text{Na}^+$  derjenigen von Viervoll & Ögrim  $\equiv$  Hartree alt (Spalte 16 u. 17).

Diese experimentellen  $F/F_0$ -Kurven decken sich nicht mit den theoretischen  $\exp[-B(1/2d)^2]$ -Kurven (Fig. 6) in allen Teilen, schneiden diese vielmehr, z.Tl. mehrfach. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die aus den Messwerten folgenden  $F$ -Kurven sich durch Ansatz von monotonen Temperaturfaktoren allein nicht mit den theoretischen  $F_0$ -Kurven zur Deckung bringen lassen. Die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen  $F_0$ -Kurven sind z.Tl. so systematischer Art, dass es sinnvoll erscheint, diese  $F_0$ -Differenzen zu ermitteln. Hierzu dividieren wir (Spalten 18–22) die experimentellen  $F$ -Kurven durch die den ermittelten  $B$ -Werten\* entsprechenden theoretischen Temperaturfaktoren  $F/F_0 = \exp[-B(1/2d)^2]$  und erhalten so hergeleitete experimentelle  $F_0$ -Kurven, die für einen solchen Vergleich geeignet sind.

Fig. 7 enthält den Vergleich der so gewonnenen

experimentellen  $F_0$ -Kurven mit den theoretischen. Und zwar sind in Fig. 7(a) die  $F_0$ -Kurven direkt, in Fig. 7(b,  $\alpha$ - $\gamma$ ) die Differenzwerte, in Fig. 7(b,  $\delta$ ) ausserdem noch die Differenzkurve zwischen den Hartree-Kurven H2 und H3 gezeigt. Diese letzteren Differenzwerte sind, wie ersichtlich, abgesehen von einem starken Maximum bei  $1/d = 0,3$  sehr klein.†

Aus den Differenzkurven ersieht man, dass die Experimente ziemlich eindeutig für die Verbesserung des theoretischen Ansatzes durch die Austausch-Berücksichtigung (H3) zeugen: auch die experimentelle Differenzkurve gegen H2 (Fig. 7(b,  $\alpha$ )) weist dasselbe Maximum bei  $1/d = 0,3$  auf wie die theoretische Differenzkurve H3–H2 (Fig. 7(b,  $\delta$ )), die die Auswirkung der Austausch-Berücksichtigung wiedergibt. So kann in diesem Gebiet die Übereinstimmung mit H3 als vollkommen gelten. Während sie aber für die Zimmertemperaturmessungen in ihrem ganzen Verlauf sehr gut ist, weisen die Tieftemperaturmessungen eine zwar kleine, so doch einigermaßen systematische Abweichung auch noch gegen H3 auf. Ähnlich ist die Lage beim  $\text{Na}^+$ , wo die Zimmertemperaturmessungen überhaupt keine Systematik der (allerdings viel grösseren) Abweichungen gegen die (alte) Hartreesche Berechnung erkennen lassen. An die Ergebnisse für Na können sowieso nur geringere Genauigkeitsansprüche gestellt werden als an die für Cl, da sie aus Differenzbildung und nicht wie jene aus Summenbildung der direkten Messkurven resultieren. Immerhin weisen wiederum die Tieftemperaturmessungen ein systematisch erscheinendes Maximum der

† S. z.B. *Internationale Tabellen* (1935, Bd. 2, S. 570), mit Hinweis auf Simon (1930).

‡ Die Werte für  $1/d > 2$  sind in den Spalten 11 und 12 extrapoliert unter Annahme eines möglichst stetigen Einmündens in die Kurve von Viervoll & Ögrim, Spalte 13.

\* Die Aussenbezirke der  $F/F_0$  Kurven sind am eindeutigsten allein durch den Temperatureinfluss bestimmt (mit Ausnahme der alleräussersten, wiederum etwas unsichereren), so dass aus ihnen zweckmässigerweise die optimalen  $B$ -Parameter entnommen werden.

† Zudem lassen sich ausserhalb dieses Maximums die beiden Kurven durch Anbringung eines sehr kleinen Temperaturfaktors ( $B \approx 0,025$ ) an der H3 Kurve so genau ineinander überführen, dass sie experimentell in dem Bereich von  $1/d > 0,8$  keinesfalls unterscheidbar sind. Denn eine Messkurve, die die eine der beiden Kurven bestätigt, tut dies mit derselben Genauigkeit auch bei der andern, wenn man bei beiden lediglich einen etwas verschiedenen Temperaturfaktor ansetzt. Dieses ist der Grund für die Verscheidenheit der  $B$ -Werte zwischen Spalten 13 und 15 und zwischen 12 und 14.

$\Delta F$ -Werte bei  $1/d = 0,8$  auf. Die Abweichungen sind bei beiden Ionensorten so klein, dass ihre Realität nicht verbürgt werden kann. Immerhin sind sie deutlich genug, um es lohnend erscheinen zu lassen, ihre Auswirkung auf die Ladungsverteilung in den Ionen zu ermitteln. Es wurden Fouriersynthesen ausgeführt, und zwar eindimensionale Synthesen, nur von den  $F_0$ -Differenzen zur Ermittlung ebenfalls nur der Ladungsverteilungs-Differenzen.\* Synthesen der gesamten  $F$ -Kurven lassen sich wegen der Abbruch-Effekte nicht mit genügender Genauigkeit ausführen.

Die Ergebnisse sind in Fig. 8 in der Form zusammengestellt, dass die theoretischen Ladungsverteilungen aufgezeichnet sind und ausserdem die 'experimentellen', gewonnen durch Addition der aus den Fouriersynthesen errechneten Differenzwerte zu den theoretischen. Es ergibt sich:

Die Hartreesche Neuberechnung des  $\text{Cl}^-$  Ions unter Berücksichtigung des Elektronenaustauschs führte zu einer Zusammendrängung der gesamten Ladung, nämlich einer Erhöhung der Elektronenanhäufung in der  $L$ - und vor allem in der  $M$ -Schale, kompensiert durch beschleunigtes Abklingen der Elektronendichte in Entfernungen über  $1,2 \text{ \AA}$ . Diese Erhöhung des  $L$ - und  $M$ -Maximums wird unter allen Umständen bestätigt, sowohl durch die Zimmertemperatur- wie durch die Tieftemperatur-Messungen. Falls das durch die Tieftemperaturmessungen nahegelegte Maximum der  $F_0$ -Differenz gegenüber Hartree mit Austausch bei  $1/d = 1,2$  Realität besitzt, so wirkt es sich in einer Ausweitung der  $M$ -Schale, d.h. einer Verlagerung der maximalen Elektronendichte nach grösseren  $r$  hin, aus. Der 'Radius' der  $M$ -Schale wäre dann  $0,85 \text{ \AA}$  statt  $0,75 \text{ \AA}$  wie von Hartree verlangt.†

Für das  $\text{Na}^+$  ergibt sich gegenüber der alten Hartree-Berechnung ohne Austausch ebenfalls eine starke

Erhöhung des äussersten, hier des  $L$ -Maximums auf Kosten des Rand-Abfalls, dagegen keine Verlagerung des Maximums. Inwieweit dieses Ergebnis durch die Neuberechnung mit Austauschberücksichtigung bestätigt wird, darüber muss erst eine Errechnung der aus ihr folgenden  $F_0$ -Kurve Aufschluss bringen.

Ich habe bestens zu danken Herrn Prof. Dr Hermann für anregende Diskussionen, der I. G. Farbenindustrie, jetzt BASF, Ludwigshafen für Ermöglichung des einen Teils der Versuche und Zustimmung zu ihrer Veröffentlichung, sowie Herrn Dr R. Brill, Brooklyn, dem damaligen Leiter der Röntgenabteilung des dortigen Ammoniaklaboratoriums, in welcher die Messungen ausgeführt wurden.

#### Literaturverzeichnis

- BRAGG, W. L., JAMES, R. W. & BOSANQUET, C. H. (1921). *Phil. Mag.* (6), **42**, 1.
- BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1939). *Ann. Phys., Lpz.* **34**, 393.
- BRINDLEY, G. W. & WOOD, R. G. (1929). *Phil. Mag.* (7), **7**, 616.
- BRINDLEY, G. W. & RIDLEY, P. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **50**, 196.
- HARTREE, D. R. (1933). *Proc. Roy. Soc. A*, **141**, 282.
- HARTREE, D. R. & HARTREE, W. (1936). *Proc. Roy. Soc. A*, **156**, 45.
- HARTREE, D. R. & HARTREE, W. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 299.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* (1935). Berlin: Borntraeger.
- JAMES, R. W. & BRINDLEY, G. W. (1928). *Proc. Roy. Soc. A*, **121**, 155.
- JAMES, R. W. & FIRTH, E. M. (1927). *Proc. Roy. Soc. A*, **117**, 62.
- JAMES, R. W., WALLER, I. & HARTREE, D. R. (1928). *Proc. Roy. Soc. A*, **118**, 334.
- RENNINGER, M. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 344.
- RENNINGER, M. (1937a). *Z. Kristallogr.* **97**, 95.
- RENNINGER, M. (1937b). *Z. Phys.* **106**, 141.
- SIMON, T. (1930). *Ergebn. exakt. Naturw.* **9**, 257.
- TROST, A. (1950). *Z. angew. Phys.* **2**, 286.
- VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
- WALLER, I. & JAMES, R. W. (1927). *Proc. Roy. Soc. A*, **117**, 214.

\* Von derselben Art wie bei Brindley & Wood (1929).

† Ob in dieser Abweichung gegenüber der Zimmertemperatur-Kurve evtl. ein reeller Einfluss der Temperaturbewegung im Sinne einer Zusammendrängung der Elektronenhülle durch diese gesehen werden könnte, darüber soll eine Aussage nicht gewagt werden. Gegen eine solche Deutung spricht u.a. die Tatsache, dass gerade bei der Tieftemperatur die Abweichung, bei Zimmertemperatur dagegen die denkbar beste Übereinstimmung mit der den Elektronenaustausch berücksichtigenden Hartree-Kurve festgestellt wird.