

**ELEKTRONENBEUGUNG
AN MAGNESIUMOXYD, AN KOHLENSTOFF
UND AN EIS**

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
CHARLES E. MONGAN
AUS SOMERVILLE (U. S. A.)

REFERENT : HERR PROF. DR. P. SCHERRER
KORREFERENT : HERR PROF. DR. W. PAULI

ATHENAEUM DRUCKEREI A.-G., BUDAPEST
1935

*Meinen lieben
Eltern*

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	7
Theorie der Streuung von Elektronen	11
Elektronenbeugungsversuche an Magnesiumoxyd und Kohlenstoff....	18
Eigenschaften von MgO und von Graphit.....	19
Methode und Apparatur	20
Versuchsordnung	23
Besprechung der Daten	
<i>a)</i> MgO	25
<i>b)</i> Graphit	28
<i>c)</i> amorpher Kohlenstoff	33
Elektronenbeugungsversuche an Eis	37
Struktur von Eis.....	37
Apparatur	38
Versuchsordnung	40
Experimentelle Beobachtungen.....	41
Diskussion der Struktur von Eis	42
Zusammenfassung	63
Literaturverzeichnis	66

Leer - Vide - Empty

EINLEITUNG.

Die Theorie von de Broglie schreibt jedem bewegten Teilchen eine Welle zu. Ein Strahl bewegter Elektronen (Kathodenstrahl) muss als Wellenzug aufgefasst werden und zeigt auch alle Merkmale von Wellen. Die schönen Versuche von Davisson und Germer, Thomson und Rupp haben erwiesen, dass die beobachteten Interferenzen und Beugungserscheinungen der Theorie genau entsprechen. Es ist der Wellenmechanik zu verdanken, wenn hier der experimentellen Physik ein neues Forschungsgebiet eröffnet worden ist, das die endgültige Klärung so vieler Probleme gebracht hat.

Die von der Theorie einem bewegten Teilchen zugeordnete Wellenlänge ist seinem Impuls umgekehrt proportional. Für Elektronen einer Geschwindigkeit, die dem Durchlaufen eines Potentialgefälles von einigen 100 Volt entspricht, ergibt die Rechnung Wellenlängen von der Grössenordnung harter Röntgenstrahlen. Es liegt daher nahe, für Beugungsversuche, wie bei letzteren, Atomgitter zu verwenden.

Nun ist aber das Durchdringungsvermögen von Elektronenstrahlen durch Materie sehr gering. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie ist so gross, dass schon ganz dünne Schichten genügen, um die Elektronen vollständig abzubremesen. Daraus folgt, dass man schon mit geringen Mengen eines Stoffes Beugungsbilder erhalten kann; andererseits mag es oft Schwierigkeiten bereiten, die für Elektronenstrahlen erforderlichen dünnen Schichten herzustellen.

Die Streuung der Elektronen an Atomen geht in anderer Weise vor sich als die Streuung von Röntgenstrahlen. Die Theorie von Mott beschreibt den Streuvorgang genau. Darnach ist — im Gegensatz zu dem Streuvorgang bei Röntgenstrahlen — im wesentlichen der Kern des streuenden Atoms massgebend, während die den Kern umhüllenden Elektronen im wesentlichen eine Abschirmung ergeben.

Bei regelmässiger Anordnung der als Streuzentren fungierenden Atome werden Beugungsbilder erzeugt. Die Interferenzlinien sind

scharf, wenn die Bereiche, über die diese regelmässige Anordnung der Atome sich erstreckt, also die Kriställchen genügend gross sind, und werden umso verschwommener, je kleiner diese Bereiche sind. Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Grösse des beugenden Kristalles und der Breite der Interferenzlinien, wie es aus der Optik und Röntgenoptik bekannt ist.

Im Verhalten der Elektronenstrahlen besteht eine weitgehende Analogie zu den Lichtstrahlen in geometrisch-optischer Hinsicht. Bewegte Elektronen werden von Magnetfeldern und elektrischen Feldern beeinflusst. Mit passend angeordneten Spulen und Kondensatoren, sog. magnetischen bezw. elektrostatischen »Linsen« kann eine regelrechte Elektronenoptik getrieben werden. Durch eine solche magnetische Linse können alle Elektronen, die ein monochromatisches homozentrisches Bündel bilden — das sind alle Elektronen gleicher Geschwindigkeit — in einem Punkt vereinigt werden, dem Brennpunkt. Die Brennweite der magnetischen Linse für eine bestimmte Wellenlänge hängt also von dem das Magnetfeld erzeugenden Strom in der Spule ab. Je nach dem Strom in der Spule werden in einem als Fokus betrachteten Punkt Elektronen anderer Wellenlänge konzentriert.

Auf Grund dieser Überlegungen lässt sich eine Apparatur bauen, die für Elektronenbeugung sehr günstig ist, und bei der sich eine Messung der von den Elektronen durchlaufenen Spannung erübrigt. Das ist sehr wertvoll, weil die genaue Messung der Hochspannung sehr umständlich ist. Nur für eine einzige Wellenlänge muss der zugehörige Strom in der Linse (Magnetfeld) bekannt sein (Eichung der Linse). Ist die Linse geeicht, so genügt stets eine Strommessung, um die Wellenlänge der Elektronen des Strahles zu bestimmen. Aus der Wellenlänge lässt sich sofort auf die verwendete Spannung schliessen. Die Eichung der Linse erfolgt ein für allemal mit Hilfe eines bekannten Raumgitters, etwa MgO , indem sich aus dem Beugungsbild, den Abmessungen der Apparatur und mit Hilfe der bekannten Struktur von MgO die Wellenlänge der gebeugten Elektronen ergibt.

Kolloide wurden untersucht, um die Beziehung zwischen Teilchengrösse und Linienbreite zu prüfen, und es zeigte sich, dass Elektronenstrahlen zur Bestimmung der Teilchengrösse geeignet sind.

Wasserstoff besitzt für Röntgenstrahlen ein verschwindend kleines Streuvermögen. Elektronenstrahlen dagegen werden an Wasserstoff-Atomen wie Ionen viel stärker gestreut. Es erhebt sich die Frage, ob nicht bei Elektronenbeugungsversuchen der Einfluss der Wasserstoffatome merklich sein wird. Für die Versuche ist eine Wasser-

stoffatome enthaltende Substanz zu wählen. Eis scheint ein wichtiger und geeigneter Stoff zu sein. Weil es für die Versuche im Hochvakuum zu halten ist, muss das Eis soweit abgekühlt werden, dass der Dampfdruck klein genug ist. Auf diese Art sind Elektronenbeugungsaufnahmen an Eis möglich geworden.

Unter Berücksichtigung der bisher bekannten Tatsachen über Eis (Kristallographische Beobachtungen und Versuche mit Röntgen- und Elektronenstrahlen) führt eine Diskussion der in Frage kommenden Raumgruppen zu weitgehender Klarheit über die Struktur des Eises.

Leer - Vide - Empty

THEORIE DER STREUUNG VON ELEKTRONEN.

Die Beziehung von de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

welche jedem Teilchen von der Masse m und der Geschwindigkeit v eine Wellenlänge λ zuordnet — wobei h die Plancksche Konstante ist — führt die Idee der Welle zur Beschreibung von mechanischen Prozessen ein. Somit ist es möglich, die Streuung von Elektronen als Wellenvorgang zu betrachten. Die mathematische Behandlung dieses Streuprozesses wurde von Mott gegeben. Um die im Verlauf der Untersuchung beobachteten Erscheinungen zu erläutern, ist es nötig, kurz die wesentlichen Punkte der Theorie von Mott zu wiederholen.

Es wird angenommen :

1. dass ein Strahl von Teilchen, die alle dieselbe Energie haben, als ein Wellenbündel betrachtet werden kann,
2. dass die Zahl der in der Zeiteinheit durch eine Fläche hindurchtretenden Teilchen proportional dem Quadrat der Amplitude der Welle ist,
3. dass die Wellen gestreut werden, wenn sie auf ein über ein kleines Gebiet sich erstreckendes elektrostatisches Feld treffen.

Wenn also ein Elektronenstrahl auf ein Atom fällt, wird er gestreut werden. Die Zahl der in einer bestimmten Richtung gestreuten Elektronen ist eine Funktion des Ablenkungswinkels. Es ist

$$I_{\theta} = |f(\theta)|^2 \quad (1)$$

da die Intensität des Strahles in einer bestimmten Richtung proportional der Zahl der in jener Richtung gestreuten Teilchen ist, oder als Welle betrachtet, die Intensität proportional dem Quadrat der Amplitude der gestreuten Welle ist. Dichte des Teilchen-Strahles und Intensität des Wellenbündels steht so in einem festen Zusammenhang. Es erscheint uns von Vorteil, für die Behandlung des Streuvorganges die Darstellung als Welle zugrunde zu legen.

Eine Welle von der Amplitude $\psi(xyz)$ falle auf ein Gebiet, in dem das Potential $V(xyz)$ herrsche; $V(xyz)$ stellt die potentielle Energie des Teilchens dar, wenn es sich an der Stelle (xyz) befinden würde. Die Welle wird gestreut, das heisst der Punkt (xyz) wird Ausgangspunkt der neuen Welle mit der Amplitude

$$\frac{1}{R} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) V(xyz) \psi(xyz) dx dy dz \quad (2)$$

Mott hat gezeigt, dass diese Gleichung der ursprünglichen Wellengleichung von Schrödinger entspricht, wenn die Welle beim Durchgang durch das streuende Medium in Amplitude und Richtung nicht wesentlich verändert worden ist.

Da es sich mit der Streuung von Röntgenstrahlen ähnlich verhält, wollen wir den Fall betrachten, dass Röntgenstrahlen von einem Gebiet gestreut werden, welches kugelsymmetrisch gedacht sei. Jeder Elementarbereich (dx, dy, dz) sendet eine Welle aus, von der Amplitude

$$\frac{1}{R} \cdot P(r) dx dy dz \quad (3)$$

hierbei ist R der Abstand des Aufpunktes vom Streuzentrum und $P(r)$ eine Funktion, welche das Streuvermögen des Elementarvolumens angibt. Die Wellen, welche von den verschiedenen Streuzentren ausgehen, werden sich überlagern. Die resultierende Amplitude wird bei genügend grosser Entfernung

$$\frac{1}{R} \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin \mu r}{\mu r} \cdot P(r) r^2 dr \quad (4)$$

$$\mu = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

2θ ist der Winkel zwischen primärem und gestreutem Strahl. Aus den Arbeiten von Hartree und Thomas ist die Ladungsdichte an einem Punkte des Atomes bekannt :

$$\varepsilon |\psi(r)|^2 \quad (5)$$

Nach J. J. Thomson sendet die Ladung eines solchen Elementargebietes eine Welle aus von der Amplitude

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\varepsilon dQ}{mc^2} \quad (6)$$

wenn eine Welle von der Amplitude eins auftrifft. dQ ist die Ladung im Elementarbereich. Setzt man diese Werte in Gleichung (4) ein, ergibt sich

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\varepsilon^2}{mc^2} F(\theta) \quad (7)$$

wobei

$$F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin \mu r}{\mu r} \cdot |\psi(r)|^2 r^2 dr \quad (8)$$

Betrachten wir nun die Streuung eines Elektrons an einem Atom. Die Ladungsdichte ist gegeben durch Gleichung (5). Die Feldstärke K ist :

$$K(r) = \frac{\varepsilon}{r^2} \left[\int_0^r |\psi(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr - N \right] \quad (9)$$

wobei N die Ordnungszahl im periodischen System ist.

Das Potential ergibt sich dann zu

$$V(r) = -\varepsilon \int_0^r K(r) dr \quad (10)$$

Die Amplitude der gestreuten Welle wird dargestellt durch Gleichung (2). Wird der Wert für $V(r)$ eingesetzt und die Intergration ausgeführt, so findet man

$$F(\theta) = \frac{8\pi^2 m \varepsilon^2}{h^2} \cdot E(\theta) \quad (11)$$

wobei

$$E(\theta) = \frac{N - F(\theta)}{\mu^2}$$

Setzt man

$$\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

und

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

so folgt

$$F(\theta) = \frac{\varepsilon^2}{2 m v^2} \cdot \left((N - F(\theta)) \csc^2 \theta \right) \quad (13)$$

Die Gültigkeit der Gleichung (13) ist davon abhängig, wie weit die bei der Ableitung gemachten Annahmen zutreffen. Den endgültigen Entscheid gibt das Experiment.

Die obige Theorie betrachtet nur das Streuvermögen eines einzelnen Atomes. Wenn die Streuung an einem Kristall stattfindet, ist es notwendig, die Wechselwirkungen der Streuwellen der verschiedenen Atome aufeinander zu berücksichtigen. Für Röntgenstrahlen ist diese Ableitung schon gemacht worden. Die Resultate sind eben so gut auf Elektronenstrahlen anwendbar.

Nach Ott ist die Amplitude einer Welle, welche an der Ebene ($h_1 h_2 h_3$) reflektiert wird, das heisst von den Atomen in einer bestimmten Richtung gestreut wird, proportional dem sog. Strukturfaktor S

$$S = \sum_k m_k e^{2\pi i (q_1^k h_1 + q_2^k h_2 + q_3^k h_3)} \quad (14)$$

q_i Koordinaten der Atome der Art k

m_k Streuvermögen der Atome der Art k

m_k entspricht also $F(\theta)$ in Gleichung (13). Die Summe ist über alle Atome zu erstrecken. Die wirkliche Intensität einer Beugungs-Linie von einem streuenden Pulver ist:

$$I = a \cdot \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta} \cdot S^2 \cdot Z \quad (15)$$

Z = Häufigkeitsfaktor für die betreffenden Ebenen
 a = eine Konstante.

Der Faktor $\frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta}$ berücksichtigt drei Effekte: (1) dass die Mikrokristalle alle möglichen Lagen einnehmen können; (2) dass die gestreute Strahlung von kleinen Kristallen kommt; (3) dass die Intensität abnimmt, wenn dieselbe Energie sich über einer grösseren Fläche in den äusseren Ringen verteilt.

Aus Beugungsaufnahmen an dünnen Blättchen hat G. P. Thomson die $f(\theta)$ -Kurven für Gold abgeleitet.

Ähnliche Versuche sind auch von Mark und Wierl an Gold, Silber und Aluminium ausgeführt worden. In beiden Fällen standen die Resultate in guter Übereinstimmung mit den aus der Theorie von Mott sich ergebenden Werten.

Ausser den Intensitäten der Beugungslinie, interessiert die Breite der Linien. Wenn Licht von einem Gitter reflektiert wird, treten Beugungslinien auf. Die Schärfe dieser Linien hängt von der Zahl der Striche des Gitters ab. Bei kleiner Strichzahl des Gitters werden die Linien diffus.

Ein ähnlicher Effekt tritt bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen auf. Scherrer hat die Erscheinung beschrieben und den Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite der Linien und den Abmessungen des beugenden Kristalles angegeben. Für kubische Kristalle gibt er die Gleichung an:

$$B_n = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos \theta} + b_n \quad (16)$$

wobei

B_n = Halbwertsbreite der Linie
 λ = Wellenlänge der Strahlung
 A = Länge des Kristalles
 b_n = die natürliche Breite der Linie.

Seljakow hat entsprechende Gleichungen für andere Fälle abgeleitet.

Von Laue hat das Problem ziemlich eingehend behandelt. Nach ihm ist die Breite der Linien durch eine Grösse η ($h_1 h_2 h_3$) gekennzeichnet, wobei

$$\eta_{(h_1 h_2 h_3)} = \sqrt{\sum \left(\frac{b_i}{m_i} \right)^2} \quad (17)$$

$h_1 h_2 h_3$ Indices der spiegelnden Ebene
 b_i Vektoren des reziproken Gitters

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \mathfrak{G} = \frac{\sum h_i b_i}{|\sum h_i b_i|}$$

Aus der Definition folgt, dass G ein Einheits-Vektor in der Richtung des Fahrstrahles im reziproken Gitter ist. G steht dann senkrecht zu der reflektierenden Ebene.

Die Grösse η und die Halbwertsbreite sind durch die Gleichung verbunden :

$$\eta_{(h_1 h_2 h_3)} = \frac{1}{3 \cdot 6 \pi} \left[B \cos \theta - \frac{1}{B} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \cos^2 \theta \right] \quad (18)$$

B Halbwertsbreite

r Radius des Präparates

R Radius der Kamera

2θ Winkel zwischen dem einfallenden und abgebeugten Strahle.

Die Gleichungen von Laue sind in verschiedenen einzelnen Fällen von Brill angewandt worden. Brill hat auch die Methoden und die Versuchstechnik der Teilchengrössen-Bestimmung mit Röntgenstrahlen ausgearbeitet. Seine Messungen haben der Theorie eine feste Grundlage gegeben.

Es lässt sich zeigen, dass in speziellen Fällen die Gleichung von Laue mit der von Scherrer abgeleiteten Gleichung bis auf einen kleinen Unterschied in der numerischen Konstanten übereinstimmt. Diese Gleichungen sollten auch auf die Beugung von Elektronen anwendbar sein.

Bei der Ausführung der Versuche wurde eine magnetische Fokussiermethode angewandt. Die Methode gestattet einen breiten Elektronenstrahl zu verwenden, was wiederum kurze Aufnahmezeiten

zulässt und scharfe Bilder ergab. Die Erkenntnis, dass man Spulen und Platten als Linsen benutzen darf, bildet die Grundlage der Elektronenoptik. Viele aus der Optik bekannte Erscheinungen lassen sich auch mit Elektronen verwirklichen. Busch hat gezeigt, dass eine Spule wie eine Linse von der Brennweite f wirkt, wobei

$$f = \frac{4m^2 v^2}{e^2 \int H_0^2(z) dz} \quad (19)$$

m = Masse des Elektrons
 e = Ladung des Elektrons
 v = Geschwindigkeit
 H_0 = magnetische Feldstärke
 längs der Z -Axe.

Führen wir die de Broglie-Beziehung ein $\lambda = \frac{h}{mv}$, dann ergibt sich

$$f = \frac{4h^2}{\lambda^2 e^2 \int H_0^2(z) dz} \quad (20)$$

Das Feld behält bei verschiedenen Strömen seine Form bei, bloss die magnetische Feldstärke einer gegebenen Stelle ändert sich. Das kann ausgedrückt werden durch

$$H_0(z) = K_0 I$$

I = Strom in der Spule

Daraus folgt, dass

$$f = \frac{4h^2}{e^2 z^2 I^2 \int K(z) dz} \quad (21)$$

f ist aber eine Konstante, welche durch die Abmessungen der Apparatur bestimmt ist. Deshalb muss

$$\lambda = \frac{Konst}{I} \quad (22)$$

λ kann aus einer Beugungsaufnahme an einem Stoff mit bekanntem Gitter errechnet werden. Die Spule ist dadurch geeicht, da unmittelbar von der an der Röhren angelegten Spannung abhängt.

ELEKTRONENBEUGUNGSVERSUCHE.

Seit dem Versuche von Davisson und Germer sind viele Experimente über Elektronenbeugung durchgeführt worden. Rupp hat eine Reihe Arbeiten über langsame Elektronen veröffentlicht. Von Kirchner stammt eine zusammenfassende Darstellung. Thomson hat die Beugungserscheinungen untersucht und eingehend besprochen. Mark und Wierl haben die Streuung an Gasen gemessen. In allen diesen Fällen war die Versuchsanordnung prinzipiell dieselbe.

Ein schmales Elektronenbündel trifft auf eine dünne Metallfolie. Die durchgehende Strahlung wird photographisch aufgenommen. Ponte hat gezeigt, dass eine dünne Folie unnötig ist. Bei seinen Versuchen befindet sich das Präparat am Rand eines kleinen Loches oder ist auf einem kleinen Draht aufgebracht. Muto und Yamaguti haben organische Fasern als Träger benutzt.

Lebedeff hat eine andere Anordnung beschrieben, welche in mancher Hinsicht von Vorteil ist. Einige Millimeter von der Kathode entfernt befindet sich eine kleine Blende, die einen kräftigen Strahl in die Kamera hineinlässt. Das Präparat ist auf einem feinen Drahtnetz aufgebracht. Zwischen Blende und Präparat befindet sich eine magnetische Linse, deren Brennpunkt auf der photographischen Platte liegt. Diese Anordnung bietet dem Strahl eine grosse Fläche. Die Aufnahmezeiten werden dadurch bedeutend herabgesetzt. Die bei unseren Versuchen gebrauchte Anordnung lehnte sich an die von Lebedeff beschriebene an.

Über MgO und Kohlenstoff liegen einige Angaben vor. Ponte hat Beugungsaufnahmen von MgO gemacht. Die beobachteten Ringe entsprechen den von Röntgenuntersuchungen her bekannten. Er hat auch diffuse Ringe bei Russ festgestellt. Muto und Yamaguti haben die Beugung am Graphit beobachtet.

Trendelenburg hat Graphitaufnahmen veröffentlicht. In einem Fall diente eine Goldfolie als Unterlage. In einem andern Fall wurde eine Spinnwebe benützt.

EIGENSCHAFTEN VON MgO UND VON GRAPHIT.

Aus Röntgenuntersuchungen ist bekannt, dass MgO ein flächenzentriertes Gitter besitzt. Die Gitterkonstante ist $4,205 \text{ \AA}$. Das Gitter gehört zum Steinsalztypus.

Aus den Arbeiten von Debye und Scherrer, von Hull, von Hassel und Mark, von Bernal und ferner von Ott kennen wir die Struktur von Graphit, welche folgendermassen beschrieben werden kann:

Hexagonale Zelle:

$$a = 2,47 \text{ \AA} \quad c = 6,79 \text{ \AA}; \quad z = 4$$

Atomlagen:

$$000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}.$$

Die Struktur scheint den beobachteten Linien und Intensitäten exakt zu entsprechen.

Röntgenaufnahmen an amorphen Kohlenstoff von verschiedenen Beobachtern ergaben sehr breite, verwaschene Linien, welche sehr kleiner Teilchengrösse entsprechen. Berechnungen der Teilchengrösse aus der Breite der Ringe lieferten Werte zwischen $10\text{--}200 \text{ \AA}$ für die Kantenlänge. Weil die Linien dieselbe Lage haben, besitzt der amorphe Kohlenstoff Graphitstruktur.

METHODE UND APPARATUR.

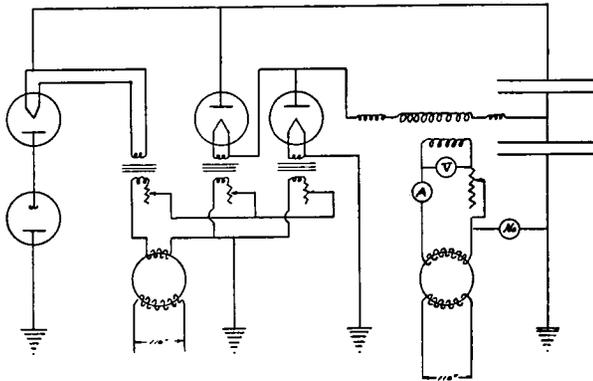
Die benutzte Methode ist der von Lebedeff beschriebenen gleich. Ein kräftiger Elektronenstrahl, von einer feinen Blende her kommend, wird durch eine magnetische Linse auf eine photographische Platte fokussiert. Zwischen Linse und Platte befindet sich das Präparat. Die Streustrahlen werden auch fokussiert.

Der Methode entsprechend, ist die Apparatur aus drei Teilen aufgebaut.

- (1) der Hochspannungsquelle
- (2) der Röhre
- (3) der Hochvakuumanlage.

Als Hochspannungsquelle dient ein Gleichrichter in Greinacher-Schaltung. Die Schaltung liefert eine ausgeglichene Spannung, welche doppelt so hoch ist, wie die Spannung am Transformator. Fig. 1 zeigt die Schaltung.

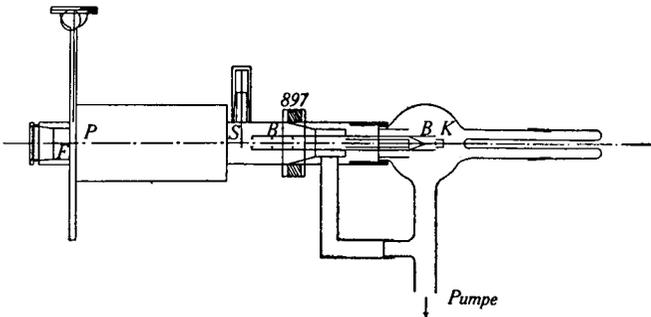
Die zwei Kondensatoren zu je 0,03 m. f. für 100 K. V, sind von Meirowsky. Der Transformator für 135 K. V. stammt von Siemens. Die nötigen Drosselspulen sind in der Anlage eingebaut. Als Gleichrichter-



Figur 1.

röhren wurden alte Röntgenröhren benutzt. Das ist möglich, da die Anlage nur kleine Ströme liefern soll. Störungen infolge Spannungsschwankungen haben sich im Laufe der Arbeit nicht gezeigt. Die ganze Anlage ist im Betrieb sehr zuverlässig.

Die Beugungsröhre besteht aus drei Teilen, dem Kolben mit der Kathode K, dem mittleren Stück mit dem Blendensystem B, und der Vakuumkamera mit der photographischen Platte P. Der zu untersuchende Stoff befindet sich auf einem Drahtnetz S. Siehe *Fig. 2*.



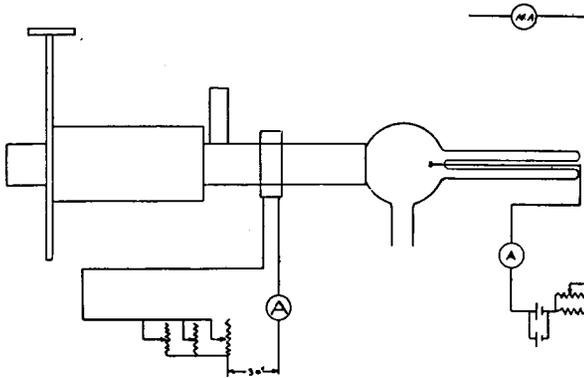
Figur 2.

Am rechten Ende des Glaskolbens ist ein Schliff, welcher die Kathode trägt. Der Glühfaden wird von zwei Stäben gehalten, die im Glas eingeschmolzen sind. Die aktive Fläche besteht aus einer Mischung von BaO und SrO auf einem dünnen Nickelband. Das ganze ist mit einem Nickelzylinder umgeben. Durch Drehen des Schliffs kann ein besonders aktiver Punkt vor die Blende gebracht werden. So erhält man einen kräftigen Elektronenstrahl.

Der mittlere Teil ist aus einem Stück massiven Messings. Ein Ende trägt eine ringförmige Rille, in welcher der Glaskolben mit Picein eingekittet ist. Das andere Ende ist konisch gedreht und geschliffen. Durch die Mitte geht eine genaue Bohrung, die das Blendensystem hält. Die Blende besteht aus einem Messingrohr mit einem konischen Ende. Fig. 2. zeigt die Einzelheiten. Der mittlere Teil ist mit Wasserkühlung versehen.

Ein grosses Messingrohr bildet den Hauptteil der Vakuumkamera, welche durch einen grossen Schliff mit dem mittleren Teil verbunden ist.

Der Präparathalter mit dem Cu-Netz (0,04 mm Φ , 64 Maschen/mm²). S wird von einem kleinen Schliff auf diesem Rohr getragen. Eine dicke Platte schliesst das Rohr ab. Darin ist eine Nute für die Kassette eingefräst. Mittelst eines von aussen durch einen Schliff bedienten Rollen- und Kettenmechanismus kann die Kassette im Vakuum in die Stellung für eine Aufnahme gebracht werden. In der obersten Stellung ist die Platte gut vor Licht und Elektronen geschützt. Eine plangeschliffene Metallplatte schliesst den Kassettenraum vakuumdicht ab. In der



Figur 3.

Wand ist ein Fenster mit Fluoreszenzschirm F eingelassen. Der Strahl kann bequem darauf betrachtet werden.

Das oben erwähnte mittlere Stück aus massivem Messing wird von einem starken Metallrahmen getragen. Unmittelbar darunter ist die Quecksilberfalle. Der Kathodenraum wird durch ein grosses Glasrohr mit demselben Gefäss verbunden. (Fig. 3.)

Zwischen dem Pumpenansatz und dem Präparathalter ist die magnetische Linse angebracht.

Die Pumpenanlage besteht aus einer dreistufigen Hg-Pumpe von Leybold und einer rotierenden Ölpumpe von Pfeiffer für das Vorvakuum. Wenn die Diffusionspumpe heiss ist, kann ein Vakuum von 10—5 mm in 30 Sekunden erreicht werden.

VERSUCHSANORDNUNG.

Zuerst musste die Apparatur mit einem bekannten Stoff geeicht werden. Zu diesem Zwecke diente MgO. Mg-Band wird in Luft unter dem Netz des Präparathalters verbrannt, sodass dieses von einer feinen Schicht MgO-Pulver ganz bedeckt ist.

Das Netz wird dann am Schliff befestigt und die Röhre ausgepumpt. Wenn die Vakuumverhältnisse es gestatten, legt man die Hochspannung an. Ein kräftiger Brennpunkt erscheint auf dem Fluoreszenzschirm, sobald die Kathode in eine günstige Lage gedreht ist. Dieser Fleck lässt sich zu einem feinen Punkt verkleinern, wenn der Strom in der magnetischen Linse auf den richtigen Wert eingestellt wird. Durch Einschalten einer neben dem Schlitzsystem angebrachten Spule kann der Strahl abgelenkt werden, sodass dann keine Elektronen in die Kamera gelangen. Die Kassette wird herabgelassen. Die Aufnahmen lassen sich durch Ein- und Ausschalten des Ablenkfeldes bewerkstelligen. Nachher wird bei ausgeschalteter Spannung Luft in die Apparatur eingelassen. Die Abschlussplatte kann dann entfernt werden. Die Platte wird herausgenommen und in der üblichen Weise entwickelt.

Die Spannungen liegen zwischen 20—50 K. V.; die Emissionen zwischen 0,1—0,5 MA. Die Aufnahmezeiten liegen zwischen 1 Sekunde bis 3 Minuten. Es wurden Gevaert-Positivplatten verwendet.

Graphit wird ganz leicht auf das Netz aufgestäubt. Ein vorheriges Austrocknen in einem Reagenzrohr ist von Vorteil. Weil Graphit ein Leiter ist, darf die Unterlage ein Isolator sein. Ein Seidennetz-Beuteltuch darf als Träger benutzt werden.

Amorpher Kohlenstoff lässt sich leicht aufbringen, indem des Kupfernetz einige Male in grösserem Abstände über einer russenden Terpentin- oder Acetylenflamme hin- und herbewegt wird.

MgO $R = 250 \text{ mm}$ $I = 1.41 \text{ amp.}$

Tabelle 1

<i>D</i> mm für I—II	Int	beob sin. ϑ	berech sin. ϑ	Σh^2	Ind	
12.0	st.	0,0120	0,0120	3	111	
13.8	s. st.	0,0138	0,0139	4	200	
19.3	s. st.	0,0193	0,0197	8	220	
24.0	st.	0,0240	0,0241	12	222	
27.8	schw.	0,0278	0,0278	16	004	
30.9	st.	0,0308	0,0311	20	024	st. = stark
34.0	st.	0,0340	0,0340	24	224	s. st. = sehr stark
39.1	schw.	0,0391	0,0393	32	044	
41.5	m.	0,0415	0,0417	36	006	m. mittel
43.7	schw.	0,0437	0,0440	40	244	schw. = schwach
45.9	schw.	0,0459	0,0461	44	026	
48.5	s. schw.	0,0485	0,0481	48	226	s. schw. =
49.7	schw.	0,0497	0,0501	52	444	sehr schwach
51.9	schw.	0,0519	0,0520	56	046	
57.2	s. schw.	0,0572	0,0573	68	246	
59.0	s. schw.	0,0590	0,0590	72	028	
					228	

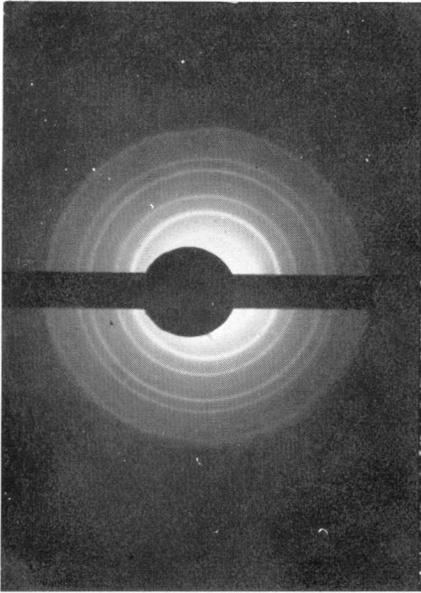
$$\sin. \vartheta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \frac{\lambda}{2 \times 4,205} \cdot \sqrt{\Sigma h^2} = 0.0695 \sqrt{\Sigma h^2}$$

$$\lambda = 0,0585 \text{ \AA} \quad K - I\lambda = 1,41 \times 0,0585$$

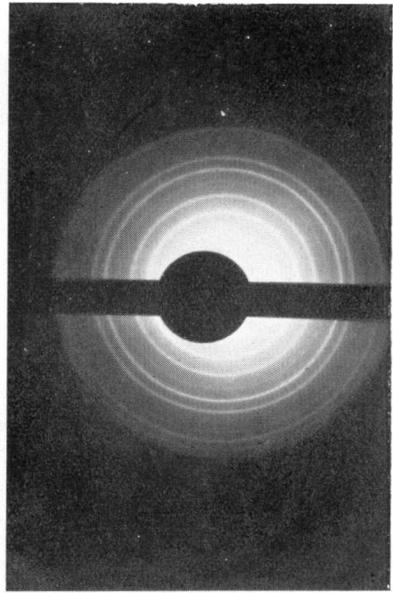
$$\alpha = 4,205 \text{ \AA} \quad = 0,0825$$

$$\lambda = \frac{0,0825}{I}$$

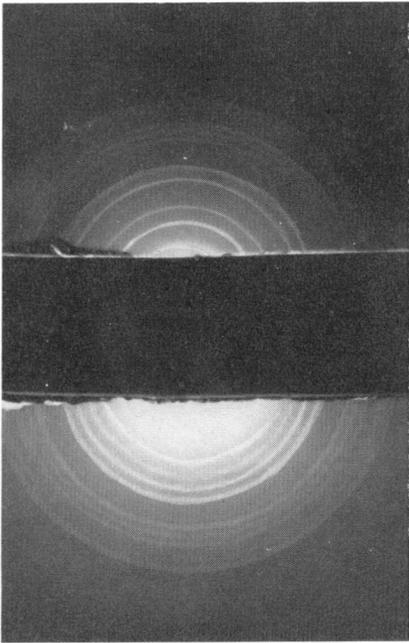
$$V = \frac{150}{\lambda^2} = 45,5 K. V.$$



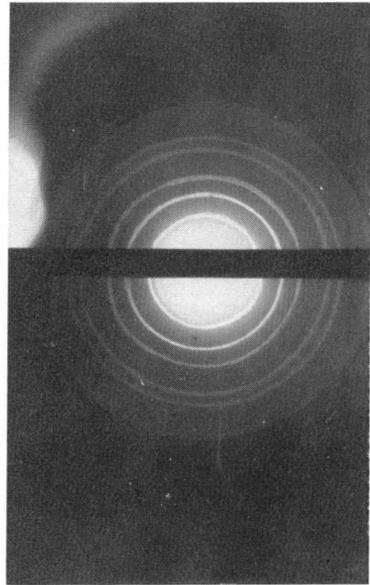
MgO I.



MgO II.



MgO III.



MgO IV.

BESPRECHUNG DER DATEN.

a) *MgO*.

Die Beugung der Elektronen an *MgO* lieferte Aufnahmen mit vielen scharfen Ringen. Die Indices der Linien konnten leicht bestimmt werden. Aus den Ringdurchmessern und dem Radius der Kamera 250 mm lässt sich die Wellenlänge λ des Elektronenstrahles ausrechnen. Eine Linsenkonstante von 0,0825 folgt daraus.

In Anbetracht seines flächenzentrierten Gitters dürfte man erwarten, dass die Reflexionen von Ebenen mit geraden Indices stark, diejenigen von Ebenen mit ungeraden Indices schwach sein werden. Die Reflexionen von gemischten Indices fehlen natürlich. Die Beobachtungen zeigen, dass die geraden Linien stark sind. Die ungeraden dagegen fehlen ganz. Nur die erste bildet eine Ausnahme.

Falls das Gitter von *MgO* ein Jonen-Gitter ist, und die Untersuchungen von Wollan sprechen dafür, dann muss man die $F(\theta)$ Funktion für 0 — einsetzen, um die Intensitäten zu berechnen. Es ist nun klar, dass der Ausdruck

$$(N - F(\theta) \csc^2(\theta))$$

für 0 — negativ und dann null sein kann. Deshalb muss in einem bestimmten Winkelbereich hinter dem 0 Atom ein Gebiet von minimaler Streuintensität sein. Nach den Berechnungen liegt das Minimum zwischen Null und 0,205 auf der $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ Scala. 0,205 entspricht dem Wert von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ für die (111) Reflexionen. Wenn dieses Minimum sehr flach verlaufen würde, könnte es seinen Einfluss bis 0,205 erstrecken. Die Streuung der Magnesiumjonen wäre dann nicht ausgeglichen. Eine viel stärkere (111) Linie wäre das Resultat. Die Stärke der (111) Linien auf vielen verschiedenen Platten und eine photometrische Kurve spricht für diese Ansicht.

Zu Eichzwecken hat sich *MgO* sehr gut bewährt. Das Pulver ist leicht herzustellen und liefert regelmässig schöne Beugungsringe.

BERECHNUNG DER INTENSITÄTEN FÜR MgO.

$$I = a \cdot \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta} \cdot S^2 \cdot Z \quad (15)$$

$$S = \begin{bmatrix} 1+e & & & \\ & +e & & \\ & & +e & \\ & & & +e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{2\pi i(h_1+h_2)}{2} & \frac{2\pi i(h_2+h_3)}{2} & \frac{2\pi i(h_3+h_1)}{2} \\ & & & \\ & & & \\ & & & \frac{2\pi i(h_1+h_2+h_3)}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m & +me \\ Mg^{++} & o^{--} \end{bmatrix}$$

wenn $(h_1 h_2 h_3)$ gemischt : $S=0$

$$\text{wenn } (h_1 h_2 h_3) \text{ gerade : } S=4 \begin{Bmatrix} & & & 2\pi i \frac{2n}{2} \\ m & + & m & e \\ Mg^{++} & & o^{--} & \end{Bmatrix}$$

$$=4 \begin{Bmatrix} & & & \\ m & + & m & \\ Mg^{++} & & o^{--} & \end{Bmatrix}$$

$$\text{wenn } (h_1 h_2 h_3) \text{ ungerade : } S=4 \begin{Bmatrix} & & & \\ m & - & m & \\ Mg^{++} & & o^{--} & \end{Bmatrix}$$

$$\frac{m}{Mg^{++}} = \frac{\varepsilon^2}{2mv^2} (N - F(\theta)) \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad (13)$$

$$\text{oder} \quad \frac{m}{Mg^{++}} = \frac{[N - F(\theta)] \cdot 8\pi^2 m e^2}{\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot h^2} \quad (11)$$

für $\frac{8\pi^2 m e^2}{\hbar^2}$ setze b

so $m_{Mg^{++}} = b \frac{[N_1 - F_1(\theta)]}{\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad N_1 = 12$

auch $m_{O^{--}} = b \cdot \frac{[N_2 - F_2(\theta)]}{\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad N_2 = 8$

$$m_{Mg^{++}} + m_{O^{--}} = \frac{b}{\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} [20 - (F_1(\theta) + F_2(\theta))] = A_1$$

$$m_{Mg^{++}} - m_{O^{--}} = \frac{b}{\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot [4 - (F_1(\theta) - F_2(\theta))] = A_2$$

Aus den Arbeiten von Wollan

sind $F_1(\theta) + F_2(\theta)$

und $F_1(\theta) - F_2(\theta)$ für MgO bekannt

$$\lambda = 0,0585 \text{ \AA}; \quad \mu = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}; \quad \mu' = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

Tabelle II.

Ebene	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$\sin \theta$	$F_1(\theta) + F_2(\theta)$	A	$\frac{A}{\mu^2}$	$\left[\frac{A}{\mu^2} \right]^2$	$-\frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta}$	Z	I_{ber}	$I_{geo.}$	$I \times$	
111	0,205	0,0120	2,92	1,08	25,7	6,60	348	4	9,2	80	8,55	
200	0,238	0,0139	13,4	6,60	11,6	135	259	3	100	100	100	
220	0,336	0,0197	10,2	9,85	85,0	73	128	6	57	100	55,1	
311	0,395	0,0231	2,78	1,22	7,83	0,611	94	12	0,69	—	5,80	
222	0,413	0,0241	8,20	11,8	69,2	48,0	86	4	16,5	60	15,2	
400	0,476	0,0279	6,94	13,0	57,5	33,0	64,3	3	6,36	10	6,00	
331	0,518	0,0303	2,51	1,49	5,55	0,308	54,5	12	0,20	—	2,53	
420	0,533	0,0311	5,92	14,0	49,3	24,2	51,9	12	15,1	40	13,2	
422	0,582	0,0340	5,35	14,6	43,3	18,7	43,2	12	9,7	30	8,72	
{511	0,617	0,0360	1,73	2,27	5,96	0,355	38,5	{12	4	0,22	—	1,07
333												
440	0,673	0,0393	4,00	16,0	35,3	12,5	32,6	6	2,44	5	1,71	
531	0,704	0,0411	1,41	2,59	5,25	0,275	29,7	24	0,20	—	0,83	
{600	0,714	0,0416	3,78	16,2	31,7	10,1	29,0	{12	3	4,40	10	3,31
442												
620	0,750	0,0440	3,22	16,8	29,9	8,99	25,9	12	2,79	6	1,84	
533	0,778	0,0450	1,29	2,71	4,49	0,201	24,1	12	0,057	—	0,25	
622	0,791	0,0461	3,00	17,0	27,1	7,35	23,6	12	2,08	6	1,30	
444	0,826	0,0481	2,90	17,1	25,1	6,30	21,4	4	0,41	—	0,37	
{551	0,850	0,0495	0,90	3,10	4,31	0,186	20,4	{12	12	0,09	—	0,19
711												
640	0,857	0,0501	2,60	17,4	23,7	5,62	20,0	12	1,35	5	0,89	
642	0,890	0,0520	2,52	17,5	22,1	4,90	18,4	24	2,16	5	1,40	
{553	0,915	0,0533	0,71	3,29	3,93	0,155	17,4	{24	12	0,097	—	0,16
731												
800	0,953	0,0556	2,21	17,8	19,6	385	16,1	3	0,19	—	0,12	
						$\times 100$	$\times 10$					

b) Graphit.

Der benutzte Graphit war ein sehr feines Pulver, so wie es in der Schweizer Bleistift-Industrie zur Anwendung gelangt. Caran d'Ache in Genf haben es uns freundlicherweise überlassen.

Röntgenaufnahmen von Graphit liefern sehr breite Ringe, welche auf innere Spannungen hinweisen. Wenn man die Aufnahmen von Elektronenbeugung an Graphit vergleicht mit denjenigen von Röntgenuntersuchungen, so scheint die Schärfe und auch die Regelmässigkeit der ersten erwähnenswert.

Auf einigen Ringen sind Laue-Punkte aufgetreten. Ihre Anwesenheit deutet auf verhältnismässig grosse Kristalle in dem Graphit-Pulver hin. Es spricht auch für die Genauigkeit der Fokussierungsmethode. Alle Graphitaufnahmen weisen einen starken Untergrund auf. Um die Linien hervorzuheben und die allgemeine Schwärzung zu schwächen, ist eine Kopie nach dem Verfahren von Trendelenburg gemacht worden. Diese Methode lässt eine mit Schlitz versehene Scheibe zwischen der Platte und der Kopie drehen. Durch die Form des Schlitzes wird der Intensitätsverlauf längs des Radius bestimmt. Man kann so bewirken, dass die Ringe in der Mitte der Aufnahme geschwächt und die äusseren verstärkt werden.

Graphit

# 1.	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	# 2.	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	# 3.	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	# 4.	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ber	Ind.
D_{mm}		D_{mm}		D_{mm}		D_{mm}			
15,2	0,245	15,6	0,246	16,2	0,247	15,0	0,245	0,246	} 010 011
17,1	0,276	17,7	0,279	18,1	0,276	17,0	0,280	0,277	
20,4	0,329	20,9	0,329	21,6	0,330	19,7	0,325	0,322	103
25,3	0,407	26,1	0,411	26,9	0,410	24,8	0,409	0,405	110
27,1	0,437	27,7	0,436	28,7	0,437	26,2	0,432	0,432	} 112 105
29,6	0,476	30,3	0,477	31,2	0,476	28,9	0,476	0,475	
32,0	0,515	32,4	0,510	33,4	0,510	31,0	0,511	0,517	201 203
$\lambda = 0,0620 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,0635 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,0655 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,0606 \text{ \AA}$			

$$\lambda = \frac{0,0815}{I}$$

$$I_1 = 1.33$$

$$I_2 = 1.30$$

$$I_3 = 1.26$$

$$I_4 = 1.36$$

$$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{3a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_3^2}{4c^2}$$

$$a = 2,46 \text{ \AA} \quad c = 6,75 \text{ \AA}$$

Graphit

Bravais Ebene	$\frac{\sin \theta}{\lambda \text{ ber}}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda \text{ beo. I}}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda \text{ beo. II}}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda \text{ Hull}}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda \text{ Mark}}$	Int. ber	Int. beo.	Int. Hull	Int. Mark	ortho. Ebene
002	0,147			0,147	0,148	1000	—	100	st.	002
010	0,235			0,236	0,231	25		30	m. st.	110
011	0,245	0,245	0,246	0,248	0,242	120	s. st.	60	st.	111
102	0,277	0,276	0,279	0,279	0,275	24	m. st.	1	schw.	202
004	0,294			0,296	0,293	47	—	3	st.	004
103	0,323	0,329	0,329	0,320	0,320	32	m. st.	2	m. st.	203
104	0,377				0,386	4	—	—	s.schw.	204
110	0,406	0,407	0,411	0,406	0,402	21	st.	35	m. st.	310
112	0,433	0,437	0,436	0,436	0,430	32	st.	50	m. st.	312
105	0,436				0,438	6	—	—	schw.	205
006	0,442				0,445	5	—	—	m. st.	006
200	0,470	0,476	0,477		0,474	0,6		—	s.schw.	400
201	0,471			0,480		3,8	m. st.	3	—	401
202	0,492				0,490	1,0		—	schw.	402
106	0,500			0,502	0,501	1,0		15	m. st.	206
203	0,521	0,515	0,510		0,519	2,0	m. st.	—	schw.	403

Die Intensitäten der Graphitlinien können wir nach der im ersten Kapitel entwickelten Theorie berechnen. Die verschiedenen Werte $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ergeben sich aus der quadratischen Form, welche auf Bravais'sche hexagonale Achsen bezogen ist. Der Elementarbereich ist nach den Arbeiten von Ott benannt, der auch die Koordinaten der Atome angibt. Durch Einsetzen der entsprechenden Werte erhalten wir die verschiedenen Strukturfaktoren. Eine Tabelle zeigt die Ableitung des Strukturfaktors. Die nächste Tabelle gibt die Einzelheiten der Rechnung. (Siehe Strukturfaktor für Graphit.)

Strukturfaktor für Graphit.

$S = \sum m_c e^{2\pi i(q_1 h_1)}$ Koord.naten: (000) , $(00\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}0)$, $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$

$$S = m_c \left\{ \begin{array}{l} 2\pi i(0+0+0) \\ + e \\ 2\pi i(0+0+\frac{h_3}{2}) \\ + e \\ 2\pi i(\frac{h_1+2h_2}{3}) \\ + e \\ 2\pi i(\frac{2h_1+h_2}{3} + \frac{h_3}{2}) \\ + e \end{array} \right\}$$

$$= m_c \left\{ \begin{array}{l} \frac{h_3}{2} \\ 2\pi i \left(\frac{h_1+2h_2}{3} \right) \\ + e \\ \frac{h_3}{2} \\ 2\pi i \left(\frac{2h_1+h_2}{3} \right) \\ + e \\ \frac{h_3}{2} \\ 2\pi i \left(\frac{2h_1+h_2}{3} \right) \\ + e \end{array} \right\}$$

$$= m_c \left\{ \begin{array}{l} \frac{h_3}{2} \\ 2\pi i \left(\frac{h_1-h_2}{3} \right) \\ + e \\ \frac{3h_2}{3} \\ 2\pi i \left(\frac{-h_1+h_2}{3} \right) \\ + e \\ \frac{3h_2}{3} \\ 2\pi i \left(\frac{h_3}{2} \right) \\ + e \end{array} \right\}$$

$$\frac{2\pi i \frac{3h_2}{3}}{e} = 1 \text{ für alle } h_2; e$$

$$\frac{2\pi i \frac{3h_1}{3}}{e} = 1 \text{ für alle } h_1$$

$$\therefore S = m_c \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\pi i \frac{h_3}{2}}{1+e} \\ + e \\ \frac{2\pi i \frac{h_1-h_2}{3}}{2\pi i \frac{h_1-h_2}{3} - 2\pi i \left(\frac{h_1-h_2}{3} \right)} \\ + e \\ \frac{2\pi i \frac{h_3}{2}}{2\pi i \frac{h_3}{2}} \\ + e \end{array} \right\}$$

wenn $\frac{h_1-h_2}{3} = K$

$$S = m_c \left\{ \begin{array}{l} \frac{h_3}{2} \\ 2\pi i K \\ - 2\pi i K \\ 2\pi i \frac{h_3}{2} \\ + e \\ + e \\ + e \end{array} \right\}$$

Spezialwerte $\left\{ \begin{array}{l} K=0 \\ K=0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} h_3 \text{ gerade} \\ h_3 \text{ ungerade} \end{array} S_2 = 16 \cdot \left\{ \begin{array}{l} K \neq 0 \\ K \neq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} h_3 \text{ gerade} \\ h_3 \text{ ungerade} \end{array} S^2 = 1 \\ S^2 = 3$

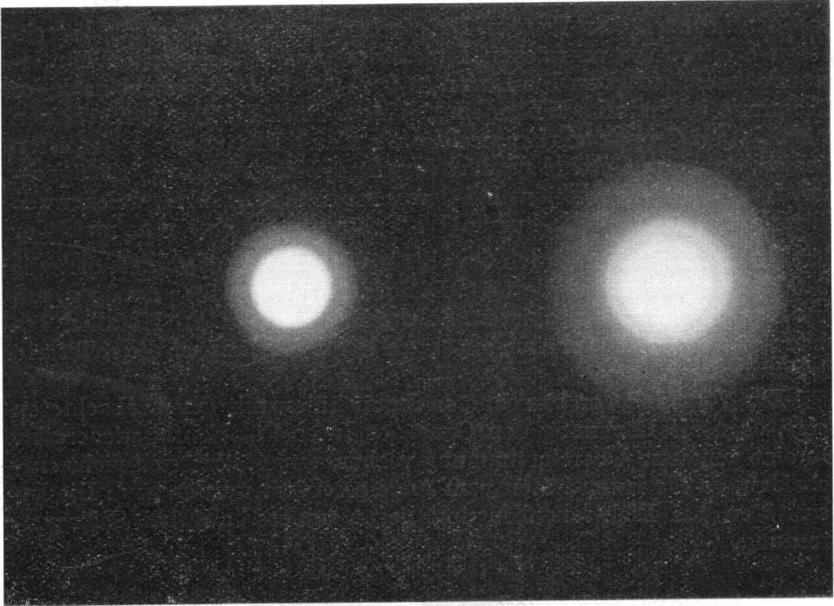
Die beigelegte Figur zeigt einen Vergleich zwischen den berechneten und den beobachteten Werten. Die starken Linien liegen an den berechneten Stellen. Die schwachen Linien sind wegen des starken Hintergrundes nicht sichtbar. Die Linien (0 0 2) und (0 0 4), welche nach der Rechnung sehr starke Linien sind, fehlen. Zwei Erklärungen scheinen möglich. Die Graphitteilchen, welche wie kleine Blätter sind, orientieren sich so, dass ihre C-Achse parallel dem Strahl liegt. Die zweite Möglichkeit ist eine Art Extinction. Bei dem kleinen Glanzwinkel, welchen die Gitterkonstante und die kurzen Wellenlängen vorschreiben, muss der Strahl ungefähr 4000 \AA durch Graphit laufen. Das setzt voraus, dass die (0 0 2) Oberfläche sehr glatt ist. Dieser lange Weg würde genügen, um den Strahl ganz zu absorbieren. Solche Prozesse sind an Metallen beobachtet worden. Es scheint, als ob die letzte Möglichkeit die richtigste Erklärung war.

Ein Vergleich der berechneten Intensitäten mit den beobachteten zeigt, dass die Rechnung den Gang der Intensität richtig wiedergibt. Ob eine genauere Übereinstimmung vorhanden ist, lässt sich nicht entscheiden, da die Intensitäten vom Auge geschätzt worden sind. Die Intensitäten bei Elektronenbeugung liegen anders als bei Röntgenstreuung.

c) *Amorpher Kohlenstoff.*

Wenn man ein Beugungsbild von amorphem Kohlenstoff auf eine Graphitaufnahme stellt, so decken sich die Beugungslinien miteinander. Die Werte für beobachteten $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ stimmen mit den aus der quadratischen Form berechneten gut überein. Diese beiden Beobachtungen beweisen, dass sogenannte »amorphe Kohle« doch Graphitstruktur besitzt.

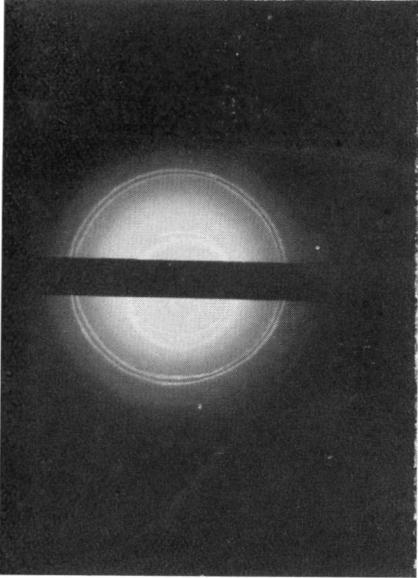
Um die Teilchengröße genau zu bestimmen, muss die Halbwertsbreite von jeder Linie bekannt sein. Das ist in dem Fall aber unmöglich, da mehrere Beugungslinien in einem verwaschenen Ring von amorpher Kohle enthalten sind. Das Auftreten von derart breiten Ringen spricht für ganz kleine Teilchen. Obgleich das Wesen des Problems eine Präzisionsmessung ausschliesst, kann jedoch eine angenäherte Bestimmung durchgeführt werden. Die nachfolgende Rechnung zeigt, dass die Teilgröße 30 \AA beträgt.



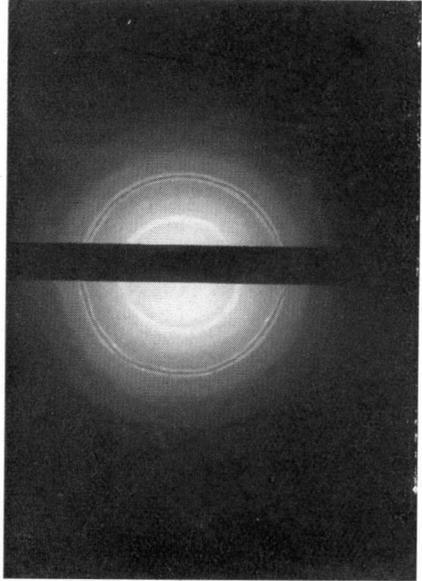
Amorphe Kohle # 2.

Amorphe Kohle

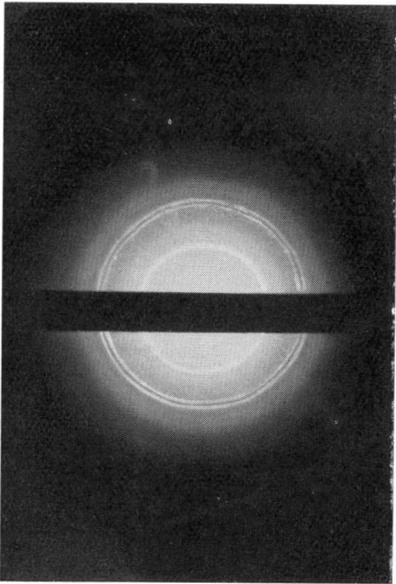
# 1		# 2		# 3		$\frac{\sin \theta}{\lambda}$		
D_{mm}	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	D_{mm}	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	D_{mm}	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Mittel beob.	berech	Ebene
9,00	0,142	9,00	0,172	9,80	0,159	0,157	0,147	002
16,5	0,262	14,5	0,278	16,0	0,260	0,266	{0,246 0,277	101 102
29,0	0,455	25,5	0,470	27,0	0,437	0,453	{0,432 0,475	112 201
$\lambda=0,0636 \text{ \AA}$		$\lambda=0,0521 \text{ \AA}$		$\lambda=0,0616 \text{ \AA}$				



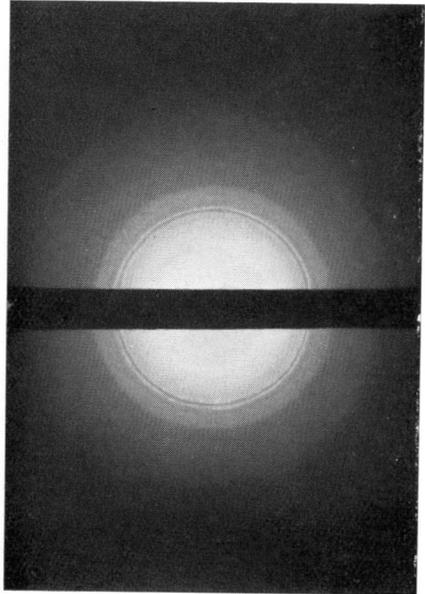
Graphit # 1.



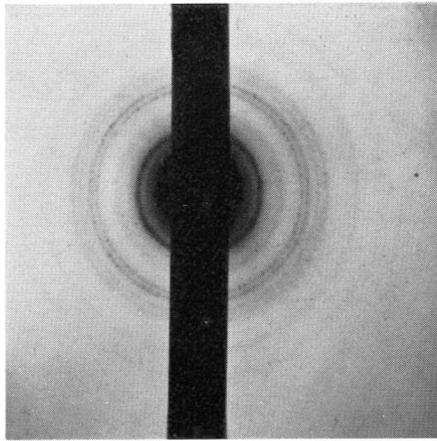
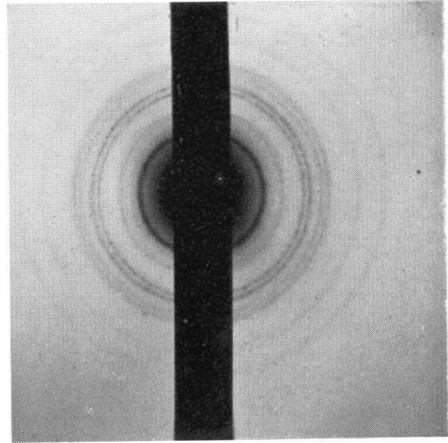
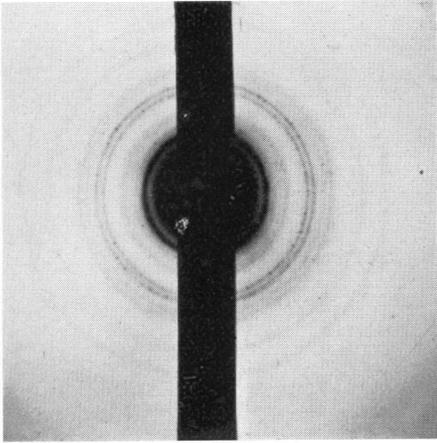
Graphit # 2.



Graphit # 3.



Graphit # 4.



Graphit # 3 Umkopiert.

Berechnung der Teilchengrösse nach von Laue.

$$\eta_{(h_1, h_2, h_3)} = \frac{1}{2\mathfrak{f}} \sqrt{\sum \left(\frac{b_i \mathfrak{G}}{m_i} \right)^2}$$

$$\mathfrak{f} = \frac{\lambda}{2\pi} \quad \mathfrak{G} = \frac{\sum b_i h_i}{|h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3|} = \frac{\sum h_i b_i}{R}$$

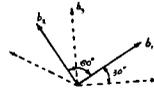
$$b_1 \mathfrak{G} = \frac{(b_1 (h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3))}{|h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3|} = \frac{h_1 b_1^2 + h_2 b_1 \cdot b_2}{R}$$

$$b_2 \mathfrak{G} = \frac{h_1 b_1 \cdot b_2 + h_2 b_2^2}{R}$$

$$b_3 \mathfrak{G} = \frac{h_3 b_3^2}{R}$$



Vektortripel



Reziproken

$$b_1 = \frac{a_2 \times a_3}{[a_1 a_2 a_3]} = \frac{a_2 a_3}{V} = \frac{2}{\sqrt{3} a_1}$$

$$b_2 = \frac{2}{\sqrt{3} a_2}$$

$$b_3 = \frac{1}{a_3}$$

$$R = \sqrt{(h_1 b_1)^2 + (h_2 b_2)^2 + (h_3 b_3)^2} = \sqrt{h_1^2 \frac{4}{3} \frac{1}{a_1^2} + \frac{4}{3} \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}}$$

$$b_1 \mathfrak{G} = \frac{h_1 \frac{4}{a_1^2} \frac{1}{3} + h_2 \frac{4}{3 a_1 a_2}}{R} = \frac{4}{3 a^2} \left\{ h_1 + \frac{h_2}{2} \right\}$$

$$b_2 \mathcal{G} = \frac{h_1 \frac{4}{3} \frac{1}{a_1 a_2} + h_2 \frac{4}{3} \frac{1}{a_2^2}}{R} = \frac{4}{3 a^2} \left\{ \frac{h_1}{2} + h_2 \right\}$$

$$b_3 \mathcal{G} = \frac{\frac{h_3^2}{a^2}}{R}$$

$$\mathcal{Z} = \left\{ \left[\frac{4}{3 a^2} \left(h_1 + \frac{h_2}{2} \right) \right]^2 + \left[\frac{4}{3 a^2} \left(\frac{h_1}{2} + h_2 \right) \right]^2 + \left[\frac{h_3^2}{a^2 m^3} \right]^2 \right\} \frac{1}{R^2}$$

$$R^2 = h_1^2 \frac{4}{3} \frac{1}{a^2} + h_2^2 \frac{4}{3 a^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}$$

$$\eta_{(h_1, h_2, h_3)} = \sqrt{\frac{\left[\frac{4 \left(h_1 + \frac{h_2}{2} \right)}{3 a^2 m_1} \right]^2 + \left[\frac{4 \left(\frac{h_1}{2} + h_2 \right)}{3 a^2 m_2} \right]^2 + \left[\frac{h_3^2}{m_3 a_3^2} \right]^2}{\frac{4 h_1^2}{3 a^2} + \frac{4 h_2^2}{3 a^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}}} \cdot \frac{\lambda}{4 \pi}$$

wenn

$$h_1 = 0 \quad h_2 = 0 \quad h_3 = 2$$

$$\eta = \frac{\lambda}{4 \pi} \frac{h_3}{m_3 a_3^2} \cdot \frac{1}{\frac{h_3}{a_3}} = \frac{\lambda}{4 \pi} \cdot \frac{1}{m_3 a_3}$$

$$\eta = \frac{1}{3,6 \pi} \left(B' \cos \theta - \frac{1}{B} \cos^3 \theta \cdot \left(\frac{\pi r}{R} \right)^2 \right)$$

$\left(\frac{\pi r}{R} \right)^2$ ist zu vernachlässigen

$$\frac{\lambda}{4 \pi} \cdot \frac{1}{m_3 a_3} = \frac{B' \cos \theta}{3,6 \pi} \quad \cos \theta = 1$$

$B' = \text{Bogenmass}$

$$m_3 a_3 = \frac{0,90 \lambda}{B'} = \frac{0,90 \times 0,06}{0,6} = 22 \text{ \AA}$$

An allen Aufnahmen macht sich ein starker Untergrund bemerkbar. Wenn es Röntgenaufnahmen wären, würde man es der Härte der Strahlung zuschreiben, da bekanntlich der Bruchteil der inkohärenten Strahlung von der gesamten mit kurzen Wellenlängen steigt. Bei sehr kurzen Wellenlängen ist die Streuung überwiegend Compton-Streuung. Es ist deshalb denkbar, dass bei den kurzen Wellenlängen der Elektronenstrahlen, $0,06\text{\AA}$ und bei der starken Wechselwirkung zwischen Atomen und Elektronen ein merklicher Bruchteil der gesamten Strahlung inkohärent ist. Vom Teilchenstandpunkt aus gesehen, sind viele Stösse unelastisch.

ELEKTRONENBEUGUNGSVERSUCHE AN EIS.

Struktur von Eis.

Die schönen Kristalle, welche im Reif vorkommen, und die wunderbare Symmetrie der Schneeflocken führten natürlich zu Vermutungen über die zugrundliegende Symmetrie.

Rinne unternahm die ersten Röntgenversuche über die Gitterstruktur von Eis. Er hat Laueaufnahmen von einzelnen Eiskristallen gemacht. Spätere Versuche zusammen mit Gross ergaben 3 Laue-Bilder, woraus sie auf eine Struktur der Gruppe C_{6v} mit dem Verhältnis $\frac{c}{a} = 1,6$ schliessen. In der Elementarzelle sollen 2 Moleküle sein.

Mit einer Spektrometer-Methode hat A. St. John Versuche an

1. künstlichem Eis,
2. an dünnen Schichten gefrorenen destillierten Wassers,
3. an dünnen aus Salzlösungen heraus kristallisierten Blättchen.

Er schreibt Eis eine Struktur der Gruppe zu. $a = 4,74 \text{\AA}$; $\frac{c}{a} = 1,4026$ und $c = 6,65 \text{\AA}$.

In jeder Zelle sollen 4 Moleküle sein, mit den Sauerstoffatomen in einem Wurzigitter angeordnet.

Dennison hat die Struktur von Eis nach der Pulvermethode untersucht. Destilliertes Wasser wurde durch Abkühlen mit flüssiger Luft in einer Ca-Glas-Kapillare eingefroren. Die plötzliche Abkühlung gab eine für die Pulvermethode günstige Kristallgrösse. Mo-Strahlung wurde benutzt. Zwölf Linien waren gut messbar. Durch Vergleich mit Mg, wel-

ches bekanntlich eine dichteste hexagonale Packung besitzt, kam er zum Schluss, dass Eis dieselbe Struktur hat. Die Zelle mit $a = 4,52 \text{ \AA}$; $c = 7,32 \text{ \AA}$ und $\frac{c}{a} = 1,62$ enthält 4 Moleküle.

Unter Berücksichtigung der Resultate von A. St. John und von Dennison, hat Bragg eine Strukturbestimmung durchgeführt. Er fand, dass Eis den Typus C_{10} hat; $d = 0,9165$, wobei d die Dichte ist. $a = 4,52 \text{ \AA}$; $c = 7,32 \text{ \AA}$. Seine Resultate stehen in Einklang mit den Beobachtungen von Dennison.

Mit Rücksicht auf die verschiedenen Angaben in der Literatur hat Wyckoff behauptet, dass die Struktur von Eis noch unbekannt sei.

Seit Wyckoff diese Bemerkung machte, ist eine lange sorgfältige Untersuchung von Barnes ausgeführt worden. Aus einigen Laueaufnahmen an Eiskristallen ist es ihm gelungen, die hexagonale Symmetrie des Eises zu beweisen. Schichtlinien-Aufnahmen um die c-Achse und um die a-Achse ergaben die Abmessungen der Elementarzelle. Dadurch hat er die Anzahl möglicher Gitter auf eine kleine Zahl beschränkt. Aus Betrachtungen über die Intensitäten der Linien kam er zum Ergebnis, dass Eis in die Gruppe D_{6h}^4 gehört.

Brandenberger hat behauptet, dass die Struktur von Eis noch nicht einwandfrei bestimmt worden ist. Die Elementarzelle darf aber als sicher bekannt gelten. Nach Barnes sind die Koordinaten der einzelnen Atome:

Sauerstoff:

$$\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{16}\right) \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{16}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{9}{16}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} - \frac{1}{16}\right)$$

Wasserstoff:

$$\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right) \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}\right) \\ \left(\frac{1}{2} 0 0\right) \left(0 \frac{1}{2} 0\right) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right) \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

Die Koordinaten beziehen sich auf Bravais' hexagonale Achsen.

Apparatur.

Die Apparatur ist im wesentlichen dieselbe wie im ersten Teil.

Eine neue Metall-Kathode Fig. 4 ist gebaut worden. Sie passt auf denselben Glasschliff. Das mittlere Stück ist aus »Tombac«-Rohr ange-

fertigt. Der Glühfaden kann dadurch in Vakuum geschwenkt werden. Eine genaue Einstellung der Kathode ist möglich. Die resultierende Vergrößerung der Intensität ist bedeutend. Unter günstigen Umständen

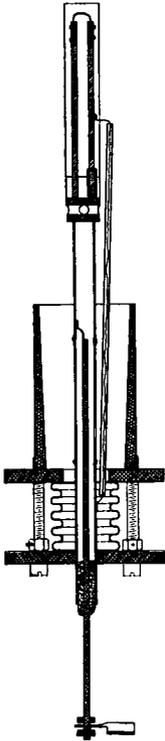


Fig. 4. Kathode.

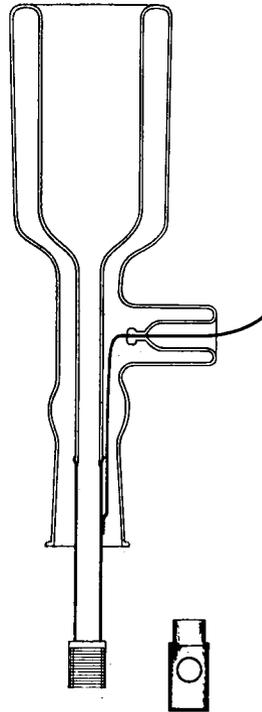


Fig. 5. Präparathalter.

ist das Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm auch im hell beleuchteten Laboratorium leicht sichtbar.

Um das Eis genügend kalt zu halten, ist ein besonderer Halter gebaut worden. Die Einzelheiten sind in Fig. 5 dargestellt.

Zwei verschiedene Ausführungen wurden versucht. Eine umgibt das Eis beinahe vollständig mit flüssiger Luft. Die andere lässt das Eis

in und aus dem Strahl drehen. Beim Arbeiten mit Eis ist das letztere ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

Eine neue magnetische Linse, deren Einzelheiten aus Fig. 6 ersichtlich sind, wurde benutzt.

Die Micrometer-Schrauben lassen eine bequeme genaue Einstellung des Brennfleckes zu.

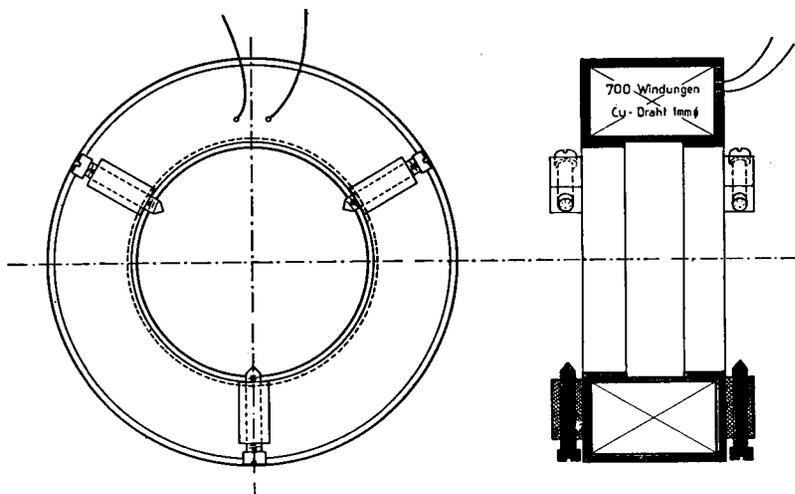


Fig. 6. Magnetische Linse.

Versuchsanordnung.

Die folgenden Sätze beschreiben einen Versuchsgang bei einer Eis-Aufnahme. Die Apparatur wird abgeschlossen und ausgepumpt. Die Kathode darf, sobald Vakuum erreicht ist, geheizt werden, die Hochspannung wird dann angelegt. Durch Schrauben an der Kathode wird eine aktive Stelle des Glühfadens vor die Blende gebracht. Der Brennpunkt am Fluoreszenzschirm kann mittelst der Schrauben genau eingestellt werden. Wenn alle Bedingungen richtig erfüllt sind, bleibt der Punkt auf dem Schirm eingestellt. Sobald dieser Zustand eintritt, wird die Spannung ausgeschaltet und die Heizung vom Glühfaden entfernt. Man lässt das Ausfriergefäß erwärmen. Die Apparatur wird mit Luft gefüllt.

Das Netz kann dann entfernt werden. Man füllt das Kühlgefäss mit flüssiger Luft. Sofort schlägt sich aus der umliegenden Luft eine Schicht feiner Eis-Kristalle auf dem Netz nieder. Das Kühlgefäss wird möglichst rasch auf den Schliff gestellt und die Apparatur ausgepumpt. Sobald der Druck 10 mm beträgt, kommt die Kühlung wieder an die Quecksilberfälle. Bei einem Druck von 0,01 mm hört die flüssige Luft auf, stark zu sieden. Eine kleine Lampe in der Kamera beleuchtet das Eis, welches von aussen als weiss glänzendes Pulver erscheint. Wenn das Vakuum es gestattet, wird die Kathode geheizt und die Hochspannung angelegt. Nachdem die Einstellung der Linse ausgeführt ist, kann die Aufnahme stattfinden.

Unter günstigen Umständen, das heisst, wenn die Kristallgrösse und die Schichtdicke richtig sind, werden die Ringe am Fluoreszenzschirm sichtbar.

Einige Eisschichten wurden auch hergestellt, indem ein Strom gesättigter Luft langsam über das mit flüssiger Luft abgekühlte Netz streichen durfte. Durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit konnte das Wachstum der Kristalle beeinflusst werden. Das Netz befand sich in einem besonderen Glasrohr.

Eine dritte Methode bestand darin, dass ein Strom gesättigter Luft durch eine enge Düse gegen das kalte Netz floss. Das Netz war im Vakuum im Beugungsrohr. Die Methode ist unbefriedigend, weil die eingelassenen Luftmengen das Vakuum zu sehr verschlechtern.

Experimentelle Beobachtungen.

Die folgenden Aufnahmen sind Beugungsbilder von Eis. Die ursprünglichen Platten haben einen starken Hintergrund. Die Kopien wurden deshalb nach dem Trendelenburg-Verfahren, welches eine drehende Scheibe zwischen dem Negativ und der Kopie benutzt, hergestellt. In der Scheibe ist ein Spalt, welcher bewirkt, dass die mittleren Teile des Bildes weniger, die äusseren mehr belichtet werden. Durch geeignete Formgebung des Spaltes kann man erreichen, dass der Beobachtungsverlauf den Hintergrund weitgehend aufhebt. Viel deutlichere Bilder sind das Resultat. Mit jeder Bilderreihe ist der entsprechende Spalt angegeben. Eine excentrische Aufnahme zeigt, dass keine neuen Linien vom Spalt selber herrühren. Eine Vergrösserung lässt die Einzelheiten des Bildes besser erkennen.

Anschliessend an die Bilderreihe ist eine Tabelle der gemessenen Werte, welche mit den berechneten verglichen werden. λ ist bekannt

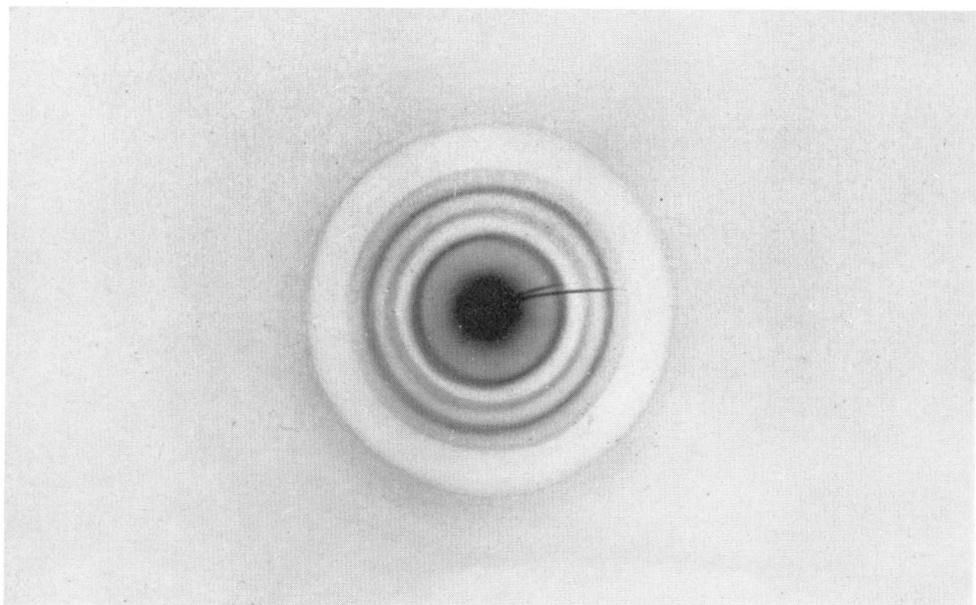
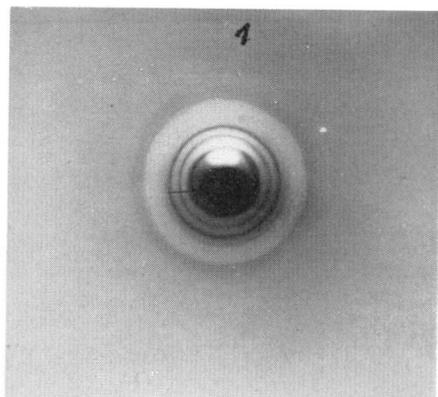
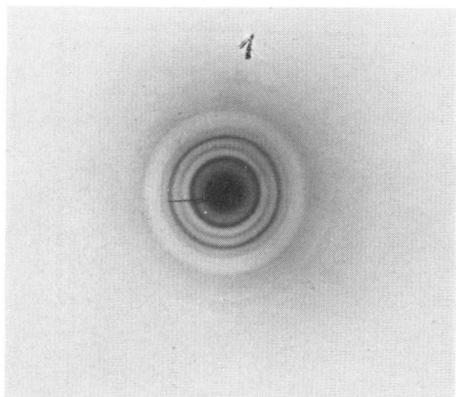
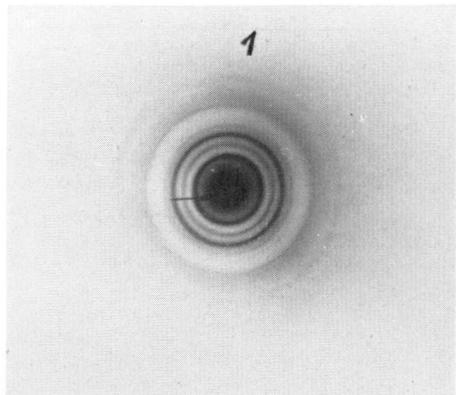
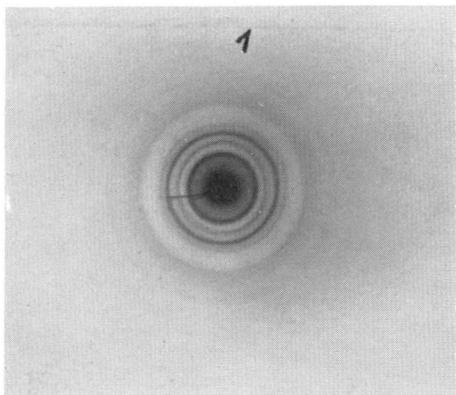
aus der Eichung der Spule. Die Einzelheiten wurden im ersten Kapitel besprochen. $\sin \theta$ wurde direkt gemessen. Aus der quadratischen Form und den Gitterabmessungen nach Barnes sind die theoretischen $\sin \theta/\lambda$ berechnet.

# 124-1		# 124-2		# 126- $\begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$			Berechnete		
$\lambda=0,0705$		$\lambda=0,0682$		$\lambda=0,0634$			Werte		
D in m/m	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	D in m/m	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	D in m/m	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Int.	Int.	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Ebene
—	—	—	—	—	—	—	100	0,127	100
9,3	0,132	9,2	0,135	8,3	0,131	—	48	0,137	002
10,3	0,146	10,1	0,148	9,2	0,145	100	49	0,144	101
3,0	0,185	12,7	0,186	11,7	0,185	50	16	0,185	102
15,5	0,220	15,4	0,225	13,7	0,217	80	24	0,221	110
16,0	0,227	16,1	0,226	14,7	0,232	—	17	0,239	103
—	—	—	—	—	—	—	0,3	0,254	200
—	—	—	—	—	—	—	5,2	0,259	112
18,6	0,264	18,4	0,270	16,6	0,263	20	5,4	0,264	201
—	—	—	—	—	—	—	1,2	0,269	004
—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,288	202
—	—	—	—	18,5	0,293	5	0,5	0,298	104
—	—	—	—	—	—	—	5,5	0,326	203
—	—	—	—	—	—	—	4,2	0,337	120
24,0	0,340	23,5	0,344	21,8	0,344	10	3,2	0,343	121
—	—	—	—	—	—	—	5,8	0,360	105
—	—	—	—	23,2	0,366	5	2,1	0,364	122
—	—	—	—	—	—	—	0,4	0,368	204
—	—	—	—	—	—	—	2,7	0,382	300
—	—	—	—	24,6	0,389	3	5,0	0,393	123
—	—	—	—	—	—	—	1,1	0,406	302
—	—	—	—	26,4	0,417	2	2,5	0,424	205

Diskussion der Struktur von Eis.

Um Beugungsversuche mit schnellen Elektronen durchzuführen, ist ein gutes Vakuum nötig. Daraus folgt, dass das Eis sehr kalt gehalten werden muss. Bei der Temperatur von flüssiger Luft ist diese Bedingung erfüllt.

Noch eine Schwierigkeit hat sich bemerkbar gemacht. Eis ist nämlich ein Isolator. Es ladet sich während eines Versuches auf. Der Elektronen-Strahl wird durch die auf dem Netz vorhandenen Ladungen ge-



Eis.

spalten und abgelenkt. Dadurch wird ein Beugungsversuch unmöglich gemacht. Diese Erscheinung tritt eher bei dicken Eisschichten auf. Andererseits, wenn die Schichten sehr dünn sind, können sie im Vakuum verdampfen.

Die Kristallgrösse scheint auch wichtig zu sein. Ganz feine Kriställchen geben einen starken Hintergrund.

Aus den sorgfältigen Arbeiten von Barnes kennen wir den Elementarbereich in Eis. Brandenberger ist der Ansicht, dass auch die Koordinaten der Atome im Elementarbereich sicher gestellt sind. Diese Koordinaten auf Bravais' hexagonale Achsen bezogen, lauten

$$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{16}; \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{16}; \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{9}{16}; \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{15}{16}$$

für Sauerstoffatome und

$$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}; \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$

$$\frac{1}{2} 0 0; \quad 0 \frac{1}{2} 0; \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

für die Wasserstoffatome.

Die Abmessungen des Elementarbereiches sind :

$$a = 4,53 \text{ \AA} \quad c = 7,41 \text{ \AA}$$

Um die Beobachtungen mit Elektronenbeugung an Eis zu besprechen, ist es zunächst aufschlussreich, die Verhältnisse bei Röntgen-Interferenzen an Eis zu betrachten. Wenn der Elementarbereich, die Koordinaten der Atome darin und das Streuvermögen der einzelnen Atome bekannt sind, dürfen daraus die Lagen und Intensitäten der einzelnen Interferenzlinien errechnet werden. Die Rechnung möchten wir nun eingehend erläutern.

Die Intensität der Linie, welche von der $(h_1 h_2 h_3)$ Ebene stammt, ist gegeben durch den Ausdruck

$$I = \frac{S^2 H (1 + \cos^2 2\theta)}{\sin \theta \sin 2\theta}$$

wo S der Strukturfaktor $S = a f(\theta)$
 H Häufigkeitsfaktor
 $f(\theta)$ Atomfaktor
 $(1 + \cos^2 2\theta)$ Thomsonfaktor
 $\sin \theta \sin 2\theta$ Winkelfaktor.

I ist dabei eine Funktion des Winkels $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Andererseits hängt $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ von der Ebene ab.

$$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{3a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{1}{4} \frac{h_3^2}{a_3^2}$$

wenn Bravais hexagonale Achsen benutzt werden. Durch Einsetzen aller möglichen Indices werden alle Werte von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ erhalten. Die Tabellen von James und Brindley geben die entsprechenden Werte von $f(\theta)$.
 Nach Ott ist der Strukturfaktor

$$S = \sum_x m_x e^{2\pi i q_i h_i}$$

wo

m_x Streuvermögen des x ten Atomes
 q_i Die Koordinaten desselben Atomes
 h_i Die Indices der Ebene.

Die Summe ist über alle Atome im Elementarbereich zu erstrecken. Die $f(\theta)$ sind hier gleich m . S lässt sich auswerten, indem wir die verschiedenen q_i und h_i einsetzen. Die Ableitung folgt. Aus den geometrischen Verhältnissen lassen sich die Winkelfaktoren und der Häufigkeitsfaktor leicht finden. Die Einzelheiten der Rechnung sind aus der Tabelle zu ersehen.

Spezielle Werte des Strukturfaktors

1. wenn $\begin{cases} h_3 = \text{ungerade} \\ h_2 - h_1 = 3n \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, 3, 4 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_0 = S_I = 0}$
- | | | | | | | | |
|-----------|--|---------|---------|---------|-------|-------|-------|
| Beispiele | $h_3 = 1, 3, 5, 7, 9 \text{ u. s. w.}$ | $n = 0$ | $n = 1$ | $n = 2$ | | | |
| | | h_1 | h_2 | h_1 | h_2 | h_1 | h_2 |
| | | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 6 |
| | | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 7 |
| | | 2 | 2 | 2 | 5 | 2 | 11 |
| | | 3 | 3 | 3 | 6 | 3 | 12 |
2. wenn $\begin{cases} h_3 = \text{gerade} \\ h_3 = 4n \end{cases} \quad \text{wo } n = 1, 3, 5 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_0 = S_I = 0}$
3. wenn $\underline{h_3 = 2n - 1} \quad n = 1, 2, 3, 4 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_{H_1} = S_{II} = 0}$
4. wenn $\begin{cases} h_3 = 2n - 1 \\ h_2 - h_1 = 3n \end{cases} \quad \underline{S_{H_2} = S_{III} = 0}$
5. $\begin{cases} h_3 = \text{gerade} = 8n \\ h_2 - h_1 = 3n \end{cases} \quad \text{wo } n = 0, 1, 2 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_0 = S_I = 4m_0}$
6. $\begin{cases} h_3 = \text{gerade} \\ h_1, h_2 = \text{gerade} \end{cases} \quad \underline{S_{H_1} = S_{II} = 6m_H}$
7. $\begin{cases} h_3 = \text{gerade} \\ h_2 - h_1 = 3n \end{cases} \quad \underline{S_{H_1} = S_{III} = \pm 2m_H} \quad \text{wenn } \begin{cases} h_3 = 4n + \\ h_3 = 2n - \end{cases}$
8. $\begin{cases} h_2 - h_1 = 3n \\ h_1, h_2 = \text{ungerade oder gemischt} \\ h_3 = 4n \end{cases} \quad n = 1, 3, 5 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_0 = S_I = 0} \quad \underline{S_{II} = -S_{III}} \quad \underline{S_{\Sigma} = 0}$
9. $\begin{cases} h_2 - h_1 = 3n \\ h_3 = \text{ungerade} \end{cases} \quad S_I = 0 \quad S_{II} = 0 \quad S_{III} = \quad \underline{S_{\Sigma} = 0}$
10. $\underline{h_3 = 4n} \quad n = 1, 3, 5 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_{\Sigma} = S_H} \quad H\text{-Linien}$
11. $\begin{cases} h_3 = 4n \\ h_2 - h_1 = 3n \\ h_1, h_2 = \text{ungerade oder gemischt} \end{cases} \quad n = 0, 2, 4 \text{ u. s. w.} \quad \underline{S_{\Sigma} = S_0} \quad 0\text{-Linien}$

Der Strukturfaktor besteht aus drei Termen. Der erste zeigt den Anteil der Sauerstoffatome an der Streuung. Der zweite Term kommt von den 6 Wasserstoffatomen in den zwei Ebenen parallel der Basisfläche. Der dritte Term kommt von den zwei übrigen Wasserstoffatomen.

Wenn wir die Streuung von Röntgenstrahlen an einem ionisierten Gitter betrachten, dann spielen die Wasserstoffionen keine Rolle. Dagegen müssen wir für ein nicht ionisiertes Gitter und für die Streuung von Elektronen die Wasserstoffcentren in Betracht ziehen. Die Tabelle gibt die Bedingungen an, für welche der Strukturfaktor verschwindet. Die grössten Werte der einzelnen Glieder sind auch angeführt. Durch Einsetzen der numerischen Werte sind die Strukturaktoren für die anderen Fälle gewonnen.

*Röntgen-Intensitäten für Eis
berechnet für ein Ionen Gitter*

Ebene	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_0	$f_0 - \dots$	S^2	S^2	H	HS	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta}$	I_b 10 ³	I_N
100	0,127	7,2	52	$4f^2$	208	6	1250	122	152	100
002	0,135	7,0	49	$8f^2$	392	2	784	104	81,6	54
101	0,144	6,7	45	$1,75f^2$	79	12	950	93,0	88,5	58
102	0,185	5,8	34	$2f^2$	68	12	815	54,9	44,7	39
110	0,221	5,2	27	$16f^2$	432	6	2590	39,2	101	66
103	0,239	4,8	23	$10,3f^2$	237	12	2850	31,9	91	60
200	0,254	4,5	20	$4f^2$	80	6	480	28,0	14	9
112	0,259	4,5	20	$8f^2$	160	12	1520	27,5	53	35
201	0,264	4,4	19	$1,75f^2$	33,2	12	398	26,0	11	7
202	0,288	4,0	16	$2f^2$	320	12	334	22,2	7,4	5
203	0,326	3,6	13	$10,3f^2$	134	12	1590	16,7	2,7	18
120	0,337	3,4	12	$4f^2$	48	12	576	15,7	9,1	6
121	0,343	3,3	11	$1,75f^2$	192	24	460	15,0	6,9	5
105	0,360	3,1	9,6	$10,3f^2$	99,1	12	1190	13,3	16	11
122	0,364	3,0	9,0	$2f^2$	18,0	24	432	13,0	5,6	4
300	0,382	2,9	8,4	$16f^2$	135	6	810	12,0	10	6
123	0,393	2,8	7,9	$10,3f^2$	81,0	24	1950	10,9	21	14
302	0,406	2,7	7,3	$8f^2$	58,3	12	700	10,1	7,1	5
205	0,424	2,6	6,8	$10,3f^2$	70,0	12	840	9,37	8	5

*Röntgen Intensitäten-für Eis
Atome nicht Ionisiert.*

Ebene	f_0	f_H	S	S_0	S_H	S_Σ	S^2	H	F	I_b	I_N	Ebene
100	6,7	0,74	$2f_0 + 3f_H$	13,4	2,22	15,6	244	6	122	180	100	100
002	6,6	0,68	$2,83f_0 + 4f_H$	18,5	2,72	21,2	450	2	104	93,7	52	002
101	6,5	0,67	$1,33f_0 + 1,73f_H$	8,6	1,16	9,76	95,1	12	93	106	59	101
102	5,8	0,52	$1,41f_0 + f_H$	8,2	0,52	8,72	75,8	12	54,9	49,9	28	102
110	5,2	0,42	$4f_0$	20,8	—	20,8	434	6	39,2	102	57	110
103	4,8	0,36	$-3,20f_0 + 1,73f_H$	15,4	0,62	14,9	221	12	31,9	84,7	47	103
200	4,5	0,31	$-2f_0 + 5f_H$	9,10	1,55	7,55	57,0	6	28	9,58	5	200
112	4,5	0,30	$2,82f_0 - 4f_H$	12,7	1,32	11,4	130	12	27,5	43	24	112
201	4,4	0,29	$1,33f_0 + \sqrt{3}f_H$	5,86	0,50	6,36	40,3	12	26	12,6	7,0	201
004	4,3	0,28	$8f_H$	—	2,24	2,24	5,0	2	26	0,26	0,14	004
202	4,1	0,24	$-\sqrt{2}f_0 + 7f_H$	5,82	1,68	4,14	17,1	12	22,2	4,56	2,5	202
104	—	0,225	$3f_H$	—	0,675	0,675	0,455	12	20	0,108	0,06	104
203	3,6	0,20	$3,21f_0 - 1,73f_H$	11,6	0,35	11,3	128	12	16,7	25,6	14	203
120	3,5	0,17	$2f_0 + 3f_H$	7,10	0,51	7,61	58,5	12	15,7	11,0	6,1	120
121	3,4	0,16 ₅	$1,33f_0 + \sqrt{3}f_H$	4,60	0,29	4,89	24,0	24	13,0	6,69	4,8	121
105	3,3	0,16	$3,21f_0 + \sqrt{3}f_H$	10,6	0,278	10,9	11,9	12	13,3	19,0	11	105
122	3,2	0,15	$\sqrt{2}f_0 + f_H$	4,48	0,150	4,63	21,4	24	15,0	6,69	3,7	122
204	—	0,14	$5f_H$	—	0,70	0,70	0,49	12	13,0	0,076	0,04	204
300	2,9	0,14	$4f_0$	11,6	—	11,6	134	6	12,0	9,66	5,4	300
123	2,8	0,13	$3,21f_0 - 1,73f_H$	9,0	0,225	8,8	77,1	24	10,9	20,2	11	123
302	2,9	0,11 ₅	$2\sqrt{2}f_0 - 4f_H$	8,16	0,46	7,70	59,1	12	10,1	7,16	4	302
205	2,6	0,11	$3,21f_0 + 1,73f_H$	8,3	0,19	8,49	71,9	12	9,37	8,07	4,5	205

Es ist nun interessant, die berechneten Intensitäten mit den beobachteten zu vergleichen. Abgesehen von einer Reihe schwacher Linien, welche nicht beobachtet werden, ist eine gute Übereinstimmung vorhanden. Zwischen den Intensitäten von Dennison und denen von Barnes bestehen Unterschiede. Die Barnes'schen liegen viel näher an den berechneten Intensitäten. Diese Intensitäten sind nach einem von ihm veröffentlichten Bild geschätzt. Die angenommene Struktur scheint dann imstande, die Beobachtungen richtig wiederzugeben. Zwischen ionisiertem und unionisiertem Fall besteht kein wesentlicher Unterschied. Die Wasserstofflinien sind viel zu schwach, um sichtbar zu sein.

Durch ein ähnliches Verfahren sind die Intensitäten der Elektronen-Interferenzen berechnet worden. Allerdings sind für die Streuvermögen der Ionen die Elektronenstreuvermögen einzusetzen. Diese lassen sich aus der Theorie von Mott aus dem Röntgenstreuvermögen ableiten, da

Die Rechnung steht in der Tabelle. Auch hier treten die zwei Fälle, ionisiertes und nicht ionisiertes Gitter auf. In beiden Fällen haben die Intensitäten einen ähnlichen Verlauf. Weil andere Zahlen für das Streuvermögen gebraucht wurden, zeigen die Intensitäten andere Werte. Verglichen mit Röntgenstrahlen sehen wir, dass die Wasserstofflinien viel stärker sind. Die äusseren Linien sind aber viel schwächer.

Es ist erwähnenswert, dass einige Linien ausschliesslich von Sauerstoff-Ionen, andere dagegen ganz von Wasserstoff-Ionen herrühren. Diese Tatsache lässt sich direkt aus dem Strukturfaktor herauslesen.

*Elektronen-Intensitäten
Atome nicht Ionisiert.*

Ebene	$N-f_0$	$N-f_H$	S	am_0	bm_H	M	$\left[\frac{\sin\theta}{\lambda}\right]^2$	S_1^2	S_2^2	H	F	I	I_N	
100	1,35	0,285	$2m_0+3m_H$	2,70	0,855	3,56	10^{-4}	161	221	4,88	6	126	23,3	100
002	1,50	0,305	$1,82m_0+4m_H$	4,23	1,22	5,45		183	298	8,88	2	143	12,4	53
101	1,70	0,335	$1,33m_0+\sqrt{3}m_H$	2,26	0,58	2,84		207	137	1,88	12	162	13,9	60
102	2,40	0,475	$\sqrt{2}m_0+m_H$	3,40	0,475	3,88		342	114	1,30	12	269	5,8	25
110	2,95	0,600	$4m_0$	11,8	—	11,8		488	242	5,86	6	381	9,20	40
103	3,25	0,650	$-3,20m_0+\sqrt{3}m_H$	-10,4	1,12	9,28		571	164	2,69	12	445	7,25	31
200	3,45	0,685	$-2m_0+5m_H$	-6,90	3,42	3,48		645	54,0	0,291	6	505	0,346	1,5
112	3,50	0,700	$2,82m_0-4m_H$	9,88	-2,88	7,08		672	105	1,10	12	525	2,51	11
201	3,60	0,710	$1,33m_0+\sqrt{3}m_H$	4,80	1,25	7,05		695	101	1,02	12	545	2,25	9,7
004	3,65	0,720	$8m_H$	—	5,76	5,76		723	79,7	0,635	2	565	0,225	0,96
202	3,90	0,760	$-1,41m_0+7m_H$	-5,50	5,32	0,18		830	2,17	4,72	12	648	8,73	0,38
104	4,00	0,770	$3m_H$	—	2,31	2,31		887	26,0	0,0675	12	693	0,117	0,50
203	4,35	0,810	$3,21m_0-\sqrt{3}m_H$	14,1	-1,4	12,7		1060	120	1,44	12	833	2,08	9,0
120	4,45	0,830	$2m_0+3m_H$	8,90	2,49	11,4		1140	100	1,00	12	888	1,35	5,8
121	4,55	0,835	$1,33m_0+\sqrt{3}m_H$	6,05	1,43	7,48		1180	63,4	0,401	24	923	1,04	4,5
105	4,70	0,850	$3,21m_0+\sqrt{3}m_H$	15,1	1,47	16,6		1290	129	1,67	12	1010	1,98	8,5
122	4,75	0,850	$\sqrt{2}m_0+m_H$	6,70	0,85	7,55		1330	56,7	0,322	24	1040	0,744	3,2
204	4,80	0,855	$5m_H$	—	4,28	4,28		1350	31,7	0,101	12	1060	0,114	0,49
300	4,90	0,870	$4m_0$	19,6	—	19,6		1460	134	1,80	6	1140	0,945	4,1
123	5,03	0,880	$3,21m_0-\sqrt{3}m_H$	16,2	-1,5	14,7		1540	95,5	0,911	24	1210	1,80	7,7
302	5,15	0,885	$2,82m_0-4m_H$	14,5	-3,5	11,0		1650	66,5	0,441	12	1290	0,410	1,8
205	5,30	0,890	$3,21m_0+\sqrt{3}m_H$	17,0	1,5	18,5		1790	103	1,06	12	1410	0,902	3,9

Bevor wir zu der Besprechung der Aufnahmen schreiten, seien einige Bemerkungen darüber vorausgeschickt. Die Aufnahmen sind ziemlich klein. Verschiedene Linien sind sehr dick, was sofort den Eindruck macht, es seien mehrere Linien zusammen. Der starke Hintergrund, der mit der Methode verbunden ist, schwächt die relative Intensität und erschwert das Messen derselben.

Elektronen-Intensitäten
Atome Ionisiert.

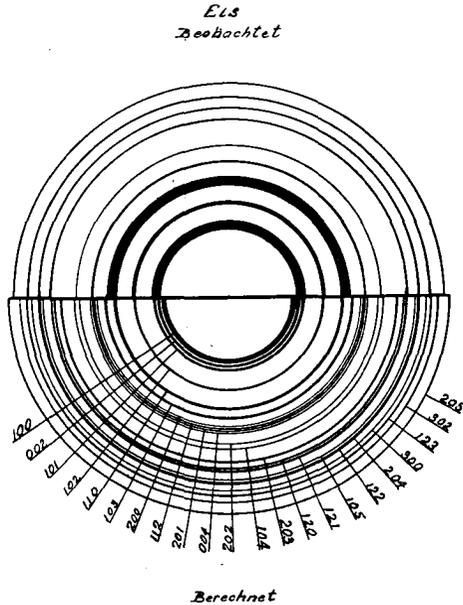
Ebene	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$N-f_0$	$\left[\frac{\sin \theta}{\lambda} \right]$	$\left[\frac{N-f_0}{\lambda} \right]^2$	$\left[\frac{N-f_H}{\lambda} \right]^2$	S	S_0	S_H	S_{Σ}
			10^{-4}						
100	0,127	0,75	161	46,6	62,0	$2m_0+3m_H$	93,2	186	279
002	0,135	0,90	183	49,1	54,6	$2,82m_0+4m_H$	138	218	356
101	0,144	1,15	207	55,5	48,2	$1,33m_0+\sqrt{2}m_H$	64,2	83,5	148
102	0,185	2,10	342	61,4	29,2	$\sqrt{2}m_0+3m_H$	86,5	29,2	116
110	0,221	2,85	488	58,4	20,7	$4m_0$	234	—	234
103	0,239	3,25	571	56,8	17,5	$-3,20m_0+\sqrt{3}m_H$	-182	30	150
200	0,254	3,50	645	54,1	15,5	$-2m_0+5m_H$	-108	77,5	30,5
112	0,259	3,60	672	53,5	14,9	$2,82m_0-4m_H$	151	-59,6	91,4
201	0,264	3,65	695	52,5	14,4	$1,33m_0+\sqrt{3}m_H$	70,0	25,0	95,0
004	0,269	3,75	723	51,9	13,8	$-8m_H$	—	110	110
202	0,288	4,00	830	48,1	12,0	$-1,41m_0+7m_H$	-67,8	84,0	16,2
104	0,298	4,20	887	47,4	11,2	$-3m_H$	—	33,6	33,6
203	0,326	4,50	1060	42,4	9,43	$3,21m_0-\sqrt{3}m_H$	135	-16	119
120	0,337	4,60	1140	40,4	8,76	$2m_0+3m_H$	80,8	26,2	107
121	0,343	4,70	1180	39,9	8,46	$1,33m_0+\sqrt{3}m_H$	53,0	14,7	67,7
105	0,360	4,90	1290	38,0	7,75	$3,21m_0+\sqrt{3}m_H$	12,2	13,4	135
122	0,364	4,95	1330	37,2	7,51	$\sqrt{2}m_0+m_H$	52,5	7,51	58
204	0,368	5,00	1350	37,1	7,40	$-5m_H$	—	37	37
300	0,382	5,10	1460	34,9	6,85	$4m_0$	140	—	140
123	0,393	5,20	1540	33,8	6,49	$3,21m_0-\sqrt{3}m_H$	108	-11,2	96,8
302	0,406	5,30	1650	32,1	6,05	$2,82m_0-4m_H$	90,5	-24,2	66,3
205	0,424	5,45	1790	30,5	5,58	$3,21m_0+\sqrt{3}m_H$	98	9,65	108

S^2_{Σ}	H	F	I	J_H	Ebene
$\times 10^4$			$\times 10^2$		
7,78	6	126	37	100	100
12,7	2	143	17,8	48	002
2,46	12	162	18,2	49	101
1,35	12	269	6,01	16	102
5,49	6	381	8,70	24	110
2,31	12	445	6,22	17	103
0,0934	6	505	0,111	0 30	200
0,834	12	525	1,91	5,2	112
0,901	12	545	1,98	5,4	201
1,21	2	565	0,428	1,21	004
0,0263	12	648	0,048	0,13	202
0,113	12	693	0,195	0,53	104
1,42	12	833	2,04	5,5	203
1,14	12	888	1,54	4,2	120
0,458	24	923	1,19	3,2	121
1,82	12	1010	2,16	5,8	105
0,336	24	1040	0,775	2,10	122
0,137	12	1060	0,155	0,42	204
1,96	6	1140	1,03	2,7	300
0,936	24	1210	1,85	5,0	123
0,440	12	1290	0,410	1,1	302
1,07	12	1410	0,912	2,5	205

$\sin \theta$ ist bekannt aus den Abmessungen der Apparatur. λ ist direkt gegeben durch den Strom in der magnetischen Linse. $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ist dann eine beobachtete Grösse. Die beobachteten Linien können zum Vergleich neben den berechneten Linien aufgezeichnet werden. Die Intensität wurde vom Auge geschätzt.

Die Lage der ersten Linie entspricht (0 0 2). Die Breite ist genügend, um auch (1 0 1) zu fassen. Wenn (1 0 0) dabei wäre, hätte man eine noch breitere Linie erwartet. Die Aufnahme deutet darauf hin, dass die (1 0 0) Linie fehlt. Die Beobachtung steht im Einklang mit einer ähnlichen Beobachtung an Graphit. Die (1 0 2) und (1 1 0) Linien sind auf den berechneten Stellen. Wenn die (1 1 0) Linie 0,3 mm breiter wäre, könnte sie die (1 0 3) auch noch enthalten. Wie es steht, scheint es schon an der Grenze der Messgenauigkeit zu sein. Die (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1) und (0 0 4) gehören zusammen. (2 0 2) ist nach der Rechnung eine sehr schwache Linie. Die nächste Linie liegt auf der Stelle einer

(1 0 4) Reflexion. Da die (1 0 4) nur von H -Ionen herrühren kann, würde diese Beobachtung heissen, dass die H -Ionen sichtbar sind. Nun ist aber in der Nähe eine sehr schwache Linie (2 0 2), welche von einer mit O -Ionen und H -Ionen belegten Ebene kommt. Wenn wir nun annehmen, dass beide Linien zusammenfallen, scheint die Intensität gross genug, um zu behaupten, dass die H -Ionen ihren Einfluss geltend machen.

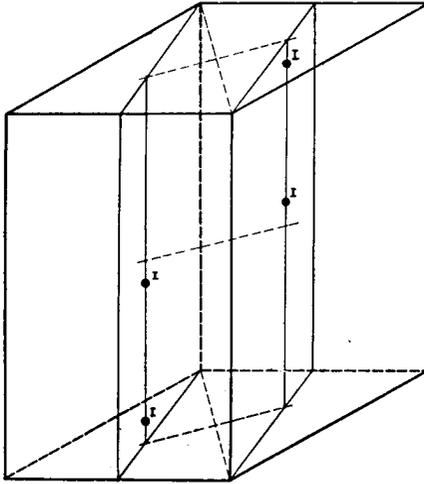


In der vergrösserten Aufnahme ist ein sehr leichter Strich, wo die (2 0 3) hätte sein sollen. Da die (2 0 3) Linie einer Reflexion entspricht, deren Strukturfaktor eine Differenz enthält, müssen wir eine viel schwächere Linie erwarten als bei Röntgenstrahlen. Es ist deshalb begreiflich, dass sie gegenüber dem Hintergrund unsichtbar ist.

Die (1 2 0) und (1 2 1), wie auch die (1 0 5), (1 2 2) und (2 0 4) fallen zusammen. Eine Kontrolle der Linienbreite zeigt, dass sie ausreicht, um mehrere Linien zu enthalten. (3 0 0) und (3 0 2) sind nach der Rechnung schwache Linien. Sie sind nicht beobachtet worden.

Das entspricht der allgemeinen Erfahrung, dass die schwachen äusseren Linien eines Bildes verschwinden.

Zusammenfassend bemerken wir, dass alle Linien in der berechneten Lage sind, mit den Ausnahmen (1 0 0) und (3 0 0), welche Oberflächen und deshalb ausgezeichnete Flächen sind. Dass Oberflächen unter Umständen keine Reflexionen liefern, ist von Graphit und den Metallen bekannt.



D_h D_i D_h

Fig. 7.

Die Intensitäten sind mit den Augen geschätzt worden. Im Ganzen ist eine Übereinstimmung vorhanden. Ohne genauere Messungen ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten.

Es scheint nun wichtig diese Beobachtungen mit der Struktur des Eises in Zusammenhang zu bringen. Zu diesem Zwecke möchten wir die verschiedenen Möglichkeiten besprechen. Als Ausgangspunkt dient eine Laue Aufnahme senkrecht zu (0001) von Barnes, welche eine sechsfache Symmetrie zeigt. Die Klassen D_{6h} , C_{6v} , D_6 und D_{2h} kommen dann in Betracht. Auslöschungen für die Ebene $(h\ h\ 2\bar{h}\ l)$ werden beobachtet, wenn $l = 2n$. Mit dieser Bedingung sind die

Raumgruppen D_{6h}^1 ; D_{6v}^1 ; C_{6v}^4 ; D_6^6 ; D_6^1 ; D_{3h}^4 ; D_{3h}^3 ; D_{3h}^1 verträglich.
Aus der Drehaufnahme ist die Lage der O-Atome bekannt.

$$[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$

$$\text{wo } u = \frac{1}{16}$$

Diese Koordinaten können als gesichert gelten. Die entsprechenden Koordinaten der O-Atome sind für :

$$D_{6h}^4; [\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$

D_{6h}^1 ; nicht möglich

$$C_{6v}^4; [\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2};] + [\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$

C_{6v}^1 ; nicht möglich

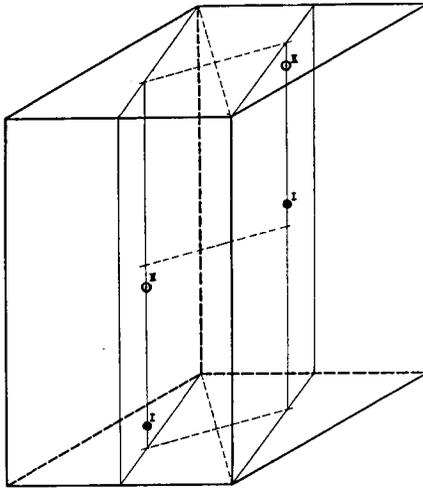
$$D_6^6; [\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$

D_6^1 ; nicht möglich

$$D_{3h}^4; [\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$

D_{3h}^3 ; nicht möglich

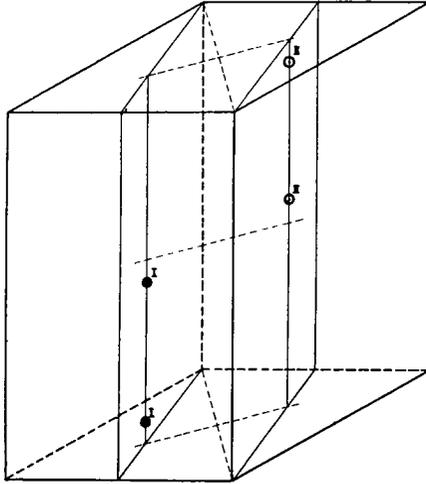
$$D_{3h}^1; [\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{u}] + [\frac{2}{3} \frac{1}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$$



C. v. 2+2

Fig. 8.

Im Falle D_{3h}^1 wären die Auslöschungen ganz den speziell gewählten Koordinaten u zuzuschreiben und nicht eine Folge der Raumgruppe an sich. Die O-Atome haben in den Gruppen D_{6h}^4 ; D_{3h}^4 ; D_6^6 4-zählige Punktlagen. Jedes Atom ist denn gleichartig umgeben. In D_{3h}^1 und in C_{6v}^4 besetzen die Atome zwei 2-zählige Punktlagen, in welchen u so gewählt werden muss, dass sich dieselben Intensitätsverhältnisse ergeben wie bei den 4-zähligen Punktlagen.



D_{3h}^1 2+2

Fig. 9.

Für eine Aufteilung in zwei 2-zählige Lagen sind die drei folgenden Möglichkeiten vorhanden :

$$\begin{aligned}
 A & \left\{ \left[\begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad u \\ \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{2} - u \end{array} ; \begin{array}{l} \frac{2}{2} \quad \frac{1}{3} \quad u + \frac{1}{2} \\ \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \bar{u} \end{array} \right] + \right\} \text{ für } C_{6v}^1 \\
 B & \left\{ \left[\begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad u \\ \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad u \end{array} ; \begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \bar{u} \\ \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \bar{u} \end{array} \right] + \right\} \text{ für } D_{3h}^1 \\
 C & \left\{ \left[\begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad u \\ \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{2} - u \end{array} ; \begin{array}{l} \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \bar{u} \\ \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad u + \frac{1}{2} \end{array} \right] + \right\} \text{ für } D_{3d}^3
 \end{aligned}$$

Die Laue Symmetrie D_{6h} schliesst die Aufteilung C in D_{3d}^3 aus.

In den verschiedenen Fällen würden die O-Atome die folgende Symmetrie besitzen :

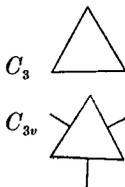
$$D_{6h}^4 : C_{3v}$$

$$D_{3h}^1 : C_{3v}$$

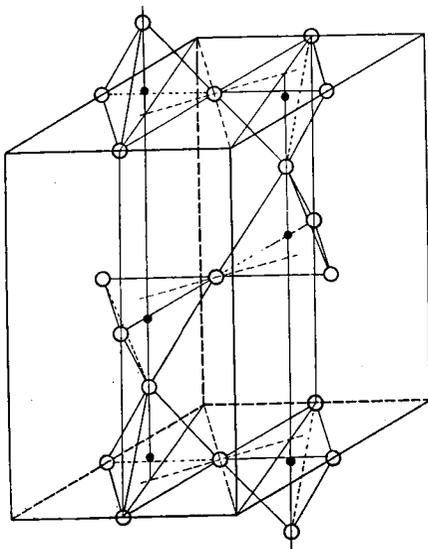
$$C_{6v}^4 : C_{3v}$$

$$D_3^2 : C_3$$

$$D_{3h}^4 : C_3$$



Falls die O-Atome kugelsymmetrisch sind, besitzt die Anordnung der O-Atome an und für sich die Symmetrie D_{6h}^4 . Eine niedrige Symmetrie des Eises muss unter dieser Voraussetzung ihre Ursache allein in der Anordnung der H-Atome haben.



Barnes.

Fig. 10.

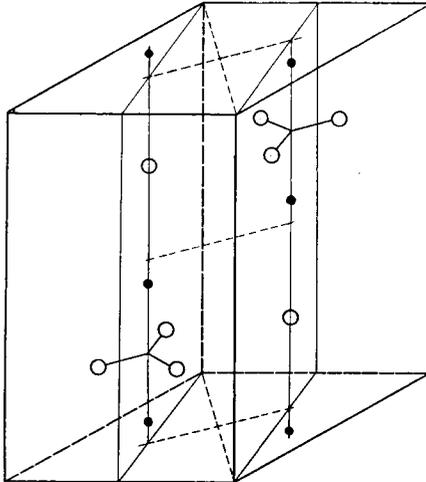
Barnes hat eine Anordnung der H-Atome angegeben. Jedes O-Atom ist gleich umgeben von vier H-Atomen. Jedes H-Atom sitzt halbwegs zwischen zwei O-Atomen. Die Koordinaten der H-Atome sind dann :

$$[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}] +$$

$$[\frac{1}{2} 0 0; 0 \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$$

Diese Anordnung ist möglich in den Raumgruppen :

$$D_{6h}^4; D_6^3; C_{6v}^4; D_{3h}^4; D_{3h}^1$$



Kinsey und Sponsler

Fig. 11.

Kinsey und Sponsler haben eine andere Anordnung der *H*-Atome angegeben. Jedes *O*-Atom ist von *H*-Atomen umgeben, die eine trigonale Pyramide bilden. Die *H*-Atome sind auf zwei Arten gelagert. Eines liegt immer halbwegs zwischen zwei *O*-Atomen im grossen Abstand *O*—*O* auf der Trigyre. Drei liegen auf einem Dreieck, dessen Ebene senkrecht zur *C*-Achse steht und dass sich mitten zwischen zwei *O*-Atomen von kurzem Abstand auf der *C*-Achse befindet. Die Koordinaten sind dann :

$$[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}]$$

$$[u \bar{u} \frac{1}{4}; 2 \bar{u} \bar{u} \frac{1}{4}; u 2 u \frac{1}{4};$$

$$\bar{u} u \frac{3}{4}; 2 u u \frac{3}{4}; \bar{u} 2 \bar{u} \frac{3}{4}]$$

Die Struktur enthält $(O_2 H_3)^-$ und H^+ Gruppen. Es ist möglich in den Raumgruppen: D_{6h}^4 ; D_6^6 ; C_{6v}^4 ; D_{3h}^4 ; D_{3h}^1 .

In ihrer kürzlich erschienenen Arbeit über die Eigenschaften von Wasser besprechen Bernal und Fowler die Struktur von Eis. Ihr Gedankengang möge hier kurz wiedergegeben werden.

Die Lage der O-Atome ist aus den Untersuchungen von Barnes bekannt. Dipolmessungen und Folgerungen aus den Bandenspektren haben ergeben, dass der durch den zwei H-Atome gebildete Winkel ungefähr 109° ist. Es wird nun angenommen, dieser Winkel bestehe noch in der Eisstruktur. Vier O-Atome bilden ein Tetraeder, in dessen Mitte ein fünftes O-Atom liegt. Diese Gruppe hat aber wegen der vorgeschriebenen Anordnung der H-Atome keine trigonale Symmetrie. Die bekannte trigonale Symmetrie des Eiskristalles kann nun aber erreicht werden, indem man eine grössere Elementarzelle annimmt. Eine Zelle mit dreifacher Basisfläche und derselben Höhe wie die Barnes'sche Zelle genügt den Anforderungen.

Die von dieser neuen Zelle zu erwartenden Beugungslinien lassen sich ausrechnen. Da die Zelle grösser ist, als die von Barnes angenommene, wären Interferenzen bei noch kleineren $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ zu erwarten. Eine

Berechnung des Strukturfaktors zeigt, dass tatsächlich eine sehr schwache Linie in der Nähe des Durchstosspunktes vorkommen könnte. Die Linie müsste, wie aus dem Strukturfaktor hervorgeht, äusserst schwach sein. Der kleine Häufigkeitsfaktor, sowohl wie die grosse allgemeine Streuung in der Nähe des Durchstosspunktes beeinflussen die Beobachtung sehr ungünstig. Jedenfalls konnten wir auf unseren Aufnahmen diese Linie nicht finden, so dass eine Entscheidung zwischen der Zelle von Barnes und derjenigen von Bernal vorläufig unmöglich scheint.

Eine andere Anordnung der H-Atome ist denkbar. Die O-Atome sind dann verschieden umgeben, so dass



$(OH)^-$ und $(OH_3)^+$ Gruppen entstehen. Die Dreiecke können entweder planar oder pyramidal gebaut sein. Diese Bauart ist nur möglich mit zweierlei O-Atomen in den Raumgruppen C_{6v}^4 und D_{3h}^1 . In dem Fall von C_{6v}^4 haben die H-Atome nun die Koordinaten:

$$[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}]$$

$$[x\bar{x}z; 2\bar{x}\bar{x}z; x2xz; \bar{x}xz + \frac{1}{2}; 2xxz + \frac{1}{2}; \bar{x}2\bar{x}z + \frac{1}{2}]$$

In der Gruppe D_{3h}^1 :

$$[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{u}] +$$

$$[x\bar{x}z; 2\bar{x}\bar{x}z; x2xz; x\bar{x}z; 2\bar{x}\bar{x}z; x2\bar{x}z]$$

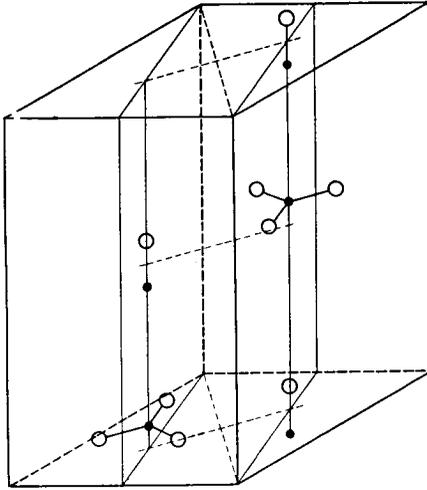
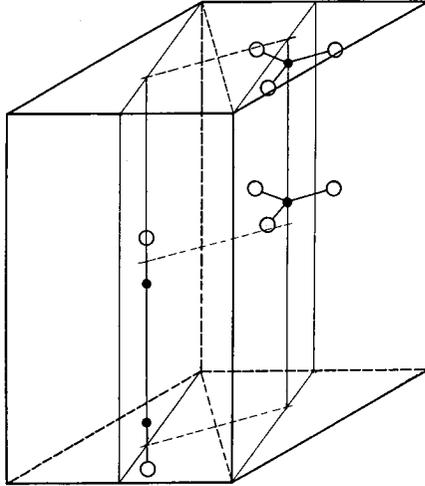
C₆v

Fig. 12.

Diese Struktur von D_{3h}^1 zeigt in der C -Richtung entweder nur $(OH)^-$ Gruppen, oder nur $(OH_3)^+$ Gruppen übereinander gelagert, was weniger wahrscheinlich erscheint, als eine abwechselnde Folge von $(OH)^-$ und $(OH_3)^+$ Gruppen, wie es in C_{6v}^4 vorkommt.

Noch andere Beobachtungen sprechen für die Raumgruppen C_{6v}^4 . Rinne zeigt in einer Veröffentlichung ein Bild eines Eiskristalls, welches von Nordenskjöld stammt. Die polare Eigenschaft der C -Achse ist deutlich sichtbar. Aus den schönen Aufnahmen von Adams über verdampfende Eiskristalle geht ebenfalls die polare Art der C -Achse hervor. Wenn Eis von der Symmetrie C_{6v}^4 ist, hat es kein Symmetriezentrum; ein piezoelektrischer Effekt wäre zu erwarten. Dass Schleede mit der Methode von Giebe und Scheibe keinen piezoelektrischen Effekt gefun-

den hat, spricht jedoch aber nicht gegen C_{6v}^A , da mit derselben Methode auch für AgI ein negatives Resultat erhalten wurde, trotzdem AgI sicher die Symmetrie C_{6v} besitzt. Es ist eben stets mit der Möglichkeit eines sehr geringen piezoelektrischen Effektes, der diesem primitiven Experiment entgeht, zu rechnen, so dass ein negativer Befund nicht eindeutig ist. Der tiefe Schmelzpunkt von Eis steht im Gegensatz



D_{3h}
Fig. 13.

zur Annahme eines Koordinatengitters. Andererseits ist den Gruppen $(OH)^-$ und $(OH_3)^+$ welche überall in wässrigen Lösungen als selbständige Baueinheiten vorkommen, keine Rechnung getragen, in dem Vorschlag von Kinsey und Sponsler, welcher die Gruppen $(O_2H_3)^-$ und H^+ annimmt.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen sprechen dafür, dass es Ebenen gibt, welche dicht mit H -Atomen belegt sind. Diese Tatsache ist auch in der befürworteten Struktur berücksichtigt.

An den bisherigen Versuchen gelang es als Interferenz, die von H herrührt, die Linien (104) nachzuweisen. Dieser Befund reicht natürlich nicht hin, um die Koordinaten der H -Atome zu finden, sondern es sind zu diesem Zwecke weitere Aufnahmen in grösserer Dispersion notwendig.

ZUSAMMENFASSUNG.

In der vorliegenden Arbeit wurden quantitative Versuche über Elektronenbeugung gemacht. Zunächst wurde eine Elektronenbeugungsapparatur gebaut, welche sich in mancher Hinsicht durch entscheidende Verbesserungen auszeichnet. Es wird im Beugungsrohr nicht mit einem sehr dünnen Parallelbündel von Elektronen gearbeitet, sondern mit einem weitgeöffneten homozentrischen Bündel. Das Präparat (eine Folie oder ein auf einem sehr engmaschigen Drahtnetz aufgestreutes Kristallpulver) befindet sich an einer Stelle, wo das einfallende Bündel einen grossen Durchmesser hat. Sowohl das durch die Substanz gehende Hauptbündel, als die (auf Kegeln) abgelenkten Bündel werden durch eine magnetische Linse scharf fokussiert. Man erhält so vom direkten Bündel einen scharfen Brennfleck und von den abgelenkten Bündeln die bekannten Beugungsfiguren. Bei dieser Anordnung hat man einerseits viel weniger Schwierigkeiten mit den beugenden Substanzen als beim Parallelstrahl; die Substanzen werden einfach als feines Pulver auf das Drahtnetz aufgestäubt. Andererseits lässt sich die Fokussierungsanordnung zugleich zur Messung der benutzten de Broglie-Wellenlänge gebrauchen, so dass man die lästige und umständliche Messung der Hochspannung vermeidet. Die hier zum Fokussieren benutzte magnetische Linse hat die Aufgabe, den Ausgangspunkt des Elektronenbündels auf die benutzte photographische Platte abzubilden. Weil der Abstand dieser beiden Brennpunkte durch die Abmessungen der Apparatur festgelegt ist, gehört zu jeder Elektronengeschwindigkeit bzw. Wellenlänge eine ganz bestimmte Stromstärke in der Ablenkspule. Man kann die Ablenkspule also zur Wellenlängenmessung verwenden, nachdem man sie für eine Wellenlänge geeicht hat. Die Eichung geschieht so, dass man das Beugungsbild einer Substanz von bekannter Gitterkonstante aufnimmt.

Die Anordnung ist auch vorzüglich geeignet zur Untersuchung der Elektronenbeugung bei tiefen Temperaturen, denn das metallische

Tragnetz mit dem dünnen Substanzüberzug lässt sich zuverlässig und leicht auf tiefe Temperatur bringen.

Mit diesem Apparat wurden nun die folgenden Aufgaben in Angriff genommen. An MgO wurde die von Mott angegebene Beziehung für

den Streufaktor des Atoms bzw. Ions $\frac{N - F(\theta)}{\sin^2 \theta}$ geprüft und bestä-

tigt. MgO gab sehr scharfe Beugungsringe, deren Lagen und Intensitäten den Berechnungen genau entsprachen. Die erste Linie (111) trat etwas stärker auf als erwartet, was wohl auf das kleine Streuvermögen des O-Ions bei kleinen Winkeln gegenüber dem des Mg-Ions zurückzuführen ist.

Aufnahmen an Graphitpulver wurden auch gemacht. Die Linien befanden sich an den von der Theorie angegebenen Stelle. Der allgemeine Verlauf der Intensitäten ist im Einklang mit der Theorie. Dass Lauepunkte auftraten, zeugt sowohl für die Grösse der Kristalle in dem benutzten Pulver als auch für die Genauigkeit der Fokussierung. Eine Interferenzreihe (0002 — 0004 — 0006) fehlt. Nach der Theorie wäre eine starke Linie (0002) zu erwarten. Die Abwesenheit dieser Linie wird durch die glatte Oberfläche des Kristalls erklärt.

Beugungsbilder von Russ ergaben sehr breite Linien, deren Lage der Graphitstruktur entsprach. Es wurde gezeigt, dass die Breite der Linien mit der Grösse der streuenden Teilchen zusammenhängt. Die Teilchen hatten im vorliegenden Fall eine Ausdehnung von etwa 30 Å. Damit ist erwiesen worden, dass Elektronenstrahlen sich auch für Teilchengrössebestimmungen eignen.

Nun wurden mit dem für tiefe Temperaturen gebauten Präparathalter Beugungsversuche an Eis vorgenommen. Bekanntlich streuen H-Atome bzw. Ionen Elektronen viel stärker als Röntgenstrahlen. Weil Eis ein günstiges Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff (1 : 8) besitzt, schien es geeignet für Beugungsversuche. Mit dünnen Schichten und kleinen Kristallen wurden Beugungsbilder erhalten. Ein Ausmessen der Linie zeigte, dass sie auf den erwarteten Stellen auftraten. Da die Bilder klein waren, blieben einige Linienpaare aufgelöst. Die Streuintensitäten für Röntgen- und Elektronenstrahlen wurden berechnet. Die Unterschiede sind erheblich. Aus den Tabellen ersieht man den Einfluss des Wasserstoffs. Der beobachtete Verlauf der Intensitäten entsprach den Berechnungen. Das starke Auftreten des Linienpaares (203) (104) zeigte die Anwesenheit der (101) Linie und damit den Einfluss des Wasserstoffs.

Zum Schluss der Arbeit wurde eine eingehende Diskussion der Raumgruppen von Eis durchgeführt. Die Gruppe C_{6v} steht im Einklang mit allen Beobachtungen und scheint ihnen am besten gerecht zu werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Scherrer für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Physikal. Institut der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich,
Februar 1934.

LITERATUR-VERZEICHNIS.

- Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) 127, 658 (1930)
 Mark & Wierl, Zs. f. Physik 60, 741 (1930)
 Laue, Zs. f. Krist. 64, 115 (1926)
 Brill, Zs. f. Krist. 68, 387 (1928) & 75, 217 (1930)
 Busch, Ann. d. Phys. (4) 81, 974 (1926)
 Davisson & Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927)
 Mark & Wierl, Naturwiss. 18, 778 (1930)
 Lebedeff, Nature 128, 491 (1931)
 Ponte, Ann. de Phys. 13, 395 (1930)
 Muto & Yamaguti, Proc. Imp. Acad. Tokyo 5, 122 (1929)
 Trendelenburg, Naturwiss. 21, 174 (1933)
 Debye & Scherrer, Phys. Zs. 17, 277 (1916) und 18, 291 (1917)
 Hull, Phys. Rev. 10, 661 (1917)
 Hassel & Mark, Zs. f. Phys. 25, 317 (1924)
 Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) 106, 750 (1924)
 Ott, Ann. d. Phys. 85, 81 (1928)
 Koch Holm. Wiss. Ver. d. Siemens Konzern. VI. 188 (1927)
 Dennison, Phys. Rev. 17, 20 (1921)
 Barnes, Proc. Roy. Soc. London (A) 125, 670 (1929)
 Brandenberger, Zs. f. Krist. 73, 429 (1930)
 G. P. Thomson, Wave Mechanics of Free Electrons, Mc Graw-Hill Co,
 N. Y. 1930
 Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Band 9, S. 79 (Rupp),
 Band 11, S. 64 (Kirchner)
 P. T. Ewald u. C. Hermann, Strukturberichte, Zs. f. Krist., Ergän-
 zungsband 1931
 P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl.
-

CURRICULUM VITAE.

Ich wurde am 11. Mai 1903 in Somerville, Massachusetts U. S. A. geboren, wo ich die Gemeindeschule und das Gymnasium (High School) besuchte. Nach Ablegung der Prüfung trat ich im Jahre 1919 in das Massachusetts Institute of Technology ein und erwarb dort im Jahre 1923 den Bachelor of Science in Elektrochemie und im Jahre 1925 den Master of Science. Seitdem war ich, mit einem Jahr Unterbruch, an der E. T. H., wo ich in letzter Zeit die vorliegende Arbeit ausgeführt habe.

Verantwortlich : Charles E. Mongan.