

Messungen zur Röntgenstrahl-Optik des Idealkristalls. I. Bestätigung der Darwin-Ewald-Prins-Kohler-Kurve*

VON M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 31. Januar 1955)

For carrying out an idea published previously by the author a three-crystal diffractometer was constructed and is described. The first two reflexions in $(2, +2)$ order on two selected calcite cleavage surfaces serve to produce a beam of very small spectral and angular width which is used as a 'tool' for the investigation of the wider diffraction pattern (reflexion curve) of a third calcite crystal in first-order reflexion. The full width at half maximum of the $(2, -2)$ rocking curve of the first two crystals is $2.5''$, so that, cutting out a small spectral section from the $\text{Cu } K\alpha$, in the $(2, +2)$ reflexion, the details of the diffraction pattern of a third crystal can be studied in the $(2, +2, \pm 1)$ positions. This curve has a width of about $7''$ and shows the flat, sloping, asymmetrical plateau and shoulders predicted by the dynamical theory including absorption. A quantitative comparison of the experimental and theoretical reflexion curves is given.

In confirmation of observations by Bearden & Roseberry and Parratt it is found that the cleavage planes of calcite deviate irregularly from parallelism to the (211) net planes by several minutes of arc. Irregularities in the orientation of the faces are no indication of parallel irregularities in lattice orientation, i.e. no indication of block structure.

1. Einleitung

Die dynamische Theorie der Röntgenstrahl-Interferenzen liefert für die Reflexion einer streng monochromatischen ebenen Röntgenwelle an einer ausgedehnten, den Netzebenen parallelen Kristallfläche eine Reflexionskurve ('diffraction pattern', Ewalds 'Zylinderhutkurve'), deren Form bisher nicht experimentell bestätigt werden konnte: Der Reflexionskoeffizient R , das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität, bzw. bei querschnittsbegrenzten Strahlbündeln der reflektierten zur einfallenden Leistung, hat innerhalb eines sehr kleinen Winkelbereichs der Primärstrahlrichtung den Wert 1 (Bereich optischer 'Totalreflexion'). Beiderseits dieses Bereichs schliessen sich rasch abfallende Randgebiete an. Bei Berücksichtigung der Kristall-Absorption nach Prins (1930) und Kohler (1930) modifiziert sich diese Form in ebenfalls charakteristischer Weise: Der Reflexionskoeffizient erreicht nicht mehr den Wert 1, und die Kurve wird unsymmetrisch, die Schwächung stärker auf der Seite grösserer θ .† Die Schwierigkeiten für eine

experimentelle Realisierung dieser Kurvenform liegen darin, dass die Voraussetzung einer genügend monochromatischen und genügend ebenen Röntgenwelle als Primärwelle nicht leicht zu verwirklichen ist. Die bei Reflexion einer 'Spektrallinie' allein durch die spektrale Breite dieser Linie bedingte natürliche Dispersions-Winkelbreite des Interferenzmaximums beträgt ein Vielfaches der Winkelbreite der Idealkristall-Reflexionskurve und überdeckt diese somit vollständig.

Einen ersten Schritt in Richtung auf Überwindung dieser Schwierigkeit ermöglichte die unabhängig von Davis & Stempel (1921) und von Ehrenberg & Mark (1927) angegebene Idee des *Doppelspektrometers*, der Hintereinanderschaltung zweier Reflexionen an einem Paar gleichartiger Kristalle. Solche Doppel-Reflexion kann bekanntlich auf zwei prinzipiell verschiedene Weisen erfolgen: In der sogenannten $(1, +1)$ -Stellung der Kristalle, bei der beide Reflexionen gleichsinnig erfolgen, so dass die Gesamt-Ablenkung des aus der zweiten Reflexion hervorgehenden Bündels 4θ beträgt. Und in der $(1, -1)$ -Stellung, mit entgegengesetztem Ablenkungssinn beider Reflexionen, d.h. Parallelstellung beider Kristalle und Gesamt-Ablenkung Null des resultierenden Bündels. Gearbeitet wird in beiden Fällen so, dass der erste Kristall feststeht in Reflexionsstellung etwa für die $K\alpha$ -Linie des aus der Röntgenröhre kommenden Bündels, und dass das von ihm reflektierte Bündel den zweiten Kristall in dessen Drehachse trifft. Das Messorgan (Ionisationskammer, Zählrohr o. ä.), schwenkbar um diese Achse, steht fest in Richtung des vom zweiten Kristall reflektierten Bündels, während dieser Kristall mit Hilfe einer Feindrehvorrichtung langsam durch seine Reflexions-

* Gewidmet Herrn P. P. Ewald als Nachlese Stuttgarter Zusammenarbeit.

† Herrn Dr G. Borrmann, Berlin-Dahlem, verdanke ich den freundlichen Hinweis darauf, dass sich diese Unsymmetrie in sehr einfacher Weise anschaulich erklären lässt durch die Tatsache, dass die Ebenen der Schwingungsbäuche der zwischen Primär- und reflektierter Welle gebildeten stehenden Welle ihre Lage zwischen den Netzebenen mit der Einfallsrichtung variieren: Sie wandern bei Variation derselben zwischen den beiden Grenzen des Totalreflexionsgebiets mit abnehmendem θ von den Schwerpunktsebenen der streuenden und absorbierenden Materie zur Mitte zwischen je zwei solchen Ebenen, d. h. aus Ebenen maximaler in solche minimaler Absorption (Borrmann, 1954).

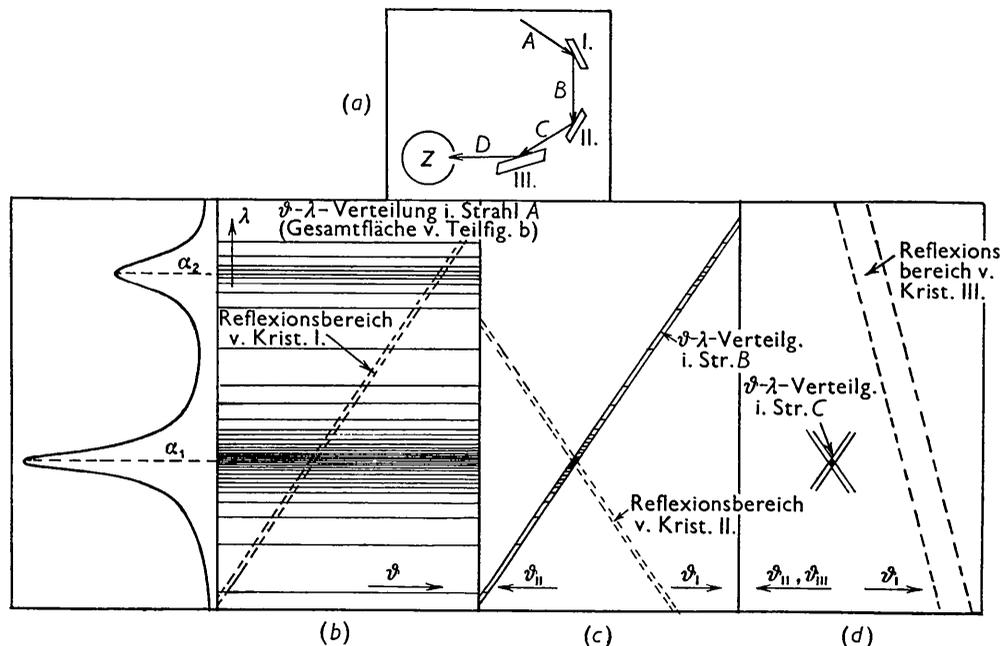


Fig. 1. Transparenzdiagram (negativ) von der Versuchsanordnung. (a) Kristalle I und II: 'Monochromator'-Paar; III: Versuchsobjekt. (b, c und d) stellen θ - λ -Verteilung von Strahlbündel A, B, und C dar.

stellung gedreht wird. Das Fenster des Messorgans ist genügend weit, um in jedem Augenblick das gesamte vom zweiten Kristall reflektierte Bündel einzulassen, dessen Leistung in Abhängigkeit von der Winkelstellung dieses Kristalls aufgezeichnet wird.

Die Besonderheit der Doppel-Reflexion besteht darin, dass die so gewonnene Reflexionskurve ('rocking curve') in der $(1, -1)$ -Stellung keine spektrale Dispersion enthält, sondern lediglich eine Superposition ('Faltung') der rein kristallbedingten Einzel-Reflexionskurven ('diffraction patterns') beider Kristalle ist, während andererseits in der $(1, +1)$ -Stellung die Dispersion doppelt so gross wird wie für den Einzelkristall. Diese Verhältnisse sind besonders elegant zu übersehen mit Hilfe der von DuMond (1937) angegebenen 'Transparenz-Diagramme' (transparency graphs), wo für jeden der Kristalle der θ - λ -Zusammenhang der in den verschiedenen Bündeln enthaltenen Strahlung, dargestellt in kartesischen Koordinaten, in sonst undurchsichtige, von hinten beleuchtete Kartons eingraviert gedacht wird (vergl. Fig. 1). Damit wird in der Abszissen-Ordinaten-Verteilung des durch diese Kartons bei Beleuchtung von hinten durchtretenden Lichts die θ - λ -Verteilung des vom Kristall reflektierten Röntgenlichts veranschaulicht. Mehrere aufeinandergelegte Kartons dieser Art stellen dann die Verhältnisse bei

* Die englische Unterscheidung zwischen 'rocking curve' (der direkt aus dem Experiment hervorgehenden 'Schwenk-Kurve') und 'diffraction pattern' (der von den Versuchsbedingungen abstrahierten 'Beugungs-Figur' des Einzelkristalls) ist leider schlecht übersetzbar. Im Deutschen wird summarisch jede Kurve die reflektierte Leistung oder Intensität in Funktion des Winkels darstellt, als 'Reflexionskurve' bezeichnet.

Mehrfachreflexion dar. *Verschiebung* des einen Kartons in Abszissen- (θ) -Richtung bedeutet *Drehung* des entsprechenden Kristalls. Bei Doppelreflexion in $(1, -1)$ -Stellung, veranschaulicht durch zwei gleiche, parallel aufeinandergelegte und gegeneinander verschiebbare Transparenz-Diagramme, werden innerhalb eines sehr engen Winkelbereichs der Drehung des zweiten Kristalls sämtliche in dem vom ersten Kristall reflektierten Bündel enthaltenen Wellenlängen *auf einmal* auch vom zweiten Kristall reflektiert; infolgedessen hat die Reflexionskurve, d.h. die Abhängigkeit der reflektierten Leistung von der Winkelstellung des zweiten Kristalls, eine rein kristallbedingte Winkelbreite und Form. Bei der Doppelreflexion $(1, +1)$ dagegen, veranschaulicht durch Übereinanderschichten von zwei *spiegelbildlich* gleichen Transparenz-Diagrammen, kommen die im Primärbündel enthaltenen Wellenlängen *nacheinander* zur Reflexion. Die erzielte Reflexionskurve gibt ein (durch die kristallbedingte Reflexionsbreite modifiziertes) Bild von der Spektralverteilung der Primärstrahlung.

Die $(1, -1)$ -Doppelreflexion bietet bereits eine Prüfungsmöglichkeit für die theoretisch zu erwartende Reflexionskurve des Idealkristalls, denn ihre Form ist durch die Form der Einzelkurve eindeutig festgelegt. Leider ist aber diese Eindeutigkeit nur einseitig: Die in der Doppelreflexions-Kurve mit sich selbst gefaltete Einzelkurve lässt sich umgekehrt, wie v. Laue (1931) gezeigt hat, aus jener nicht eindeutig ableiten, es sei denn, sie würde unzulässigerweise als symmetrisch vorausgesetzt. Immerhin ist ein quantitativer Vergleich möglich zwischen der experimentell gewonnenen und der theoretisch aus der Einfachkurve

hergeleiteten Doppelreflexionskurve. Dies ist mit sehr schönem Erfolg geschehen durch Allison (1932) und Parratt (1932). Jene Versuche haben doppelte Bedeutung: Einmal haben sie gezeigt, dass es, mindestens bei Calcit, Kristallexemplare gibt, die dem Extrem des Idealkristalls, auch in grösseren Raumbezirken, sehr nahe kommen. Zum andern bilden sie bereits eine weitgehende Bestätigung der theoretischen Kurvenform. Immerhin blieb eine direktere Bestätigung wünschenswert, vor allem in Hinblick auf die von der Theorie für den absorbierenden Kristall geforderten *Unsymmetrie*, für deren Realität die Allison-Parratt'schen Versuche keinen Anhaltspunkt liefern.

Die Idee einer für diesen Nachweis geeigneten Versuchsanordnung, vom Verfasser bereits früher (Renninger, 1938) mitgeteilt, konnte erst jetzt verwirklicht werden. Der Grundgedanke ist wiederum am besten an Hand der DuMond'schen Transparenz-Diagramme zu verstehen (Fig. 1). Ein Blick auf diese zeigt zum Mechanismus der Doppelreflexion über das Besprochene hinaus noch Folgendes: Obwohl bei der $(1, -1)$ -Doppelreflexion die allein kristallbedingte Winkelbreite der Reflexionskurve sehr klein wird, hat doch das vom zweiten Kristall reflektierte Bündel bei jeder Stellung dieses Kristalls die volle θ - λ -Breite des Primärstrahlbündels. Dagegen hat das in $(1, +1)$ -Stellung reflektierte Bündel trotz der grossen Breite der Reflexionskurve bei jeder beliebigen der vom zweiten Kristall durchlaufenen Winkelstellungen eine kleine, ausschliesslich durch die Reflexionskurve bestimmte, Winkel- und eine entsprechend geringe Spektral-Breite, im Transparenzdiagramm der Fig. 1(b), charakterisiert durch das kleine rhombische Flächenstückchen, in welchem Licht durch *beide* Kartons durchtreten kann. D.h. im $(1, +1)$ reflektierten Bündel (Bündel C in Fig. 1) ist etwas erreicht, was durch einfache Kristallreflexion einer Spektrallinie nicht zu erzielen ist: Ein Röntgenstrahlbündel, dessen spektrale Breite klein ist gegenüber derjenigen einer 'Linie', und von entsprechend kleiner Winkelöffnung. Und zwar wird der durch ein solches Bündel dargestellte 'Ausschnitt' aus einer Linie umso kleiner, je kleiner die kristallbedingte Reflexions-Winkelbreite der beiden es erzeugenden Kristalle ist. Gelingt es somit, ein Paar von Kristallen extrem hoher Reflexionsschärfe zu finden, so haben wir im $(1, +1)$ -Bündel eine genügend feine 'Strahlsonde', um eine breitere Reflexionskurve eines dritten Kristalls damit 'abzutasten'. Als Kriterium, ob die Reflexionsschärfe der beiden ersten Kristalle den Anforderungen genügt, dient die Reflexionskurve in $(1, -1)$ -Stellung. Zur Ausführung der Idee wird somit ein geeignetes Dreifach-Spektrometer benötigt, bei dem das zweifach reflektierte Bündel auf eine dritte Drehachse gerichtet werden kann, die das eigentliche Untersuchungsobjekt, den dritten Kristall, trägt, das aber auch als gewöhnliches Doppelspektrometer in $(1, +1)$ - und $(1, -1)$ -Stellung verwendbar ist. Die Suche nach geeignetem

Kristallmaterial, für das 'Monochromator-Paar' sowohl als auch für das Untersuchungs-Objekt, ging einerseits von der bekannten Erfahrungstatsache aus, dass Calcit die Kristall-Art ist, von der bis heute am leichtesten dem Idealkristall nahekommende Exemplare zu finden sind, zum andern von der Tatsache, dass die theoretische Reflexions-Winkelbreite, beim Idealkristall proportional dem integralen Reflexionsvermögen, mit steigender Reflex-Ordnung sehr stark abnimmt, nämlich etwa proportional $F/\sin 2\theta$. Es lag daher nahe, als Versuchsobjekt die erste Spaltflächen-Reflexion, (211) von Calcit zu wählen, und nach einem Calcit-Paar zu suchen das auch noch in einer höheren (etwa der zweiten Spaltflächen-) Ordnung 'ideal' reflektiert, und so eine genügend schmale $(1, +1)$ -Sonde liefert. Die theoretische Breite ohne Berücksichtigung von Absorption ist für $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung und Calcitspaltflächen (211) in erster Ordnung $7''$, in zweiter Ordnung $2''$.

2. Experimentelle Einzelheiten

Das Dreifach-Spektrometer, das speziell für die vorliegenden Versuche gebaut wurde, ist in Fig. 2 dargestellt. Das Instrument als Ganzes ist schwenkbar um die Drehachse I des ersten Kristalls, und zwar dadurch, dass die in der Verlängerung dieser Achse befindliche kugelige Spitze eines der drei Standfüsse in einer zylindrischen Buchse des Versuchstisches gelagert ist. Damit lässt es sich so orientieren, dass das vom ersten Kristall reflektierte Bündel durch die Achse des zweiten Kristalls geht, nachdem das aus der Röntgenröhre kommende passend ausgeblendete Primärstrahlbündel genau auf die Achse des ersten Kristalls gerichtet worden ist. Die Achse des dritten Kristalls ist ihrerseits, in Kugellagern gelagert, schwenkbar um die Achse des zweiten Kristalls, und kann so auf gleiche Weise in den Gang des vom zweiten Kristall reflektierten Bündels gebracht werden. Die drei Kristallträger sind ebenfalls kugelgelagert. Als Lagertypen für sie sowohl wie für den Schwenk-Arm kamen zweireihige Ring-Schräglager (SKF, Reihe 32) zur Verwendung, von denen jeweils ein einzelnes für allseitig spielarme Lagerung hinreicht. Als Messorgan dient ein Zählrohr (Bauart Berthold-Trost) mit radialem Eintrittsfenster von 6 mm. Breite. Es hat den Vorzug, in horizontaler Richtung wenig Platz zu beanspruchen, und ermöglicht so eine Anordnung, die es, rasch auswechselbar, um jeden der drei Kristallträger schwenkbar anzubringen erlaubt. Das Zählrohr hat Xenon-Füllung und absorbiert etwa 50% der durch das Fenster eintretenden $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung. Besondere Justiervorrichtungen erlauben die Paralleljustierung sämtlicher drei Kristallachsen untereinander und mit der Schwenkachse der dritten um die zweite. Diese Justierung geschieht auf optischem Weg, mittels Autokollimationsfernrohr und auf die Kristalltische aufgesetzter Planspiegel. Ausserdem sind die Kristallträger sämtlich mittels Konus

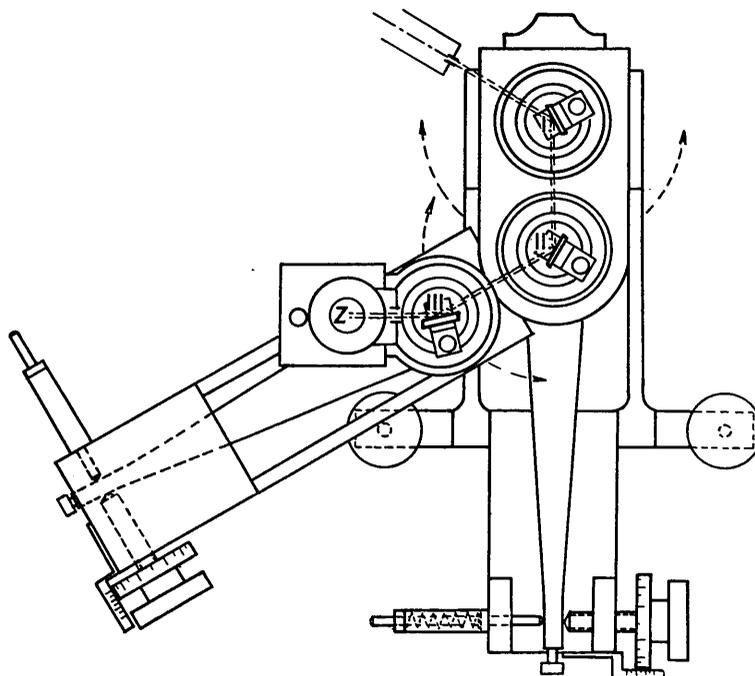


Fig. 2. Dreifach-Spektrometer.

abnehmbar und lassen sich exakt reproduzierbar wieder aufsetzen. Die Kristalldrehung kann grob von Hand erfolgen, ausserdem jedoch besitzen Kristall II und III abkuppelbare Feindrehvorrichtungen, Mikrometerspindeln von 0,5 mm. Ganghöhe, die an 200 mm. langen Hebelarmen angreifen. Eine Spindelumdrehung bewirkt damit Kristalldrehung um $2,5 \times 10^{-3}$, d.h. etwa $500''$. An die Präzision dieser Feindrehvorrichtungen müssen höchste Ansprüche gestellt werden, denn es muss kontinuierliche und reproduzierbare Kristalldrehung auf Zehntel-Bogensekunden genau möglich sein, d.h. auf $1/5000$ einer Spindelumdrehung genau. Es ist vielleicht von Interesse, sich zu vergegenwärtigen, dass eine Kristalldrehung um eine Zehntel-Bogensekunde gegenseitige Verschiebung der Lagerflächen von der Grössenordnung 100 \AA bedeutet!

Das Zählrohr arbeitet auf einen integrierenden Verstärker gleicher Herkunft. An diesen ist direkt das Schreibgerät angeschlossen, das die in jedem Augenblick durch das Zählrohrfenster eintretende Röntgenstrahl-Leistung aufzeichnet. Es ist ein Lichtpunkt-Linienschreiber der Firma Hartmann und Braun A. G., der mit photographischer, jedoch ohne Entwicklung sofort sichtbarer Aufzeichnung arbeitet, welche Arbeitsweise sich für Messungen dieser Art, wie bereits früher mitgeteilt (Renninger, 1952), als ausserordentlich bequem und handlich erweist.

Erhebliche Schwierigkeiten machte die Ankupplung der für automatische Aufzeichnung der Reflexionskurven erforderlichen Antriebsvorrichtung für die Feindreh-Spindeln, eines geeignet unteretzten Kleinst-Synchronmotors. Es zeigte sich, dass die geringste Krafteinwirkung über die Spindeln auf

den Apparaterahmen starke Störungen, unkontrollierbare Verschiebungen der Reflexionsmaxima um mehrere Bogensekunden verursachte. Schliesslich erwies sich ein sehr primitives Verfahren, das solche Kraftwirkungen praktisch völlig vermeidet, als erfolgreich: Sowohl die Antriebs-Achse, als die Feindreh-Spindel erhielten je einen 500 mm. langen sehr leichten hölzernen Hebelarm. Der Arm auf der Antriebsachse trägt einen achsenparallelen Stift, der als Mitnehmer für den Arm auf der Spindel wirkt, wenn sich beide Achsen gegenüberstehen. Da der für Aufnahme einer Kurve benötigte Drehbereich jeweils nur einige (20–40) Bogensekunden beträgt, ist zudem genaue Koaxialität beider Achsen nicht notwendig. Diese können vielmehr zur Erzielung einer beschränkten Variabilität der Drehgeschwindigkeit um einige cm. gegeneinander versetzt sein, ohne dass hierdurch in dem entscheidenden sehr kleinen Mittelteil des Drehbereichs von höchstens $10''$ eine merkliche Inkonzanz der Drehgeschwindigkeit auftritt. Der Hebelarm auf der Spindel gewährt ausserdem den nützlichen Vorteil sehr hoher Übersetzung der Kristalldrehung, so dass eine seiner Spitze gegenübergestellte bogenförmige Hilfskala ($1'' = 6 \text{ mm.}$) die Kristallstellung auf Zehntel-Bogensekunden genau visuell einzustellen, bzw. abzulesen gestattet. Die gewählte Drehgeschwindigkeit bei der Aufzeichnung der Kurven betrug im allgemeinen etwa $1/100$ (für Fig. 3(a) abweichend $1/14$) Umdr./Min. der Spindel, d.h. 6 (42) Bogensekunden pro Minute, bei einem Papiervorschub des Schreibers von 6 mm./Min., so dass der Abszissen-Masstab der Registrierungen $1'' (7'')$ pro mm. beträgt.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Neigungs-

Justierung der Kristalle: Die Ablenkungsebenen sämtlicher Reflexionen müssen parallel sein, damit Verbreiterung der Kurven infolge der unvermeidlichen Vertikaldivergenz des Primärbündels vermieden wird. Die Kristallträger waren somit mit Justiervorrichtungen für die Kristall-Neigung versehen. Methodisch ist die nächstliegende und früher allgemein geübte Art, solche Justierungen vorzunehmen, wiederum optisch-reflexgoniometrisch, ähnlich wie bei der Paralleljustierung der Achsen wie oben erwähnt. Als spiegelnde Flächen dienen dann die Kristallflächen selbst, falls sie von genügend guter optischer Beschaffenheit sind. Dies ist bei Calcit sehr häufig der Fall, man trifft Spaltflächen von hervorragender optischer Güte. Die mir zur Verfügung stehenden Kristalle waren in dieser Hinsicht von geringerer Qualität, immerhin erlaubten ausgesuchte Exemplare sehr wohl eine reflexgoniometrische Einstellung. Aber die Feststellung (s. u. S. 602), dass die Oberflächen den Netzebenen nicht genau parallel, sondern um Winkelbeträge der Grössenordnung von Bogenminuten dagegen geneigt sind, verhinderte die Anwendung dieses Justierverfahrens, und die Neigungsjustierung musste in mühsamer Weise röntgenographisch erfolgen, durch Aufnahme von Reihen von Reflexionskurven, bei jeweils etwas geänderter Kristallneigung, wonach dann die eigentlichen Messungen jeweils bei der Einstellung erfolgten, die die höchsten und schärfsten Kurven lieferte.

Für das Primärstrahlbündel aus der Röntgenröhre erwies sich Querschnittsbegrenzung durch eine unmittelbar vor dem ersten Kristall angebrachte Vorblende auf etwa 1×1 mm. als zweckmässig. Das ist etwa der Querschnitt der Strahlquelle, nämlich des Röhrenfokus. Grössere Breite der Vorblende würde keinen wesentlichen Intensitätsgewinn bringen, grössere Höhe die Vertikaldivergenz in unzulässigem Masse erhöhen.*

Der Gang der Messungen ist nun folgender:

Zuerst muss nach einem Kristallpaar A gesucht werden, das eine $(1_A, -1_A)$ -Doppelreflexionskurve möglichst kleiner Winkelbreite liefert, natürlich mit einer Interferenz, die dies bereits theoretisch erwarten lässt. Hierzu bleibt der dritte Kristallträger ausser Betrieb, und das Zählrohr wird zur Aufnahme der $(1_A, -1_A)$ -Kurve auf dem Konus um den zweiten Kristall angebracht. Ist ein befriedigendes Kristallpaar gefunden, so wird der zweite Kristall und ebenso das Zählrohr in die $(1_A, +1_A)$ -Stellung herumgeschwenkt, und in dieser mittels der Feindrehung der zweite Kristall auf irgendeine Wellenlänge des vom ersten Kristall reflektierten Bündels eingestellt, zweckmässigerweise auf das Maximum der $K\alpha_1$ -Linie, wie in Fig. 1(d) angedeutet. Jetzt wird die dritte Kristallachse mit dem Kristall, dessen Reflexionskurve gemessen werden soll, in Stellung gebracht und die $(1_A, +1_A, \pm 1_B)$ -Kurve aufgenommen. Wie das dop-

pelte Vorzeichen andeutet, sind hier wieder zwei verschiedene Stellungen möglich: die dritte Reflexion kann in gleichem oder in entgegengesetztem Sinn zu den beiden ersten erfolgen. Prinzipiell sind diese beiden Fälle gleichwertig.

3. Ergebnisse

Wie in Abschnitt I bereits angedeutet, lag der Versuch nahe, als Monochromatorpaar A sowohl als auch als Versuchsobjekt B Calcit zu wählen, das 'idealste' bisher bekannte Kristallmaterial, für A in der zweiten, für B in der ersten Reflexionsordnung der Spaltfläche. Die im letzten Abschnitt definierte Dreifach-Reflexion $(1_A, +1_A, \pm 1_B)$ wird damit zu Calcit-(2, +2, ± 1).

Es waren mir verschiedene Sortimente von Calcit-Kristallen zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle verbindlichster Dank ausgesprochen sei: Von Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar eine Auswahl von Spaltstücken, eine ebensolche von Steeg und Reuter, Bad Homburg, ferner einige Kristalle von Dr. G. Borrmann, Fritz Haber Institut, Berlin-Dahlem, Spaltstücke aus einigen der Kristalle, an denen er seine Versuche über anomale Durchlässigkeit im Interferenzfall (Borrmann-Effekt) ausführt. Unter allen diesen Kristallen fand sich keiner, der eine im Reflex-Goniometer völlig einwandfreie Oberfläche gezeigt hätte. Dieselbe wies durchweg Verwerfungen der Grössenordnung von Bogenminuten auf, die sich in teils verwaschenen, teils mehrfach aufgespaltenen Reflexbildern äusserten. Auch durch erneutes Spalten —allerdings durchweg mit der 'Messer und Hammer'-Methode—konnten völlig ebene Flächen nicht erzielt werden. Immerhin fanden sich Stücke, die ein verhältnismässig klares Spaltbild lieferten. Ein zusammengehöriges Paar dieser Art wurde für die ersten Vorversuche verwendet. Überraschenderweise erwies es sich bereits als so gut, dass es endgültig für alle weiteren Versuche als 'Monochromatorpaar' auf dem Spektrometer verblieb. Fig. 3 zeigt die mit ihm erzielten Doppelreflexionskurven. Von der (2, +2)-

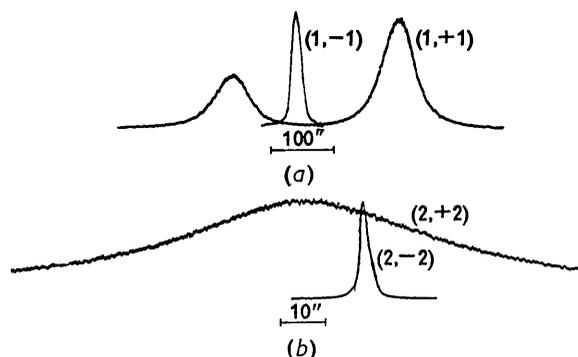


Fig. 3. Doppelreflexionskurven des verwendeten 'Monochromator'-Paares mit $\text{Cu } K\alpha$.

(a) (1, -2)- und (1, +1)-Stellung.

(b) (2, -2)- und (2, +2)-Stellung (von letzterer nur Ausschnitt aus α_1 -Maximum).

* Der störende Einfluss der Vertikaldivergenz sowie von Justierungsfehlern ist eingehend diskutiert bei Parratt (1935).

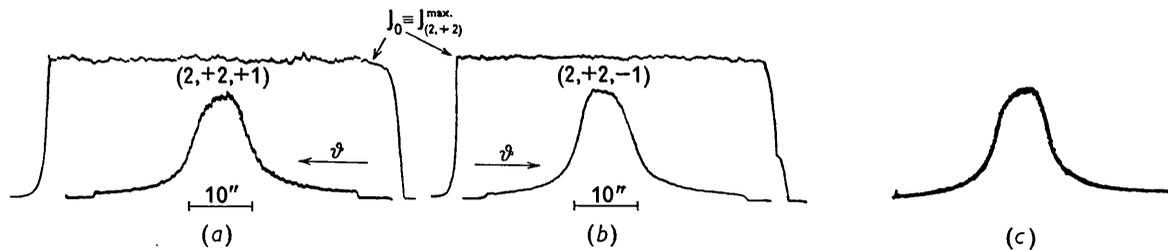


Fig. 4. (a, b) Dreifach-Reflexionskurven. (a) $(2, +2, +1)$ -Stellung. (b) $(2, +2, -1)$ -Stellung. (Bei Aufnahme des Daueraus- schlags J_0 ist Vorschub des Registrierpapiers 5-fach vergrößert, daher aus den breiten An- und Abklingkurven der Daueraus- schläge nicht auf Einstellträgheit bei Aufnahme der Reflexionskurven zu schliessen.) (c) Reproduzierbarkeitsprüfung für Einzelkurve. Viermalige Übereinander-Registrierung.

Kurve ist nur ein Ausschnitt wiedergegeben, der das sehr stark verbreiterte Maximum der α_1 -Linie um- fasst. Die $(2, -2)$ -Kurve hat eine Halbwertsbreite (volle Breite in halber Höhe) von $2,5''$ und beweist damit, dass das Kristallpaar zur Erzeugung der ge- nügend monochromatischen und parallelen 'Strahl- sonde' für Aufnahme von Reflexionskurven mit Win- kelbreiten der Größenordnung von $5-10''$ und grösser brauchbar ist. Kristall II wurde nach dieser Fest- stellung in die $(2, +2)$ -Stellung gebracht und für den gesamten Rest der Versuche belassen (natürlich unter mehrmaliger Justierungskontrolle). Mit der so vor- bereiteten 'Strahlsonde' erfolgte nunmehr die Auf- nahme von Kurven erster Ordnung für eine grössere Anzahl von Calcit-Kristallen aus allen dreien der vor- genannten Sortimente. Die Ergebnisse fielen durch- weg gleichartig und auch quantitativ bemerkenswert gut reproduzierbar aus, und sie zeigten eine erstaun- lich geringe Variabilität der Wachstumsgüte bei Calcit.* Lediglich ältere Spaltflächen wiesen meist eine erheblich grössere Reflexions-Winkelbreite auf. Bei- spiele von Registrierungen, wie sie im Normalfall er- zielt wurden, zeigt Fig. 4(a, b): An einem und dem- selben Kristall eine $(2, +2, +1)$ - und eine $(2, +2, -1)$ - Kurve. Am Anfang und Ende jeder Kurve lässt der durch Schliessen des Röntgenröhren-Fensters mar- kierte absolute Intensitäts-Nullpunkt die Höhe des Untergrunds erkennen. Ferner ist als kontinuierlicher Dauerausschlag die Primärstrahl-Leistung I_0 (bei ent- ferntem 3. Kristall und Schwenkung des Zählrohrs in die Nullstellung, d.h. in die Richtung des vom 2. Kristall kommenden Bündels) registriert. Die beiden Kurven sind spiegelbildlich zueinander, da der abso- lute Drehsinn für den dritten Kristall bei beiden Stellungen derselbe war, was für die eine zunehmendes, für die andere abnehmendes θ bedeutet.

Die gewonnenen Kurven weisen alle von der Theorie geforderten Hauptmerkmale auf: Die charakteristi- sche breitschulterige, durch Absorptionseinfluss un- symmetrische Form mit höherer Schulter auf der Seite

* Dieses Ergebnis ist besonders überraschend, wenn man es mit dem von Parratt (1935) mitgeteilten vergleicht, der eine ausserordentlich starke Variabilität der Wachstumsgüte bei einer grösseren Anzahl untersuchter Calcitkristalle fest- stellt.

kleineren θ , ferner eine den zu erwartenden Werten nahekommende Absolut-Breite und -Höhe. Fig. 4(c) zeigt noch die Reproduzierbarkeit: Eine und dieselbe Kurve viermal übereinander registriert.

Die von Prins und Kohler vorhergesagte durch die Kristall-Absorption verursachte Unsymmetrie der Reflexionskurve ist damit erstmalig experimentell be- stätigt worden.*

Besonders überraschend war eine Feststellung — erst bei Niederschrift der vorliegenden Versuchs- ergebnisse bemerkte Verfasser, dass sie bereits vor 20 Jahren von Bearden & Roseberry (1935) gemacht und von Parrat (1935) bestätigt worden war —, dass nämlich bei Calcit die Spaltflächen den (211) -Netz- ebenen nicht streng parallel, sondern um Bogen- minuten in willkürlicher Richtung gegen diese ver- schwenkt sind. Und das, wie Parrat ausdrücklich fest- stellt, auch bei Kristallen von 'ausgezeichneter op- tischer Reflexion', bei denen somit die Neigung gegen die Netzebenen über die ganze Fläche hinweg ein- heitlich ist. Solche standen wie erwähnt mir nicht zur Verfügung, trotzdem aber wurde eindeutig festge- stellt, dass die neigungsmässigen Verwerfungen der Oberfläche, wie sie bei meinen Kristallen der Normal- fall waren, *nicht* Anzeichen von ebensolchen Ver- werfungen der Netzebenen, d.h. von 'Block- oder Kristallit-Textur' sind. Niemals wurden in mehrere Maxima aufgespaltene Reflexionskurven beobachtet, in welchen sich eine solche Textur äussern müsste und auch bei andern Kristallen zu äussern pflegt.

4. Diskussion und quantitativer Vergleich

Zur Ermöglichung eines quantitativen Vergleichs ist zunächst eine zahlenmässige Berechnung der theoretischen Kurve unter den speziellen hier vorliegenden Versuchsbedingungen erforderlich. Berechnungen der- selben für Cu $K\alpha$ an Calcit liegen zwar bereits vor von Seiten Allison (1932) und Parratts (1932). Jedoch scheinen die für die Berechnung herangezogenen Material-Daten und Grundvoraussetzungen heute zum

* Vorläufige Veröffentlichung der ersten Ergebnisse er- folgte bereits (Renninger, 1953).

Teil überholt, so dass eine Neuberechnung wünschenswert schien.†

Die Reflexionskurve hat bekanntlich nach Prins und Kohler—in etwas modifizierter Bezeichnungsweise (Renninger, 1934; James, 1950, S. 46)—die Form:

$$R = \left| \frac{E}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{1+iB/A}{k-i\beta/A \pm \sqrt{\{(k-i\beta/A)^2 - (1+iB/A)^2\}}} \right|^2 \\ = \left| \frac{k-i\beta/A \mp \sqrt{\{(k-i\beta/A)^2 - (1+iB/A)^2\}}}{1+iB/A} \right|^2. \quad (1)$$

Dabei ist die Einfallrichtung in der Variablen k so normiert, dass das Totalreflexionsgebiet der ursprünglichen Darwin-Ewaldschen Theorie sich von $k=-1$ bis $k=+1$ erstreckt. Da die Winkelbreite dieses Gebiets

$$\Delta = \frac{FP}{Z} \cdot \frac{4\delta}{\sin 2\theta}, \quad (2)$$

und der Winkelabstand seiner Mitte vom Bragg'schen Winkel

$$\Delta\theta = \frac{2\delta}{\sin 2\theta} \quad (3)$$

ist, ist somit:

$$k = \frac{Z}{FP} \left(\frac{(\theta - \theta_0) \sin 2\theta}{2\delta} - 1 \right). \quad (4)$$

Dabei ist:

F die Strukturamplitude (streu-wirksame Elektronenzahl pro Zelle): F_0 für ruhende Atome, $F_{290} = \sum S_i \exp[-M_i] F_i$ für Zimmertemperatur 290° K. ($S_i = \exp[2\pi i f r_i]$ —'Schwerpunkts'-Strukturfaktoren, $\exp[-M_i]$ -Temperaturfaktoren, F_i -Atomfaktoren);

Z die Gesamt-Elektronenzahl pro Zelle;

P der Polarisationsfaktor (Elektrischer Vektor \perp Einfallsebene: $P_\sigma = 1$; Elektrischer Vektor \parallel Einfallsebene: $P_\pi = \cos 2\theta$);

$$\delta = 1 - \nu = \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{Z}{v} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi}, \text{ wobei } \nu = \text{Brechungsindex des}$$

Kristalls;

v das Volumen der Einheitszelle, sodass $Z/v =$ Elektronenzahl pro cm^3 .

Die Konstanten A , B und β sind dadurch festgelegt, dass in der Prins-Kohlerschen Theorie die Absorption in Rechnung gesetzt ist in Form einer Phasenverschiebung beim einzelnen kohärenten Streuprozess, d.h. in Form eines Imaginärteils der Streuamplitude. β ist dem Imaginärteil der Streuamplitude nach *vorwärts* in gleicher Weise zugeordnet wie δ deren *Realteil*, und wird damit $\beta = (\lambda/4\pi)\mu$. A und B sind so definiert, dass $A+iB$ sich zu $\beta+i\delta$ verhält wie die unter Ablenkung um 2θ zu der ohne Ablenkung gestreuten Amplitude. Damit liegt A sofort fest als $A =$

$(PF_{290}/Z)\delta$. Der einfachste Weg — und dies ist der von Allison und Parratt beschriebene — wäre nun, einfach auch $B = (PF_{290}/Z)\beta$ zu setzen, d.h. die Winkelabhängigkeit von Real- und Imaginärteil als gleich anzunehmen. Dies ist aber kaum zu rechtfertigen, denn gerade diejenigen Elektronen, die für den Hauptteil (90%) der Absorption verantwortlich sind, nämlich die K -Elektronen, tragen fast nichts zur Winkelabhängigkeit der Atom-Streufaktoren bei. Diese stammt fast ausschliesslich von den Elektronen der äusseren Schalen.

Es dürfte somit ein besserer Ansatz für die Festlegung von A und B der folgende sein:

$$A+iB = P \sum S_i \exp[-M_i] \left(\frac{F_i}{Z_i} \delta_i + i\beta_i \right),$$

oder, da $\delta_i = (Z_i/Z)\delta$:

$$A+iB = P \left(\frac{F_{290}}{Z} + i \sum S_i \exp[-M_i] \beta_i \right). \quad (5)$$

Darin ist die Vernachlässigung begangen, die Absorption *völlig* in die K -Schale zu verlegen und deren Streuvermögen als *völlig* richtungsunabhängig anzusehen (abgesehen natürlich vom Polarisationsfaktor, den Schwerpunkts-Strukturfaktoren S_i und den Temperaturfaktoren $\exp[-M_i]$). Immerhin dürfte diese Vernachlässigung weniger schwerwiegend sein als diejenige, die alle Elektronen gleichwertig behandelt.

Unter Benutzung der bekannten Tabellenwerke bieten sich folgende Daten für die Festlegung der Konstanten, speziell für unseren Fall der Spaltflächen-Interferenz 1. Ordnung (211) mit $\text{Cu } K\alpha_1$:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = 0,330 \text{ \AA}^{-1},$$

$$\theta = 14^\circ 41', P_\sigma = 1, P_\pi = 0,870,$$

die Schwerpunkts-Strukturfaktoren: $S_{\text{Ca}} = 1$, $S_{\text{C}} = 1$, $S_{\text{O}} = \frac{1}{3}$ (dabei Parameter der O-Atome als genau 0,25 vorausgesetzt). Damit wird $F_{(211)} = 2(F_{\text{Ca}} + F_{\text{C}} + F_{\text{O}}) = 51,0$.

Dabei ist angesetzt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Für Ca: } F_{\text{Ca}^{++}} = 15,1 \\ \text{Für C: } F_{\text{C}} = 4,1 \\ \text{Für O: } \frac{1}{3}(2F_{\text{O}} + F_{\text{O}^{--}}) = 6,3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{effektive} \\ \text{Elektronen} \\ \text{pro Atom.} \end{array}$$

(Diese Art der Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet, jedoch quantitativ von nur unerheblichem Einfluss.)

Die F -Werte sind für C und O entnommen aus einer ganz neuen Berechnung nach Hartree-Fock, von Hoerni & Ibers (1954), für Ca^{++} sowie für die Differenz von 0,3 Elektronen zwischen O und O^{--} der bekannten Tabelle nach James & Brindley.

Die Gesamtelektronenzahl pro Zelle ist: $Z = 2(20+6+24) = 100$.

Die Temperaturfaktoren $\exp[-M_i]$ können, da bei dem niedrig indizierten Reflex ohnehin nur wenig von 1 verschieden, zusammengefasst werden in ein gemein-

† Obwohl, wie sich zeigte, dies zu Ungunsten der quantitativen Übereinstimmung geschah.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Konstanten

Komp.	Δ (")	μ (cm. ⁻¹)	$\delta \times 10^6$	$\beta \times 10^6$	$A \times 10^6$	$B \times 10^6$	B/A	β/A	B/β
σ	7,1	208	8,75	0,255	4,24	0,229	0,0476	0,0531	0,898
π	6,2								
Allison (1932)	σ	7,0	239	8,80	0,292	4,14	0,137	—	—
Parratt (1932)	σ	—	208	8,75	0,255	4,46	0,185	—	—

sames $\exp[-M]$, das in roher Schätzung gleich dem entsprechenden von Steinsalz, (200), d.h. gleich 0,95 gesetzt werde.

Mit diesen Voraussetzungen ergeben sich die Konstanten δ und β , sowie — aus Gleichung (5) — A und B :

$$A = \frac{F_{290}P}{Z} = \frac{F_0 \exp[-M]}{Z} P,$$

$$B = \exp[-M]P(\beta_{Ca} + \beta_C + \beta_O),$$

oder (da $\beta_{Ca} + \beta_C = -3\beta_O$):

$$B = \exp[-M]P(\beta - 2\beta_O).$$

Die Anteile β_i der verschiedenen Atome an β verhalten sich wie deren atomare Absorptionskoeffizienten (Ca: 1138, C: 10,9 und O: 33,6), so dass

$$\beta_O = \frac{33,6}{1250} \beta.$$

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die so ermittelten Konstanten und zum Vergleich die früher von Allison und Parratt benutzten.

Der Ausdruck für R , Gleichung (5) wurde von Miller (1935) in eine einwertige algebraische Funktion umgeformt, die die zahlenmäßige Ausrechnung wesentlich erleichtert. Nach Miller wird (in unserer etwas abweichenden Bezeichnung und Abszissen-Normierung):

$$R = G - \sqrt{G^2 - 1} = \exp[-\mathcal{A}r \mathcal{C}0\mathcal{S} G], \quad (6)$$

wobei:

$$G = \frac{k^2 + \left(\frac{\beta}{A}\right)^2 + \sqrt{\left\{k^2 - \left(1 + \left(\frac{\beta}{A}\right)^2 - \left(\frac{B}{A}\right)^2\right)\right\}^2 + \left[2\frac{\beta}{A}\left(k + \frac{B}{\beta}\right)\right]^2}}{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2} \quad (7)$$

Die unter Benutzung dieser Formel errechneten R -Kurven mit den Konstanten der Tabelle 1 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Für den quantitativen Vergleich mit der experimentell gewonnenen Kurve sind zwei Punkte zu berücksichtigen:

(1) Durch die vorangegangene zweimalige Reflexion in zweiter Ordnung ist die π -Komponente des auf den dritten Kristall treffenden Primärstrahlbündels bereits sehr stark unterdrückt gegenüber der σ -Komponente, und zwar nicht nur um das Quadrat des Faktors P , wie er für einen nicht absorbierenden Kristall gelten würde (verschiedene Reflexions-Winkelbreiten beider

Tabelle 2. Berechnete R -Werte

k	R_σ	R_π
$\pm 4,0$		0,016
$\pm 3,0$		0,029
$\pm 2,0$		0,069
-1,5	0,158	0,152
-1,0	0,850	0,781
-0,9	0,944	0,911
-0,8	0,941	0,919
-0,7	0,936	0,917
-0,5	0,926	0,909
0,0	0,890	0,876
+0,5	0,830	0,816
0,7	0,780	0,764
0,8	0,737	0,721
0,9	0,665	0,647
1,0	0,536	0,517
1,5	0,150	0,145
$k_\sigma^{\max.} = -0,897$	$R^{\max.} = 0,944$	
$k_\pi^{\max.} = -0,780$		$R^{\max.} = 0,919$

Komponenten), sondern zusätzlich durch den verschieden starken Absorptionseinfluss auf beide Komponenten (verschiedene Absolut-Höhe beider Kurven, s. z.B. Renninger (1934, Fig. 6). Eine genaue Errechnung dieser Intensitätsverschiebung zwischen beiden Komponenten wäre sehr mühsam. Da jedoch für die erste Ordnung, wie Tabelle 2 und Fig. 5(a) zeigt, die Verschiedenheit beider R -Kurven gering, andererseits der Anteil der π -Komponente im zweimal reflektierten Strahl zweifellos klein ist, dürfte eine Schätzung genügen, die auf ein Verhältnis 15:85% für die Anteile beider Komponenten im Primärstrahl führt. Unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses ist die Superposition der R -Kurven in Fig. 5(b) durchgeführt.

(2) Die 'Strahlsonde' ist zwar weitgehend, aber nicht streng monochromatisch und parallel. Die beobachtete Kurve ist eine 'Faltung' der wahren Reflexionskurve mit der θ - λ -Verteilung des Primärstrahls. Für letztere gibt einen Anhaltspunkt die (2, -2)-Doppelreflexionskurve der ersten beiden Kristalle. Sie ist aber nicht mit dieser Verteilung identisch, siehe Transparenz-Diagramm Fig. 1. Die Winkelbreite der (2, -2)-Reflexion ist, wie leicht zu überlegen, doppelt so gross wie diejenige des durch den kleinen Rhombus in Fig. 1(d) veranschaulichten, aus der (2, +2)-Reflexion hervorgehenden Bündels. Dieser Unterschied wird zum Teil dadurch wieder aufgehoben, dass dieses Bündel auch noch eine λ -Breite (Vertikalausdehnung des Rhombus) hat. Eine in Abszissenrichtung auf $\frac{2}{3}$ verkleinerte (2, -2)-Kurve dürfte in etwa die Winkelverteilung eines (idealisierten) Bündels sein, mit welchem die wahre Reflexionskurve zu 'falten' ist, um

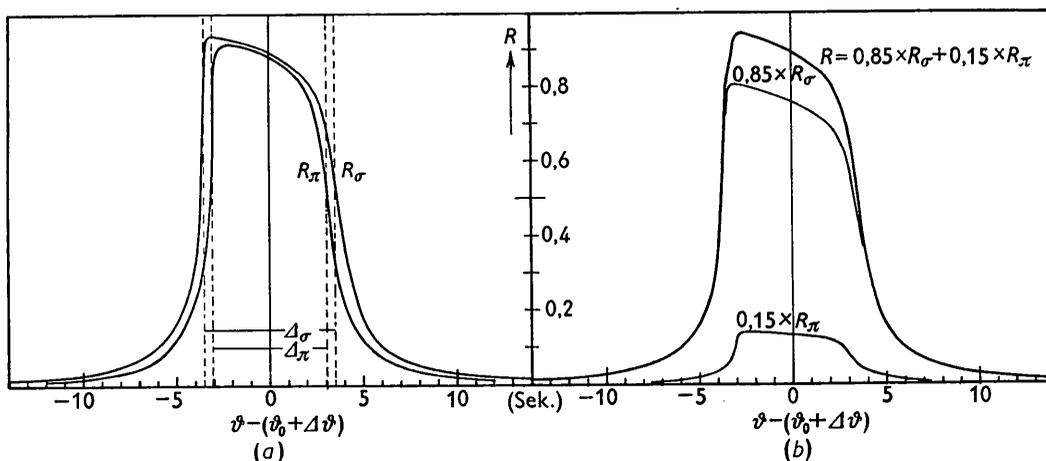


Fig. 5. Theoretische 'diffraction patterns'; Calcit (211); Cu $K\alpha$. (a) Einzelkurven für die beiden Polarisationsrichtungen. (b) Superposition beider Komponenten nach Massgabe der Vorpolarisation durch Kristallpaar I und II.

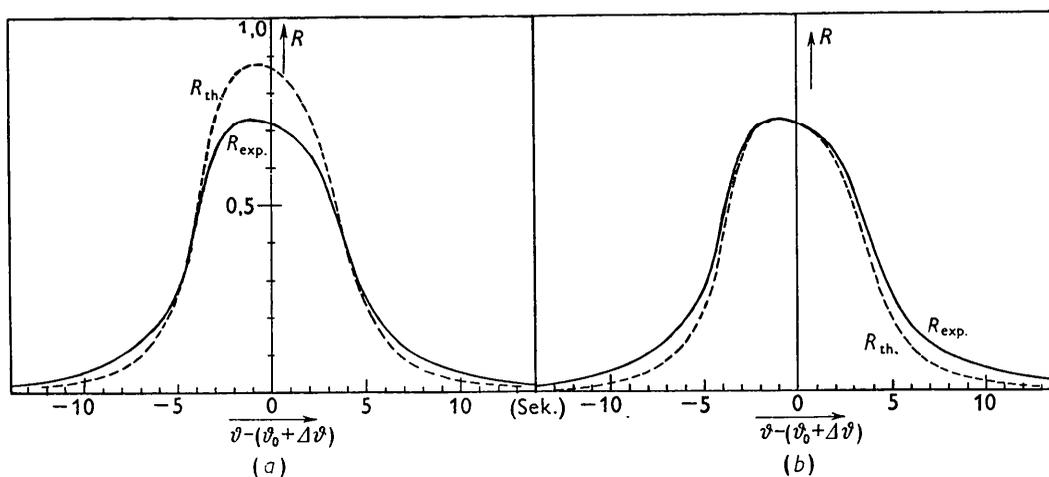


Fig. 6. Vergleich zwischen theoretischer (----) und experimenteller (—) $(2, 2, \pm 1)$ -Kurve. (a) Absolut, ohne jede Angleichung. (b) Nach höhenmässiger Angleichung der theoretischen Kurve.

mit der experimentellen Kurve verglichen werden zu können. Diese Faltung wurde rechnerisch-graphisch ausgeführt und Fig. 6 zeigt das Ergebnis. In Fig. 6(a) ist Vergleich zwischen dem Ergebnis dieser Faltungsoperation und der Experimentalkurve absolut, ohne jede Angleichung, weder in Abszissen-, noch in Ordinaten-Richtung dargestellt, in Fig. 6(b) sind die Höhen aneinander angeglichen. Die quantitative Übereinstimmung in Form und Winkelbreite für den zentralen Teil der Kurve ist recht befriedigend. Dagegen liegt die Absoluthöhe der experimentellen Kurve erheblich unter dem Erwartungswert. Und zwar ist aus Fig. 6(a) ersichtlich, dass diese Einbusse an Höhe durch eine Intensitäts-Abwanderung in die Randgebiete verursacht ist. Die absolute Flächengrösse beider Kurven ist fast gleich, sie ist ja — nach Umrechnung der Abszisse in absolutes Bogenmass—direkt das *integrale Reflexionsvermögen* \bar{R} . Planimetrierung beider Kurven ergibt:

$$\bar{R}_{\text{theor.}} = 37,7 \times 10^{-6}, * \bar{R}_{\text{exp.}} = 36,5 \times 10^{-6}.$$

Diese gute Übereinstimmung der \bar{R} -Werte spricht gegen die zunächst naheliegende Vermutung, dass die Verstärkung der Randgebiete ihre Ursache in einer — etwa durch den Spaltvorgang oder durch Korrosion — gestörten Oberflächenschicht hat. Eine solche müsste vor allem eine sehr deutliche Erhöhung des integralen Reflexionsvermögens mit sich bringen, d.h. eine Verstärkung der Randgebiete *ohne* wesentliche Reduzierung der Höhe.

An anderen Kristallen als Calcit ist es bisher nicht gelungen, die dynamische Reflexionskurve zu bestätigen. Versuche mit einigen zur Verfügung stehenden LiF- und Quarz-Kristallen lieferten keine in ihren

* Parratt (1932) errechnet $\bar{R}_{\text{theor.}} = 38,2 \times 10^{-6}$ (allerdings für unpolarisierte Primärstrahlung, deren theoretischer \bar{R} -Wert tiefer liegen müsste als der hier für vorpolarisierte Primärstrahlung errechnete).

Winkelbreiten auch nur einigermaßen derjenigen des Idealkristalls nahekommende Reflexionskurven.

Die zur Durchführung der berichteten Versuche benötigten apparativen Hilfsmittel wurden zum grössten Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank ausspreche.

Literaturverzeichnis

- ALLISON, S. K. (1932). *Phys. Rev.* **41**, 1.
 BEARDEN, J. A. & ROSEBERRY, H. H. (1935). *Phys. Rev.* **48**, 110.
 BORRMANN, L. (1954). *Z. Kristallogr.* **106**, 109.
 DARWIN, C. G. (1914a). *Phil. Mag.* **27**, 315.
 DARWIN, C. G. (1914b). *Phil. Mag.* **27**, 675.

- DAVIS, B. & STEMPEL, W. (1921). *Phys. Rev.* **17**, 608.
 DUMOND, J. (1937). *Phys. Rev.* **52**, 872.
 EHRENBERG, W. & MARK, H. (1927). *Z. Phys.* **42**, 807.
 EWALD, P. P. (1918). *Ann. Phys., Lpz.* **54**, 419.
 HOERNI, J. A. & IBERS, J. A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 744.
 JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.
 KOHLER, M. (1930). *Ann. Phys., Lpz.* **18**, 265.
 LAUE, M. v. (1931). *Z. Phys.* **72**, 472.
 MILLER, F. (1935). *Phys. Rev.* **47**, 209.
 PARRATT, L. G. (1932). *Phys. Rev.* **41**, 561.
 PARRATT, L. G. (1935). *Rev. Sci. Instrum.* **6**, 387.
 PRINS, I. A. (1930). **63**, 477.
 RENNINGER, M. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 344.
 RENNINGER, M. (1938). *Z. Kristallogr.* **99**, 181.
 RENNINGER, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 711.
 RENNINGER, M. (1953). *Naturwissenschaften*, **40**, 50.

Acta Cryst. (1955). **8**, 606

Beitrag zur Kenntnis der röntgenographischen Unterschiede zwischen den beiden Diamant-Typen

VON M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 31. Januar 1955)

Extreme representatives of type I and type II diamonds have been used for measuring the intensities of reflected X-rays. In all strong reflexions the observed large differences of reflecting power (type II stronger than type I) are readily explained by the well known difference of perfection of the two types. Type I, with strong primary extinction, approaches the extreme of the perfect crystal, type II that of the ideal mosaic crystal. Contrary to the findings of other authors 'indirect reflexion' (*Umweganregung*) of (222) occurs in both types, though at very different rates. This again can be explained by the differences of perfection. The reflecting power of (222), when unperturbed by simultaneous reflexions, yields a structure factor of 1.1–1.2 electrons per cell, in confirmation of an earlier determination by the author. This is now shown to be the same for both types. The assumption of a difference of electron-density distribution in the two types is thus in no way supported.

1. Einleitung

Die von Robertson, Fox & Martin (1934) festgestellten beiden Diamanttypen stellen Extremfälle dar, denen immerhin die Mehrzahl aller untersuchten Steine nahezukommen scheint. U. a. spielt bei der Diskussion um das Wesen des Unterschieds eine erhebliche Rolle der röntgenographische Befund, der eine offenbar generell gegebene Verschiedenheit der Wachstumsgüte zwischen beiden Typen sicher stellt: Typ I (Absorptionsbande im Ultrarot, ultraviolett durchlässig bis 3000 Å) ist als dem Idealkristall, Typ II (keine Ultrarotbande, ultraviolett durchlässig bis 2250 Å) dem idealen Mosaikkristall nahestehend anzusehen. Darüberhinaus aber erklären manche Autoren diese Verschiedenheit als nicht ausreichend zur Deutung des gesamten Beobachtungsmaterials, sie glauben auf eine wesent-

liche Strukturverschiedenheit, d. h. Verschiedenheit der Elektronendichteverteilung schliessen zu müssen. Insbesondere deutet Grenville-Wells (1951) die photographisch festgestellte Verschiedenheit der Intensität des 'verbotenen' (222)-Reflexes bei beiden Typen, die nach ihrer Meinung zu gross ist, um als eine lediglich *relative*, d. h. auf die starken Reflexe bezogene zu gelten, als struktur- und nicht nur texturbedingt, wobei Typ I die höhere (222)-Intensität liefere, weil in ihm die Elektronendichte um das einzelne Atom stärker von der Kugelsymmetrie abweiche als in Typ II. Ein weiterer sehr auffallender Unterschied soll darin bestehen (Grenville-Wells, 1951), dass die vom Verfasser (Renninger, 1937a) mitgeteilte Erscheinung der 'Umweganregung' (*indirect reflexion*) nur bei Typ II, nicht aber bei Typ I mit merklicher Intensität aufträte. Eine dritte Gruppe von Verschiedenheiten