



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

- Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;
- Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):
Herr Prof. Dr. **Bernhard Neumann**, Techn. Hochschule Breslau;
- Technik** (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):
Herr Prof. Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule Stuttgart.

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 31. Dr. Heinrich Faßbender: *Die technischen Grundlagen der Elektro-medizin*. Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen*. Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller: *Theorie der Gezeitenkräfte*. Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen*. Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie*. 2. Aufl. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. Albert Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61. bis 65. Tausend.) Mit 4 Figuren. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges*. Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung*. Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe*. 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren*. Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.

Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Röntgenographische Werkstoff-Prüfung

Bestimmung von Kristall- und Deformationsstruktur
Materialdiagnostik

Von

Dr.-Ing. Karl Becker



Mit 76 Abbildungen

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1929

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. e. h. Karl Scheel, Berlin

ISBN 978-3-663-00986-3 ISBN 978-3-663-02899-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02899-4

Alle Rechte vorbehalten

Vorwort.

Das vorliegende Heft soll eine Ergänzung zu den bereits früher vom Verfasser herausgegebenen Heften dieser Sammlung „Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der chemischen Forschung“ und der „Metallröntgenröhren“ bilden. Gerade in den letzten Jahren hat die röntgenographische Werkstoffprüfung begonnen, sich in der Technik einzubürgern und in den Laboratorien der Großindustrie festen Fuß zu fassen. Dieses Heftchen ist daher den praktischen Bedürfnissen zugeschnitten. Es ist weniger Wert auf die strenge mathematische Ableitung der einzelnen Strukturbestimmungs- sowie Berechnungsmethoden gelegt, als darauf, daß gezeigt werden soll, was man mit den verschiedenen Röntgenmethoden alles machen kann. Es genügt oft schon rein qualitativ, aus dem Röntgenogramm eines Werkstücks Schlüsse auf die Korngröße oder den Bearbeitungsvorgang zu ziehen. Für Gutachten und Patententscheidungen kann die Röntgenaufnahme oft von entscheidendem Einfluß sein. Stichproben bei der Betriebskontrolle können röntgenographisch in vielen Fällen durch Kontrolle anderer Verfahren von großem Wert sein. Und nicht zuletzt vermögen die Röntgenmethoden bei der industriellen Forschungsarbeit ein gewichtiges Wort mitzureden.

Als letztes Kapitel ist eine Beschreibung der Materialdiagnostik mit direkter Durchleuchtung gebracht. Bei hochwertigen Werkstoffen hat dieses Verfahren Aussicht, sich als laufende Kontrollmethode zu bewähren.

In diesem Heft ist an einer Reihe schematischer Röntgenbilder der Versuch gemacht worden, das charakteristische an den einzelnen Zustandsformen irgend eines Stoffes sinnfällig zu demonstrieren, damit auch der weniger Geübte sofort einem Röntgenogramm ansieht, ob es z. B. das Bild eines gezogenen oder rekristallisierten Drahtes, eines grob- oder feinkörnigen Pulvers ist. So hoffe ich, daß das Heftchen vielleicht manchen Hinweis bei der praktischen Röntgenkunde geben kann.

Der Direktion der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern) sage ich meinen verbindlichsten Dank für die Erlaubnis, Bilder aus ihrem Röntgenlaboratorium verwenden zu dürfen.

Berlin-Steglitz, im Januar 1929.

Dr.-Ing. K. Becker.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeine Grundlagen	1
1. Grundlagen der Röntgenphysik	1
2. Kristallographische Grundlagen	6
II. Strukturbestimmungen mit monochromatischem Röntgenlicht	15
1. Das Braggverfahren	15
2. Das Debye-Scherrerverfahren	17
3. Das Drehkristallverfahren	27
4. Liniencharakter im Debye-Scherrerdiagramm und Kristallorientierung	33
5. Liniencharakter im Debye-Scherrerdiagramm und Kristallgröße	40
6. Linienverschiebung im Debye-Scherrerdiagramm und Gitterdeformation	46
III. Strukturbestimmungen mit vielfarbigem Röntgenlicht	57
Das Laueverfahren	57
IV. Die Raumgruppe und der Strukturfaktor	68
V. Die Verwendbarkeit der einzelnen röntgenographischen Methoden	79
1. Allgemeines	79
2. Chemische Fragen	81
3. Physikalische Fragen	89
VI. Diagnostische Materialuntersuchung	90

I. Allgemeine Grundlagen.

Die röntgenographischen Methoden zur Bestimmung von Kristall- und Deformationsstrukturen beruhen ausnahmslos auf der Erscheinung, daß Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden können. Ist die Wellenlänge des Röntgenstrahles bekannt, das Kristallgitter aber unbekannt, dann können aus der Art der Beugungserscheinung Rückschlüsse auf das Kristallgitter gezogen werden. Ist andererseits das Kristallgitter bekannt, aber das einfallende Röntgenlicht unbekannt, dann kann die Wellenlänge des Röntgenlichtes bestimmt werden. Bei der Betrachtung der Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen an Kristallen ist stets zu berücksichtigen, daß es sich dabei um eine allgemeine optische Erscheinung handelt. Es werden elektromagnetische Wellen von sehr kleiner Wellenlänge an einem Raumgitter mit entsprechend kleinen Gitterabständen gebeugt. Die Beugungsgesetze, welche diesen Vorgang beschreiben, sind analog jenen Gesetzen, welche die Beugungsvorgänge des optisch sichtbaren Lichtes diskutieren. Der einzige Unterschied zwischen den Beugungserscheinungen des Röntgenlichtes und des optischen Lichtes besteht darin, daß im ersten Falle räumliche Gitter, im zweiten Falle flächenhafte Gitter verwendet werden. Doch ist dies kein prinzipieller, sondern nur ein durch die Praxis bedingter Unterschied, denn man kann kein Rowland'sches Gitter für Röntgenstrahlen herstellen, andererseits kann man für die Wellenlängen des optischen Lichtes kein räumliches Gitter bauen.

1. Grundlagen der Röntgenphysik.

Wird ein Kathodenstrahl an einer festen Oberfläche, der sogenannten Antikathode, gebremst, dann entstehen zwei Arten von Röntgenstrahlungen. Einmal die sogenannte Bremsstrahlung, welche ähnlich dem optisch sichtbaren weißen Licht aus einer ganzen Anzahl von Wellenlängen besteht und ein kontinuierliches Spektrum gibt, zweitens

aus der sogenannten charakteristischen Eigenstrahlung der Antikathode, welche nur aus einigen wenigen Wellenlängen besteht und welche ein

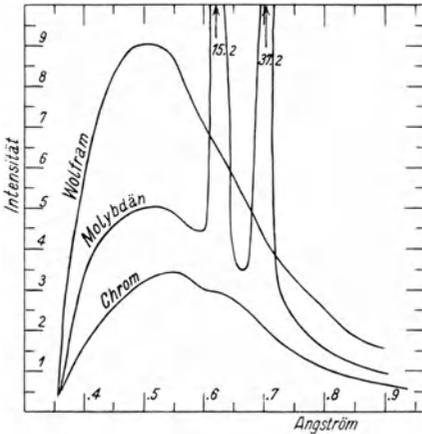


Abb. 1.

Abhängigkeit der Intensität von Antikathodenmaterial bei konstanter Spannung.

Linienspektrum, ähnlich dem optischen Linienspektrum gibt. Im ersten Falle ist die Größe der Wellenlänge unabhängig vom Antikathodenmaterial. Lediglich die Intensität der emittierten Bremsstrahlung wird gesteigert, je höher die Ordnungszahl des verwendeten Antikathodenmaterials ist. Das kurzwellige Ende des kontinuierlichen Bremsspektrums ist eine Funktion der Geschwindigkeit des primären Kathodenstrahles, mit anderen Worten eine Funktion der angelegten Spannung. Mathematisch ausgedrückt ist diese Beziehung durch die Einsteinsche Gleichung $eV = h \cdot \nu$, wobei e die Ladung des Elementarquantums, h die Plancksche Konstante, ν die Schwingungszahl der emittierten Strahlung und V die Anregungsspannung bedeutet. Für die Praxis umgerechnet lautet diese Funktion $\lambda \cdot V = 12,3$, wenn λ in Angströmeinheiten und V in Kilovolt ausgedrückt wird. In Abb. 1 ist das Röntgenspektrum bei kon-

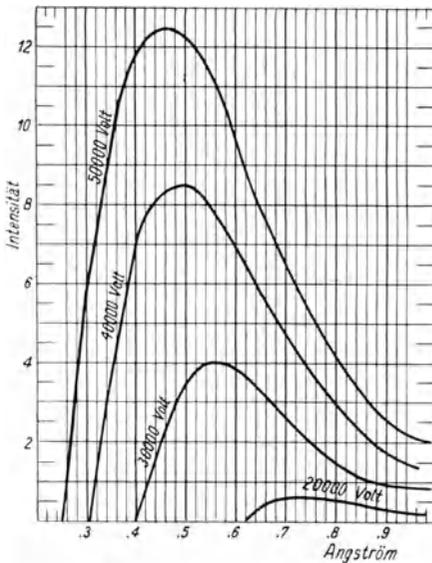


Abb. 2. Abhängigkeit der Wellenlänge von der Röhrensannung.

stanter Spannung (35 000 Volt) und bei verschiedenen Antikathodenmaterialien wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß in allen Fällen das kurzwellige Ende bei dem gleichen Punkte einsetzt und lediglich die Intensität mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Die beiden hohen Maxima beim Molybdän rühren von der Eigenstrahlung des Molybdäns her. In Abb. 2 ist bei konstantem Antikathodenmaterial (Wolfram) das Röntgenspektrum bei verschiedener Spannung aufgenommen. Man ersieht aus dieser Abbildung, daß mit zunehmender Anregungsspannung das Spektrum gegen das kurzwellige Ende wandert.

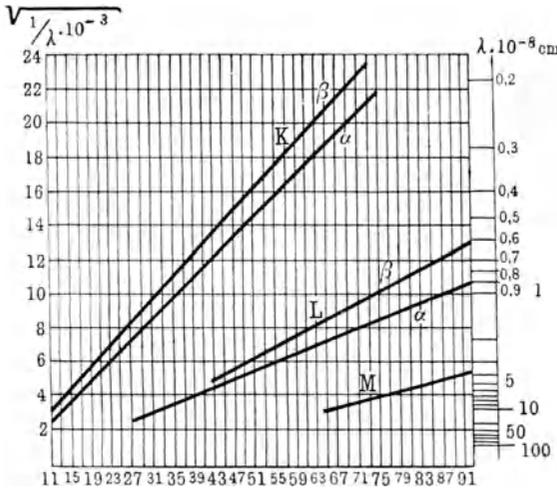


Abb. 3. Abhängigkeit der Wellenlänge der Eigenstrahlung von der Ordnungszahl der Antikathode.

Wie später gezeigt wird, kommt es in der Praxis darauf an, in einem Falle einen möglichst großen Anteil der Eigenstrahlung im Spektrum zu haben, im anderen Falle einen möglichst großen Anteil der Bremsstrahlung zu bekommen. Bei der Eigenstrahlung unterscheiden wir verschiedene Serien, die *K*-, *L*-, *M*- und die *N*-Serie. Für ein und dieselbe Serie wird die Wellenlänge desto kleiner, je höher das Atomgewicht oder die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials ist. In Abb. 3 sind die Wellenlängen der *K*-, *L*- und *M*-Serie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente aufgetragen. Man ersieht daraus, daß die Funktion $\sqrt{1/\lambda} \cdot 10^3$ eine lineare Funktion der Ordnungszahl ist. Bei Strukturbestimmungen wird man aus-

schließlich mit der *K*-Serie arbeiten, da diese viel einfacher gebaut ist als die anderen Serien. Während die *K*-Serie praktisch nur aus zwei starken Linien besteht, ist die *L*-Serie sehr linienreich. Diese große Anzahl von Linien wirkt bei der Deutung der Interferenzbilder störend. Gewöhnlich arbeitet man mit den Wellenlängen der *K*-Serie von Kupfer, Eisen, seltener Chrom und Molybdän. Die Wellenlängen dieser Strahlungen liegen in der Größenordnung von $0,7 \text{ \AA}$ bis $2,2 \text{ \AA}$. Sie sind bedeutend langwelliger als die Bremsstrahlung, welche z. B. bei einer Betriebsspannung der Röhre von $150\,000$ Volt erzeugt wird. In diesem Falle liegt gemäß der Einsteinschen Gleichung das kurz-

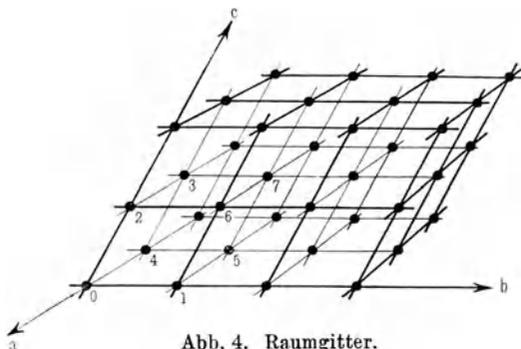


Abb. 4. Raumgitter.

wellige Ende der Bremsstrahlung bei $0,06 \text{ \AA}$, das Maximum bei etwa $0,1$ bis $0,2 \text{ \AA}$. Man wird also in den beiden Fällen, wo man einmal mit Eigenstrahlung, das andere Mal mit Bremsstrahlung arbeitet, gemäß den Anforderungen, die man an die Röntgenröhre stellt, mit zwei verschiedenen Röhrentypen arbeiten. Zur Erzeugung der Eigenstrahlung wird man ausschließlich mit Metallröntgenröhren arbeiten, zur Erzeugung von Bremsstrahlung genügen Glasröhren, wie man sie in der medizinischen Therapie oder Diagnostik verwendet. Über den Bau und die konstruktiven Einzelheiten von Metallröntgenröhren, sowie über die Vorteile bestimmter Typen für bestimmte Zwecke sei auf die Monographie „Metallröntgenröhren“ von K. Becker und F. Ebert¹⁾ verwiesen.

Wie bereits erwähnt, kommt die Beugung eines Röntgenstrahles an einer Kristallfläche dadurch zustande, daß der Kristall als Raum-

¹⁾ Metallröntgenröhren (Wirkungsweise, Anlage u. Betrieb) von K. Becker und F. Ebert, Sammlung Vieweg, Heft 75, 1925.

Strahl und der Netzebene), λ die Wellenlänge und n die Ordnungszahl des Interferenzvorgangs bedeutet. Mit Hilfe dieser von Bragg aufgestellten Formel lassen sich die gesamten Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen an Kristallen beschreiben.

Aus der Braggschen Gleichung geht hervor, daß eine durch ihren Gitterabstand d bestimmte Kristallfläche einen Röntgenstrahl von bestimmter Wellenlänge nur unter einem ganz bestimmten Winkel reflektieren kann. Dieser Unterschied gegenüber der Reflexion von optisch sichtbarem Licht an optischen Gittern ist dadurch begründet, daß wir im Falle von Röntgenstrahlen Raumgitter, im Falle von optischem Licht flächenhafte Gitter verwenden. Der Winkel, den der Röntgenstrahl mit der reflektierenden Netzebene des Kristalls einschließt, wird Gleitwinkel oder Glanzwinkel genannt. Er ist gleich dem halben Beugungswinkel und kann mithin für eine ganz bestimmte Fläche eines bekannten Kristalls unter der Annahme einer bestimmten Wellenlänge als Konstante der betreffenden Kristallfläche angesehen werden, da er ja nur eine Umschreibung des Netzebenenabstandes d oder der „Gitterkonstanten“ der betreffenden Fläche ist.

Unter „Gitterkonstante“ verstehen wir den Abstand gleichbesetzter Netzebenen. Dabei ist die Flächendichte, d. h. die Anzahl der Atome pro Flächeneinheit naturgemäß ohne Einfluß auf die Größe der Gitterkonstanten. Jede Netzebene eines Kristalls hat ihre bestimmte Gitterkonstante. Wenn man daher von der Gitterkonstante eines bestimmten Kristalls spricht, muß auch die zugehörige Fläche genannt werden. Eindeutiger ist es, von Gitterabstand oder Netzebenenabstand der betreffenden Fläche zu reden. Die Gitterabstände der drei hauptsächlichsten Bezugsflächen eines Kristalls verhalten sich zueinander wie die drei Hauptachsen, wenn die Winkel zwischen diesen 90° betragen. Es ergibt sich somit ein einfacher Zusammenhang zwischen der Gesamtheit der Beugungserscheinungen eines Röntgenstrahles an einem Kristall und der Symmetrie des betreffenden Kristalls.

2. Kristallographische Grundlagen.

Man kann einen jeden Kristall beschreiben, indem man ihn auf eines der sieben Kristallsysteme bezieht. Diesen sieben Systemen liegen sechs (bzw. sieben) Achsenkreuze zugrunde, welche nach der relativen Größe der Abschnitte auf den einzelnen Achsen und den

Winkeln zwischen diesen eingeteilt sind. Bezeichnet man die Größe der drei Achsenabschnitte mit a, b, c , dann ergeben sich folgende sechs verschiedene Kombinationen, welche für den Aufbau der Kristallsysteme maßgebend sind:

1. Reguläres System: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,
2. Hexagonales System: } $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$,
 Trigonales System¹⁾: }
3. Tetragonales System: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,
4. Rhombisches System: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,
5. Monoklines System: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$,
6. Triklinen System: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Eine beliebige Kristallfläche wird durch eines dieser angegebenen sechs Koordinatensysteme beschrieben, indem ihre Abschnitte auf den drei Achsen bestimmt werden. In Abb. 6 schneidet die eingezeichnete Ebene die a -Achse im Abschnitt $\frac{1}{3}$, die b -Achse im Abschnitt $\frac{1}{2}$ und die c -Achse im Abschnitt 1.

Die Schnittpunkte dieser Ebene mit den Koordinatenachsen sind also $(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1)$. Da man in der Kristallographie mit den reziproken Werten rechnet, ist das kristallographische Symbol dieser Fläche (321) . Als hauptsächlichste Bezugsflächen eines Kristalls nimmt man jene Flächen an, welche stets eine der drei Achsen im Abschnitt 1 schneiden und zu den anderen

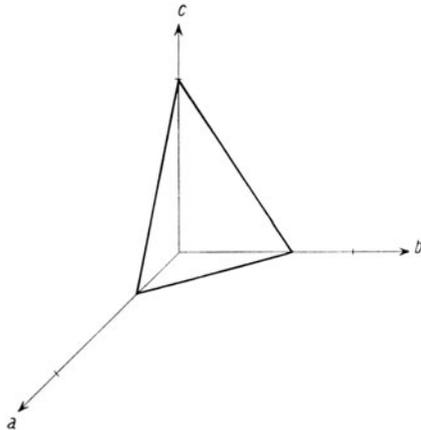


Abb. 6. Die Kristallfläche (321) .

beiden Achsen parallel gehen. Die kristallographischen Symbole dieser drei Flächen sind (100) , (010) und (001) . Nimmt man drei Hauptsymmetrieelemente, das Symmetriezentrum, die Symmetrieachse²⁾ und

¹⁾ Das Rhomboedrische System mit $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \neq 60^\circ$ kann auf das trigonale Achsenkreuz bezogen werden.

²⁾ Die Symmetrieachsen teilen wir ein in 2-, 3-, 4- und 6zählige Achsen. D. h. bei der Drehung der betreffenden Achse um $180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ oder 60° erhält man wieder dieselbe symmetrische Anordnung wie vor der Drehung.

die Symmetrieebene und kombiniert sämtliche möglichen Symmetrieelemente, dann erhält man 32 Kristallklassen, welche auf die sechs Achsenkreuze bezogen werden können. Diese 32 Kristallklassen sind makroskopisch, d. h. durch den Kristallhabitus sowie durch Ätz- und Lösungserscheinungen erkennbar. Sie führen ihren Namen nach der höchst symmetrischen Körperform einer jeden dieser Klassen. In Tabelle 1 sind die Namen dieser 32 Symmetrieklassen sowie ihre

Tabelle 1.

	Haupt-symmetrie-ebene	Neben-symmetrie-ebene	Achsen				Symmetrie-zentrum
			6 zähl.	4 zähl.	3 zähl.	2 zähl.	
1	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	1
3	—	—	—	—	—	1 p	—
4	—	1	—	—	—	—	—
5	—	1	—	—	—	1	1
6	—	—	—	—	—	3 u	—
7	—	2 u	—	—	—	1 p	—
8	—	3 u	—	—	—	3 u	1
9	—	—	—	—	—	1	—
10	—	—	—	1 p	—	—	—
11	1	—	—	1	—	—	1
12	—	—	—	1	—	2 + 2 g	—
13	—	2 g	—	—	—	1 + 2 g	—
14	—	2 + 2 g	—	1 p	—	—	—
15	1	2 + 2 g	—	1	—	2 + 2 g	1
16	—	—	—	—	1 p	—	—
17	—	—	—	—	1	—	1
18	—	—	—	—	1	3 g p	—
19	—	3 g	—	—	1 p	—	—
20	—	3 g	—	—	1	3 g	1
21	1	—	—	—	1	—	—
22	1	3 g	—	—	1	3 g p	—
23	—	—	1 p	—	—	—	—
24	1	—	1	—	—	—	1
25	—	—	1	—	—	3 + 3 g	—
26	—	3 + 3 g	1 p	—	—	—	—
27	1	3 + 3 g	1	—	—	3 + 3 g	1
28	—	—	—	—	4 p	3 g	—
29	3	—	—	—	4	3 g	1
30	—	—	—	3	4	6 g	—
31	—	6 g	—	—	4 p	3 g	—
32	3	6 g	—	3	4	6 g	1

g = gleichwertige Achsen, u = ungleich

Symmetrieelemente angegeben. Die höchst symmetrische Körperform ist durch alle möglichen (321)-Flächen begrenzt und wird deshalb auch Vollflächner genannt. Der Vollflächner der 32. Kristallklasse, welcher also 3 Hauptsymmetrie- und 3 Nebensymmetrieebenen, 3 vierzählige, 4 dreizählige und 6 zweizählige Achsen sowie 1 Symmetriezentrum besitzt, ist das Hexakisoktaeder, welches von 48 Flächen begrenzt ist, und zwar (321), (312), (213), (231), (123), (132),

Symmetrie-Klasse	Achsenkreuz	Fundamentbereiche im Elementarparallelepiped
triklin-asymmetrisch	triklin	1
triklin-pinakoidal		2
monoklin-sphenoidisch	monoklin	2, 4
monoklin-domatisch		2, 4
monoklin-prismatisch		4, 8
rhombisch-bisphenoidisch	rhombisch	4, 8, 16
rhombisch-pyramidal		4, 8, 16
rhombisch-bipyramidal		8, 16, 32
tetragonal-bisphenoidisch	tetragonal	4, 8
tetragonal-pyramidal		8, 16
tetragonal-bipyramidal		8, 16
tetragonal-trapezoedrisch		8, 16, 32
tetragonal-skalenoedrisch		8, 16
ditetragonal-pyramidal		16, 32
ditetragonal-bipyramidal		16, 32
trigonal-pyramidal	trigonal	6, 18
trigonal-rhomboedrisch		12, 36
trigonal-trapezoedrisch		12, 36
ditrigonal-pyramidal		12, 36
ditrigonal-skalenoedrisch		24, 72
trigonal-bipyramidal		12
ditrigonal-bipyramidal		24
hexagonal-pyramidal	hexagonal	12
hexagonal-bipyramidal		24
hexagonal-trapezoedrisch		24
dihexagonal-pyramidal		24
dihexagonal-bipyramidal		48
tetraedrisch-pentagondodekaedrisch	regulär	12, 24, 48
dyakisdodekaedrisch		24, 48, 96
pentagonikositetraedrisch		24, 48, 96
hexakistetraedrisch		24, 48, 96
hexakisoktaedrisch		48, 96, 192

wertige Achsen, p = polare Achsen.

und allen möglichen weiteren Kombinationen mit positiven und negativen Indizes.

Unterteilen wir die Symmetrieachsen in Drehachsen, Schraubachsen, die Symmetrieebenen und Spiegel- und Gleitspiegelebenen, dann können 230 verschiedene, in bezug auf Symmetrieeigenschaften unterscheidbare Raumgruppen kombinieren. Das Nähere über diese Raumgruppen soll in Kapitel IV, S. 68 gesagt werden.

Wir haben bereits den Begriff des Elementarparallelepipeds eingeführt und dieses dadurch definiert, daß es der kleinste Teil eines Kristalls sein soll, welcher bereits alle Symmetrieeigenschaften des makroskopischen Kristalls besitzt. Dieses Elementarparallelepiped können wir weiter in eine bestimmte Anzahl von Fundamentalbereichen

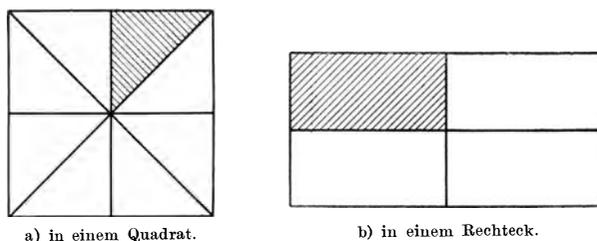


Abb. 7. Fundamentalbereiche (schraffierte Flächen).

(nach Schönfliess) unterteilen. Unter Fundamentalbereich verstehen wir jenen größten Bereich, in welchen wir ein Elementarparallelepiped unterteilen können und welcher keinerlei Symmetrieelement mehr enthält. Sämtliche Fundamentalbereiche müssen sich lückenlos durch die Symmetrieeoperationen der betreffenden Kristallklasse¹⁾ zu dem Elementarparallelepiped zusammenschließen. In Abb. 7 a und b ist der Fundamentalbereich der beiden Körper schraffiert gezeichnet. Die Anzahl der Fundamentalbereiche im Elementarparallelepiped muß somit eine Funktion der Kristallsymmetrie sein. In Tabelle 1 ist in der letzten Spalte die Anzahl der Fundamentalbereiche angegeben, in welche man die Elementarparallelepipede der einzelnen Kristallklassen unterteilen kann.

Es soll noch kurz auf die kristallographische Nomenklatur hingewiesen werden. Mit (hkl) bezeichnen wir die Fläche, welche auf

¹⁾ Zum Beispiel Drehung um eine n -zählige Achse oder Spiegelung an einer Symmetrieebene.

den drei Koordinatenachsen die Abschnitte $1/h$, $1/k$ und $1/l$ abschneidet. Mit $[hkl]$ bezeichnet man die Kristallrichtung hkl , d. h. die Flächennormale auf der Fläche (hkl) . Mit $\{hkl\}$ bezeichnet man einen ganzen Komplex, welcher aus den verschiedenen (hkl) -Flächen besteht, z. B. das Hexakisoktaeder im regulären System.

Sind, wie im Falle des regulären Systems, alle drei Achsenabschnitte gleich, dann werden die Reflexionen der (100)-, (010)- und (001)-Flächen zusammenfallen, da ja auch dann die Netzebenenabstände dieser drei Flächen gleich sind. Im Falle des rhombischen Systems, wo die drei Abschnitte auf den Koordinatenachsen untereinander ungleich sind, sind naturgemäß auch die Gitterabstände der drei Flächen (100), (010) und (001) ungleich, und man wird drei verschiedene Reflexionen bekommen. Allgemein wird bei regulärer Symmetrie eine Fläche mit drei ungleichen Indizes (hkl) in ihren sämtlichen positiven und negativen Kombinationen zwar 48 geometrisch verschiedene Flächen geben. Röntgenographisch werden sich diese 48 verschiedenen Flächen jedoch nicht unterscheiden lassen, da sämtliche den gleichen Gitterabstand besitzen. Anders ist es im unsymmetrischen Falle, z. B. bei trikliner Symmetrie, wo diesen 48 Kombinationen 24 verschiedene Flächen entsprechen werden, von denen jede ihren bestimmten Netzebenenabstand hat. Man wird also von dem Flächenkomplex $\{hkl\}$ bei regulärer Symmetrie nur eine einzige Reflexion, im Falle von trikliner Symmetrie 24 verschiedene Reflexionen bekommen ¹⁾.

Die Reflexionen an sämtlichen Kristallflächen eines Kristalls lassen sich in eine quadratische Form einreihen, welche entsprechend der verschiedenen Symmetrie der einzelnen Systeme verschiedene Konstanten enthält. In Tabelle 2 sind die quadratischen Formen für die sechs Kristallsysteme angegeben.

Tabelle 2.

Regulär . . .	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} (h^2 + k^2 + l^2)$
Hexagonal. } Trigonal. . }	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} (h^2 + k^2 + h k) + k_{33} l^2$
Tetragonal. . .	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} (h^2 + k^2) + k_{33} l^2$
Rhombisch. . .	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2$
Monoklin . . .	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 - 2 k_{12} h k$
Triklin . . .	$4 \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 - 2 k_{12} h k$ $- 2 k_{13} h l - 2 k_{23} k l$

¹⁾ Hierfür ist natürlich monochromatisches Röntgenlicht vorausgesetzt.

Die Koeffizienten k_{11} , k_{22} und k_{33} sind dem Quadrat der reziproken Netzebenenabstände der drei Hauptflächen (100), (010) und (001) proportional. Setzt man diese Indizes in die obigen Gleichungen ein, dann gehen diese in die Bragg'sche Formel über, und es ergibt sich für die Koeffizienten k_{11} , k_{22} und k_{33}

$$\begin{aligned} 4 \sin^2 \vartheta/2 &= k_{11} = \frac{\lambda^2}{d_{(100)}^2} \quad \text{für die Reflexion der (100)-Fläche,} \\ 4 \sin^2 \vartheta/2 &= k_{22} = \frac{\lambda^2}{d_{(010)}^2} \quad \text{„ „ „ „ (010)- „} \\ 4 \sin^2 \vartheta/2 &= k_{33} = \frac{\lambda^2}{d_{(001)}^2} \quad \text{„ „ „ „ (001)- „} \end{aligned}$$

Bei einem schiefwinkligen Achsenkreuz muß noch der Winkel zwischen den einzelnen Achsen berücksichtigt werden, was durch Einführung der Koeffizienten k_{12} , k_{13} , k_{23} geschieht. Sind die Winkel α , β , γ gleich 90° , dann sind die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds gleich den vermessenen Netzebenenabständen. Im anderen Falle ergeben sich die Kantenlängen aus folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} K &= k_{11} k_{22} k_{33} - k_{11} k_{23}^2 - k_{22} k_{13}^2 - k_{33} k_{12}^2 + 2 k_{12} k_{23} k_{13}, \\ \frac{a^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{22} k_{33} - k_{23}^2}{K} \quad \cos \alpha \cdot \frac{bc}{\lambda^2} = \frac{k_{12} k_{13} - k_{11} k_{23}}{K}, \\ \frac{b^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{11} k_{33} - k_{13}^2}{K} \quad \cos \beta \cdot \frac{ac}{\lambda^2} = \frac{k_{12} k_{23} - k_{22} k_{13}}{K}, \\ \frac{c^2}{\lambda^2} &= \frac{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}{K} \quad \cos \gamma \cdot \frac{ab}{\lambda^2} = \frac{k_{13} k_{23} - k_{33} k_{12}}{K}. \end{aligned}$$

a , b , c sind dann die absoluten Abmessungen des Elementarparallelepipeds, α , β und γ dessen Achsenwinkel. Das relative Verhältnis $a:b:c$ entspricht dann dem kristallographischen Achsenverhältnis des untersuchten Kristalls.

Das Volumen des Elementarparallelepipeds ergibt sich zu

$$V = a b c \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}.$$

Da naturgemäß im Elementarparallelepiped mindestens ein Molekül enthalten sein muß, ergibt sich das Volumen des Elementarparallelepipeds andererseits zu

$$V = \frac{n M}{L D},$$

wenn n die Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped, $\frac{M}{D}$ das Molekularvolumen und L die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Es kann somit aus dem röntgenographisch bestimmten Elementarparallelepiped die Dichte eines Körpers berechnet werden.

Das vermessene Elementarparallelepiped ist einfach primitiv, wenn es nur an seinen Eckpunkten mit Atomen besetzt ist. Da aber auch in der Raummitte und auf den Flächenmitten Punkte vorkommen können, welche den Eckpunkten gleichwertig sind, muß man auch mit mehrfach primitiven Elementarparallelepiden rechnen. Insgesamt kennen wir 14 Elementarparallelepipe, welche ein- bis vierfach primitiv sind, und welche den 14 Bravais'schen Translationsgruppen entsprechen. Es sind dies die folgenden:

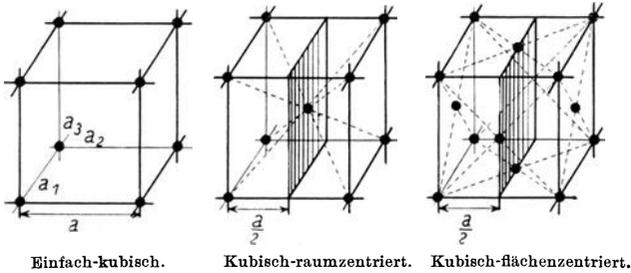
- | | |
|---|---------------|
| 1. das einfach kubische | Γ_c |
| 2. das raumzentrierte kubische | Γ'_c |
| 3. das flächenzentrierte kubische | Γ''_c |
| 4. das einfach tetragonale | Γ_t |
| 5. das raumzentrierte tetragonale | Γ'_t |
| 6. das rhomboedrische | Γ_{rh} |
| 7. das hexagonale | Γ_h |
| 8. das allseitig flächenzentrierte rhombische | Γ''_o |
| 9. das raumzentrierte rhombische | Γ'''_o |
| 10. das basisflächenzentrierte rhombische | Γ'_o |
| 11. das einfach rhombische | Γ_o |
| 12. das basisflächenzentrierte monokline | Γ'_m |
| 13. das einfach monokline | Γ_m |
| 14. das triklone | Γ_{tr} |

In der letzten Spalte sind die Symbole für diese 14 Bravais'schen Translationsgruppen angegeben.

Diese 14 Typen sind im Röntgenogramm unmittelbar aus der Art der Linienfolge erkennbar, denn bei einer bestimmten Anordnung der Atome auf den Flächenmitten oder in der Raummitte des Elementarparallelepipeds werden bestimmte Ordnungen der Reflexionen ausgelöscht.

Betrachten wir z. B. die drei regulären Elementarparallelepipe und in diesen die Gitterabstände der drei Flächen (100), (110), (111). Im einfach kubischen Gitter folgen in der [100]-Richtung gleichbesetzte Netzebenen im Abstand a aufeinander, wenn a die Kanten-

länge des Elementarwürfels bedeutet. Die Röntgenperiode oder der Gitterabstand wird in diesem Falle $d_{100} = a$ sein. In der [110]-Richtung folgen die Netzebenen in einem Abstand, welcher der halben Flächendiagonale entspricht. Die Röntgenperiode $d_{110} = \frac{a}{2} \sqrt{2}$. In der [111]-Richtung folgen die Netzebenen im Abstand von $\frac{1}{3}$ der Raumdiagonale, woraus sich ergibt, daß die $d_{111} = \frac{a}{3} \sqrt{3}$ ist. Beim kubischraumzentrierten Gitter ist die Netzebenenfolge in diesen drei verschiedenen Richtungen infolge des Punktes in der Mitte des



Einfach-kubisch. Kubisch-raumzentriert. Kubisch-flächenzentriert.
 Abb. 8. Die drei kubischen Elementar-Parallel-Epipede.

Würfels eine andere, und zwar ergibt sich hier $d_{100} = \frac{a}{2}$, $d_{110} = \frac{a}{2} \sqrt{2}$, $d_{111} = \frac{a}{6} \sqrt{3}$. Beim kubischflächenzentrierten Gitter kommen durch die Besetzung der Flächenmitten ebenfalls neue Netzebenen hinzu, so daß hier die Röntgenperiode $d_{100} = \frac{a}{2}$, $d_{110} = \frac{a}{4} \sqrt{2}$, $d_{111} = \frac{a}{3} \sqrt{3}$ ist (vgl. Abb. 8).

Wir müssen also unterscheiden zwischen Röntgenperioden, Gitterabständen oder Netzebenenabständen und den Identitätsperioden des Elementarparallelepipeds oder dem Abstand identischer Netzebenen. Denn zwei aufeinanderfolgende Netzebenen können zwar gleichartig mit Atomen besetzt sein, brauchen aber deshalb nicht identisch zu sein. In Abb. 8 sind die im Abstand a folgenden Flächen identisch, die im Abstand $\frac{a}{2}$ folgenden Flächen jedoch nicht. Nur wenn das Elementarparallelepiped einfach primitiv ist, wird die Kantenlänge zur Röntgenperiode und die Netzebenenabstände zur Identitätsperiode. In den

anderen Fällen, wo das Elementarparallelepiped mehrfach primitiv ist und auch im Innern des Elementarparallelepipeds noch Punkte vorkommen, beträgt die Röntgenperiode oder der Netzebenenabstand einen Bruchteil der Kantenlänge des Elementarparallelepipeds oder der Identitätsperiode.

II. Strukturbestimmungen mit monochromatischem Röntgenlicht.

1. Das Braggverfahren.

Das älteste der monochromatischen Verfahren ist das Braggverfahren, welches darauf beruht, daß von einem großen wohl ausgebildeten Kristall ein monochromatischer Röntgenstrahl von einer bestimmten Kristallfläche reflektiert wird. Es ist dazu notwendig,

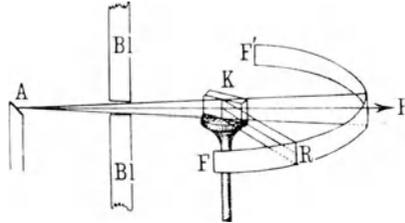


Abb. 9 a. Das Braggverfahren.

(A = Antikathode, B = Blende, K = drehbarer Kristall, R = Reflexion, FF' = Film, P = Primärstrahl.)

daß der Kristall in einer Form vorliegt, in welcher man ihn goniometrisch vermessen kann. Ist die Kristallfläche, deren Netzebenenabstand man bestimmen will, nicht von Natur aus vorgebildet, dann muß sie angeschliffen werden. Verwenden kann man für dieses Verfahren einen jeden zur Verfügung stehenden Röntgenspektrographen. Die einfachste Konstruktion, wie sie in der Laboratoriumspraxis für Strukturbestimmungen verwendet werden kann, ist in Abb. 9 a und 9 b wiedergegeben.

In Abb. 10 ist eine solche Braggaufnahme von der (111)-Fläche des Kalkspats abgebildet. Verwendet wurde Kupferstrahlung, von welcher die β -Strahlung durch eine Nickelfolie so weit absorbiert worden war¹⁾, daß sie mit keiner merklichen Intensität mehr reflektiert

¹⁾ Über Filter zur Absorption der β -Strahlung vgl. Becker und Ebert, Metallröntgenröhren, Sammlung Vieweg, Heft 75, S. 42, 1925.

von Siegbahn¹⁾ und Glocker²⁾ sowie auf K. Becker³⁾ verwiesen, wo sich auch entsprechende Literaturangaben finden. Ein sehr elegantes Verfahren ist letzthin von Glocker und Schreiber⁴⁾ ausgearbeitet.

2. Das Debye-Scherrerverfahren.

Dieses Verfahren beruht darauf, daß ein monochromatischer Röntgenstrahl auf ein regellos orientiertes, möglichst feinkörniges Pulver fällt. In diesem Pulver werden infolge der regellosen Anordnung der einzelnen Kriställchen stets eine ganze Anzahl von Kristallflächen jeder Art vorhanden sein, welche mit dem einfallenden Röntgenstrahl den zu ihnen passenden Gleitwinkel einschließen, so daß sie den Röntgenstrahl gemäß der Braggschen Formel reflektieren können. Man wird daher nicht wie im Falle des Braggverfahrens nur eine einzige Reflexion bekommen, sondern man wird Reflexionen von sämtlichen Netzebenen erhalten, deren Gleitwinkel zwischen 0 und 90° liegt. Sämtliche Kristall-

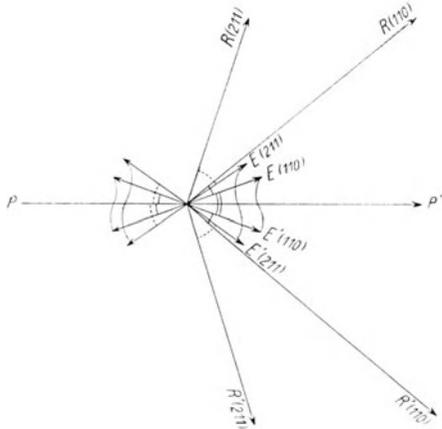


Abb. 11. Entstehung von Debye-Scherrerreflexionen.

Der einfallende Primärstrahl PP' trifft auf die Ebene $E(110)$ und $E(211)$ unter dem zu diesen Ebenen gehörigen Gleitwinkel auf und wird nach $R(110)$ und $R(211)$ reflektiert. Sämtliche zur Reflexion kommenden Ebenen schließen einen Kegel mit dem Öffnungswinkel ϑ ein, sämtliche reflektierenden Strahlen schließen einen Kegel mit dem Öffnungswinkel 2ϑ ein, wenn $\vartheta/2$ der Gleitwinkel ist.

flächen, welche den einfallenden Röntgenstrahl unter dem Winkel $\vartheta_1/2$ reflektieren, werden auf einem Kegel liegen, dessen Öffnungswinkel ϑ_1 beträgt. Die reflektierten Strahlen werden ihrerseits einen Kegelmantel bilden, dessen Öffnungswinkel $2\vartheta_1$ beträgt (vgl. Abb. 11). Wenn nun dieser Strahlenkegel eine photographische Platte oder einen zylindrischen

¹⁾ Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.

²⁾ Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

³⁾ K. Becker, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der chemischen Forschung. Sammlung Vieweg, Heft 73, 1924.

⁴⁾ Glocker und Schreiber, Quantitative Röntgenspektroanalyse mit Kalterregung des Spektrums. Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928.

Film schneidet, dann ergibt sich als Interferenzlinie entweder ein Kreis oder eine ellipsenartige Kurve vierter Ordnung. Sämtliche Kristallflächen, welche mit dem einfallenden Röntgenstrahl den Winkel $\vartheta_2/2$ einschließen, liegen ihrerseits wieder auf einem solchen Kegel mit dem Öffnungswinkel ϑ_2 , bzw. die reflektierten Strahlen dieser Flächen ebenfalls auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel $2\vartheta_2$, welcher wieder eine bestimmte Schnittfigur mit der photographischen Platte oder dem zylindrischen Film liefert.

Die Versuchsanordnung für dieses Verfahren ist in Abb. 12a und 12b sichtbar. Das zu untersuchende Präparat befindet sich im Innern einer zylindrischen Kamera.

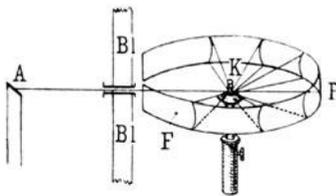


Abb. 12a.

Das Debye-Scherrer-Verfahren.

A = Antikathode, *B* = Blende, *K* = Kristallpulver, *F* = Film, *P* = Primärstrahl.

Das einfallende Röntgenlicht wird durch eine mehrere Zentimeter lange Messing- oder Bleiblende annähernd parallel gerichtet, trifft auf das gut einzentrierte Präparat auf und kommt hier zur Reflexion. An der Wand der Kamera befindet sich ein Film, auf welchem die Reflexionen registriert werden. Statt des Films kann man natürlich auch eine photographische Platte nehmen, nur kann man hier naturgemäß eine kleinere Anzahl von Reflexionen aufnehmen als auf einem Film, da in letztem Falle sämtliche Reflexionen von 0 bis 90° aufgenommen werden, im ersten Falle nur die Reflexionen (je nach dem Abstand der Platte vom Präparat) von 0 bis 20° oder 30° . Die in Abb. 12b abgebildete Kamera ist gleichzeitig so eingerichtet, daß das Präparat elektrisch geheizt werden kann. Da die Anschaffung einer solchen Kamera mit nicht viel größeren Kosten verbunden ist als die Anschaffung einer gewöhnlichen, nicht heizbaren Debye-Scherrerkamera, empfiehlt es sich, die Heizvorrichtung von vornherein anbringen zu lassen, um auf diese Weise eine Universalkamera zu haben.

In Abb. 13 ist eine Debye-Scherreraufnahme von Wolfram wiedergegeben. Wenn der Kameraradius bekannt ist, können die Gleitwinkel durch Ausmessen leicht bestimmt werden. In diesem Falle beträgt der Radius der Filmkamera 26,95 mm; es entspricht also 1 mm auf dem Film $1,060^\circ$ des Gleitwinkels. In Tabelle 3 ist in der ersten Spalte der auf dem Film vermessene Abstand vom

einige Reflexionen aufnehmen als auf einem Film, da in letztem Falle sämtliche Reflexionen von 0 bis 90° aufgenommen werden, im ersten Falle nur die Reflexionen (je nach dem Abstand der Platte vom Präparat) von 0 bis 20° oder 30° . Die in Abb. 12b abgebildete Kamera ist gleichzeitig so eingerichtet, daß das Präparat elektrisch geheizt werden kann. Da die Anschaffung einer solchen Kamera mit nicht viel größeren Kosten verbunden ist als die Anschaffung einer gewöhnlichen, nicht heizbaren Debye-Scherrerkamera, empfiehlt es sich, die Heizvorrichtung von vornherein anbringen zu lassen, um auf diese Weise eine Universalkamera zu haben.

Durchstoßpunkt des Primärstrahles bis zu einer jeden der Interferenzlinien angegeben. In Spalte 2 ist der Gleitwinkel, in Spalte 3 der

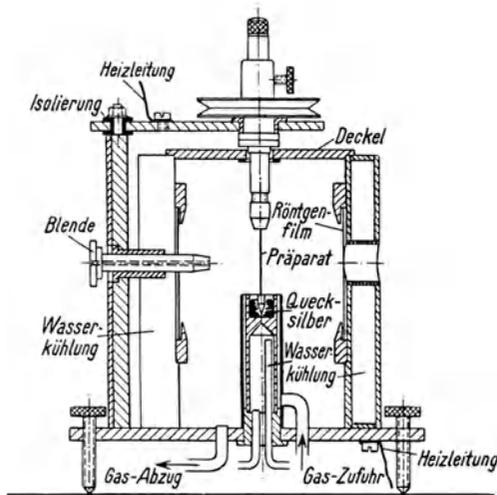


Abb. 12b. Die Debye-Scherrerkamera nach K. Becker¹⁾.

Die Kamera ist so gebaut, daß das aufzunehmende Präparat elektrisch geheizt werden kann, und daß nötigenfalls die Kamera mit einer indifferenten Gasatmosphäre gefüllt werden kann. Sie besteht aus einem Messingzylinder, in welchem der Röntgenfilm eingesetzt wird. Der Strahleneintritt wird durch eine etwa 6 bis 8 cm lange Blende mit 1 bis 2 cm Bohrung bewirkt. Das Präparat muß genau im Mittelpunkt der Kamera einzentriert werden. Damit bei Heißaufnahmen der Röntgenfilm nicht so sehr erhitzt wird, ist auf dem Messingzylinder der Kamera ein Kühlmantel für Wasserspülung aufgelötet. Die Achse, an welcher das Präparat befestigt wird, ist senkrecht zum einfallenden Strahl drehbar.



Abb. 13. Debye-Scherreraufnahme von Wolfram mit Kupferstrahlung.

Sinus des Gleitwinkels und in Spalte 4 das Quadrat des Sinus vom Gleitwinkel angegeben. Nach dem, was Seite 11 gesagt wurde,

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **40**, 37, 1926. Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen.

müssen sich sämtliche Interferenzen in eine quadratische Form einreihen lassen. Bei Betrachtung der $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte in Tabelle 3 zeigt sich, daß diese in einem einfachen Zahlenverhältnis zueinander stehen, und zwar wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8. Aus diesem einfachen Zahlenverhältnis kann man schließen, daß hier eine reguläre Symmetrie vorliegt und daß sich infolgedessen die Werte in Spalte 4 in eine quadratische Form, $\sin^2 \vartheta/2 = k_{11} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$, einreihen lassen. Da sich aber die Zahl 7 nicht als Quadratsumme von drei ganzen Zahlen, den Indizes der quadratischen Form, darstellen läßt, multiplizieren wir die Zahl 1 : 2 : 3 usw. mit dem Faktor 2 und haben dann das Verhältnis der $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte wie 2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16. Nun ist es möglich, diese 8 Zahlen durch eine Quadratsumme dreier ganzer Zahlen auszudrücken. Die entsprechenden Werte sind in Spalte 5 von Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 3. Wolfram. (Kupferstrahlung.)

$r\ m/m$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(\sin^2 \vartheta/2) \cdot 10^3$	$(h\ k\ l)$
18,9	20,1 ⁰	0,343	118 = 2 × 59,0	110
27,3	29,0	0,485	235 = 4 × 58,9	200 ¹⁾
34,3	36,4	0,593	352 = 6 × 58,8	211
40,7	43,3	0,684	467 = 8 × 58,3	220 ¹⁾
47,2	50,1	0,767	589 = 10 × 58,9	310
53,5	56,9	0,838	697 = 12 × 58,0	222 ¹⁾
61,3	65,1	0,907	820 = 14 × 58,6	321
71,4	75,9	0,970	940 = 16 × 58,7	400 ¹⁾

Cu-Strahlung. β -Linie durch Ni-Folie absorbiert.

Radius der Filmkamera = 26,95 mm.

1 mm des Films = 1,060⁰.

$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2 = 58,65 (h^2 + k^2 + l^2)$.

$\sin \vartheta/2_{(100)} = 0,243$.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta/2} = \frac{1,540 \text{ \AA}}{2 \cdot 0,243} = 3,16 \text{ \AA}.$$

$$V = a^3 = 31,6 \text{ \AA}^3.$$

$$\frac{nM}{LD} = V. \quad [M = 184, \text{ Molekulargewicht}; D = 19,3, \text{ Dichte}; \\ n = 2,01^2), \text{ Molekülzahl im Elementarparallelepiped}; \\ L = 6,07 \cdot 10^{23}, \text{ Loschmidtsche Zahl}].$$

¹⁾ (200) bedeutet zweite Ordnung von (100), (400) die vierte Ordnung von (100). (220) und (222) sind die zweiten Ordnungen von (110) und (111).

²⁾ Da nur eine ganze Anzahl von Atomen im Elementarparallelepiped sein kann, ist die Abweichung von der Zahl 2 auf Meßfehler oder Ungenauigkeiten in der Loschmidtschen Zahl oder Dichte zurückzuführen.

Das unmittelbare Resultat, welches wir also aus der Auswertung des Wolframfilms erhalten, ist, daß die Netzebenen (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400) in der angegebenen Reihenfolge auf dem Film durch ihre Reflexionen sichtbar gemacht sind. Teilen wir die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte in Spalte 4 durch die Indizesquadratsummen, dann erhalten wir den gemeinsamen Teiler, welcher im Mittel 58,65 beträgt. Wir haben dabei die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte mit 10^3 multipliziert, um mit ganzen Zahlen rechnen zu können. Es entspricht nun der Wert 58,65 dem k_{11} der quadratischen Form. In vorliegendem Falle lautet diese

$$\underline{10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2 = 58,65 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)}.$$

Für die Würfel­fläche (100) ergibt sich daraus der Sinus des Gleitwinkels zu $\sin \vartheta/2 = 0,243$ und aus der Bragg'schen Gleichung für eine Wellenlänge von $1,540 \text{ \AA}$ der Gitterabstand der Würfel­fläche zu $d = 3,16 \text{ \AA}$. Hieraus berechnet sich das Volumen des Elementarparallelepipedes zu $V = a^3 = 31,6 \text{ \AA}^3$. Aus der Gleichung $\frac{nM}{L \cdot D} = V$ ergibt sich für eine Dichte von 19,3 und ein Atomgewicht des Wolframs von 184 unter Annahme der Loschmidt'schen Zahl von $6,07 \cdot 10^{23}$ das Vorhandensein von zwei Atomen im Elementarparallelepiped.

Soviel können wir unmittelbar durch Auswertung des Röntgenogramms aussagen. Folgerungen über die Anordnung der Atome im Elementarparallelepiped können wir machen, wenn wir uns die Reihenfolge der Reflexionen der einzelnen Netzebenen betrachten bzw. jene Netzebenen betrachten, deren Reflexion wir vermissen. So sehen wir bei Betrachtung von Spalte 5 in Tabelle 3, daß Reflexionen der Ebenen (100), (111), (210), (221) und andere nicht auftreten. Die Würfel­fläche tritt in der zweiten und vierten Ordnung, nicht aber in der ersten und dritten Ordnung auf. Die Rhombendodekaederfläche tritt in allen Ordnungen auf; die Oktaederfläche tritt nur in der zweiten Ordnung auf, während die erste Ordnung fehlt. Dies ist, wie schon S. 14 kurz erwähnt, dadurch bedingt, daß in einem kubischraumzentrierten Gitter durch Besetzung der Raummitte gewisse neue Netzebenen dazukommen, welche gewisse Interferenzen auszulöschen vermögen. Es wurde auf S. 14 festgelegt, daß sich die Netzebenenabstände

der drei einfachsten Flächen in einem kubischraumzentrierten Gitter verhalten wie $\frac{a}{2} : \frac{a}{2} \sqrt{2} : \frac{a}{6} \sqrt{3} = d_{100} : d_{110} : d_{111}$. Dieses Verhältnis tritt auch hier bei unserer Wolframaufnahme auf, und wir können daher sagen, daß Wolfram im kubischraumzentrierten Gitter kristallisiert. Dieser Befund stimmt auch damit überein, daß wir zwei Wolfram-Atome im Elementarkörper unterzubringen haben, und zwar das eine in den Eckpunkten und das andere in der Raummitte des Würfels. Die räumlichen Koordinaten dieser beiden Atome werden also (000) und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ betragen¹⁾. Als einfache Regel, welche wir später im

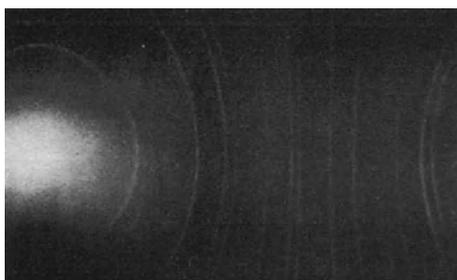


Abb. 14. Debye-Scherreraufnahme von Thorium mit Kupferstrahlung.

Kapitel bei der Besprechung des Strukturfaktors auch ableiten können, wollen wir hier feststellen, daß das Kennzeichen eines kubischraumzentrierten Gitters darin besteht, daß sämtliche Netzebenen zur Reflexion kommen, deren Indizesquadratsumme ganzzahlig ist. Bei Netzebenen, deren Indizesquadratsumme eine ungerade Zahl ist, wird die Interferenz ausgelöscht.

In Abb. 14 ist das Debye-Scherrerdiagramm von Thorium wiedergegeben. Die Auswertung derselben befindet sich in Tabelle 4. Wir ersehen hieraus schon rein äußerlich, daß die Charakteristik des Röntgenogramms, d. h. vor allem die Aufeinanderfolge einzelner Linien und auch die Intensität der einzelnen Linien untereinander, eine andere ist als beim Wolfram. Bilden wir wieder die $\sin^2 \theta/2$ -Werte und multiplizieren diese mit 10^3 , dann kommt man zu den in Spalte 3 von Tabelle 4 angegebenen Zahlen. Auch diese Zahlen stehen im Ver-

¹⁾ Bezogen auf die Kantenlänge des Elementarparallelepipeds als Einheit.

Tabelle 4. Thorium. (Kupferstrahlung.)

$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2$	$(h k l)$
15,1 ⁰	0,262	68,5 = 3 × 22,7	111
17,6	0,303	92,0 = 4 × 23,0	200
26,1	0,440	194 = 8 × 23,0	220
30,0	0,500	250 = 11 × 22,7	311
31,4	0,521	271 = 12 × 22,5	222
37,0	0,602	361 = 16 × 22,6	400
40,9	0,655	428 = 19 × 22,5	331
42,2	0,672	452 = 20 × 22,6	420
47,5	0,738	544 = 24 × 22,7	422
51,5	0,783	612 = 27 × 22,7	511, 333
57,8	0,846	716 = 32 × 22,4	440
62,9	0,890	790 = 35 × 22,6	531
64,7	0,904	814 = 36 × 22,6	442, 600
72,8	0,955	910 = 40 × 22,7	620

$$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2 = 22,7 (h^2 + k^2 + l^2).$$

$$\sin \vartheta/2_{(100)} = 0,151.$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin^2 \vartheta/2} = 5 \cdot 10 \text{ \AA}.$$

$$V = 133 \text{ \AA}^3. \quad D = \frac{4 \times 232,1}{6,07 \cdot 10^{23} \times 133 \cdot 10^{-24}} = 11,5.$$

$$n = 4.$$

hältnis ganzer einfacher Zahlen zueinander, und wenn wir die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte durch 3, 4, 8, 11 usw. dividieren, dann kommen wir für sämtliche Zahlen zu einem gemeinsamen Teiler, der im Mittel 22,7 beträgt. Versuchen wir auch hier wieder, eine quadratische Form für reguläre Symmetrie aufzustellen, dann ergibt sich $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2 = 22,7 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$. Sämtliche Zahlen, durch welche sich die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte dividieren lassen, um auf den gemeinsamen Teiler zu kommen, lassen sich wieder als Quadratsumme dreier einfacher ganzer Zahlen beschreiben, welche in Spalte 4 der Tabelle 4 als Indizes der reflektierenden Netzebene angegeben sind. Wie im vorigen Falle, ergibt sich für die (100)-Fläche auch hier $\sin \vartheta/2 = 0,151$, indem wir in die quadratische Form für h, k, l die Indizes 1, 0, 0 einsetzen. Der Gitterabstand der Würfel­fläche berechnet sich daraus wieder unter Annahme von Kupferstrahlung zu 5,10 Å. Setzen wir in die Gleichung $\frac{n \cdot M}{L \cdot D} = V$ die entsprechenden Werte für das Atomgewicht 232,1, die Dichte 11,5 und das Volumen des Elementarparallelepiped 133 Å³ ein, dann ergeben sich in diesem Falle vier Atome im Elementarparallelepiped.

Vergleichen wir wieder die Folge der Gitterabstände der Flächen (100), (110) und (111) miteinander, dann ergibt sich in der genannten Reihenfolge, daß diese sich verhalten wie $\frac{a}{2} : \frac{a}{4} \cdot \sqrt{2} : \frac{a}{3} \cdot \sqrt{3}$, so daß wir also nach dem auf S. 14 Gesagten ein kubischflächenzentriertes Gitter vor uns haben. Als einfache Regel für ein kubischflächenzentriertes Gitter soll vorläufig gesagt sein, daß die Interferenzen von Netzebenen mit gemischten Indizes, d. h. mit geraden und ungeraden Indizes ausgelöscht werden. Es treten entweder nur Reflexionen von Netzebenen auf, deren Indizes sämtlich gerade oder sämtlich ungerade sind. Von den vier Atomen des kubischflächenzentrierten Gitters sitzt eins in den Eckpunkten und drei auf den Flächenmitten. Die Koordinaten dieser vier Atome im Elementarparallelepiped sind also $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$.

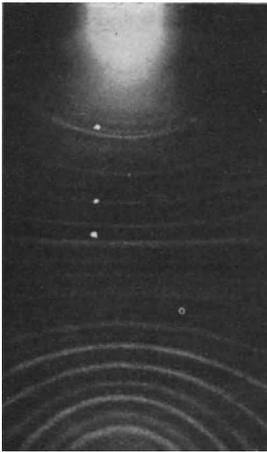


Abb. 15. Debye - Scherrer-
aufnahme von Osmium mit
Kupferstrahlung.

In Abb. 15 ist das Debye-Scherrer-Röntgenogramm von Osmium, in Tabelle 5 die entsprechende Auswertung angegeben. Wir sehen schon rein äußerlich, daß hier mehr Linien vorhanden sind als in den anderen beiden besprochenen Fällen. Es lassen sich auch nicht mehr die in Spalte 4 von Tabelle 5 angegebenen sämtlichen $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte durch eine einfache ganze Zahl dividieren, um auf einen gemeinsamen Teiler zu kommen. Es ist daraus zu schließen, daß in diesem Falle keine reguläre Symmetrie vorliegt. Wenn wir nun probieren, in welche von den auf S. 11 angegebenen quadratischen Formen sich hier die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte einordnen lassen, dann ergibt sich als einfachste Form für hexagonale Symmetrie

$$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta/2 = k_{11} (h^2 + k^2 + hk) + k_{33} l^2.$$

Die Werte für die Koeffizienten k_{11} und k_{33} finden wir aus den $\sin^2 \vartheta/2$ -Werten zu $k_{11} = 107$ und $k_{33} = 32$. Setzt man diese Zahlen in die quadratische Form ein, dann lassen sich, wie Spalte 5 in Ta-

belle 5 zeigt, die $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte aus diesen zwei Zahlen kombinieren. Die entsprechenden Indizes sind in Spalte 6 von Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Osmium.

$J^1)$	$\vartheta/2$	$\sin \cdot \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$, gem.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$, ber.	($h k l$)
s m	19,1	0,328	108	107	100
m	21,1	0,359	129	128 = 4×32	002
st	21,9	0,373	139	139 = $107 + 32$	101
m-st	29,0	0,485	235	235 = $107 + 4 \times 32$	102
m-st	34,6	0,567	321	321 = 3×107	110
st	39,0	0,630	395	395 = $107 + 9 \times 32$	103
s s	40,9	0,655	430	428 = 4×107	200
s st	42,1	0,671	450	449 = $3 \times 107 + 4 \times 32$	112
m	42,7	0,678	460	460 = $4 \times 107 \times 32$	201
s	45,6	0,715	510	512 = 16×32	004
m	49,3	0,753	564	556 = $4 \times 107 + 4 \times 32$	202
m	51,7	0,785	615	619 = $107 + 16 \times 32$	104
st	58,2	0,850	720	716 = $4 \times 107 + 9 \times 32$	203
s st	60,5	0,870	754	749 = 7×107	210
s st	65,6	0,911	830	833 = $3 \times 107 + 16 \times 32$	114
st	69,5	0,937	875	878 = $7 \times 107 + 4 \times 32$	212
s st	72,2	0,952	905	907 = $107 + 25 \times 32$	105
st	75,5	0,968	936	940 = $4 \times 107 + 16 \times 32$	204
s st	78,0	0,978	956	963 = 9×107	300

$$10^3 \sin^2 \vartheta/2 = 107 (h^2 + k^2 + hk) + 32 l^2,$$

$$\sin \vartheta/2_{(100)} = 0,329, \quad d_{100} = 2,35 \text{ \AA},$$

$$\sin \vartheta/2_{(001)} = 0,179, \quad d_{001} = 4,31 \text{ \AA},$$

Kantenlänge der trigonalen Basis $a = d_{(100)}/\sin 60^\circ = 2,35/0,866 = 2,71 \text{ \AA}$,

$$c/a = 1,59,$$

$$V = c a^2 \sin 60^\circ = 74,3 \text{ \AA}^3,$$

$$D = \frac{nM}{VL} = \frac{2 \times 190,9}{74,3 \cdot 10^{-24} \times 6,07 \cdot 10^{23}} = 22,75.$$

Die endgültige quadratische Form, welche wir unserer Aufnahme zugrunde legen können, lautet also:

$$\underline{10^3 \sin^2 \vartheta/2 = 107 \cdot (h^2 + k^2 + hk) + 32 l^2.}$$

Daraus ergibt sich für die (100)-Fläche der Gleitwinkel zu $\sin \vartheta/2 = 0,329$, für die (001)-Fläche zu $\sin^2 \vartheta/2 = 0,179$. Der Netzebenenabstand für beide Flächen berechnet sich daraus zu $d_{100} = 2,35 \text{ \AA}$, $d_{001} = 4,31 \text{ \AA}$. Berechnen wir aus d_{100} die Kantenlänge der trigonalen Basis (Winkel zwischen zwei Kanten 60°), so ergibt sich

¹⁾ J = geschätzte Intensität. (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, s st = sehr stark.)

$a = d_{100}/\sin 60^\circ = \frac{2,35}{0,866} = 2,71 \text{ \AA}$. Die Kantenlängen des hexagonalen Elementarparallelepipeds sind damit $a = 2,71 \text{ \AA}$, $c = 4,31 \text{ \AA}$. das Achsenverhältnis $c:a = 1,59$. Aus dem Volumen, dem Atomgewicht und der Dichte ergibt sich das Vorhandensein von zwei Atomen im Elementarparallelepiped. Entsprechend der dichtesten Atompackung im hexagonalen System besitzen diese die Koordinaten (000) und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$. Aus dem später angegebenen Strukturfaktor läßt sich auch hier leicht ableiten, weshalb keine anderen Netzebenen als die in Spalte 6 von Tabelle 5 angegebenen zur Reflexion kommen können, und weshalb das Intensitätsverhältnis die in der in Spalte 1 bezeichneten Reihenfolge haben muß.

Über die vollkommen voraussetzungslose Auswertung eines Debye-Scherrerdiagramms sei auf das letzte Kapitel von K. Becker, „Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der chemischen Forschung“¹⁾, verwiesen.

Es hat somit jede Substanz ihr eigenes, für sie besonders charakteristisches Gitterspektrum. Nimmt man ein und dieselbe Substanz, z. B. Wolfram, statt mit Kupferstrahlung mit Eisen- oder Chromstrahlung auf, dann ändert sich zwar nichts an der Linienfolge der einzelnen Reflexionen, es werden jedoch in Anbetracht der langwelligeren Strahlung die Gleitwinkel der einzelnen Reflexionen größer, so daß in dem Intervall zwischen $\vartheta/2 = 0$ bis 90° mit Chromstrahlung ($\lambda = 2,21 \text{ \AA}$) z. B. nur die Reflexionen (110), (200), (211) und (220) auftreten.

Liegen zwei verschiedene Substanzen nebeneinander vor, so gibt jede ihr für sich charakteristisches Gitterspektrum, als ob sie allein vorhanden wäre. Es tritt demzufolge eine Übereinanderlagerung der beiden Gitterspektren auf. Auf diese Weise ist ein Gemisch zweier Substanzen röntgenographisch leicht erkennbar. Selbst bei gleichem Gittertypus sind die Gitterkonstanten verschiedener Substanzen meist so weit voneinander verschieden, daß sie auf dem Debye-Scherrerfilm nebeneinander erkennbar sind. Daß zwei Substanzen den gleichen Gittertypus und die gleiche Gitterkonstante haben, kommt sehr selten vor. Ein Beispiel ist dafür Wolfram und Molybdän, deren Gitterkonstanten nur um $\frac{1}{4}\%$ auseinanderliegen.

¹⁾ Sammlung Vieweg, Heft 73, S. 84, 1924.

3. Das Drehkristallverfahren.

Eine Kombination zwischen dem Braggverfahren und dem Debye-Scherrerverfahren stellt das Drehkristallverfahren dar. Es wird wie beim Braggverfahren ein einzelner Kristall senkrecht zu dem einfallenden monochromatischen Röntgenstrahl gedreht. Es ist jedoch im Gegensatz zu dem Braggverfahren nicht notwendig, daß der Kristall gut ausgebildete Kristallflächen besitzt und goniometrisch vermessen ist. Die Reflexionen werden von einer Debye-Scherrerkamera aufgenommen. An Stelle des in Abb. 12 unbewegten pulverförmigen Präparats wird beim Drehkristallverfahren der Kristall gedreht. Die übrige Versuchsanordnung ist dieselbe wie beim Debye-Scherrerverfahren.

Wird ein Kristall senkrecht zu einem einfallenden Röntgenstrahl gedreht, dann wird jede Kristallfläche, die parallel zur Drehachse liegt, zweimal unter ihrem Gleitwinkel zu dem einfallenden Röntgenstrahl zu liegen kommen und diesen mithin reflektieren können. Eine schief zur Drehachse liegende Kristallfläche wird dagegen viermal unter ihrem Gleitwinkel zum einfallenden Röntgenstrahl zu liegen kommen und infolgedessen diesen viermal reflektieren können. Lediglich jene Kristallflächen, welche senkrecht zur Drehachse oder unter einem Winkel, der größer ist als der $90-\vartheta/2$, zur Drehachse liegen, kommen beim Drehen nicht in die Lage, reflektieren zu können, da sie in keiner Lage unter dem Gleitwinkel zum Primärstrahl zu liegen kommen. Man wird daher auf dem Debye-Scherrerrfilm oder auf einer photographischen Platte an Stelle des früher kontinuierlich verlaufenden Debye-Scherrerkreises von einer bestimmten Fläche nur zwei oder vier punktförmige Reflexionen bekommen, welche aber auf dem betreffenden Debye-Scherrerkreis liegen müssen. Diejenigen Netzebenen, welche parallel zur Drehachse des Kristalls liegen, reflektieren auf den Äquator des Films oder der Platte, und diejenigen Netzebenen, welche schief zur Drehachse liegen, reflektieren je einmal in jedem Quadranten des Films oder der Platte.

Da im regulären System alle Flächen eines ganzen Flächenkomplexes denselben Netzebenenabstand und mithin auch denselben Gleitwinkel haben, wird eine Debye-Scherrerlinie im regulären System sich nicht nur zu zwei oder vier Punkten auflösen, sondern es werden ent-

sprechend der Anzahl der verschiedenen Flächen eines Komplexes, wie im Falle des $\{100\}$ -Komplexes, drei Flächen zur Reflexion beitragen, und die betreffenden punktförmigen Interferenzen werden alle auf einem Debye-Scherrerkreis liegen. Nehmen wir z. B. an, daß wir einen Wolframwürfel so drehen, daß die (100)-Fläche parallel zur Drehachse liegt, die (010)- und (001)-Flächen jedoch jede unter einem anderen Winkel schief zur Drehachse liegen, dann wird in diesem Falle die (100)-Linie des Debye-Scherrerdiagramms zu zehn symmetrisch liegenden Punkten aufgelöst sein, und zwar wird je eine Reflexion von (100) auf dem Äquator liegen, während je eine Reflexion von (010)

und (001) symmetrisch dazu in jedem Quadranten des Films oder der Platte liegen wird. Je mehr Flächen ein bestimmter Komplex hat, desto mehr punktförmige Maxima werden einen Debye-Scherrerkreis bilden.

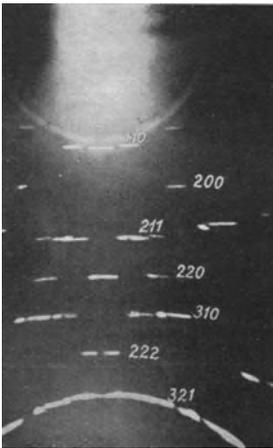


Abb. 16.

Drehkristallaufnahme eines Wolframeinkristalls um die $[321]$ -Richtung mit Kupferstrahlung.

In Abb. 16 ist eine Drehkristallaufnahme eines Wolframeinkristalldrahtes wiedergegeben, welcher um die $[321]$ -Richtung gedreht wurde. In Abb. 17 ist für eine Plattenaufnahme das Zustandekommen einer Drehkristallaufnahme skizziert. Die Auswertung von Drehkristallaufnahmen gibt uns neben den Aussagen, welche uns das Debye-Scherrerdiagramm macht, noch eine weitere Aussage über den Netzebenenabstand in der Drehrichtung. Wenn wir einen Kristall in einer ganz bestimmten kristallographischen Richtung

drehen, dann ordnen sich die einzelnen Reflexionspunkte zu symmetrischen Bildern an. Nehmen wir an, die Drehachse falle mit der kristallographischen c -Achse zusammen, dann sehen wir auf einer photographischen Platte in ganz bestimmtem Abstand vom Äquator die Reflexionspunkte so angeordnet, daß sie auf Hyperbeln liegen (vgl. Abb. 17). Diese Hyperbeln kommen dadurch zustande, daß alle Reflexionen des Flächenkomplexes $\{hk1\}$, $\{hk2\}$, $\{hk3\}$ auf

Kegelmänteln liegen. Der Öffnungswinkel dieser Kegelmäntel besitzt eine ganz bestimmte Größe $2\varphi_1$, $2\varphi_2$, $2\varphi_3$ usw. Der Schnitt dieser Kegelmäntel, deren gemeinsame Achse die Drehachse und in diesem Falle die kristallographische c -Achse ist, mit der photographischen Platte ergibt dann die Hyperbeln I, II, III usw. Der Flächenkomplex $\{h k 0\}$, dessen sämtliche Flächen parallel zur c -Achse

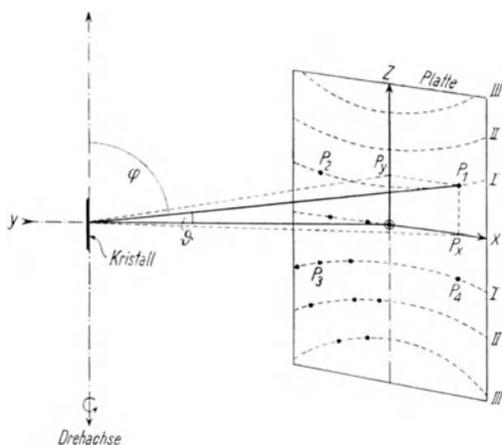


Abb. 17. Schematische Darstellung einer Drehkristallaufnahme mit photographischer Platte.

sind, reflektiert auf den Äquator der Platte. Benutzen wir zur Aufnahme keine Platte, sondern einen Debye-Scherrerfilm, dann werden die Hyperbeln I, II, III usw. zu geraden Linien, da die Achse des Filmzylinders mit der Achse der betreffenden Kegelmäntel zusammenfällt. Es ist nun für die Auswertung eines solchen Drehdiagramms und für die Indizierung der einzelnen Reflexionen besonders leicht, wenn wir den Kristall nach einer kristallographisch definierten Richtung, wie z. B. nach der c -Achse, gedreht haben, denn da wissen wir, daß auf den Äquator der Platte oder des Films alle jene Netzebenen reflektieren, deren dritter Index Null ist. Auf die erste Hyperbel der Platte oder der ersten Linie des Films werden jene Netzebenen reflektieren, deren dritter Index 1 ist. Desgleichen werden auf die zweite und dritte Hyperbel bzw. zweite und dritte Linie jene Netzebenen reflektieren, deren dritter Index 2 bzw. 3 ist. Dreht man den Kristall um die a - oder b -Achse, dann ordnen sich dementsprechend alle Reflexionen

mit h bzw. k gleich 0, 1, 2 oder 3 auf dem Äquator oder der ersten, zweiten oder dritten Hyperbel oder Linie an.

Mit Hilfe der von Ewald¹⁾ angegebenen einfachen Auswertungsmethode mittels Vektoranalysis kann man, wie im folgenden gezeigt werden soll, leicht den Netzebenenabstand in Richtung der Drehachse berechnen.

In Abb. 17 steht die photographische Platte senkrecht zum Primärstrahl PO und parallel zur Drehachse, welche mit der c -Achse des Kristalls zusammenfällt. Eine Netzebene (hkl) liegt schief zur c -Achse und reflektiert je einmal in jedem Quadranten der Platte nach P_1, P_2, P_3 und P_4 . Der Winkel zwischen dem reflektierten Strahl PP_1 und dem Primärstrahl OP ist ϑ , der Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und der Drehachse sei φ . Ist σ der Vektor des reflektierten Strahles, σ_0 jener des einfallenden Strahles und f der Einheitsvektor der Drehachse, ferner h der reziproke Netzebenenabstand in Richtung der Drehachse, dann gelten nach Ewald folgende Beziehungen:

$$\sigma - \sigma_0 = \lambda h \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\sigma_0 f = 0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\sigma f = \lambda |hf| \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$|hf| = \frac{1}{\lambda} |\sigma f| = \frac{1}{\lambda} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \dots \dots (4)$$

wenn $z = \overline{P_1 P_x}$, $y = \overline{O O'}$ oder der Abstand Platte-Kristall und $x = \overline{O P_x} = \overline{P_1 P_y}$ ist.

Ferner ist

$$\cos \varphi = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

so daß folgt

$$|hf| = \frac{n}{d} = \frac{\cos \varphi}{\lambda} \quad \dots \dots \dots (6)$$

Aus einer Plattenaufnahme kann man also jeden Punkt mit Hilfe seiner auf der Platte direkt vermeßbaren Koordinaten x und z und aus dem Abstand der Platte vom Kristall y nach der sehr einfachen Formel

$$\frac{n}{d} = \frac{1}{\lambda} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

den Netzebenenabstand d in Richtung der Drehachse berechnen.

¹⁾ Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.

Für einen zylindrischen Film können wir uns die Formel (4) leicht abändern, wenn wir bedenken, daß in diesem Falle die Schnittkurve des Kegels mit dem Öffnungswinkel φ mit dem Debye-Scherrerfilm eine Gerade ist, deren Abstand vom Äquator des Films derselbe ist wie der Scheitelpunkt der Hyperbel auf der Platte vom Äquator der Platte (Abb. 18). Für den Scheitelpunkt der Hyperbel auf der Platte (in welchem natürlich meistens keine Reflexionen liegen werden) ist $x = 0$, und Gleichung (4) vereinfacht sich zu

$$\frac{n}{d} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \dots \dots (7)$$

Führen wir den Öffnungswinkel φ ein, dann erhalten wir für Platte und Film die Gleichung

$$\frac{n}{d} = \frac{1}{\lambda} \cdot \cos \varphi \dots \dots (7a)$$

Für einen jeden Punkt der Hyperbel bei einer Plattenaufnahme ist

$$\cos \varphi = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \dots \dots (5)$$

und für einen jeden Punkt der entsprechenden Linie eines Films

$$\cos \varphi = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \dots \dots (8)$$

wenn z der Abstand dieser Linie vom Äquator und y der Kameraradius ist.

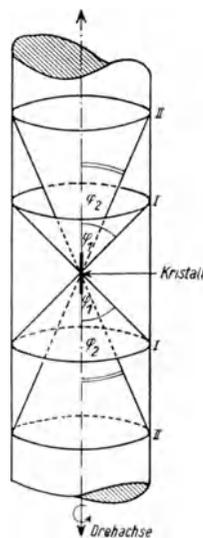


Abb. 18.

Schematische Darstellung einer Drehkristallaufnahme mit zylindrischem Film.

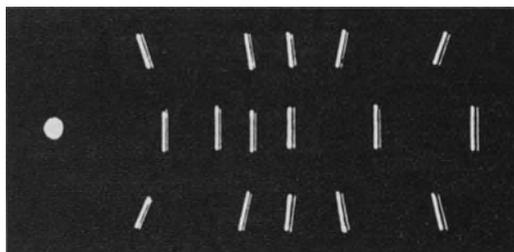


Abb. 19. Schema einer Drehkristallaufnahme eines Wolframeinkristalls mit Kupferstrahlung. [110]-Richtung parallel zur Drahtachse.

Folgendes Beispiel soll diese Auswertungsmethode veranschaulichen. In Abb. 19 ist das schematische Röntgenbild eines Wolframeinkristalldrahtes wiedergegeben. Er wurde mit Kupferstrahlung aufgenommen, der Kameraradius beträgt 26,9 mm. Der Abstand der

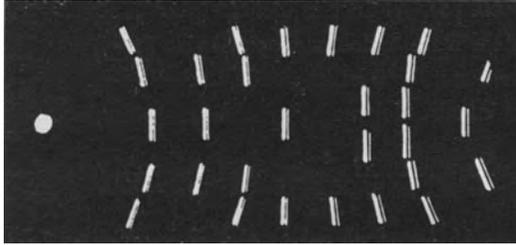


Abb. 20. Schema einer Drehaufnahme eines Wolframeinkristalls, bei welcher eine hoch indizierte Richtung parallel zur Drehachse liegt.



Abb. 21. Drehaufnahme eines Wolframeinkristalldrahtes mit sehr regelloser Orientierung der Kristallachse.

ersten parallelen Linie vom Äquator des Films beträgt 10,0 mm. Nach Gleichung (7) ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{n}{d} &= \frac{1}{\lambda} \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ &= \frac{1}{1,54} \cdot \frac{10,0}{\sqrt{26,9^2 + 10,0^2}} \\ &= 0,225, \end{aligned}$$

für $n = 1$ ist $d = 4,45 \text{ \AA}$.

Im kubischraumzentrierten Wolframeritter ist die Flächendiagonale der Würfelfläche $4,45 \text{ \AA}$ ($3,16 \times \sqrt{2}$), mithin liegt in Richtung der Drehachse in diesem Falle die (110)-Fläche, oder, mit anderen Worten, die [110]-Richtung des Wolframeinkristalls fällt mit seiner Längsachse zusammen.

Liegen keine so einfachen Flächen wie in diesem Falle in Richtung der Drehachse, dann folgen die Linien in kleinerem Abstand aufeinander (vgl. Abb. 20). Bei einer sehr hoch indizierten

Fläche [z. B. (831)] senkrecht zur Drehachse können die Linien schon so eng aufeinanderfolgen, daß keine eindeutige Zuordnung der Interferenzpunkte zu der einen oder anderen mehr möglich ist (Abb. 21).

4. Linieneharakter im Debye-Scherrerdiagramm und Kristallorientierung.

Zwischen den bisher behandelten Fällen, daß ein sehr feinkristallines Pulver vorliegt, wie im Falle des Debye-Scherrerdiagramms, oder daß ein einziger Kristall vorliegt, wie im Falle des Drehkristallverfahrens, können die verschiedensten Übergänge bestehen. Es kann das zu untersuchende Präparat aus einem feinkristallinen Gefüge mit bestimmten Orientierungsrichtungen bestehen, oder es kann das Präparat aus wenigen großen Kristallen bestehen. In beiden Fällen wird sich die Anordnung der Kristalle bzw. die Kristallgröße im Debye-Scherrerdiagramm sichtbar machen. Der Fall, daß ein feinkristallines Gefüge mit einer bestimmten Orientierungsrichtung vorliegt, tritt uns z. B. bei gezogenen Drähten oder bei gewalzten Blechen entgegen. In einem gezogenen Metalldraht sind z. B. sämtliche Kriställchen in Richtung der Drahtachse orientiert, in den Richtungen senkrecht dazu jedoch willkürlich angeordnet. Wenn wir nun ein solches Präparat in einer Debye-Scherrerkamera nach dem Debye-Scherrerverfahren, d. h. unbewegt, aufnehmen, dann werden wir denselben Effekt erhalten, als wenn wir einen Einkristall um die Orientierungsrichtung der betreffenden Kriställchen drehen. Man wird also auch hier im Falle des gezogenen Drahtes nicht ein Debye-Scherrerdiagramm mit kontinuierlich verlaufenden Kreisen erhalten, sondern man wird ein Bild ähnlich dem eines gedrehten Einkristalls bekommen. In einem gezogenen Wolframdraht sind die Kriställchen nach der [110]-Richtung geordnet, d. h. diese Richtung fällt mit der Drahtachse zusammen. Nehmen wir eine vollkommen ideale Ordnung der Kriställchen an, dann wird das Interferenzbild dasselbe sein, wie wir es erhalten würden, wenn wir einen Wolframeinkristall um seine kristallographische [110]-Richtung drehen. Da aber die Orientierung der Kriställchen in einem gezogenen Draht nie eine vollkommen ideale und immer eine gewisse Streuung der Orientierungsachse um die Drahtachse vorhanden ist, so wird man bei der Aufnahme von gezogenen Drähten

nie so scharfe punkt- oder strichförmige Maxima¹⁾ bekommen wie im Falle eines guten und störungsfreien Einkristalls, sondern es werden

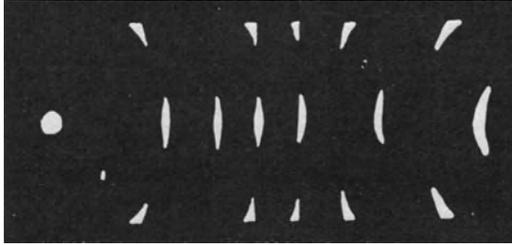


Abb. 22. Schema einer idealen Ziehstruktur.

sich die einzelnen Maxima entsprechend dem Streuwinkel zwischen Orientierungsachse und Drahtachse in die Länge ziehen (vgl. Abb. 22). Es wird sich dann ein Debye-Scherrerkreis nicht mehr

zu punktförmigen Maxima, sondern zu mehr oder minder langen Kreissektoren ausziehen. Aus der Länge dieser Kreissektoren läßt sich andererseits aber die Abweichung von einer idealen Orientierung, d. h. die Streuung der Kristallachsen um die Drahtachsen, bestimmen. In Abb. 23 ist das Bild eines gezogenen Wolframdrahtes wiedergegeben. Als Orientierungsrichtung ist die [110]-Richtung, als Streuwinkel einer Richtung um die Drahtachse etwa 5° festgestellt. Das Auswertungsverfahren ist das gleiche wie das im vorangehenden Kapitel für das Drehdiagramm beschriebene.



Abb. 23. Debye-Scherreraufnahme eines gezogenen Wolframdrahtes.

Besonders einfach und für diese Zwecke geeignet ist ein von Bernal²⁾ angegebenes graphisches Auswertungsverfahren, mit welchem es möglich ist, mittels einer

¹⁾ Je nach der Form der Blende und des Präparats.

²⁾ Bernal, Proc. Royal Soc. London (A) **113**, 117, 1926. On the Interpretation of X-Ray Single Crystal Rotation Photograph.

angelegten Schablone sofort und ohne weitere Rechnung den Winkel zwischen einer bestimmten Netzebene, deren Reflexion man auf dem Film vermißt, und der Drahtachse (bzw. Drehachse) abzulesen. In Abb. 24 ist ein derartiges Schema wiedergegeben. Die ellipsenartigen Kurven, welche die Abszissenachse schneiden, sind die Debye-Scherrerkreise für einen bestimmten Kameraradius. Die Entfernung von 0 bis 90° entspricht also dem halben Kameraradius. Die lemniskenartigen Kurven, welche vom Mittelpunkt der Figur ausgehen

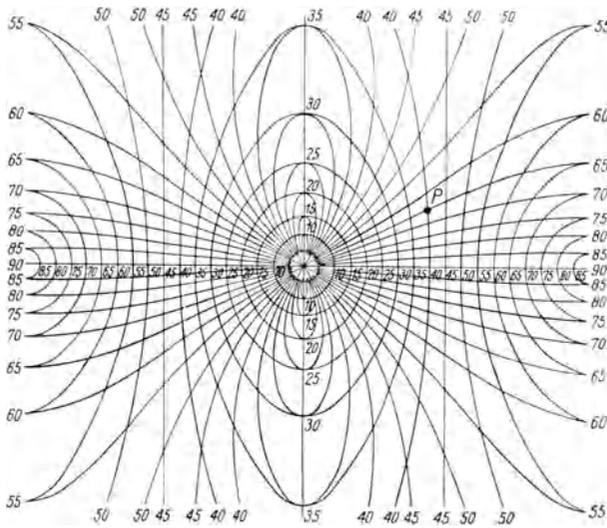


Abb. 24. Auswertungsschablone für Drehaufnahmen nach Bernal.

und mit 0 bis 90° bezeichnet sind, geben den Winkel an, welchen die Netzebene, die zu einer bestimmten Reflexion gehört, mit der Drahtachse einschließt. Der Punkt *P* z. B. gehört zu einem Gleitwinkel von 40° , und die Netzebene, welche ihn reflektiert, schließt mit der Drahtachse einen Winkel von 65° ein.

Für gewalzte Metallfolien sowie für ein jedes nach ein oder mehreren Achsen orientiertes Kristallitkonglomerat gelten dieselben Auswertungsprinzipien wie für gezogene Drähte. Es ist nur zur genauen Orientierungsbestimmung unter Umständen notwendig, die Aufnahme nicht nur nach einer Richtung, sondern nach verschiedenen

Richtungen zu machen. Die Auswertungsmethode ist aber in allen Fällen die gleich einfache wie die im vorangehenden bei dem Drehkristallverfahren geschilderte. Ein graphisches Auswertungsverfahren für Metallfolien ist von Glocker¹⁾ angegeben.

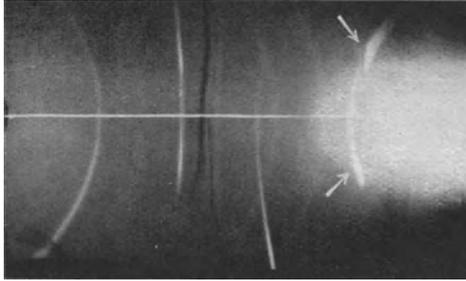


Abb. 25²⁾. Debye-Scherreraufnahme eines Pintschdrahtes, welcher von 300 μ auf 290 μ gezogen wurde.

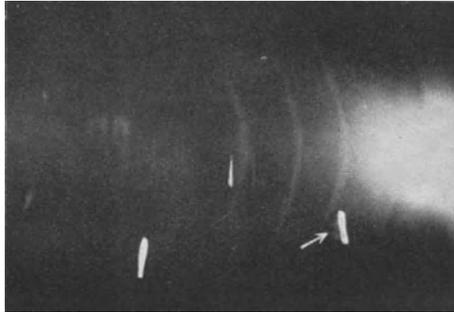


Abb. 26. Debye-Scherreraufnahme des in Abb. 25 abgebildeten Pintschdrahtes, nachdem er auf 270 μ abgeätzt wurde.

Auch rein qualitativ kann man aus dem Liniencharakter Schlüsse auf die Kristallorientierung ziehen. Dies soll in folgendem Beispiel veranschaulicht werden: Abb. 25 stellt das Debye-Scherrerdiagramm eines Wolframeinkristalls dar, welcher schwach deformiert wurde,

¹⁾ Glocker, Zeitschr. f. Phys. **31**, 386, 1925. Über Deformations- und Kristallisationsstrukturen von Metallen.

²⁾ Die in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Interferenzen rühren von AgBr der photographischen Schicht des Films her. Sie treten bei sehr starker Belichtung auf. Die Pfeile bezeichnen die Interferenzen der (110)-Linie.

indem er um 3% seines Durchmessers kalt gezogen wurde. Man sieht aus dem Debye-Scherrerdiagramm, daß ein weitgehender Gleitmechanismus eingesetzt hat. Denn wäre der Wolframeinkristalldraht unversehrt geblieben, dann würde er in einer Debye-Scherrerkamera,

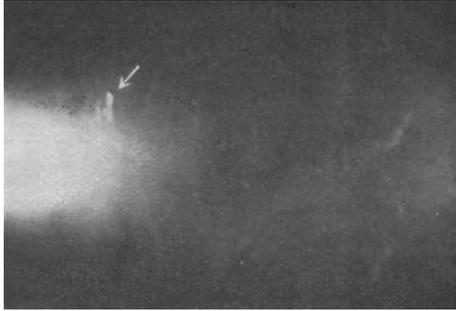


Abb. 27. Debye-Scherreraufnahme des in Abb. 25 abgebildeten Pintschdrahtes, nachdem er auf 230μ abgeätzt wurde.

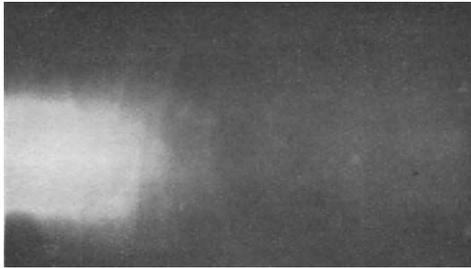


Abb. 28. Debye-Scherreraufnahme des in Abb. 25 abgebildeten Pintschdrahtes, nachdem er auf 200μ abgeätzt wurde.

falls er nicht gedreht wird, gar keine oder nur die eine oder andere zufällige Reflexion geben, wenn eben irgend eine Fläche zufällig unter ihrem Gleitwinkel zum einfallenden Strahl steht. In Abb. 25 treten aber die Debye-Scherrerlinien mit gewissen Diskontinuitäten, die eine gewisse Orientierung in dem reflektierenden Präparat anzeigen, sehr stark auf. Zur Untersuchung der einzelnen Schichten in dem Präparat können wir uns nun den Umstand zunutze machen, daß die sehr lang-

¹⁾ Es handelt sich um den in Abb. 20 durch eine Drehaufnahme dargestellten Wolframeinkristalldraht.

wellige monochromatische Strahlung, mit welcher wir eine Debye-Scherreraufnahme machen, nur sehr schwach in das hochatomige Präparat eindringt und infolgedessen auch nur sehr dünne Schichten den einfallenden Strahl reflektieren¹⁾. Bei Wolfram betragen z. B. die Schichten nur etwa $10\ \mu$, wenn wir Kupferstrahlung verwenden. Ätzt

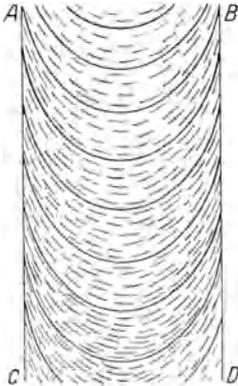


Abb. 29.

Schema einer Tütenstruktur von Graphit.

man von dem Wolframdraht eine $10\ \mu$ dicke Schicht ab, dann kommt eine neue Kristallage zur Reflexion, welche in Abb. 26 abgebildet ist. Man ersieht aus dem Bild, daß hier die Orientierung schon eine viel bessere ist als an der Oberfläche des Drahtes, denn die früher sehr starken Debye-Scherrerlinien sind jetzt noch viel diskontinuierlicher geworden als vorher. In Abb. 27 und 28 ist derselbe Draht dargestellt, nachdem er noch weiter abgeätzt wurde. Man sieht, daß in Abb. 28 gar keine monochromatische Reflexion mehr vorhanden ist, d. h. mit anderen Worten, daß die Oberfläche die eines Einkristalls sein muß.

Bei Stoffen mit einem kleinen Atomgewicht, welche also in relativ großen Schichten durchdrungen werden, macht sich manchmal eine Linienaufspaltung bemerkbar, welche auf die Orientierung der Kriställchen in dem betreffenden Präparat zurückzuführen ist. Werden z. B. Substanzen, wie Graphit, die eine äußerst gute Spaltbarkeit aufweisen, unter einem einseitigen Druck zu einem Stäbchen gepreßt, dann ordnen sich die einzelnen Graphitplättchen in dem Stäbchen in einer Art Tütenstruktur an [vgl. Abb. 29]²⁾. Trifft nun der einfallende Strahl auf eine Schicht derartiger Graphittüten, dann kommt, wie in Abb. 30 veranschaulicht ist, eine Linienaufspaltung zustande, welche aber nichts mit irgendwelchen Gleitwinkerverschiebungen oder Unregelmäßigkeiten von Gitterkonstanten zu tun hat, sondern welche lediglich durch die

¹⁾ K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 222, 1927. Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffes.

²⁾ Ausführlich bei F. Ebert, Dissertation Greifswald, 1925. Die Anomalien der Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer methode und die experimentelle Prüfung der Strukturvorschläge für Graphit.

Geometrie des Präparats bedingt ist. Auch gewalzte Metallfolien können ähnliche Erscheinungen zeigen. In Abb. 31 ist das Debye-Scherrerbild einer Aluminiumfolie wiedergegeben, welche senkrecht zur Walzrichtung durchstrahlt wurde. Man sieht auf dem ersten starken Kreis, welcher von der (111)-Reflexion herrührt, besonders in der Ver-

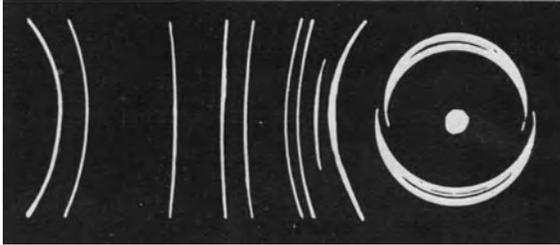


Abb. 30. Schema einer Debye-Scherreraufnahme von Graphit mit Tütenstruktur.

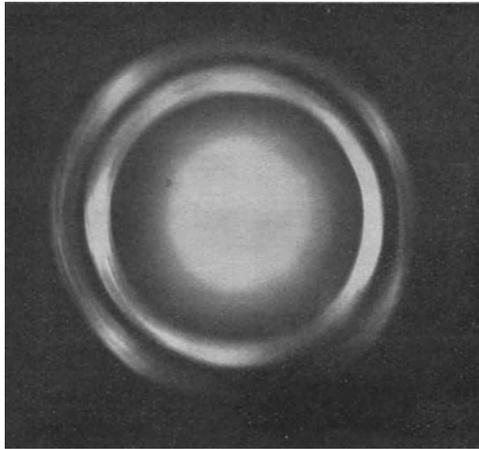


Abb. 31. Debye-Scherreraufnahme einer 0,03 mm dicken Aluminiumfolie (Plattenaufnahme).

tikalachse der photographischen Platte die (111)-Linie zu einer ganzen Anzahl von Einzellinien aufgespalten, welche aber im Äquator der Platte wieder zusammenlaufen. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, daß ähnlich wie bei den eben besprochenen Graphitstäbchen die Aluminiumkriställchen in dem gewalzten Blech auch in tüten-

artigen Lagen angeordnet sind (Abb.32). Bei Graphit sind sämtliche Anomalien dieser Art von Debye-Scherrerlinien in der Dissertation



Abb. 32. Orientierung von Kristallschüppchen in einem gewalzten Aluminiumblech.

von F. Ebert gedeutet und mathematisch abgeleitet. Eine Nichtbeachtung solcher, lediglich durch die Geometrie des Präparats bedingten Anomalien im Debye-Scherrerdiagramm kann bei Strukturbestimmungen zu Täuschungen Anlaß geben.

5. Liniencharakter im Debye-Scherrerdiagramm und Kristallgröße.

In allen bisher besprochenen Fällen war die Voraussetzung gemacht, daß das Präparat entweder nur aus einem einzigen Kristall besteht, oder daß das Präparat aus einer Korngröße besteht, welche im Fall einer regellosen Orientierung eine kontinuierliche Debye-Scherrerlinie gibt. Dies ist der Fall, wenn die Korngröße des Präparats etwa $0,5$ bis 5μ beträgt. Ist das Korn kleiner als $0,5 \mu$, dann tritt eine Verbreiterung der Spektrallinie ein. Es liegt dann derselbe Fall vor, der uns in der gewöhnlichen Optik entgegentritt, wenn wir ein optisches Gitter haben, das nur sehr wenig Striche besitzt. In diesem Falle tritt eine Verbreiterung der Interferenzen ein. Ein Kriställchen, das kleiner als $0,5 \mu$ ist und etwa in kolloidalen Dimensionen von 10^{-6} oder 10^{-7} cm liegt, ist auch ein Gitter, welches nur wenig Gitterabstände enthält, da ja seine Atomzahl nur eine begrenzte ist. Je kleiner das Teilchen, desto breiter wird die Interferenzlinie, und man hat hier eine Möglichkeit, die Größenordnung kolloidaler Teilchen aus ihrem Debye-Scherrerdiagramm zu berechnen. Bedeutet B die Halbwertsbreite irgend einer Linie des Debye-Scherrerdiagramms, l die Kantenlänge des würfelförmig gedachten kleinen Teilchens und $\vartheta/2$ den Gleitwinkel der betreffenden Linie, dann gibt eine von Scherrer aufgestellte einfache Beziehung:

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta/2} + b,$$

die Möglichkeit, die Teilchengröße der betreffenden Mikrokriställchen zu berechnen. b ist dabei eine von den Aufnahmebedingungen abhängige

Größe. Bei ideal parallelem Licht und nicht absorbierendem Material würde sie der Präparatdicke dividiert durch den Kameraradius entsprechen. Bei dem stets vorhandenen konvergenten Licht und der in Rechnung zu setzenden Absorption des zu untersuchenden Objekts wird die Größe b durch eine andere Größe b_0 empirisch bestimmt. Trägt man nach Abb. 33 in ein Koordinatensystem die Abhängigkeit der Linienbreite mehrerer Interferenzlinien (hkl) von der Funktion $1/\cos \vartheta_{(hkl)}$ auf, dann ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der Linienbreite B_0 und den zugehörigen Werten $1/\cos \vartheta$. Für $1/\cos \vartheta = 0$ ist $B_0 = b_0$. Zwischen b und b_0 besteht dann die Beziehung $b = b_0/r$, wenn r der

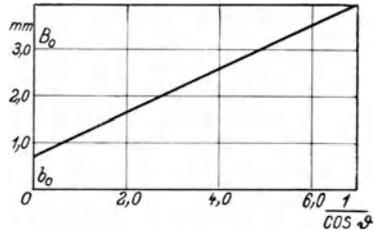


Abb. 33. Debye-Scherreraufnahme eines Kohlefadens mit sehr kleinem kristallinen Graphit.

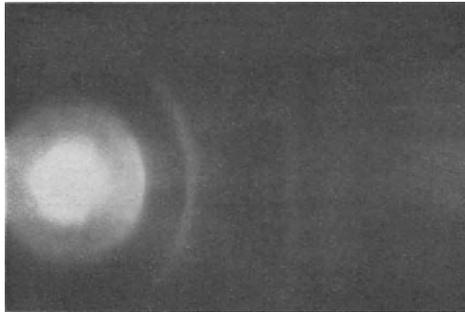


Abb. 34. Schema einer Debye-Scherreraufnahme von kolloidalem Graphit.

Kameraradius ist. In Abb. 34 ist das Debye-Scherrerdiagramm eines Kohlefadens wiedergegeben, aus welchem ersichtlich ist, daß die Graphitkriställchen, aus denen der Kohlefaden besteht, schätzungsweise eine Teilchengröße von 10^{-5} bis 10^{-6} cm haben müssen.

Die Methode von Scherrer zur Teilchengrößenbestimmung ist nur dann anwendbar, wenn

1. sehr kleine Teilchen vorliegen und
2. die Substanz die betreffende Röntgenstrahlung stark absorbiert.

Eine Erweiterung der Scherrerschen Formel unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Präparats ist von Laue¹⁾ gegeben. Es gilt jedoch die streng mathematische Ableitung Laues nur für ideale, nicht absorbierende Körper. Erweitert unter Berücksichtigung der Absorption im Präparat wurde dann die Lauesche Formel von Brill²⁾. Eine experimentelle Prüfung dieser Formel an verschiedenen Eisenpulvern bewies deren Brauchbarkeit und zeigte Übereinstimmung mit der einfacheren Scherrerschen Methode, welche zur größenordnungsmäßigen Bestimmung der Teilchengröße vollständig ausreicht.

Besitzt das durchleuchtete Präparat einen größeren Teilchendurchmesser als etwa 5μ , dann fängt die früher kontinuierlich verlaufende Debye-Scherrerlinie an, diskontinuierlich zu werden. Da aber der Liniencharakter des Debye-Scherrerdiagramms dann weitgehend von der Konvergenz des einfallenden Röntgenstrahls abhängt und wir dann berücksichtigen müssen, daß eine Interferenzlinie, z. B. die $K\alpha$ -Linie, keine einheitliche Linie ist, sondern aus einem Dublett besteht, sollen im folgenden die geometrischen und optischen Bedingungen näher besprochen werden, welche für den Charakter eines Debye-Scherrerdiagramms verantwortlich sind. Für die folgenden Überlegungen soll die einzige Voraussetzung sein, daß ein jedes $K\alpha$ -Dublett aus zwei um etwa $0,004\text{ \AA}$ auseinanderliegenden Wellenlängen besteht. Für Kupferstrahlung, mit welcher man fast ausschließlich arbeitet, sind die beiden Wellenlängen des $K\alpha$ -Dubletts $K\alpha_1 = 1,5373\text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1,5412\text{ \AA}$. Die β -Strahlung spielt für die folgenden Überlegungen keine Rolle, da sie sich hinreichend durch eine Nickelfolie absorbieren läßt, so daß sie nicht zur Reflexion beiträgt.

a) Paralleles Primärlicht. Bei Verwendung eines streng parallelen Primärbündels entspricht die Linienbreite etwa der Präparatdicke, wenn wir von Streuung und Brechung der Röntgenstrahlen im Präparat absehen. Bei genügend feinem Korn besteht ein Debye-Scherrerkreis aus einer großen Anzahl von Einzelreflexen, welche durch Übereinanderlagerung die kontinuierliche Linie ergeben. Jede der beiden Wellenlängen $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ wird in dem feinkörnigen

¹⁾ Laue, Zeitschr. f. Kristallographie **64**, 115, 1926. Lorentzfaktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrerringen.

²⁾ Brill, ebenda **68**, 387, 1928. Korngrößenbestimmungen an Eisenpulvern mit Röntgenstrahlen.

Präparat eine Anzahl von Kriställchen finden, welche unter dem Gleitwinkel $\vartheta_1/2$ und $\vartheta_2/2$ zu dem Strahl liegen. Es werden mithin zwei Linien entstehen, deren Lagen gemäß Abb. 35 durch die Braggsche Gleichung bestimmt sind. Maßgebend ist hierbei, daß ein und dasselbe Kriställchen nur eine einzige der beiden Wellenlängen zu reflektieren vermag. Der Abstand der α_1 - von der α_2 -Linie beträgt $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

Gehen wir von feinem Korn zu grobem Korn über, dann ist die Anzahl der zur Reflexion kommenden Kriställchen, mit anderen Worten

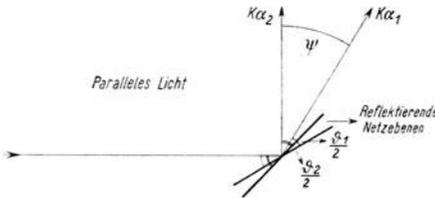


Abb. 35. Reflexion bei parallelem Licht.

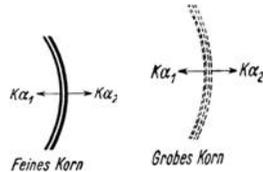


Abb. 36. Debye-Scherrerlinie.

die Anzahl der Kristallflächen, welche unter einem bestimmten Winkel zum einfallenden Strahl liegen, eine begrenzte. Es wird daher nicht mehr wie im Falle des feinen Kornes eine kontinuierliche Linie durch

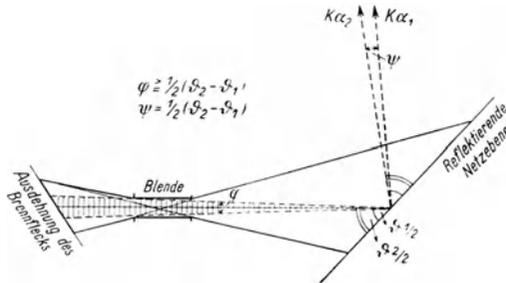


Abb. 37. Reflexion bei konvergentem Licht.

Übereinanderlagerung unzählig vieler Einzelreflexe zustande kommen, sondern infolge der kleineren Anzahl von Einzelreflexen wird die Linie ein diskontinuierliches Aussehen haben (vgl. Abb. 36 a und b). Je gröber das Korn ist, desto diskontinuierlicher erscheint die Linie.

b) Konvergentes Primärlicht. Da wir in der Praxis nie mit parallelem Licht, sondern stets mit konvergentem Licht zu rechnen haben, müssen wir die Reflexionsbedingungen für ein konvergentes Primärbündel mit kleinem Öffnungswinkel festlegen. Wie aus Abb. 37

hervorgeht, ist in dem einfallenden divergenten Strahlenbündel ein für ein und denselben Punkt des Präparats konvergenter Anteil enthalten, der durch den flächenhaften Brennfleck der Röntgenröhre entsteht. Für die im folgenden angestellten Überlegungen ist dieser konvergente Anteil maßgebend. Sind zwei Wellenlängen wie im Falle des $K\alpha_1 - K\alpha_2$ -Dubletts nur wenig voneinander verschieden, dann ist naturgemäß die Differenz der Gleitwinkel, unter welchen eine bestimmte Netzebene (hkl) die beiden Wellenlängen zu reflektieren vermag, sehr klein. Für Wolfram bei Verwendung von Kupferstrahlung sind die Werte für die einzelnen zur Reflexion kommenden Netzebenen in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 6.
Gleitwinkel von Wolfram für $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ der Kupferstrahlung.

(hkl)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	(hkl)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
110	20,02 ⁰	20,075 ⁰	310	49,97 ⁰	50,13 ⁰
200	28,96	29,04	222	56,80	57,02
211	36,38	36,48	321	64,95	65,25
220	43,22	43,35	400	75,565	76,13

Ist nun der Öffnungswinkel des einfallenden Primärbündels größer als die Differenz der Gleitwinkel für $K\alpha_1 - K\alpha_2$ einer bestimmten Netzebene, dann vermag diese Netzebene in ein und derselben Stellung beide Wellenlängen zu reflektieren (siehe Abb. 37), d. h. mit anderen Worten, daß ein und dieselbe Fläche eines Kriställchens in einer bestimmten Lage beide Linien des Dubletts gleichzeitig reflektieren kann. Es wird sich also die Debye-Scherrerlinie einer Netzebene, für welche die Bedingung: Öffnungswinkel des Primärbündels $\varphi \geq \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist, aus einer Anzahl Dubletts zusammensetzen. Der Abstand der beiden Dublettlinien voneinander ergibt sich zu $\psi = \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$. In diesem Falle ist also der Abstand beider Dublettlinien nur die Hälfte des Dublettabstandes bei Verwendung in parallelem Licht.

Nach ihrem Entdecker wollen wir diese Art der Aufspaltung die Gerlach-Aufspaltung¹⁾ nennen. Selbstverständlich kann diese Art von Dublettaufspaltung nur bei hinreichend grobem Korn sichtbar gemacht werden, d. h. wenn eine Korngröße vorliegt, welche bereits

¹⁾ Gerlach, Phys. Zeitschr. **22**, 557, 1921; Kristallgitteruntersuchungen mit Röntgenstrahlen, vgl. dazu Kirchner, ebenda **23**, 114, 1922. Gerlach, ebenda **23**, 114, 1922. Das $K\alpha$ -Dublett.

die Ursache einer diskontinuierlich verlaufenden Debye-Scherrerlinie ist. Die beiden äußersten Ränder einer solchen Linie werden sich aus Reflexionen zusammensetzen, welche keine Dublettaufspaltung zeigen, denn diese Reflexionen rühren von Kriställchen her, welche so gelagert sind, daß sie entweder nur die α_1 - oder die α_2 -Linie reflektieren können (Abb. 38). Dagegen wird die Mitte der Linie aus Reflexionen bestehen, welche die Gerlachaufspaltungen zeigen. Die mittlere Zone der Linie, welche sich aus Gerlachdubletts zusammensetzt, wird gegenüber den Rändern, welche aus Einzelreflexen bestehen, an Breite zunehmen, je konvergenter das Primärbündel ist, d. h. je größer der Öffnungswinkel φ gegen $\frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ ist.

Gehen wir zu feinem Korn über, dann wird infolge der Häufigkeit von Einzelreflexionen und Gerlachdubletts die diskontinuierliche Debye-Scherrerlinie kontinuierlich werden. Es wird jedoch keinerlei $\alpha_1 - \alpha_2$ -Aufspaltung wie im Falle des parallelen Lichtes eintreten, da hier die Einzelreflexionen und Gerlachdubletts das gesamte Gebiet zwischen den extremen α_1 -Reflexionen und α_2 -Reflexionen ausfüllen.

Lediglich bei dem Grenzgebiet $(\vartheta_2 - \vartheta_1) < \varphi \leq \frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ wird bei feinem Korn eine Aufspaltung sichtbar sein, welche aber den Linienabstand $\psi = \frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ besitzt, während die Dublettaufspaltung im parallelen Licht doppelt so groß ist, nämlich $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

Ist jedoch der Öffnungswinkel kleiner als die Differenz der Gleitwinkel, dann kann naturgemäß ein und dasselbe Kriställchen nur eine der beiden Linien reflektieren, und zwar jene, welche unter dem geforderten Gleitwinkel zum Primärstrahl steht. Es treten jetzt dieselben Verhältnisse auf, wie sie früher für paralleles Licht diskutiert wurden (Abb. 35). Nur ist entsprechend der Konvergenz des einfallenden Primärbündels die Linie etwas breiter als bei parallelem Licht. Es werden also wie bei parallelem Licht beide Wellenlängen der α_1 - und α_2 -Strahlung an verschiedenen Kristallflächen reflektiert. Liegt ein sehr kleines Korn vor, dann werden die beiden Reflexionen kontinuierliche Linien ergeben, während bei grobem Korn sich die

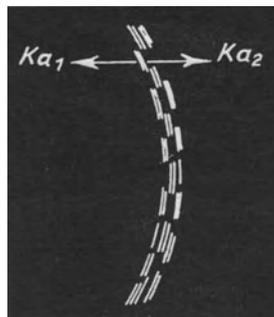


Abb. 38. Debye-Scherrerlinie mit Gerlachaufspaltung bei grobem Korn.

beiden kontinuierlichen Linien wieder zu einer Anzahl von Einzelreflexen auflösen, die aber nur im günstigen Falle sich den Reflexionen der α_1 - und α_2 -Strahlung zuordnen lassen. Diese Einzelreflexe zeigen aber nunmehr keinerlei Gerlachaufspaltung, da ja die Reflexionsbedingung für diese nicht erfüllt ist.

6. Linienverschiebung im Debye-Scherrerdiagramm und Gitterdeformation.

Bei den vorliegenden Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die „Gitterkonstante“ des reflektierenden Kristalls stets konstant ist. Schwankungen der Gitterabstände werden entsprechend dem Bragg'schen Gesetz Schwankungen der Gleitwinkel hervorrufen. Sind die Schwankungen der Gitterkonstanten klein, dann wird die dadurch bedingte Verbreiterung der entsprechenden Interferenzlinien nur indirekt meßbar sein. Dies ist z. B. der Fall, wenn infolge von kleinen Unregelmäßigkeiten im Gitter die Interferenzlinien des Debye-Scherrerdiagramms so weit verbreitert werden, daß das $K\alpha$ -Dublett verwaschen erscheint. Van Arkel¹⁾ zeigte, daß die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrerlinie zu einem scharfen $K\alpha_1 - K\alpha_2$ -Dublett eintritt, wenn infolge von Wärmebehandlungen des untersuchten Präparats die Unregelmäßigkeiten im Gitter verschwunden sind. Es kann mithin die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrerlinie zu einem scharfen Dublett als Reagens auf geringfügige Unregelmäßigkeiten im Gitter benutzt werden. Wir wollen daher die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrerlinie zu ihrem $K\alpha$ -Dublett als Arkelaufspaltung bezeichnen. Nach den im vorangehenden besprochenen Bedingungen wird man eine Arkelaufspaltung aber nur dann deutlich beobachten, wenn feines Korn des Präparats vorliegt, welches eine kontinuierlich verlaufende Debye-Scherrerlinie gibt und nur wenn paralleles Licht oder konvergentes Licht vorhanden ist, dessen Öffnungswinkel kleiner als die Differenz der beiden Gleitwinkel für die α_1 - und α_2 -Strahlung ist. In Tabelle 7 sind für grobes und feines Korn die möglichen Aufspaltungsfälle für verschiedene Konvergenz des Primärbündels festgelegt²⁾.

¹⁾ van Arkel, Physica 5, 208, 1925. Over de deformatie van het kristalrooster van metalen door mechanische bewerking.

²⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. 42, 226, 1927. Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrerverfahrens.

Tabelle 7 (vgl. Abb. 39).

Korngröße	Öffnungswinkel φ des Primärbündels		
	$\varphi \geq (\vartheta_2 - \vartheta_1)$	$(\vartheta_2 - \vartheta_1)\varphi \geq \frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$	$\varphi < \frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$
Feines Korn mit kontinuierlicher Debye-Scherrerlinie	1 Keine Aufspaltung $\psi = 0$	3 Variable Aufspaltung $0 < \psi < \frac{1}{2}(\vartheta_2 - \vartheta_1)$	5 Arkelaufspaltung $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$
Grobes Korn mit diskontinuierlicher Debye-Scherrerlinie	2 Gerlach-aufspaltung	4 Teilweise Gerlach-aufspaltung, teilweise Arkelaufspaltung	6 Keine Gerlach-aufspaltung, nur Arkelaufspaltung

ψ ist jenes Gebiet, in welchem weder α_1 - noch α_2 -Reflexionen auftreten, d. h. der auf dem Film vermeßbare Abstand der α_1 - und α_2 -Linie.

Nur wenn die Bedingung im Falle 5 erfüllt ist, ist der Arkel-effekt zu beobachten. Alle anderen Fälle müssen als Reagens auf Gitterunregelmäßigkeiten ausscheiden, denn bei 1 erhält man über-

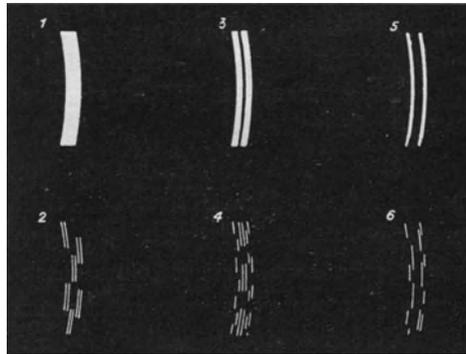


Abb. 39. Linienbreite bei verschiedener Korngröße und verschiedenem konvergenten Primärlicht (vgl. Tabelle 7).

haupt keine Aufspaltung, bei 3 eine veränderliche Aufspaltung, welche im günstigsten Falle halb so groß ist wie die Arkelaufspaltung. Bei 2 haben wir den Gerlacheffekt, bei 4 den Gerlacheffekt neben dem Arkeleffekt und bei 6 nur den Arkeleffekt. Bei grobem Korn ist die Zuordnung der Einzelreflexe zu dem α_1 - und α_2 -Gebiet manchmal mit

Schwierigkeiten verbunden, weshalb wir die Fälle 2, 4 und 6 bei der Beobachtung von Gitterunregelmäßigkeiten ausschalten wollen.

Die Gerlachaufspaltung und die Arkelaufspaltung haben also zwei vollkommen verschiedene geometrische und optische Ursachen. Die Gerlachaufspaltung kommt dadurch zustande, daß ein einziges Kriställchen im konvergenten Licht beide Wellenlängen der α_1 - und α_2 -Strahlung reflektiert, während die Arkelaufspaltung nur dann zustande kommen kann, wenn die α_1 - und α_2 -Strahlung von zwei verschiedenen Kristallen reflektiert wird. Für die Gerlachaufspaltung ist die Konvergenz des Primärbündels maßgebend, für die Arkelaufspaltung ist die Konvergenz des Primärbündels nicht mehr maßgebend, sobald die Bedingung $\varphi < \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist. Die Arkelaufspaltung würde auch bei streng parallelem Licht eintreten, die Gerlachaufspaltung ist nur bei konvergentem Licht möglich, wenn $\varphi \geq \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

Betrachten wir ein Debye-Scherrer-Röntgenogramm, dann werden im Röntgenogramm eine Anzahl von Linien sein, für welche die Bedingung $\varphi < \frac{1}{2} (\vartheta_1 - \vartheta_2)$ erfüllt ist und eine Anzahl von Linien, für welche die Bedingung $\varphi \geq \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist. Mit zunehmendem Gleitwinkel wird also auch einmal ein Punkt erreicht sein, wo die Differenz der Gleitwinkel für die α_1 - und α_2 -Strahlung größer wird als der Öffnungswinkel des konvergenten Primärbündels. Bei den im vorangehenden wiedergegebenen Wolframaufnahmen ist dieser Punkt bei der (400)-Linie erreicht.

Dieser Punkt ist weitgehend von der Versuchsanordnung abhängig. Arbeiten wir mit sehr kleiner Blende und mit punktförmigem Brennfleck, dann werden schon Linien mit kleinem Gleitwinkel den Arkeleffekt zeigen. Blendet man dagegen sehr schlecht aus und haben mit einer sehr großen Wanderung des Brennflekes zu rechnen, dann kann unter Umständen keine einzige Linie den Arkeleffekt zeigen.

Nach Arkel ist die Aufspaltung des $K\alpha$ -Dubletts einer Röntgenlinie ein Zeichen für ein vollkommen normales Gitter, dagegen die Nichtaufspaltung des $K\alpha$ -Dubletts ein Zeichen für ein deformiertes Gitter¹⁾. Wollen wir dieses Reagens bei unseren Deformationsbetrachtungen benutzen, dann dürfen wir mithin nur jene Linie berücksichtigen,

¹⁾ Vgl. dazu auch Dehlinger, Zeitschr. f. Krist. **65**, 615, 1927. Über die Verbreitung der Debyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen.

welche nach den oben abgeleiteten geometrischen und optischen Bedingungen den Arkeffekt zeigen, für welche also $\varphi < \frac{1}{2} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ (Tabelle 2, Fall 5).

Nach Arkel bedeutet eine Verwaschung des $K\alpha$ -Dubletts eine Gitterdeformation von 0,2 % der Gitterkonstanten. Versuche hatten gezeigt, daß gezogene Wolframdrähte das $K\alpha$ -Dublett der (400)-Linie verwaschen zeigen, daß aber beim Ausglühen auf eine bestimmte Temperatur das $K\alpha$ -Dublett scharf aufspaltet¹⁾. Es läßt sich mithin im Debye-Scherrerdiagramm das Ausglätten eines deformierten Gitters sichtbar machen (vgl. Abb. 40 und 41). Mit anderen Worten heißt

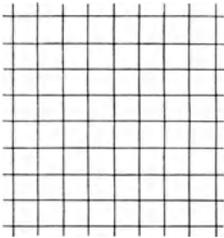


Abb. 40. Normales Gitter.

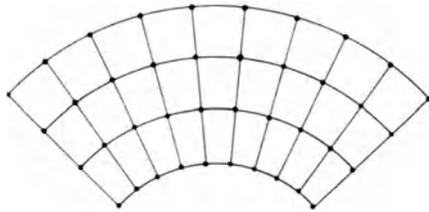


Abb. 41. Deformiertes Gitter.

dies, daß die infolge der Kaltbearbeitung teilweise verkleinerten Gitterabstände wieder ihren ursprünglichen Wert annehmen, wenn das Präparat einer bestimmten Wärmebehandlung unterworfen wird. In bearbeitetem Wolfram sind sämtliche Netzebenenabstände von 3,155 bis 3,150 Å vorhanden.

Weiter kann im Debye-Scherrerdiagramm sichtbar gemacht werden, wenn bei der Rekrystallisation eine bestimmte Korngröße überschritten wird. Bei diesem Punkt wird die früher kontinuierlich verlaufende Debye-Scherrerlinie diskontinuierlich. Bei unserer Versuchsanordnung liegt dieser Punkt bei etwa $5\ \mu$, d. h. wenn infolge von Kornwachstum das Korn eine Größe von $5\ \mu$ überschreitet, löst sich die früher kontinuierliche Debye-Scherrerlinie zu einer diskontinuierlichen Linie auf. Von Einfluß auf diesen Punkt ist die Größe der durchleuchteten Oberfläche des Präparats und der Kameraradius sowie die Härte der verwendeten Strahlung.

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **42**, 226, 1927. Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung von Wolframdrähten im Debye-Scherrerdiagramm.

In Abb. 42 bis 44 sind schematisch die Röntgenbilder wiedergegeben, wie wir sie bei unserer Versuchsanordnung zu erwarten haben. In Abb. 42 ist das schematische Bild eines gezogenen (also fein-

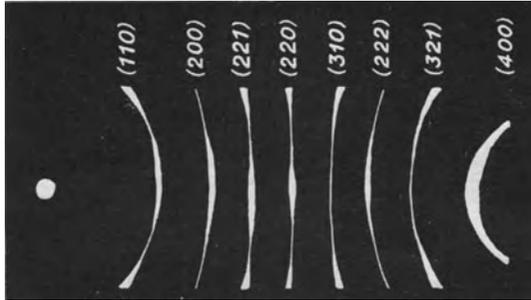


Abb. 42. Debye-Scherrerdiagramm eines kalt gezogenen Wolframdrahtes.
[Keine Aufspaltung der (400)-Linie.]

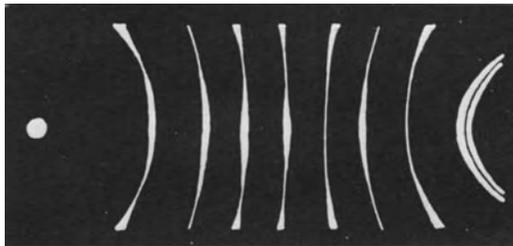


Abb. 43. Debye-Scherrerdiagramm eines kalt gezogenen und dann unterhalb der Rekristallisationsschwelle getemperten Drahtes.
[Arkelaufspaltung der (400)-Linie.]

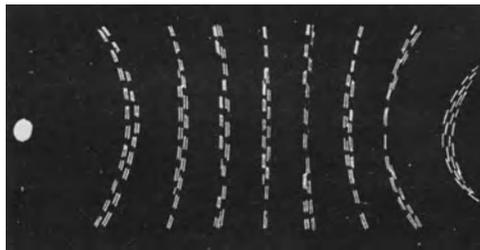


Abb. 44. Debye-Scherrerdiagramm eines rekristallisierten Wolframdrahtes.
[Die Linien (110) bis (321) zeigen Gerlachaufspaltung.]

kristallinen) Drahtes ohne Dublettaufspaltung wiedergegeben. Abb. 43 zeigt denselben Draht, nachdem durch Tempern die Dublettaufspaltung

der (400)-Linie eingetreten ist. Abb. 44 zeigt das schematische Röntgenbild des rekristallisierten (also grobkristallinen) Drahtes. Abb. 45 und 46 sind Vergrößerungen der den Abb. 43 und 44 entsprechenden Originalaufnahmen. Das charakteristische an den einzelnen Abbildungen ist, daß in Abb. 42 die (400)-Linie diffus verläuft, dagegen in Abb. 43 aufgespalten ist (Arkelaufspaltung). In Abb. 44 ist infolge von Korn-

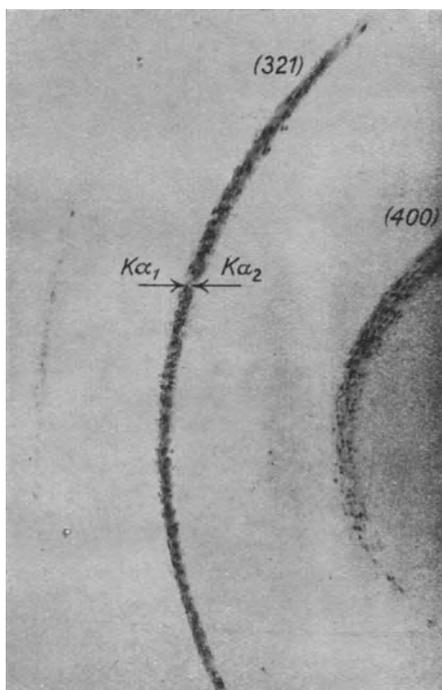


Abb. 45. Vergrößerung einer Debye-Scherreraufnahme mit Gerlachaufspaltung.

wachstum die früher kontinuierlich verlaufende Linie diskontinuierlich geworden. Sämtliche Linien von (110) bis (321) zeigen die Gerlachaufspaltung. Dagegen zeigt die (400)-Linie keinerlei Aufspaltung.

Um den Arkeleffekt zum Nachweis von Unregelmäßigkeiten im Raumgitter verwenden zu können, müssen die Versuchsbedingungen bei einer Versuchsserie stets konstant gehalten werden, d. h. es muß mit gleichem Blendendurchmesser, gleicher Röntgenintensität und

gleicher Entwicklungszeit der Filme gearbeitet werden, um von störenden Nebeneffekten, welche den Arkeffekt verschleiern könnten, frei zu sein. Noch größeren Versuchsfehlern scheint der Gerlacheffekt unterworfen zu sein, denn hier scheint auch die Wanderung des Brennflekes in der Röntgenröhre eine große Rolle zu spielen. Man muß daher davon absehen, den Gerlacheffekt als Reagens auf Gitterstörungen

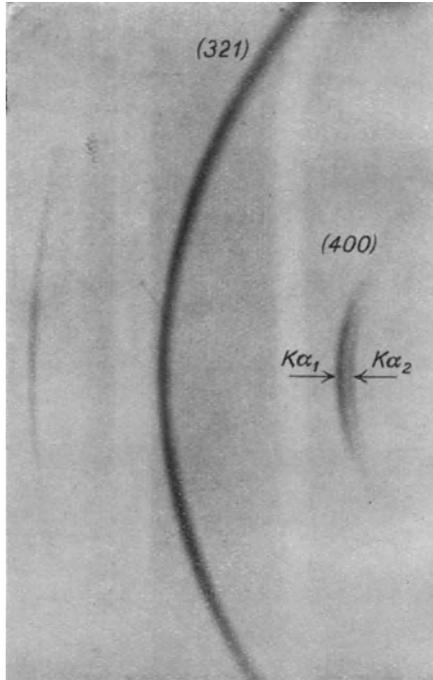


Abb. 46. Vergrößerung einer Debye-Scherreraufnahme mit Arkelaufspaltung.

heranzuziehen und man muß sich bei der experimentellen Untersuchung von geringfügigen Gitterdeformationen lediglich auf den Arkeffekt beschränken.

Ein quantitatives Maß für die durch Kaltbearbeitung eingetretene Gitterdeformation suchen van Arkel und Burgers¹⁾ durch Photo-

¹⁾ Van Arkel und Burgers, Zeitschr. f. Phys. 48, 690, 1928. Verbreiterung der Debye-Scherrerlinien von kaltbearbeiteten Wolframdraht und Wolframband als Funktion der Glüh Temperatur und Glühdauer.

metrieren der verbreiterten Debye-Scherrerlinien zu erhalten, wobei das Verhältnis der Schwärzungsmaxima der stärksten Linie zu dem Zwischenraum zwischen den α_1 - und α_2 -Linien bestimmt wird.

Direkt vermeßbar werden in den meisten Fällen Gitterverschiebungen, wenn es sich um Mischkristallbildungen zweier Substanzen handelt. In allen bisher untersuchten Fällen findet eine Mischkristallbildung derart statt, daß eine Komponente in das Raumgitter der zweiten eintritt, wobei sich die Gitterabstände des Mischkristalls auf einen Mittelwert jener Gitterabstände einstellen, welche die reinen Komponenten besitzen¹⁾. In Abb. 47 ist das Röntgenogramm eines

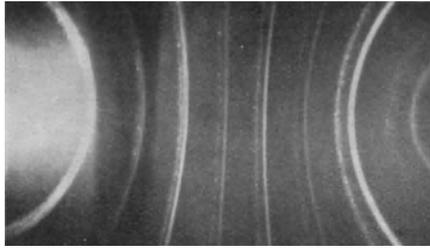


Abb. 47. Debye-Scherreraufnahme eines Tantal-Wolframmischkristalls (50 % Tantal) mit Wolfram als Vergleichssubstanz.

Die kontinuierlich verlaufenden Linien rühren von dem zugemischten Wolfram, die diskontinuierlich verlaufenden Linien von dem Mischkristall her.

Tantal - Wolfram - Mischkristalls wiedergegeben, welcher 50 % Tantal enthält. Da Tantal und Wolfram beide kubisch raumzentriert kristallisieren, kommt natürlich auch ihrem Mischkristall dieses Gitter zu. Um die durch Mischkristallbildung bedingte Gitterverschiebung genau messen zu können, wurde dem Mischkristall etwas reines ausgeglühtes Wolfram als Vergleichssubstanz zugemischt. Man erkennt in der Abbildung die Interferenzlinie des Tantal-Wolfram-Mischkristalls daran, daß infolge seiner Korngröße von mehr als 5μ die Interferenzlinie diskontinuierlich geworden ist, während das als Vergleichssubstanz beigemengte Wolfram sehr feinkristallin war und infolgedessen eine diffuse Linie gab. Es ist deutlich mit zunehmendem Gleitwinkel die immer größer werdende Verschiebung der Tantal-Wolframlinien gegen die Wolframlinien erkennbar. Die Beimischung einer Vergleichs-

¹⁾ K. Becker, Sammlung Vieweg, Heft 73, S. 77, 1924.

substanz wie in diesem Falle hat den Vorteil, daß die Ausmessung wesentlich genauer vor sich gehen kann, als wenn keine Vergleichssubstanz vorhanden ist. Denn da das Wolframgitter bekannt ist, braucht man ja lediglich die Differenz der Gleitwinkel zwischen den einzelnen Linien zu vermessen, um auf diese Weise einen genauen Wert für den Mischkristall zu erhalten. Auch für jede Art von Präzisionsmessungen empfiehlt es sich, eine Vergleichssubstanz mit möglichst gleichen Absorptionskoeffizienten, wie die zu untersuchende Substanz, beizumischen und dann lediglich die Differenz der Gleitwinkel zwischen

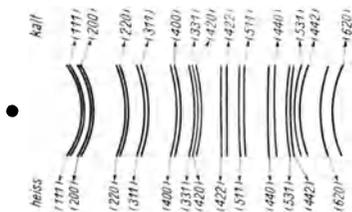


Abb. 48. Schema einer Debye-Scherrer-Aufnahme von Nernstmasse zwecks Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Es wurde auf demselben Film die Nernstmasse heiß und kalt aufgenommen.

den einzelnen Linien zu vermessen. Denn in diesem Falle ist man unabhängig von Fehlern, welche durch Verzerrungen des Films hervorgerufen sind und welche unter Umständen bis 5 % betragen können.

Entsprechend der Wärmeausdehnung bewirkt auch eine Aufnahme bei höheren Temperaturen eine Verschiebung der Gleitwinkel gegenüber einer Aufnahme bei Zimmertemperatur.

Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, um den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten einer Substanz nach den verschiedenen Achsenrichtungen zu bestimmen¹⁾; um auch hier von Meßfehlern und Filmverzerrungen unabhängig zu sein, geht man so vor, daß eine Aufnahme bei höherer Temperatur und eine Aufnahme bei Zimmertemperatur auf dem gleichen Film entworfen und die Differenz der korrespondierenden Gleitwinkel ausgemessen wird. In Abb. 48 ist eine solche Aufnahme, welche zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Nernstmasse diente, wiedergegeben. Die Auswertung dieser Aufnahme befindet sich in Tabelle 8. Spalte 1 dieser Tabelle gibt die Indizes der reflektierenden Netzebenen der kubisch kristallisierenden Nernstmasse an, Spalte 2 den Gleitwinkel bei Zimmertemperatur, Spalte 3 den

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **40**, 37, 1926. Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen.

dazugehörigen Sinus, Spalte 4 die auf dem Film direkt vermeßbare Differenz der Gleitwinkel der kalten und heißen Substanz, Spalte 5 und 6 die Gleitwinkel und den dazugehörigen Sinus der heißen Substanz. Nach der Gleichung

$$(1 + \beta t) = \frac{a}{a_0} = \frac{\lambda/\sin \vartheta/2}{\lambda'/\sin \vartheta_0/2} = \frac{\sin \vartheta_0/2}{\sin \vartheta/2}$$

ist in der letzten Spalte der Wert $(1 + \beta t)$ angegeben, woraus sich der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient zu $10,7 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Da Nernstmasse als Mischkristall der Yttererden mit dem Zirkonoxyd aufzufassen ist, tritt uns auf dem Film lediglich das kubische Gitter (mit Flußspattypus) des Zirkonoxyds entgegen.

Tabelle 8. $a = 5,03 \text{ \AA}$. $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0235 (h^2 + k^2 + l^2)$.

(hkl)	18° C		1940° C			
	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta \vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
111	15° 21'	0,2648	22'	14° 59'	0,2584	1,0247
200	17 50	0,3062	25	17 25	0,2993	1,0231
220	25 40	0,4351	33	25 07	0,4244	1,0205
311	30 30	0,5075	42	29 48	0,4971	1,0209
222	32 01	0,5301	43	31 18	0,5195	1,0204
400	36 55	0,6130	49	36 04	0,6028	1,0186
331	41 50	0,6670	59	40 51	0,6541	1,0197
420	43 10	0,6741	1° 08	42 02	0,6704	1,0204
422	48 36	0,7501	1 17	47 19	0,7351	1,0204
343, 511	52 46	0,7961	1 27	51 17	0,7802	1,0203
440	60 00	0,8660	1 58	58 02	0,8483	1,0209
531	63 25	0,8942	2 13	61 12	0,8865	1,0203
442	67 00	0,9205	2 33	64 27	0,9021	1,0204

Mittel . . . 1,0208

Etwas umständlicher ist die röntgenographische Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei anisotropen Substanzen. Hier muß für die heiße Substanz eine neue quadratische Form aufgestellt werden. Seien z. B. die quadratischen Formen für die kalte und heiße Substanz bei hexagonaler Symmetrie

$$\sin^2 \vartheta/2 = k_{11} (h^2 + k^2 + hk) + k_{33} l^2 \dots \dots \text{kalt,}$$

$$\sin^2 \vartheta'/2 = k'_{11} (h^2 + k^2 + hk) + k'_{33} l^2 \dots \dots \text{heiß,}$$

dann läßt sich die folgende Gleichung ableiten:

$$(1 + \beta t)_{[100]}^2 = k_{11}/k'_{11} \text{ für den Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der } a\text{-Achse,}$$

$$(1 + \beta t)_{[001]}^2 = k_{33}/k'_{33} \text{ für den Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der } c\text{-Achse.}$$

Als praktisches Beispiel sei hier auf die Bestimmung des linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der hexagonal kristallisierenden Carbide W_2C und WC verwiesen¹⁾.

In allen in diesem Kapitel besprochenen Fällen über eine Verschiebung des Gleitwinkels, welche auf eine Änderung des Gitterabstandes zurückzuführen ist, darf man sich nicht durch zufällige Linienverschiebungen täuschen lassen, welche dadurch bedingt sind, daß entweder, wie in dem früher besprochenen Falle des Graphits, eine Kristallorientierung vorliegt, welche die Ursache einer Aufspaltung sein kann, oder daß lediglich infolge der Präparatdicke eine Aufspaltung eintritt. Werden nämlich Präparate verwendet, welche dicker als 0,5 mm sind, dann wird besonders bei hochatomigen Substanzen bei den Linien mit einem Gleitwinkel von 0 bis 45° eine Linienaufspaltung auftreten, welche dadurch zustande kommt, daß lediglich die Randpartien des Präparats zur Reflexion gebracht werden und die Reflexionen infolge der Präparatdicke um einen kleinen Betrag auseinanderliegen, welcher eben eine Linienaufspaltung vortäuschen kann. Ein einwandfreies Kennzeichen dafür, ob eine Linienaufspaltung reell ist, d. h. durch Schwankungen der Gitterkonstante bedingt ist, oder ob sie zufällig durch irgendwelche besonderen geometrischen Verhältnisse des Präparats bedingt ist, bietet der Umstand, daß eine reelle Linienaufspaltung dem Braggschen Gesetz gehorchen muß. Rührt also wie in Abb. 47 eine Doppellinie davon her, daß zwei gleich gebaute Substanzen mit nur geringen Abweichungen der Gitterkonstanten zwei verschiedene Reflexionen geben, dann muß der Abstand der entsprechenden Linien bei höheren Ordnungen immer größer werden, wie dies auch in den Abb. 47 und 48 ersichtlich ist. Umgekehrt dagegen zeigt eine Aufspaltung, die durch die Präparatdicke oder durch die Geometrie des Präparats bewirkt wird, bei den Linien mit einem kleinen Gleitwinkel ihren größten Wert und verschwindet bei Linien mit höherem Gleitwinkel vollständig.

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **51**, 481, 1928. Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide.

III. Strukturbestimmungen mit vielfarbigem Röntgenlicht.

Das Laueverfahren.

Das älteste der Strukturbestimmungsverfahren ist das Laueverfahren. Es besteht darin, daß ein vielfarbiger Röntgenstrahl mit einem kontinuierlichen Spektrum (Bremsstrahlung) auf einen Kristall fällt. Dabei ist meistens der Kristall so einzentriert, daß eine wohldefinierte Kristallfläche senkrecht zum einfallenden Röntgenlicht steht (vgl. Abb. 49). Dadurch ist der Winkel, den eine jede Kristallfläche mit dem einfallenden Röntgenstrahl einschließt, bestimmt. Da der

Primärstrahl ein kontinuierliches Spektrum besitzt, werden in ihm auch Wellenlängen vertreten sein, welche zu einer betreffenden Kristallfläche und dem vorbestimmten Winkel, den diese mit dem Primärstrahl einschließt, gehören. Es sucht sich somit jede Kristallfläche unter den vielen Wellenlängen des Primärstrahls diejenigen aus, welche sie vermöge der Bragg'schen Gleichung reflektieren kann. Es wird daher jeder Interferenzfleck des Laue-
diagramms von einer anderen Wellenlänge und einer anderen Kristallfläche herrühren, wodurch in diesem Falle für jeden Interferenzfleck zwei Unbekannte zu bestimmen sind.

Die experimentelle Anwendung des Laueverfahrens ist relativ einfach und es kann aus jeder Debye-Scherrerkamera eine Lauekamera gemacht werden, wenn statt des früher zylindrischen Films eine Platte in der gewünschten Entfernung vom Präparat aufgestellt wird. Es ist lediglich bei der experimentellen Durchführung von Laueaufnahmen darauf zu achten, daß die Betriebsspannung der Röhre möglichst konstant bleibt, was bei Aufnahmen mit monochromatischem Lichte nicht unbedingt notwendig ist. Denn bei einer Änderung der Betriebsspannung ändert sich nach der Einsteinschen Gleichung auch die Minimumwellenlänge der emittierten Bremsstrahlung, wodurch während der Aufnahme neue Wellenlängen hinzutreten bzw. verschwinden

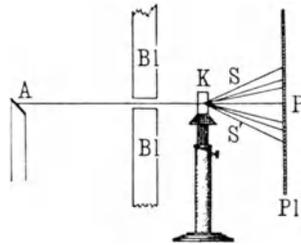


Abb. 49. Das Laueverfahren.

können. Dies kann bei der Diskussion von Intensitäten der Interferenzflecke außerordentlich störend wirken.

Die Berechnung von zwei Unbekannten aus dem Lauephotogramm bedeutet eine gewisse Komplikation gegenüber dem Debye-Scherrerphotogramm. Andererseits hat das Lauephotogramm bei Strukturbestimmungen den Vorteil, daß es viel weitgehendere Aussagen über die

Symmetrie des verwendeten Kristalls macht als das Debye-Scherrerphotogramm, wenn gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung stehen.

Wird ein Kristall nach einer bestimmten Kristallrichtung durchstrahlt, dann erscheint uns das Lauebild als die Reflexprojektion des betreffenden Kristalls. Man kann zum mindesten die Zähligkeit der durchstrahlten Kristallrichtung ohne weiteres aus dem Lauephotogramm ablesen. In Abb. 50 stellt z. B. *A* das Lauephotogramm nach der vierzähligen Achse des kubischen Ammoniumchlorids dar, *B* das Lauephotogramm nach der dreizähligen Achse des ebenfalls kubisch kristallisierenden Kaliumalauns, *C* das Lauephotogramm nach der dreizähligen Achse des hexagonal kristallisierenden Quarzes und *D* das Lauephotogramm senkrecht zur Spaltfläche des rhombisch kristallisierenden Baryts.

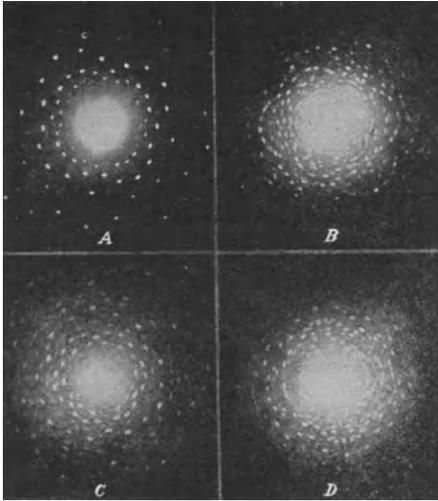


Abb. 50. Laueaufnahmen nach Wyckoff¹⁾.

- A. Nach der vierzähligen Achse des kubischen Ammoniumchlorids.
- B. Nach der dreizähligen Achse des kubischen Kaliumalauns.
- C. Nach der dreizähligen Achse des hexagonalen Quarzes.
- D. Nach der zweizähligen Achse des rhombischen Baryts.

Man sieht weiter aus den Photogrammen, daß stets eine Anzahl von Interferenzflecken auf Kreisen liegen. Als einfache Regel gilt, daß sämtliche Netzebenen, welche ein und demselben Zonenverband angehören, im Lauephotogramm einen Zonenkreis

¹⁾ Wyckoff, The Structure of Crystals. New York 1924.

zweier Zonen (103) und (023). Der Primärstrahl fällt mit der Zonenachse (001) zusammen. Ist die Stellung des Kristalls zur Platte und zum Primärstrahl festgelegt, dann können aus dem Abstand der Platte vom Kristall und aus dem Mittelpunkt der Zonenkreise, welcher der Durchstoßpunkt der Zonenachse mit der photographischen Platte ist, die Zonenindizes berechnet werden. Sind aber diese bekannt, dann ergeben sich für die Indizes eines Interferenzpunktes J , welcher

auf dem Schnittpunkt zweier Zonenkreise liegt, folgende Beziehungen, wenn (x, y, z) und (x', y', z') die Zonenindizes sind:

$$\begin{aligned} xh + yk + zl &= 0, \\ x'h + y'k + z'l &= 0. \end{aligned}$$

Für den in Abb. 52 gezeichneten Fall berechnen sich $(h \ k \ l)$ zu $(\bar{6}, \bar{3}, 2)$, wenn man die kleinsten Zahlen wählt, welche die obigen Gleichungen befriedigen.

Etwas einfacher kann die Bezifferung des Lauephotogramms vor sich gehen, wenn man die graphische Übertragung

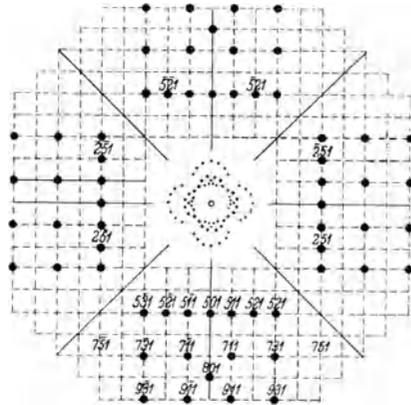


Abb. 53. Umzeichnung eines Laue-diagramms von Rutil (nach der vierzähligen Achse) in die gnomonische Projektion nach Wyckoff.

in die gnomonische Projektion verwendet. Da in der gnomonischen Projektion die Zonen als gerade Linien erscheinen, muß ein Interferenzfleck, der zwei Zonen angehört, auf dem Schnittpunkt zweier Geraden liegen. In Abb. 53 ist die Übertragung einer Rutilaufnahme

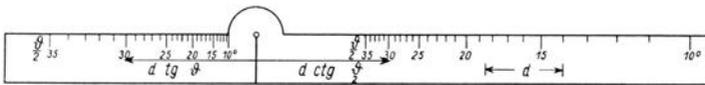


Abb. 54. Gnomonisches Lineal.

in Richtung der vierzähligen Achse in die gnomonische Projektion wiedergegeben. In Abb. 51 war ersichtlich, daß in der gnomonischen Projektion die Punkte R , N und der Primärfleck O' auf einer Geraden liegen müssen. Beträgt der Gleitwinkel $\vartheta/2$, dann gilt die Beziehung

$O'R = D \cdot \operatorname{tg} \vartheta$, ferner $O'N = D \cdot \operatorname{cotg} \vartheta/2$, wenn D der Abstand des Kristalls von der photographischen Platte ist. Man kann für einen bestimmten Abstand für sämtliche Gleitwinkel die Werte $D \cdot \operatorname{tg} \vartheta$, sowie $D \cdot \operatorname{cotg} \vartheta/2$ auf ein sogenanntes gnomonisches Lineal auftragen (vgl. Abb. 54), dessen Mittelpunkt auf dem Primärfleck der photographischen Platte auflegen und für jeden Interferenzfleck den entsprechenden Punkt in der gnomonischen Projektion übertragen. Man erhält auf diese Weise ein Zonennetz, wie in Abb. 53 ersichtlich, wodurch die Bezifferung der gnomonischen Punkte ohne weiteres gegeben ist.

Ist die durchstrahlte Kristallfläche nicht genau senkrecht zum einfallenden Primärstrahl eingestellt, dann macht sich diese Verschiebung in der Reflexprojektion des Lauebildes störend bemerkbar. Bei sehr kleinen Abweichungen lassen sich solche „schiefen Lauebilder“ noch in die gnomonische Projektion übertragen, wie in Abb. 55 ersichtlich.

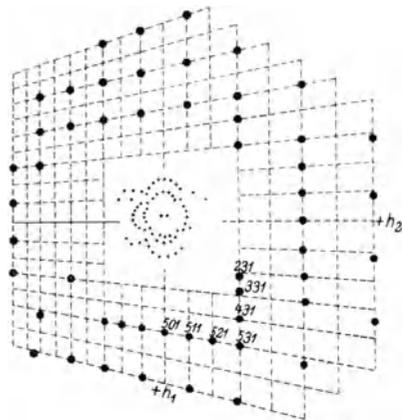


Abb. 55. Umzeichnung einer schiefen Rutilaufnahme nach Wyckoff.

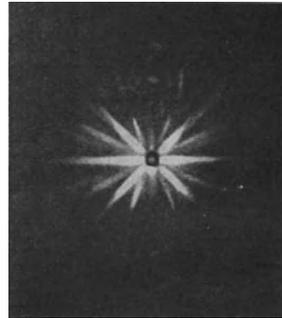
Ebenso wichtig wie für Strukturbestimmungen ist das Lauephotogramm für Bestimmungen von Deformationsstrukturen. In letzterem Falle hat man keine ausgebildeten Einkristalle mehr vor sich, sondern Kristalle, welche zur Biegung oder Drehung oder auch durch Zugbeanspruchung schon weitgehende Störungen in ihrem Bau aufweisen. Da nun im Lauebild durch Verzerrung der Interferenzflecke, welche schon durch eine geringfügige Lagenänderung der reflektierenden Teilchen eintreten, Gitterstörungen sehr leicht nachweisbar sind, ist das Lauephotogramm in der Metallforschung ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden. In allen diesen Fällen handelt es sich nicht mehr darum, gute, symmetrische Reflexprojektionsbilder zu entwerfen, sondern es soll in den meisten Fällen nur rein qualitativ festgestellt werden, wieweit die Interferenzflecke eines beanspruchten Einkristalls

verzerrt oder verwischt erscheinen. In Abb. 56 ist das Lauephotogramm eines gebogenen Steinsalzstäbchens wiedergegeben (Abb. 56 a Biegungsachse unter 75° ; Abb. 56 b parallel zur photographischen Platte). Wir



a

Biegungsachse unter 75° zur photographischen Platte geneigt.



b

Biegungsachse parallel zur photographischen Platte.

Abb. 56. Laueaufnahmen von deformierten Steinsalz-Einkristallstäbchen.
Nach Leonhardt¹⁾.

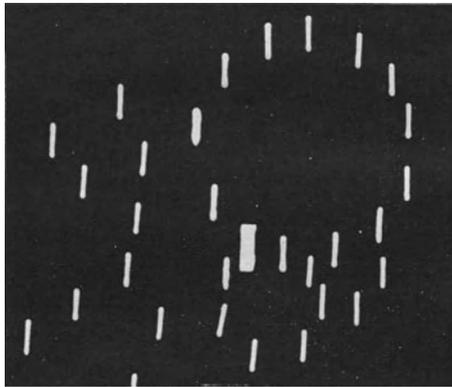


Abb. 57. Schema einer Laueaufnahme von einem undeformierten Einkristall mit Spaltblende.

sehen auch hier noch eine gewisse Symmetrie und es ist möglich, mit Hilfe der von Leonhardt¹⁾ angegebenen Schablonen den Deformationsvorgang in einem Einkristall quantitativ zu berechnen.

¹⁾ Leonhardt, Zeitschr. f. Krist. **61**, 100, 1925. Die Deutung der Lauediagramme deformierter Kristalle.

Nach R. Gross¹⁾ läßt sich der gesamte Gleitmechanismus bei der Deformation eines Kristalls auf ein T -, t -, f -System beziehen, wobei T die Gleitfläche des Kristalls, t die Gleitrichtung und f die in der Gleitfläche T liegende und senkrecht zur Gleitrichtung t stehende Richtung ist, welche bei dem Deformationsvorgang als Biegungsachse wirkt. Es sind von Leonhardt²⁾ für eine bestimmte Stellung der f -Richtung zur photographischen Platte zwischen 0 und 90° eine Anzahl von Schablonen konstruiert worden, aus denen man ohne weitere

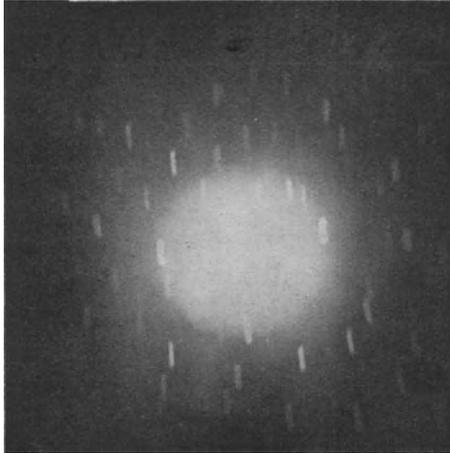


Abb. 58. Laueaufnahme eines guten Wolframeinkristalls mit Spaltblende.

Rechnung ersehen kann, in welcher Richtung die Laueflecke bei einem bestimmten Deformationsgrad verzerrt sein müssen. Umgekehrt kann man natürlich aus der Verzerrung der Flecke in einem Laue-diagramm durch Auflegen auf eine solche Schablone sehen, was für eine Deformation stattgefunden hat. In Abb. 56 ist das Lauephotogramm eines gebogenen Steinsalzstäbchens wiedergegeben, dessen f -Richtung parallel und unter 75° geneigt zur photographischen Platte liegt.

Zur qualitativen wie auch quantitativen Erfassung geringer Deformationen in einem Kristall mit Hilfe des Laueverfahrens empfiehlt

¹⁾ R. Gross, ZS. f. Metallkde. **16**, 344, 1924. Verfestigung und Rekristallisation.

²⁾ Leonhardt, l. c.

es sich, statt mit Punktblende mit einer Spaltblende zu arbeiten. Nimmt man einen Einkristalldraht mit einer Spaltblende auf, dann erscheinen bei einem störungsfreien Einkristall die Interferenzen als gerade Striche von der Form des Spaltbildes, wie dies in Abb. 57 schematisch gezeichnet ist. Wir können diese Interferenzflecke als eine Übereinanderlagerung einer Anzahl von Lauephotogrammen auffassen, welche in der Länge des Spaltes von dem Einkristalldraht gemacht worden sind. Ein störungsfreier Einkristall darf innerhalb der strichförmigen Beugungsflecke keinerlei Intensitätsunterschiede oder Ausfransungen der Striche zeigen. Ist der Kristall jedoch tordiert

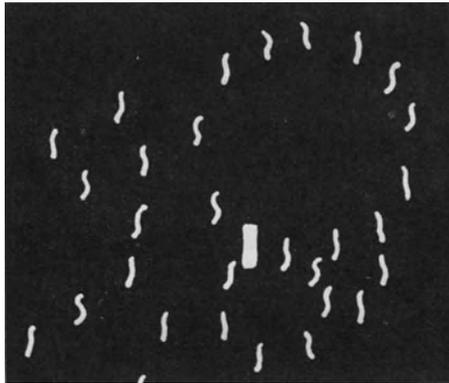


Abb. 59. Schema einer Laueaufnahme von einem schwach deformierten Wolframeinkristall mit Spaltblende.

oder gezogen, und hat auch nur ein ganz geringfügiger Gleitmechanismus stattgefunden, der eine Verlagerung der Gleitpakete in der Größenordnung von einigen Minuten bis 1° bewirkt hat, dann ist diese Verlagerung im Lauediagramm durch die Verzerrung der früher strichförmigen Interferenzflecke sichtbar. Je nachdem, ob der Draht tordiert, gebogen oder gezogen wurde, erscheinen nunmehr die Interferenzflecke entweder von kommaartigem, s-förmigem oder ausgefranstem Aussehen, wobei innerhalb der Interferenzflecke Intensitätsunterschiede zu sehen sind. In Abb. 59 ist das schematische Bild eines leicht gebogenen Wolframeinkristalls mit Spaltblende wiedergegeben.

Im Lauephotogramm erscheint ein Einkristall, auch wenn er nach einer beliebigen, ganz undefinierten Richtung durchstrahlt ist, als ein ganz charakteristisches Bild mit einer gewissen Punktzahl,

indem man in den meisten Fällen mindestens eine, meist aber mehrere Zonen wird feststellen können. Haben wir ein vollkommen regellos

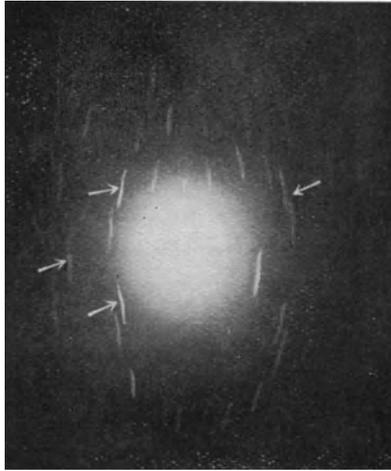


Abb. 60. Laueaufnahme eines schwach gebogenen Wolframeinkristalldrahtes mit Spaltblende. Die Pfeile verweisen auf besonders gekrümmt verlaufende Interferenzstreifen.

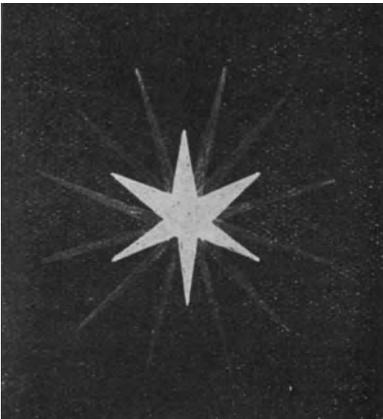


Abb. 61. Schema einer Laueaufnahme von einem gewalzten Blech, in welchem die Oktaederfläche in der Blechebene liegt.



Abb. 62. Laueaufnahme eines Wolframbleches, in welchem die Würfel-
fläche in der Blechebene liegt.

orientiertes Pulver mit sehr kleiner Teilchengröße, dann bekommen wir im Lauephotogramm kein definiertes Bild, sondern lediglich einen

diffusen Hof um den Primärfleck. Zwischen diesen beiden Fällen sind nun alle Übergänge möglich und von einer gewissen Kornvergrößerung an wird sich der früher diffuse Hof zu vielen Pünktchen auflösen. Es ist dies das Bild, welches wir erhalten, wenn wir eine ganze

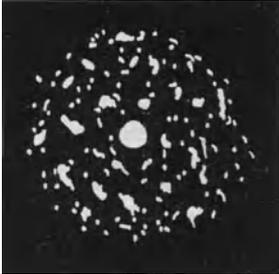


Abb. 63.

Schema einer Laueaufnahme von einem rekristallisierten Wolframblech.

Anzahl von Lauephotogrammen auf eine Platte entwerfen, wobei jedes der Kriställchen eine ganz beliebige Orientierung hat. Nimmt die Korngröße noch weiterhin zu, mit anderen Worten, die Anzahl der Kriställchen in der durchstrahlenden Partie des Präparats ab, dann werden sich allmählich die vielen, übereinanderlagernden Lauephotogramme unter Umständen schon bestimmten Kriställchen zuordnen lassen und es wird möglich sein, die eine oder andere Zone zu erkennen, um aus der Form der Interferenzflecke Schlüsse auf

den Deformationscharakter der reflektierenden Kriställchen zu ziehen. Man kann auf diese Weise das Lauephotogramm zum Nachweis von

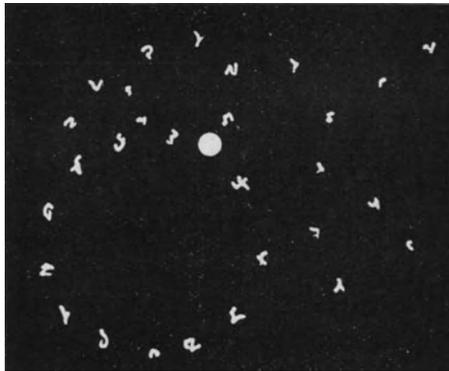


Abb. 64 a. Schema einer Laueaufnahme mit Punktblende eines zum Einkristall rekristallisierten Wolframbleches, welches noch innere Spannungen enthält.

Rekristallisation in Metallen heranziehen. Ein gezogener Draht oder ein gewalztes Blech wird vermöge der Orientierung seiner Kriställchen kein diffuses Bild geben, sondern man wird im Lauephoto-

gramm eines gewalzten Bleches ein ähnliches Bild erhalten, wie wir es bereits von Abb. 56 her von dem gebogenen Steinsalzstäbchen kennen. In Abb. 61 ist das schematische Bild eines gewalzten Bleches wiedergegeben. Es ist senkrecht zur Walzfläche durchstrahlt und man erkennt an den sechs Sternen des Diagramms, daß in diesem

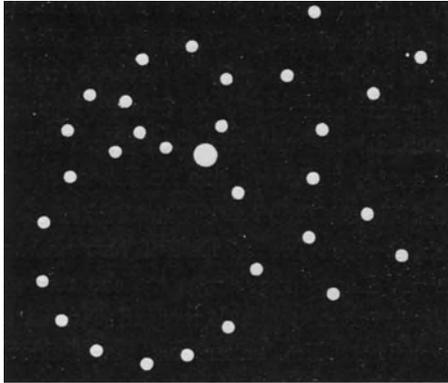
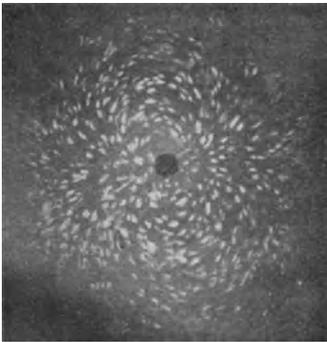
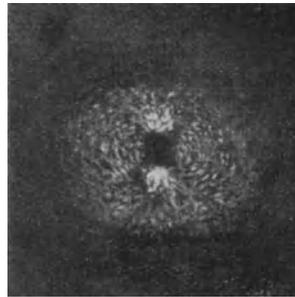


Abb. 64b. Schema einer Laueaufnahme mit Punktblende eines Wolframbleches, welches zum störungsfreien Einkristall rekristallisierte.



a) ohne Ordnungseffekt.



b) mit Ordnungseffekt.

Abb. 65. Laueaufnahmen von rekristallisierten Wolframblechen.

Falle die Oktaederebene in der Walzrichtung liegen muß. In Abb. 63 ist das schematische Bild desselben Bleches wiedergegeben, nachdem es durch Tempern zur Rekristallisation gebracht wurde. Abb. 64 zeigen das Bild desselben Bleches, nachdem es durch weiteres Tempern bis zum Einkristall rekristallisiert wurde, wobei Abb. 64 a noch innere

Verspannungen zeigt, welche in Abb. 64 b verschwunden sind. Abb. 65 gibt die Originalaufnahmen zweier rekristallisierter Wolframbleche, von denen das eine eine regellose Orientierung, das zweite einen gewissen Ordnungseffekt der Kristallite aufweist.

Auch das Lauephotogramm bietet die Möglichkeit, die Korngröße zwischen 10 und 100 μ näherungsweise zu bestimmen. Nach Bass¹⁾ sind die Laueflecken in einem grobkristallinen Werkstück der Korngröße proportional, wenn stets mit derselben Versuchsanordnung gearbeitet wird. Um die Korngröße in dem angegebenen Intervall bestimmen zu können, ist es dann nur notwendig, die Kamera mit einem Präparat von bekannter Teilchengröße zu eichen.

Daß auch auf die Abbildung der Laueflecken die Konvergenz des verwendeten Lichtes einen großen Einfluß hat, und unter Umständen Abbildungsfehler im Lauephotogramm, welche rein geometrische Ursachen haben, Gitterverzerrungen täuschend ähnlich sein können, hat Leonhardt²⁾ gezeigt. Um daher aus dem Lauephotogramm auf Gitterstörungen schließen zu können, muß man sich über die Abbildungsmöglichkeiten der dabei verwendeten Kamera im klaren sein.

IV. Die Raumgruppe und der Strukturfaktor.

Es wurde bereits in Kapitel II gezeigt, daß aus dem Debye-Scherrerdiagramm nur eine begrenzte Aussage gemacht werden kann, wenn das Elementarparallelepiped der betreffenden Substanz bestimmt ist. Es kann ausgesagt werden, daß bestimmte Netzebenen reflektieren, daß andere Netzebenen keine Reflexionen geben. Weiter kann das Intensitätsverhältnis der Reflexionen bestimmter Netzebenen verglichen werden. Steht uns ein gut ausgebildeter Einkristall zur Verfügung, dann können wir aus dem Lauephotogramm auf die Symmetrie schließen und durch Bezifferung des Lauephotogramms auch wieder eine gewisse Anzahl von Reflexionen auf ihre gegenseitige Intensität vergleichen. Soll nun eine Strukturbestimmung bis zur letzten Konsequenz durch-

¹⁾ Bass, Dissertation Stuttgart, 1927. Untersuchung über die Rekristallisation des α -Messings.

²⁾ Leonhardt, Zeitschr. f. Krist. **63**, 478, 1926. Über den Einfluß von Divergenz und Konvergenz des Primärstrahls auf Form und Größe der Beugungsflecken im Lauephotogramm.

geführt und die Atomanordnung im Elementarparallelepiped festgelegt werden, dann muß zuerst einmal versucht werden, die Raumgruppe oder doch wenigstens eine engere Auswahl unter den möglichen Raumgruppen zu bestimmen. In den meisten Fällen setzt dies jedoch voraus, daß mindestens die Kristallklasse bekannt ist. Röntgenographisch unterscheiden sich die einzelnen Raumgruppen dadurch voneinander, daß in der einen gewisse Linien auftreten, welche in der anderen Raumgruppe nicht auftreten dürfen. In folgender Tabelle ist die röntgenographische Kennzeichnung der 221. bis 230. Raumgruppe, welche die hexakisoktaedrische Kristallklasse bilden, angegeben. In Spalte 1 steht die Nummer der betreffenden Raumgruppe, in Spalte 2 ihre kristallographische Bezeichnung, in Spalte 3 das Bravais'sche Gitter, welches der betreffenden Raumgruppe zugrunde liegt, in Spalte 4 die Anzahl der Fundamentalbereiche in der Raumgruppe und in Spalte 5 die röntgenographische Kennzeichnung.

Tabelle 9. 32. Kristallklasse. Regulär hexakisoktaedrisch.

Nr.	Raumgruppe	Bravais'sches Gitter	Fundamentalbereiche	Röntgenographische Kennzeichnung
221	O_h^1	Γ_c	48	Alle Linien und Ordnungen vorhanden
222	O_h^2	Γ_c	48	$(h k 0)$ in geraden Ordnungen, wenn $(h+k)$ ungerade ist $(h k l)$ " " " " l " "
223	O_h^3	Γ_c	48	$(h k l)$ " " " " l " "
224	O_h^4	Γ_c	48	$(h k 0)$ " " " " $(h+k)$ " "
225	O_h^5	Γ_c	192	$(h k l)$ " " " " $(h+k)$ oder $(k+l)$ oder $(h+l)$ ungerade ist
226	O_h^6	Γ'_c	192	Wie bei O_h^5 . Außerdem alle $(h h l)$ in geraden Ordnungen
227	O_h^7	Γ'_c	192	Wie bei O_h^5 . Außerdem $(h h 0)$ in 4., 8., 12. usw. Ordnung, wenn $(h+k)$ ungerade ist. $(h k 0)$ in allen geraden Ordnungen, wenn $(h+k)$ gerade ist
228	O_h^8	Γ''_c	192	Wie bei O_h^7 . Außerdem $(h k l)$ in gerader Ordnung
229	O_h^9	Γ''_c	96	$(h k l)$ in geraden Ordnungen, wenn $(h+k+l)$ ungerade ist
230	O_h^{10}	Γ''_c	96	Wie bei O_h^9 . Außerdem alle $(h k 0)$ in geraden Ordnungen. $(h k l)$ in 4., 8., 12. usw. Ordnung, wenn l ungerade ist; in allen Ordnungen, wenn $l = 2x$ ist, wobei x ungerade ist; in allen geraden Ordnungen, wenn x gerade oder Null ist

Die Tabelle ist der Zusammenstellung von Astbury und Yardley¹⁾ entnommen. Ähnliche Zusammenstellungen von Tabellen zur Bestimmung der Raumgruppe aus dem Röntgenogramm finden sich bei Niggli²⁾, Wyckoff³⁾ und Mark⁴⁾. Es sollen hier nur als Beispiel in vorstehender Tabelle die Raumgruppen der 32. höchst symmetrischen Kristallklasse (hexakisoktaedrisch) angeführt werden. Bezüglich der anderen 221 Raumgruppen sei auf die angeführten Originalarbeiten verwiesen. Unter den in Tabelle 9 angeführten röntgenographischen Kennzeichnungen der einzelnen Raumgruppen versteht man z. B. bei der Angabe der 225. Raumgruppe „ (hkl) in geraden Ordnungen, wenn $(h+k)$ oder $(k+l)$ oder $(h+l)$ ungerade ist“, daß in jenen Fällen, wo $h+k$ oder $k+l$ oder $h+l$ ungerade Zahlen sind, die Reflexe von (hkl) nur in der 2., 4., 6. usw. Ordnung auftreten. In den Fällen, wo $h+k$ oder $k+l$ oder $h+l$ gerade Zahlen sind, treten sämtliche Ordnungen der Reflexe (hkl) auf.

Hat man nun mit Hilfe dieser Bestimmungstabelle die Raumgruppe oder immerhin eine engere Auswahl von Raumgruppen festgelegt, dann handelt es sich darum, die Atomkoordinaten der einzelnen Atome zu bestimmen. Wir haben bereits gesehen, daß aus dem Debye-Scherrerdiagramm die Größe des Elementarparallelepeds festgelegt wird. Ist diese bekannt, dann wissen wir, wieviel Atome darin unterzubringen sind. Die Koordinaten der einzelnen Atome sind jedoch noch zu bestimmen. Unter Atomkoordinaten verstehen wir die Koordinaten eines Atoms in dem Elementarparallelepiped, bezogen auf die a -, b - und c -Kante als Einheit, wenn der Koordinatenanfangspunkt mit einem Eckpunkt des Elementarparallelepeds zusammenfällt. Die Gitterpunkte in einem Elementarparallelepiped können entweder von vornherein festgelegt sein, oder es können alle drei Koordinaten variabel sein. Von vornherein festgelegt ist der Punkt, d. h. er besitzt keinerlei wählbaren Freiheitsgrad mehr, wenn er im Symmetriezentrum oder im Schnittpunkt zweier Achsen, oder im Durchstoßpunkt einer Achse mit einer Symmetrieebene liegt. Solche Punkte sind z. B. der Koor-

¹⁾ Astbury und Yardley, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **224**, 121, 1924. Tabulated Data for the Examination of the 230 Space-Groups by Homogeneous X-Rays.

²⁾ Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Berlin 1918.

³⁾ Wyckoff, Theory of the 230 space groups. Washington 1927.

⁴⁾ Mark, Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926.

dinatenanfangspunkt des Elementarparallelepipeds (0 0 0) oder der Mittelpunkt des Elementarparallelepipeds ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$). Punkte, welche einen Freiheitsgrad wählbar haben, für welche also zwei Koordinaten festgelegt sind, liegen entweder im Schnitt zweier Symmetrieebenen oder auf einer Symmetrieachse. Die Koordinaten eines solchen Punktes seien z. B. (0 0 u), wobei u der zu bestimmende Parameter dieses Punktes ist. Punkte mit zwei Freiheitsgraden, welche also zwei Koordinaten wählbar haben, liegen auf einer Symmetrieebene, und Punkte, welche drei Freiheitsgrade haben, liegen beliebig im Elementarparallelepiped. Sie sind

allgemein durch die Koordinaten ($u v w$) ausgedrückt, wobei die drei Parameter u, v, w zu bestimmen sind. Zu einem Punkte ($u v w$) gehört immer noch eine Anzahl gleichwertiger Punkte, deren Koordinaten festgelegt sind, wenn u, v, w bestimmt sind. Allgemein gibt es soviel gleichwertige Punkte mit drei Freiheitsgraden, wie

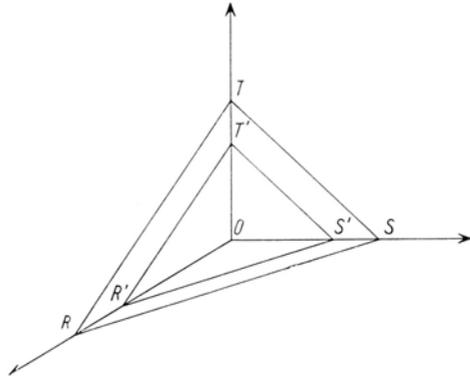


Abb. 66. Zwei gegeneinander verschobene Netzebenen, deren Verschiebungsbetrag sich in der Strukturfaktorbildung bemerkbar macht.

es Fundamentalbereiche in der betreffenden Raumgruppe gibt. Aus Tabelle 9 geht hervor, daß die 230. Raumgruppe 96 Fundamentalbereiche enthält, infolgedessen wird es 96 gleichwertige Punkte ($u v w$) geben. Je geringer die Anzahl der Freiheitsgrade ist, desto weniger gleichwertige Punkte gibt es in dem betreffenden Elementarparallelepiped. Die Koordinaten für die Punktlagen in einer Raumgruppe sind somit von vornherein festgelegt, und es bleibt zu endgültigen Bestimmungen der Atomörter lediglich übrig, noch die einzelnen Parameter zu berechnen. In den umfangreichen bereits erwähnten Tabellenwerken sind alle möglichen Atomkoordinaten für sämtliche Punkte ohne, mit einem, zwei oder drei Freiheitsgraden angegeben und können im Bedarfsfall ohne weiteres von dort entnommen werden, wenn die Raumgruppe bekannt ist.

Die Berechnung der unbekanntenen Parameter kann mit Hilfe des Strukturfaktors vorgenommen werden. In Abb. 66 sei O der Mittelpunkt eines Achsensystems, welches in bestimmten Entfernungen in den Punkten T, S, R von einer Ebene geschnitten wird. Der Abstand des Koordinatenausgangspunktes O von der Ebene $T S R$ sei der Gitterabstand d einer bestimmten Netzebenenchar. Im Abstand x schneidet eine zweite Netzebene $T' S' R'$ das Koordinatenkreuz. Wird ein Röntgenstrahl von den beiden Ebenen $T S R$ und $T' S' R'$ abgelenkt, dann werden die resultierenden Wellenzüge eine gewisse Phasendifferenz haben. Die Phasendifferenz ist einerseits eine Funktion der Ordnungszahl der einzelnen Atome, welche auf den beiden Ebenen liegen, zweitens aber auch eine Funktion der Entfernung x , welche den Abstand der beiden Ebenen voneinander charakterisiert. Da die Intensität des abgelenkten Röntgenstrahls proportional dem Quadrat der Amplitude ist, lassen sich für eine angenommene Struktur die Intensitäten in den einzelnen Ordnungen einer jeden Reflexion berechnen, d. h. man bildet den Strukturfaktor. Seien $(h k l)$ die Indizes der Ebene $T S R$ und (α, β, γ) die Atomkoordinaten eines beliebigen Punktes, welcher in der Ebene $T' S' R'$ liegt, dann ergibt sich aus einer einfachen Ableitung von R. Gross¹⁾

$$\frac{x}{d} = \alpha h + \beta k + \gamma l.$$

Durch diese Gleichung ist das Verhältnis der Verschiebung der Ebene $T' S' R'$ von der Ebene $T S R$ zur Gitterkonstanten der Ebene $T S R$ festgelegt. Mit Hilfe einer weiteren sehr einfachen Ableitung wird von R. Gross eine Gleichung für die Amplitude einer bestimmten Netzebenenchar aufgestellt, welche lediglich die Indizes $h k l$ der betreffenden Netzebene und die Atomkoordinaten (α, β, γ) von beliebigen Punkten im Elementarparallelepiped enthält. Sie lautet:

$$A_{(h k l)}^2 = [A_1 \cos 2\pi(\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \cos 2\pi(\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + \dots + A_n \cos 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)]^2 + [A_1 \sin 2\pi(\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \sin 2\pi(\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + \dots + A_n \sin 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)]^2,$$

wobei A_1, A_2, A_n usw. die Ordnungszahlen der Atome sind, welche in dem Elementarparallelepiped die Koordinaten $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1), (\alpha_2 \beta_2 \gamma_2)$

¹⁾ R. Gross, Fortschr. d. Mineralogie, Kristallographie und Petrographie **7**, 65, 1918. Die röntgenometrischen Methoden zur Ermittlung der Kristallstruktur.

$(\alpha_n \beta_n \gamma_n)$ usw. besitzen; (hkl) sind die Netzebenenindizes einer bestimmten Reflexion. Wollen wir also für den früher¹⁾ diskutierten Fall des Osmiums z. B. die Amplituden der letzten drei Reflexionen, (300), (204) und (105), miteinander vergleichen, wobei wir annehmen, daß die zwei im Elementarparallelepiped des Osmiums befindlichen Atome die Koordinaten $(0\ 0\ 0)$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ besitzen, dann brauchen wir lediglich diese Werte in die obige Gleichung einzusetzen, um auf diese Weise die Amplitude für die drei Reflexionen zu berechnen. Da in diesem Falle nur eine einzige Atomart im Gitter vorhanden ist, infolgedessen $A_1 = A_2 = A_n$, können wir den Faktor A weglassen.

Die Amplitude berechnet sich somit für die (300)-Reflexion zu

$$\begin{aligned} \underline{A_{(300)}^2} &= [\cos 2\pi(3 \cdot 0 + 0 + 0) + \cos 2\pi(3 \cdot \frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + 0 \cdot \frac{1}{2})]^2 \\ &\quad + [\sin 2\pi(3 \cdot 0 + 0 + 0) + \sin 2\pi(3 \cdot \frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + 0 \cdot \frac{1}{2})]^2 \\ &= [\cos 0 + \cos 4\pi]^2 + [\sin 0 + \sin 4\pi]^2 \\ &= [1 + 1]^2 + [0 + 0]^2 = 4. \end{aligned}$$

Für die (204)-Reflexion ist

$$\begin{aligned} \underline{A_{(204)}^2} &= [\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi(2 \cdot \frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + 4 \cdot \frac{1}{2})]^2 \\ &\quad + [\sin 2\pi(0) + \sin 2\pi(2 \cdot \frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + 4 \cdot \frac{1}{2})]^2 \\ &= \left[\cos 0 + \cos \frac{20\pi}{3} \right]^2 + \left[\sin 0 + \sin \frac{20\pi}{3} \right]^2 \\ &= [\cos 0 + \cos 120^\circ]^2 + [\sin 0 + \sin 120^\circ]^2 \\ &= [-0,5]^2 + [0,866]^2 = 1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{A_{(105)}^2} &= [\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi(\frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + \frac{5}{2})]^2 \\ &\quad + [\sin 2\pi(0) + \sin 2\pi(\frac{2}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} + \frac{5}{2})]^2 \\ &= \left[\cos 0 + \cos \frac{19\pi}{3} \right]^2 + \left[\sin 0 + \sin \frac{19\pi}{3} \right]^2 \\ &= [1 + \cos 60^\circ]^2 + [0 + \sin 60^\circ]^2 \\ &= [1,50]^2 + [0,866]^2 = 3. \end{aligned}$$

Hat man eine Verbindung mit zwei oder mehreren Atomarten, dann muß noch die Ordnungszahl A eingesetzt werden, da das Reflexionsvermögen proportional der Elektronenzahl ist, welche man sich in den einzelnen Gitterpunkten versammelt denken kann. Will man z. B. die Amplituden zweier Steinsalzreflexionen vergleichen, dann ist die Amplitude wie folgt zu berechnen.

¹⁾ Siehe S. 25.

Die Atomkoordinaten des regulär kristallisierenden Steinsalzes sind

$$4 \text{ Na: } (0 \ 0 \ 0), \quad \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right),$$

$$4 \text{ Cl: } \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ 0\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right).$$

Es sollen die Amplituden der Linien (331) und (420) verglichen werden ¹⁾. Es ist

$$\begin{aligned} \underline{A_{(331)}^2} &= [10 \cdot \cos 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot 0) + 10 \cos 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 0) \\ &\quad + 10 \cos 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{1}{2}) + 10 \cos 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2}) \\ &\quad + 18 \cos 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2}) + 18 \cos 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{1}{2}) \\ &\quad + 18 \cos 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 0) + 18 \cos 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot 0 + 1 \cdot 0)]^2 \\ &\quad + [10 \sin 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot 0) + 10 \sin 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 0) \\ &\quad + 10 \sin 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{1}{2}) + 10 \sin 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2}) \\ &\quad + 18 \sin 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2}) + 18 \sin 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{1}{2}) \\ &\quad + 18 \sin 2\pi(3 \cdot 0 + 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 0) + 18 \sin 2\pi(3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot 0 + 1 \cdot 0)]^2 \\ &= [10 \cos 14\pi + 10 \cos 6\pi + 10 \cos 4\pi + 10 \cos 4\pi \\ &\quad + 18 \cos 7\pi + 18 \cos \pi + 18 \cos 3\pi + 18 \cos 3\pi]^2 \\ &\quad + [10 \sin 14\pi + 10 \sin 6\pi + 10 \sin 4\pi + 10 \sin 4\pi \\ &\quad + 18 \sin 7\pi + 18 \sin \pi + 18 \sin 3\pi + 18 \sin 3\pi]^2 \\ &= [10,4 + 18(-4)]^2 + [10,0 + 18,0]^2 = [-32]^2 = \mathbf{1020}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{A_{(420)}^2} &= [10 \cos 2\pi(0) + 10 \cos 2\pi(3) + 10 \cos 2\pi(2) + 10 \cos 2\pi(1) \\ &\quad + 18 \cos 2\pi(3) + 18 \cos 2\pi(0) + 18 \cos 2\pi(1) + 18 \cos 2\pi(2)]^2 \\ &\quad + [10 \sin 2\pi(0) + 10 \sin 2\pi(3) + 10 \sin 2\pi(2) + 10 \sin 2\pi(1) \\ &\quad + 18 \sin 2\pi(3) + 18 \sin 2\pi(0) + 18 \sin 2\pi(1) + 18 \sin 2\pi(2)]^2 \\ &= [10,4 + 18,4]^2 + [10,0 + 18,0]^2 = [112]^2 = \mathbf{12,600}. \end{aligned}$$

Die Intensität einer Röntgenlinie hängt jedoch nicht nur von der Amplitude ab, sondern auch von einer Anzahl von Korrektionsgliedern, welche noch an dem Strukturfaktor anzubringen sind. Das ist erstens einmal der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$, da die Streustrahlung bei unpolarisierter Primärstrahlung polarisiert ist, zweitens der Lorentzfaktor $1/H_2$. Dieser ist ein Summationsfaktor, welcher die Summe aller Nebenerscheinungen angibt. Denn er erzeugt zwar ein paralleles Strahlenbündel von einer bestimmten Wellenlänge in jener Richtung, für welche die Bragg'sche Gleichung streng erfüllt, eine Intensität, welche proportional der bestrahlten Atomzahl ist. Es ist aber auch noch in allen benachbarten Lagen eine gewisse Intensität vor-

¹⁾ Statt der Ordnungszahlen sind für A_1 und A_2 die Elektronenzahlen von Na' und Cl' eingesetzt.

handen, denn es reflektieren ja nicht nur genau passend eingestellte Kriställchen, sondern auch Kriställchen, welche nur um kleine Beträge verdreht sind, geben noch immer merkliche Reflexionsintensitäten. Drittens muß noch ein Häufigkeitsfaktor Z in Rechnung gesetzt werden, welcher angibt, in wieviel verschiedenen Lagen eine Netzebene (hkl) im Gitter vorkommt. Denn bei der regellosen Anordnung eines Kristallpulvers kommt jede Netzebene proportional zu den Stellungen, in denen sie eine Kristallform begrenzen kann, zur Reflexion. So kommt bei regulärer Symmetrie die Würfelfläche (100) sechsmal, die Oktaederfläche (111) achtmal, die Rhombendodekaederfläche (110) zwölfmal und eine beliebige Fläche (hkl) achtundvierzigmal zur Reflexion. Viertens wäre noch der Debyefaktor, welcher die Temperaturabhängigkeit der Intensität diskutiert, zu berücksichtigen. Da jedoch Aufnahmen, welche zu Strukturbestimmungen dienen, meist bei Zimmertemperatur gemacht werden, kann dieser Faktor im allgemeinen vernachlässigt werden. Berücksichtigen wir die Korrektionsglieder, dann ist also die Intensität eines reflektierten Strahles folgendem Ausdruck gleichzusetzen:

$$J_{(hkl)} = \{ [A_1 \cos 2\pi(\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \cos 2\pi(\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + \dots + A_n \cos 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)]^2 + [A_1 \sin 2\pi(\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \sin 2\pi(\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + \dots + A_n \sin 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)]^2 \} \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \cdot Z \cdot 1/H^2.$$

Der Lorentzfaktor H^2 berechnet sich für die einzelnen Kristallsysteme wie folgt, wenn a, b, c die drei Parameter der als Koordinatenachsen benutzten Gitterlinien sind und B das Supplement des Winkels β ist:

für monokline Symmetrie

$$H^2 = h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 + 2 h l a b^2 c \cos B,$$

für rhombische Symmetrie

$$H^2 = h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 + l^2 a^2 b^2,$$

für tetragonale Symmetrie

$$H^2 = [(h^2 + k^2) c^2 + l^2 a^2] a^2,$$

für reguläre Symmetrie

$$H^2 = (h^2 + k^2 + l^2) a^4$$

und für hexagonale Symmetrie

$$H^2 = a^2 c^2 (h^2 + k^2 + hk) + \frac{3}{4} l^2 a^4.$$

Wollen wir also die Intensität der drei letzten Osmiumreflexionen vergleichen, deren Amplituden wir bereits berechnet haben, dann müssen wir die Amplituden noch mit den Korrektionsgliedern multiplizieren.

Nach S. 73 berechneten sich die Amplituden der drei letzten Os-Linien zu

$$A_{(300)}^2 = 4,$$

$$A_{(204)}^2 = 1,$$

$$A_{(105)}^2 = 3.$$

Nach S. 25 waren die Gleitwinkel $\vartheta/2$ dieser drei Linien

$$\vartheta/2_{(300)} = 78,0^\circ, \quad \vartheta/2_{(204)} = 75,5^\circ, \quad \vartheta/2_{(105)} = 72,2^\circ,$$

so daß sich der Polarisationsfaktor ergibt:

$$\text{für } (300): (1 + \cos^2 156,0^\circ) = 1,83,$$

$$\text{„ } (204): (1 + \cos^2 151,0^\circ) = 1,76,$$

$$\text{„ } (105): (1 + \cos^2 144,4^\circ) = 1,66.$$

Der Lorentzfaktor ist vereinfacht ($a:c = 1:1,59$):

$$H^2 \cdot \frac{4}{3 a^4} = \frac{4 c^2}{3 a^2} (h^2 + k^2 + hk) + l^2,$$

$$\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{4}{3} \cdot (1,59)^2 = 3,38,$$

$$\text{für } (300): \frac{4}{3 a^2} \cdot H^2 = 3,38 \times 9 + 0 = 30,6,$$

$$\text{„ } (204): \frac{4}{3 a^2} \cdot H^2 = 3,38 \times 4 + 16 = 29,5,$$

$$\text{„ } (105): \frac{4}{3 a^2} \cdot H^2 = 3,38 \times 1 + 25 = 28,38.$$

Der Zähligkeitsfaktor Z ist für (300) 2, für (204) und für (105) 4, denn es können folgende Flächen vorkommen, welche alle zu derselben Reflexion beitragen:

$$(300) \text{ und } (\bar{3}00); (204), (20\bar{4}), (\bar{2}04) \text{ und } (\bar{2}0\bar{4});$$

$$(105), (10\bar{5}), (\bar{1}05) \text{ und } (\bar{1}0\bar{5}).$$

Somit ergibt sich die berechnete Intensität der drei Flächen zu folgendem Wert:

$$J_{(300)} = 4 \times 1,83 \times 30,6 \times 2 = 449,$$

$$J_{(204)} = 1 \times 1,76 \times 29,5 \times 4 = 208,$$

$$J_{(105)} = 3 \times 1,66 \times 28,38 \times 4 = 566.$$

Ihre Intensitäten müssen also im Verhältnis 2,15 : 1 : 2,75 zueinander stehen, wenn die angenommenen Atomkoordinaten richtig sind.

Für Intensitätsvergleiche empfiehlt es sich, in den meisten Fällen Linien zu betrachten, deren Gleitwinkel zwischen 45 und 90° liegen. Denn in diesem Gebiet sind die Linien relativ unabhängig von Absorptionerscheinungen der verwendeten Strahlung im Präparat. Wir haben bereits früher gesehen, daß bei Verwendung von Kupferstrahlung und Wolfram als reflektierender Substanz die Eindringungstiefe der Strahlung im Präparat nur etwa 10 μ betrug. Es wird infolgedessen zu den Reflexionen mit kleinem Gleitwinkel eine bedeutend kleinere Anzahl von Kriställchen beitragen als zu den Reflexionen mit großem Gleitwinkel, wie aus Abb. 67 hervor-

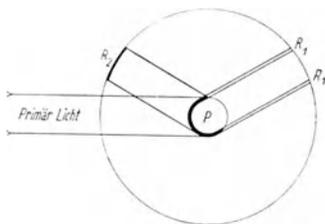


Abb. 67. Einfluß von Präparatdicke und Absorptionskoeffizienten des Präparates auf den Charakter der Reflexion.

geht. R_1 ist eine Reflexion vom Präparat P mit kleinem Gleitwinkel ($\vartheta/2 < 45^\circ$), R_2 mit großem Gleitwinkel ($\vartheta/2 > 45^\circ$). Es ist aus Abb. 67 ersichtlich, daß für R_1 eine viel kleinere Fläche des durchstrahlten Präparats in Betracht kommt als für R_2 , da infolge der Absorption lediglich der schwarz ausgezogene Teil des Präparats reflektiert. Im allgemeinen wird sich der Strukturfaktor nur bilden lassen, wenn nur wenig unbekannte Parameter zu berechnen sind, und auch dann wird sich der Parameter in den meisten Fällen nur angenähert berechnen lassen, wenn nicht seine Lage durch Symmetriebedingungen festgelegt ist. Wesentlich erleichtert kann die Bestimmung eines Parameters noch dadurch werden, daß man bei einer angenommenen Struktur mit Hilfe der Bragg'schen Atomradien probiert, ob man zu einem Elementarparallelepiped kommt, in welchem die Atome nicht zu eng oder zu nahe aneinanderliegen. Mag den Bragg'schen

Atomradien auch keinerlei konkrete Bedeutung zukommen, so leisten sie doch bei der Diskussion der Raumerfüllungsverhältnisse in einem Elementarparallelepiped wertvolle Dienste, wenn man berücksichtigt, daß der Atomradius eines beliebigen Elements bei ein und derselben Wertigkeit in allen kristallisierten Verbindungen konstant ist¹⁾. Besonders die Goldschmidtsche Betrachtungsweise über den Aufbau der Kristalle, welche eine erweiterte Formulierung der Braggschen Hypothese darstellt, ist bei der Diskussion der Kristallstrukturen von größtem Wert²⁾.

Mit Hilfe der Strukturfaktorbildung ist es auch unter Umständen möglich, zu entscheiden, ob das Gitter aus neutralen Atomen oder aus Ionen aufgebaut ist. Bei der Berechnung der Intensitäten der beiden Steinsalzlinsen auf S. 74 hatten wir angenommen, daß die Gitterpunkte aus elektrisch geladenen Ionen bestehen, und infolgedessen für die Werte A_1 und A_2 die Zahlen 10 und 18 (Elektronen des Natriumions und des Chlorions) angenommen. Es können jedoch auch Gitter aus neutralen Atomen bestehen, wie z. B. die von K. Becker und F. Ebert³⁾ untersuchten metallisch leitenden binären Carbide und Nitride. In diesen Fällen sind dann natürlich die Ordnungszahlen der betreffenden Elemente einzusetzen. Ist, wie bei Elementen mit niedrigem Atomgewicht, das Verhältnis der Ordnungszahlen und der Elektronenzahlen der Ionen relativ groß, dann läßt sich manchmal feststellen, ob der Strukturfaktor eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten ergibt, wenn man neutrale Atome oder wenn man Ionen annimmt. Doch soll hervorgehoben sein, daß dies kein absolut sicheres Mittel zur Entscheidung dieser Frage ist, und daß unter Umständen die räumliche Ausdehnung der Atome im Gitter bei der Strukturfaktorbildung berücksichtigt werden muß⁴⁾. Im allgemeinen wird man zu der Frage, ob Ionen- oder Atomgitter, noch andere physikalische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Härte, Schmelzpunkt, heranziehen müssen.

¹⁾ Vgl. K. Becker, Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der chemischen Forschung. Sammlung Vieweg, Nr. 73, S. 58.

²⁾ Goldschmidt, Berichte d. Deutschen chem. Ges. **60**, 1263, 1927. Kristallbau und chemische Zusammensetzung.

³⁾ K. Becker und F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **31**, 268, 1925: Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride.

⁴⁾ Vgl. dazu van Arkel, Zeitschr. f. Phys. **37**, 672, 1926. Über die Entscheidung zwischen Ionengitter und Atomgitter auf röntgenspektroskopischem Wege.

V. Die Verwendbarkeit der einzelnen röntgenographischen Methoden.

1. Allgemeines.

Bei der Diskussion über die Anwendbarkeit der einzelnen Verfahren ist zu berücksichtigen, daß mit jeder der besprochenen Methoden verschiedene Erscheinungen sichtbar gemacht werden können, und daß die Fehlergrenzen aller Methoden verschieden sind. Mit den monochromatischen Verfahren, also vor allem mit dem Drehkristallverfahren und mit dem Debye-Scherrerverfahren, kann man die absolute Größe der Gitterabstände ausmessen, das Elementarparallelepiped bestimmen und daraus die Dichte der aufgenommenen Verbindung berechnen. Durch Aufnahme bei hoher Temperatur kann man Modifikationsänderungen und Umwandlungspunkte einer Substanz bestimmen. Schwankungen in den Gitterkonstanten, welche durch Gitterdeformationen oder Mischkristallbildung oder auch durch Temperatureinflüsse hervorgerufen werden, lassen sich ebenfalls leicht feststellen. Man kann ferner ermitteln, wieweit infolge irgend eines Bearbeitungsvorganges eine Änderung in der Kristallorientierung eingetreten ist, und man kann aus dem Röntgenogramm sehen, ob der Bearbeitungsvorgang stark oder schwach war, je nachdem, ob eine ideale Deformationsstruktur oder Übergänge von einer regellosen Kristallorientierung zu einer Deformationsstruktur vorliegen.

Endlich kann die Existenz mehrerer Phasen nebeneinander nachgewiesen werden, was in metallographischer Hinsicht oft sehr wertvoll ist, und es kann der Nachweis erbracht werden, wieweit sich diese Phasen eines metallographischen Systems von den reinen Ausgangskomponenten unterscheiden. Denn es wird ja das Gitterspektrum einer jeden Substanz unabhängig von den anderen bereits vorhandenen entworfen. Es ist für diese metallographischen Betrachtungen gar nicht einmal nötig, daß die Kristallstruktur der einzelnen Phasen bekannt ist. Denn da jede Phase durch die Gleitwinkel ihres Gitterspektrums und durch die Intensität der einzelnen Linien zur Genüge charakterisiert ist, genügt ja schon die Kenntnis des Debye-Scherrer-Röntgenogramms einer einzelnen Phase, um das Debye-Scherrer-Röntgenogramm eines aus mehreren Phasen bestehenden Systems deuten zu können.

Bei diesen angeführten Vorteilen des Debye-Scherrerdiagramms und des Drehkristalldiagramms dürfen wir andererseits die Nachteile nicht vergessen. Für reine Strukturbestimmungen besteht ein Nachteil des Debye-Scherrerdiagramms und auch des Drehkristalldiagramms darin, daß sie nur bei hoher Symmetrie der zu bestimmenden Struktur eine eindeutige Auswertung zulassen. Es sind deshalb Strukturbestimmungen, die lediglich aus dem Debye-Scherrerdiagramm gewonnen sind, stets mit einiger Kritik zu betrachten, wenn keinerlei sonstige Anhaltspunkte für diese Bestimmung vorliegen. Abgesehen aber von der gewissen Vieldeutigkeit von Strukturbestimmungen, bringt dieses Verfahren den großen Vorteil mit sich, mit kleinkristallinem Material arbeiten zu können und dadurch der Metallforschung ein unschätzbare Hilfsmittel zu bieten, denn die technische Metallforschung arbeitet ja ausschließlich mit kleinkristallinem Material.

Mit dem Laugeverfahren kann man, falls gut ausgebildete Kristalle vorliegen, die Symmetrie in der durchstrahlten Richtung mit einer viel größeren Genauigkeit feststellen als nach dem Debye-Scherrerverfahren. Liegen keine gut ausgebildeten Kristalle vor, dann ist es rein qualitativ und unter Umständen sogar auch quantitativ möglich, in Einkristallen geringe Verdrehungen oder Verbiegungen, wie sie durch mechanische Deformation oder durch Wachstumstörungen entstanden sein können, nachzuweisen, und zwar können wir hier schon so geringe Abweichungen von einer idealen Einkristallstruktur fassen, welche uns im Debye-Scherrerdiagramm oder im Drehkristalldiagramm noch entgehen.

Rekristallisationserscheinungen sind mit Hilfe von beiden Verfahren zu fassen. Hier wird die Genauigkeit bei der Festsetzung der Rekristallisationsschwelle im Debye-Scherrerverfahren wohl etwas größer sein als im Laugeverfahren, wenngleich es natürlich in beiden Fällen sehr auf die Form, Größe und auf die durchstrahlte Schicht des betreffenden Präparats ankommt, mit anderen Worten, auf die Anzahl der durchleuchteten Kristalle. Man wird also nach Möglichkeit sich nicht nur auf eines der beiden Verfahren beschränken, sondern beide sinngemäß verwenden, um sämtliche röntgenographischen Aussagen über das zu untersuchende Präparat erschöpfend behandeln zu können.

Es soll nun im folgenden an Hand einiger praktischer Beispiele gezeigt werden, was das Röntgenverfahren bei der Beurteilung der ver-

schiedensten Fragen zu leisten vermag, wo es den chemischen und metallographischen Methoden überlegen und auch unterlegen ist, wie weit seine Genauigkeit gegenüber anderen Methoden geht und ob seine Anwendung bei gleicher Genauigkeit wie die anderer Methoden gegenüber diesen Zeitersparnis und materielle Vorteile bringt.

2. Chemische Fragen.

1. Nachweis der einzelnen Bestandteile eines Gemisches.

Es liegt ein Pulver vor, von dem zu entscheiden ist, ob es aus einem Gemisch von KCl und NaBr oder KBr und NaCl besteht.

Diese chemisch nicht zu entscheidende Frage ist mittels des Debye-Scherrerverfahrens bei einer ein- bis zweistündigen Aufnahme zu lösen. Beide Substanzen kristallisieren regulär, ihre Gitterkonstanten sind bekannt. Sie liegen für alle vier in Frage kommenden Verbindungen genügend weit auseinander:

Verbindung	KCl	NaBr	KBr	NaCl
d_{100} Å	6,26	5,95	6,60	5,62

Es müssen sich nun die Gleitwinkel aller Interferenzlinien des Debye-Scherrer-Röntgenogramms in zwei quadratische Formen einreihen lassen, die im Falle, daß KCl und NaBr anwesend sind, wie folgt lauten:

$$\sin^2 \vartheta/2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot 6,26} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2),$$

$$\sin^2 \vartheta'/2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot 5,95} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2),$$

und im Falle, daß KBr und NaCl vorhanden sind:

$$\sin \vartheta/2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot 6,60} \right) (h^2 + k^2 + l^2),$$

$$\sin \vartheta'/2 = \left(\frac{\lambda}{2 \cdot 5,62} \right) (h^2 + k^2 + l^2).$$

Die rechnerische Auswertung dauert höchstens eine Stunde. Im Falle, daß dieselbe Frage betriebsmäßig auftaucht und für alle möglichen zu erwartenden Röntgenogramme Schablonen vorliegen, nimmt die Auswertung noch keine fünf Minuten in Anspruch.

2. Nachweis eines zweiten Bestandteils in einem Gemenge, in dem ein Bestandteil der Menge nach vorherrscht.

a) Es soll entschieden werden, ob in einem hochgeglühten Wolframpulver oder einem gesinterten Wolframstab Kohlenstoff vorhanden ist.

Mittels des Debye-Scherrerverfahrens ist diese Frage auf Grund von folgender Überlegung zu lösen. In einem hochoverhitzten Wolfram-Kohlenstoffgemisch mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt kann nur gebundener Kohlenstoff vorhanden sein. Bei Zimmertemperatur bestehen aber nur zwei beständige Wolframcarbide mit bekanntem Raumgitter¹⁾. Bei sehr kleinem Kohlenstoffgehalt des Wolframs wird nur das Carbid W_2C mit 3,15% C vorkommen. Bis zu welcher Genauigkeit läßt sich dieses mittels des Debye-Scherrerverfahrens im Wolfram nachweisen?

Die Gleitwinkel, $\sin \vartheta/2$ -Werte und die den einzelnen Interferenzlinien zugeschriebenen Indizestriplets der reflektierenden Netzebene des regulär kristallisierenden Wolframs und des hexagonal kristallisierenden Diwolframcarbids sind in Tabelle 10 angegeben. (Für Cu-Strahlung $K\alpha = 1,545 \text{ \AA}$, wobei die β -Strahlung mittels einer Nickelfolie absorbiert ist.) Bei sehr geringen Mengen von W_2C werden im

Tabelle 10a. Wolfram.

J	$\delta/2$	$\sin \delta/2$	(hkl)	J	$\delta/2$	$\sin \delta/2$	(hkl)
st	20,1	0,343	110	m-st	50,1	0,767	310
m	29,0	0,485	200	m	56,9	0,838	222
st	36,4	0,593	211	s st	65,1	0,907	321
m-st	43,3	0,684	220	m	75,9	0,970	400

Tabelle 10b. W_2C .

J	$\delta/2$	$\sin \delta/2$	(hkl)	J	$\delta/2$	$\sin \delta/2$	hkl
m	17,5	0,301	100	st	50,1	0,767	203
m	19,35	0,331	002	m	51,5	0,783	210
st	20,1	0,344	101	st	53,0	0,799	211
m-st	26,0	0,438	102	m	55,5	0,824	114
st	31,1	0,517	110	m-st	57,8	0,846	212
m-st	35,1	0,576	103	m-st	59,6	0,863	105
st	37,4	0,607	112	m	61,5	0,879	204
st	37,9	0,614	201	m-st	62,7	0,888	300
m	40,5	0,619	004	s st	67,3	0,922	213
m	42,3	0,673	202	s st	70,8	0,944	302
s s	45,0	0,707	113	s	75,9	0,970	115
m	45,8	0,717	104	m	77,5	0,976	006

J = Intensität; m = mittel; st = stark; s = schwach; s s = sehr schwach; s st = sehr stark.

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **51**, 481, 1928. Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide.

Röntgenogramm nur die sehr starken Linien sichtbar sein. Es sind dies die in Tabelle 10b mit s st bezeichneten Linien (213) und (302) mit den Gleitwinkeln bei $67,3$ und $70,8^\circ$. In einem Gemisch von Wolfram mit W_2C werden diese Linien, da sich ja die Raumgitterspektren des Wolframs und des Diwolframcarbids unabhängig voneinander überlagern, zwischen den Wolframlinien (321) und (400) mit den entsprechenden Gleitwinkeln $65,1$ und $75,9^\circ$ liegen und, da bei einer Vermessung die starken Wolframlinien leicht als Bezugslinien verwendet werden können, mit großer Sicherheit festzustellen sein.

Die Genauigkeit, mit welcher die W_2C -Linien im W noch nachgewiesen werden können, beträgt etwa 2% (W_2C^1). Bei diesem Mengenverhältnis sind die beiden erwähnten Linien gerade noch sichtbar. Dieses entspricht einem Kohlenstoffgehalt des Gemenges von $0,07\%$.

Bei einer gut belasteten Metallröntgenröhre beträgt die Aufnahmezeit in diesem Falle $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden.

b) Nachweis von grauem Zinn neben weißem Zinn.

Die Arbeitsweise ist in diesem Falle die gleiche wie beim Nachweis von W_2C in W. Auch hier ist die Kenntnis der Röntgenogramme des weißen Zinns und des grauen Zinns notwendig. Versuche, die von Kolkmeyer²⁾ durchgeführt wurden, ergaben eine Nachweisbarkeitsgrenze der beiden Zinnmodifikationen von etwa 10% .

c) Nachweis von Verunreinigungen in natürlichem Graphit.

Ein Schulbeispiel dafür, wie mechanisch anhaftende Verunreinigungen einer Substanz bei der röntgenographischen Strukturbestimmung stören können, ist Graphit. Im Debye-Scherrer-Röntgenogramm des Graphits treten stets einige sehr schwache Linien auf, welche sich zwar in die für das Graphitgitter aufgestellte quadratische Form einreihen ließen und durch diese indiziert werden konnten, welche aber andererseits durch den Strukturfaktor nicht erklärt werden konnten. Denn nach dem Strukturfaktor hätte ihre Intensität Null sein müssen. Die eingehende Untersuchung von F. Ebert³⁾ über das Raumgitter des

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Metallkunde **20**, 437, 1928. Über das System Wolfram-Kohlenstoff.

²⁾ Kolkmeyer, Zeitschr. physikal. Chem. **136**, 45, 1928. Die Untersuchung auf physikalische Reinheit mittels Pulverröntgenogramme.

³⁾ F. Ebert, Dissertation Greifswald, 1925. Die Anomalien der Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrermethode und die experimentelle Prüfung der Strukturvorschläge für Graphit.

Graphits ergab die Tatsache, daß sich sechs schwache Linien im Röntgenogramm des Graphits mit je drei der stärksten Linien des Quarzes und des Kaolins decken. Da der Aschengehalt des Graphits etwa 6 % betrug, sind also mindestens 3 % Quarz oder Kaolin auf diese Weise im Graphit noch leicht nachzuweisen und als solche zu identifizieren.

3. Nachweis von Oberflächenschichten.

Oberflächenschichten können ebenfalls leicht mittels des Debye-Scherrerverfahrens untersucht werden. Es empfiehlt sich nur in diesem

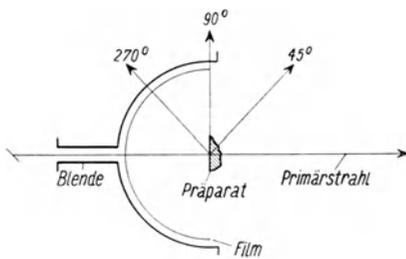


Abb. 68. Debye-Scherrerkamera für große Werkstücke.

Falle, falls nicht gerade Drähte, sondern Bleche oder größere Werkstücke vorliegen, im Debye-Scherrerdiagramm die Interferenzen nur von $\vartheta = 90$ bis 180° aufzunehmen und mit einer von der allgemeinen Konstruktion etwas abweichenden Kamera zu arbeiten. (Vgl. Abb. 68.) Die in dieser Abbildung dargestellte Kamera

hat außerdem den Vorteil, daß das Werkstück nicht verkleinert werden muß, wenn es sich lediglich um Aufnahme der Oberfläche handelt.

Wie tief ein Röntgenstrahl in eine Schicht einzudringen vermag, hängt von der Wellenlänge und dem Absorptionsvermögen der zu untersuchenden Substanz ab¹⁾. Für $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung, welche wohl meistens verwendet wird, ist z. B. die Schichtdicke, von welcher die Intensität des einfallenden Strahles von einer Substanz um die Hälfte geschwächt wird, in Tabelle 11 angegeben (2. Reihe).

Stoffe mit höherem Atomgewicht werden vermöge ihres höheren Absorptionsvermögens bei gleicher Strahlenhärte in geringerer Schicht durchleuchtet als Stoffe mit niedrigerem Atomgewicht. Stoffe mit gleichen Absorptionsvermögen werden von kurzwelligeren Strahlen in tieferen Schichten durchdrungen als von langwelligeren Strahlen. In

¹⁾ Nach Glocker (Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927) ist die Halbwerttsschicht einer Substanz vom Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\rho}$, $h = \frac{0,69}{\mu}$, eine bestimmte Strahlung vorausgesetzt.

Tabelle 11 ist zum Vergleich die Halbwertsschicht für Molybdänstrahlung angeführt (3. Reihe).

Tabelle 11.

	Halbwertsschicht	
	Cu $K\alpha$ mm	Mo $K\alpha$ mm
Luft	690	4870
Wasser	0,8	6,9
Kohlenstoff	0,82	5,7
Aluminium	0,056	0,5
Silber	0,0026	0,22
Blei	—	0,0034

Tritt nun die Problemstellung auf, die Oberfläche eines beliebigen Werkstückes zu untersuchen, dann wird am zweckmäßigsten mittels der angegebenen Kamerakonstruktion das Debye-Scherrerdiagramm aufgenommen und dieses mit anderen Röntgenogrammen von reinen Substanzen, welche in der Oberfläche vermutet werden, verglichen. Um z. B. die Oberflächenschicht von gehämmerten Wolframstäben zu erkennen, wird zum Vergleich das Röntgenogramm des WO_2 , WO_3 , W_2C herangezogen werden müssen. Es zeigt sich dann, daß die Oberflächenschicht aus einem Gemisch von WO_2 und WO_3 besteht. Da in diesem Falle die W-Linien noch sehr stark sichtbar sind, kann in roher Annäherung geschätzt werden, daß die Oxydschicht höchstens einige μ beträgt.

Bis zu welchen Schichtdicken die röntgenographische Nachweisbarkeitsgrenze liegt, ist natürlich von Fall zu Fall verschieden. Bei geeigneter Strahlung, d. h. bei einer Strahlung, welche nicht in der Nähe der Eigenstrahlung eines der Elemente der zu untersuchenden Substanz liegt, ist bei hochatomigen Stoffen, wie etwa bei Wolfram, die Grenze bei ungefähr 0,1 bis 0,2 μ . Bei niedriger atomigen Stoffen, wie etwa Graphit, müssen die Schichten, um noch gut wahrnehmbare und meßbare Interferenzen zu geben, etwas dicker sein, schätzungsweise bei Graphit 1 μ , wenn in beiden Fällen die gleiche Korngröße vorliegt.

4. Unterscheidung einer chemischen Verbindung von einem Mischkristall.

Eine chemische Verbindung können wir kristallstrukturtheoretisch dahingehend definieren, daß jedes einzelne Atom im Kristallgitter kristallographisch definierte Punktlagen einnehmen muß. Im Falle des

CsCl, welches regulär raumzentriert mit den Atomkoordinaten Cs (0 0 0), Cl ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) kristallisiert, können wir z. B. sagen, daß im Raumgitter stets das Cl-Ion von acht Cs-Ionen umgeben sein muß, mit anderen Worten also das Cl-Ion stets in der Mitte eines Würfels sitzt, deren Eckpunkte von acht Cs-Ionen gebildet sind.

Anders ist es bei einem Mischkristall. Als Beispiel soll ein Mischkristall von 50 Atomprozent W und 50 Atomprozent Ta dienen, welcher ebenfalls regulär raumzentriert kristallisiert. In diesem Falle können jedoch sowohl in den Eckpunkten des Würfels als auch in der Würfelmitte W- bzw. Ta-Atome angeordnet sein. Ihre Verteilung im Raumgitter erfolgt nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen, und man kann sich die Anordnung der W- und Ta-Atome so vorstellen, daß sich ein mehr oder minder großer Bezirk von innen zentrierten Wolframwürfelchen mit ebensolchen Tantalwürfelchen abwechselt.

a) Ist W_2C eine chemische Verbindung oder eine feste Lösung von C in W?

Abgesehen von den chemischen Eigenschaften, welche für eine definierte chemische Verbindung sprechen, erbringt auch das Debye-Scherrer-Röntgenogramm den Beweis hierfür. Es ist das W_2C insofern ein interessantes Beispiel, als das Reflexionsvermögen vom W und C infolge ihrer sehr verschiedenen Elektronenzahlen (74 : 6) sehr verschieden ist. Vorwiegend werden daher die W-Atome zur Reflexion beitragen, und nur durch Strukturfaktorbildung und Aufsuchung der Linien, an deren Entstehung die C-Atome den vorwiegenden Anteil haben müssen, wird es möglich sein, die Lage der C-Atome im Raumgitter zu bestimmen. Kann aber den C-Atomen eine definierte Gitterpunktanordnung zugeschrieben werden, dann liegt auf alle Fälle eine chemische Verbindung vor.

Das Röntgenogramm des W_2C und seine Auswertung ist bereits in Tabelle 10b, S. 82 angegeben.

Sämtliche gemessenen Interferenzen lassen sich durch die quadratische Form

$$\sin^2 \delta/2 = 0,0875 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0266 l^2$$

beschreiben, woraus die Kantenlänge des hexagonalen Elementarparallelepipeds $a = 2,99$, $c = 4,71 \text{ \AA}$, $c/a = 1,575$ folgt¹⁾.

¹⁾ K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **51**, 481, 1928. Die Kristallstruktur der Wolframcarbide.

Das Elementarparallelepiped enthält 1 W_2C -Molekül.

Bei Betrachtung von Tabelle 10b ist ersichtlich, daß zwei sehr schwache Linien auftreten, deren Intensität bei hexagonal dichtester Kugelpackung Null sein müßte (vgl. Osmiumlinien). Es sind dies die Linien (113) und (115). Dieser Befund spricht dafür, daß eine kleine Abweichung von hexagonal dichtester Kugelpackung in Richtung der c-Achse vorliegt. Die Atomkoordinaten des W_2C sind also:

$$C(000), W : (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} + p), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} - p).$$

Der Parameter p , welcher die Abweichung von der hexagonal dichtesten Packung in der Richtung der c-Achse diskutiert, ist aus dem Strukturfaktor zu berechnen.

Der Parameter p wird naturgemäß auf die Intensität der Linien (hkl) den größten Einfluß haben. Es soll deshalb die Intensität der Linien (110), (111), (112), (113), (114) und (115) aus dem Strukturfaktor berechnet werden, wobei wir p mit 0,02 annehmen.

In Tabelle 12 sind die für die angegebenen Linien (11 l) berechneten Werte der Amplitude des Lorentzfaktors und der endgültig berechnete Strukturfaktor angegeben (vgl. S. 72).

Tabelle 12.

hkl	A^2	ρ^0	$1/H^2$	Z	S
110	23 800	62,2	0,100	4	1450
111	140	65,0	0,011	8	15
112	19 800	74,8	0,071	8	1510
113	350	90,2	0,052	8	118
114	14 900	111,0	0,038	8	640
115	870	150,0	0,028	8	42,5

Es verhält sich demnach die berechnete Intensität der Linien (11 l)

$$\begin{aligned} J_{(110)} : J_{(111)} : J_{(112)} : J_{(113)} : J_{(114)} : J_{(115)} \\ = 34,3 : 0,35 : 35,5 : 0,43 : 15,0 : 1,0 \\ = st : ss : st : ss : m : s \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Werte mit den experimentell gemessenen, so geht daraus hervor, daß eine gute Übereinstimmung herrscht. Es ist deshalb anzunehmen, daß der Parameter p annähernd 0,02 beträgt. Für $p = 0,00$ und $p = 0,05$ stehen die berechneten Intensitäten nicht mehr im Einklang mit den gemessenen Werten. Für diese Gitterstruktur berechnet sich der kleinste Atomabstand $W-C$ zu $2,15 \text{ \AA}$, was in guter Übereinstimmung mit der Summe der Atomradien dieser

beiden Elemente steht ($C\ 0,765\ \text{Å}$, $W\ 1,365\ \text{Å}$). Somit steht fest, daß das Carbid W_2C keinesfalls als eine feste Lösung von C in W , sondern als eine chemische Verbindung aufzufassen ist.

b) Ist ein hoch gesinterter Stab mit 50 Atomprozent W und 50 Atomprozent Ta ein Mischkristall, eine chemische Verbindung oder ein Gemisch zweier Phasen?

α) Mischkristall. In diesem Falle darf nur ein Gitter auftreten, und zwar das Gitter der einen reinen Komponente. Es darf aber das Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien durch den Eintritt des zweiten Bestandteils in das Raumgitter des ersten nicht geändert werden. (Unterschied von Verbindung.) Weiter wird die Gitterkonstante eine Vergrößerung oder Verkleinerung erfahren, je nachdem, ob durch den regellosen Eintritt des zweiten Atoms in das Raumgitter des ersten das Gitter dilatiert oder komprimiert wird.

β) Chemische Verbindung. Es darf wie beim Mischkristall nur ein einziges Gitter auftreten, doch muß sich die Linienintensität ändern, und je nach dem Gittertyp müssen neue Linien auftreten.

γ) Mechanisches Gemenge. Es müssen die Linien zweier Gitter nebeneinander auftreten. Selbst wenn beide Phasen das gleiche Gitter besitzen, müssen die einander korrespondierenden Linien entsprechend den Unterschieden in den Gittergrößen gegeneinander verschoben sein.

Da im Falle des $Ta - W$ nur ein einziges Gitter im Röntgenogramm sichtbar ist, und die Gitterkonstante gegen jener des W und Ta verschoben ist (vgl. Abb. 47), ist der Mischkristall eindeutig nachgewiesen und die übrigen beiden Fälle ausgeschlossen.

Während bei den im vorangehenden erwähnten Beispielen ausschließlich das Debye-Scherrerverfahren zur Geltung kommt, werden bei der Lösung physikalischer Fragestellungen neben dem Debye-Scherrerverfahren auch das Drehkristall- und das Laueverfahren bevorzugt. Die Ursache liegt darin, daß bei den in der Praxis auftretenden Aufgaben es sich bei chemischen Problemen fast ausschließlich darum handelt, eine zweite Verbindung neben einer anderen nachzuweisen oder zu definieren. Da das Debye-Scherrer-Röntgenogramm einer Verbindung etwas für diese charakteristisch Konstantes darstellt, so wie etwa die D -Linie das Charakteristikum aller Natriumverbindungen ist, genügt dieses eine Verfahren den chemischen Ansprüchen. Anders liegen aber die Verhältnisse, wenn Korngröße, Kristallorientierung und

Gitterdeformation eine kennzeichnende Rolle spielen, wie dies bei den physikalischen Fragestellungen der Fall ist, wo eventuell die mechanische oder wärmetechnische Vorgeschichte einer Substanz geklärt werden soll.

3. Physikalische Fragen.

Sämtliche Fragen physikalischer Natur an ein Metall oder ein Werkstück nach seinem Aufbau lassen sich aus dem Liniencharakter des monochromatischen Röntgenogramms oder dem Charakter der Interferenzflecke des Lauediagramms beantworten. Wie Korngrößen größenordnungsmäßig bestimmt, Kristallorientierungen in gezogenen Drähten oder gewalzten Blechen erkannt und festgestellt, sowie Gitterdeformationen bei der Kaltbearbeitung gemessen werden, ist in den vorangehenden Kapiteln über die Abhängigkeit des Liniencharakters der nach den einzelnen Verfahren aufgenommenen Röntgenogramme ausführlich dargelegt. Es soll hier nur noch an Hand einiger Beispiele gezeigt werden, wie aus dem durch das Röntgenogramm erschlossenen derzeitigen Zustand Rückschlüsse auf die Vorbehandlung gezogen werden können.

1. Es liegt z. B. ein kleines Stück W-Draht vor, und es soll ohne Zerstörung des Drahtes festgestellt werden, ob es gezogener oder gespritzter Draht ist, bzw. welche Wärmebehandlung er vorher erfahren hat. Es liegen dann folgende Möglichkeiten vor:

a) Gezogene Drähte.

α) Ziehstruktur, kontinuierlicher Verlauf der Debye-Scherrerlinien, sämtliche Linien nicht aufgespalten (vgl. Abb. 42, S. 50). Ergebnis: Keine Wärmebehandlung über 800° C.

β) Wie α), nur die letzte Linie aufgespalten (vgl. Abb. 43, S. 50). Ergebnis: Wärmebehandlung zwischen 800 und 1200° C.

γ) Ziehstruktur mit diskontinuierlichem Verlauf der Linien, Aufspaltung vorhanden. Ergebnis: Kurze Wärmebehandlung bei etwa 1200° C.

δ) Ziehstruktur verschwunden, starker diskontinuierlicher Verlauf der Linien (vgl. Abb. 44, S. 50). Ergebnis: Wärmebehandlung über 1200° C.

b) Gespritzte Drähte zeigen dieselben Stufen wie ad a), nur zeichnen sie sich durch das Fehlen einer jeden Kristallorientierung aus.

2. Enthält ein Draht mit bestimmter Vorbehandlung einen einkristallinen Kern und zeigt dieser Kern Gitterdeformationen?

a) Diese Frage kann nach der S. 36 geschilderten Methode des schichtenweisen Abätzens mittels des Debye-Scherrer- und Drehkristallverfahrens beantwortet werden.

b) Ferner kann aber diese Untersuchung auch mit dem Laueverfahren geführt werden. Die Laue-Interferenzen des einkristallinen Kerns zeigen ohne weiteres an, ob Gitterdeformationen vorliegen oder nicht (vgl. Abb. 57 bis 60). Ein stark diffuser Hof um den Primärstrahl würde die Anwesenheit einer kleinkristallinen Oberflächenschicht ergeben.

3. Es soll bei einem optisch vollkommen klaren Diamanten entschieden werden, ob er innere Spannungen enthält.

Dies kann mittels Laueverfahren und mittels Braggverfahren entschieden werden. Ein idealer Diamant zeigt im Lauediagramm homogen geschwärzte Beugungsflecke, im Braggverfahren scharfe gerade Linien. Im anderen Falle sind die Interferenzen nach beiden Methoden zerissen und ausgefranst.

Diese wenigen Beispiele mögen zeigen, daß auch zur physikalischen Kennzeichnung eines Werkstoffes das Röntgenogramm ein gutes Hilfsmittel bietet. Auch selbst wenn es nicht in allen Fällen das entscheidende Experiment ist, wird es im Verein mit anderen Methoden immerhin manchen Einblick gewähren, der nicht nur wissenschaftlich, sondern auch praktisch, sei es als Betriebskontrolle oder sei es im Patentstreit, gut zu verwerten ist.

VI. Diagnostische Materialuntersuchung.

Während die in den vorangehenden Kapiteln geschilderten Untersuchungsmethoden mittels Röntgenstrahlen ausschließlich darauf beruhen, daß die von Kristallgittern reflektierten Röntgenstrahlen photographisch registriert und aus dem Charakter der Beugungsflecke Rückschlüsse auf das Kristallgitter gezogen werden, kennt man in der Technik noch eine zweite Art von Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Diese besteht analog der medizinischen Diagnostik darin, daß ein Werkstück von einem Röntgenstrahlenbündel direkt durchleuchtet wird. Befinden sich in dem Werkstück fremde Einschlüsse, wie Luft-

blasen, Schlacken, Seigerungen oder ähnliches, von einem anderen Absorptionsvermögen als das betreffende Werkstück selbst, dann wird im Röntgenshattenbild des betreffenden Körpers die Fehlstelle infolge ihrer mehr oder minder starken Absorption als heller oder dunkler Fleck erscheinen. Die Schattenbilder können entweder photographisch oder bei genügend großen Intensitätsunterschieden auch mittels eines Fluoreszenzschirms aufgenommen werden.

Die Technik dieser Metalldiagnostik ist besonders von R. Glocker¹⁾ und seinen Schülern ausgebildet worden. Die Dissertationen von Sterzel²⁾ und Neeff³⁾ geben wertvolle Hinweise bezüglich der Methodik.

Wir wollen die von Glocker aufgestellten Regeln für die diagnostische Materialuntersuchung nach der Absorptionsmethode diesem Kapitel voraussetzen. Sie sind in praktischer Erfahrung gewonnen und lauten:

„1. Für jedes Material und für jede Dicke gibt es eine gewisse günstige Spannung für den Betrieb der Röntgenröhre (4 cm Aluminium 80 kV, 10 cm Aluminium 110 kV, 6 cm Eisen 200 kV, 6 cm Messing 230 kV).“

„2. Die Nachweisbarkeit kleiner Fehlstellen wird erhöht durch Ausschaltung der im Probekörper entstehenden Sekundärstrahlung mittels einer vor der photographischen Platte angeordneten beweglichen Rasterblende.“

„3. Die im Zimmer entstehende Sekundärstrahlung ist von der Platte durch eine strahlensichere Umhüllung, welche die Rasterblende, die Platte und den Versuchskörper umschließt, abzuhalten.“

„4. Es sind Röhren mit möglichst scharfem Brennfleck zu verwenden; streifender Austritt der Röntgenstrahlen ist für die Erhöhung der Abbildungsschärfe günstig. Der Brennfleckabstand von der Platte soll bei nicht punktförmigem Brennfleck mindestens 50 cm betragen.“

„5. Es gibt eine bestimmte günstige Schwärzung ($S = 0,7$ bis $0,9$), bei der kleine Schwärzungsunterschiede vom Auge am leichtesten

¹⁾ Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

²⁾ Sterzel, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 22, 1924. Diss. Dresden, 1922.

³⁾ Ne eff, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 208, 1925. Diss. Stuttgart, 1924.

wahrgenommen werden. Anwendung stärkerer Schwärzungen bietet keinen Vorteil.“

„6. Die Entwicklung ist so vorzunehmen, daß die Schwärzungskurve möglichst steil verläuft, und daß gleichzeitig die Schleierschwärzung möglichst niedergehalten wird.“

1. Der Einfluß der Strahlenhärte oder, mit anderen Worten, der Betriebsspannung der Röhre auf die Nachweisbarkeit von Fehlstellen in

Tabelle 13.

Röhrenspannung kV	Kleinste erkennbare Fehlstelle mm	Belichtungszeit sec
50	0,5	720
80	0,6	210
100	0,7	60
130	0,9	30
170	1,2	10

einem 4 cm dicken Aluminiumblock und die zugehörige Belichtungszeit, ist in Tabelle 13 nach Neeff angegeben.

Der Abstand Brennfleck der Röhre zur photographischen Platte betrug in diesem Falle 50 cm. Aus den Zahlen geht hervor, daß desto kleinere Fehl-

stellen erkannt werden, je weicher die verwendete Strahlung ist. Andererseits wird dadurch die Belichtungszeit stark heraufgesetzt, so daß man bei technischen Untersuchungen, wo die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens eine Rolle spielt, einen Kompromiß zwischen der Genauigkeit der Methode und der aufzuwendenden Zeit schließen muß. Dieser Kompromiß ergibt empirisch die von Glocker als „günstige Spannung“ bezeichneten Betriebsbedingungen der Röhre.

Der Einfluß der Dicke des Werkstücks auf die Belichtungszeit bei konstanter Betriebsspannung von 205 kV und 50 cm Abstand Brennfleck von Platte ist in Tabelle 14 nach Sterzel wiedergegeben. Es handelt sich hier um einen Flußeisenblock.

Tabelle 14.

Dicke des Werkstücks in cm	1	2	3	4	5
Belichtungszeit in Min.	1/2	4	10	30	70

2. Da die im Innern des zu untersuchenden Werkstücks angeregte Sekundärstrahlung Feinheiten des Schattenbildes zu verwischen vermag, ist es zweckmäßig, die meist seitwärts aus dem Versuchsobjekt austretende Sekundärstrahlung durch geeignete Blenden, welche zwischen dem zu untersuchenden Werkstück und der photographischen Platte angeordnet werden, zu absorbieren. Die Sekundärblende

besteht meist aus einem etwa 20 mm hohen, aus 1 bis 2 mm breiten Bleistreifen gebildeten Raster, durch welchen die direkte, senkrecht aus dem Werkstück austretende Röntgenstrahlung ungehindert durchtreten kann. Durch gleichmäßiges Verschieben der Blende während der Aufnahme wird erreicht,

daß sämtliche Bezirke der Platte gleichmäßig bestrahlt werden. Diese Blendenanordnung setzt zwar die Belichtungszeit

herauf, bedingt aber andererseits schärfere Schattenbilder, wodurch die Nachweisbarkeitsgrenze für Fehlstellen verbessert wird. Die Genauigkeit der Beobachtung von Fehlstellen bei 4 und 10 cm dicken Aluminiumstücken bei 120 kV Röhrenspannung, 60 cm Abstand Brennfleck-Platte mit und ohne Blende ist nach Neeff in Tabelle 15 angegeben.

Ohne Blende betrug die Belichtungszeit 1,0 Minuten, mit Blende 25 Minuten. Geeignete Blendenkonstruktionen sind in der Dissertation von Neeff enthalten.

3. Erheblich störend wirken kann die Sekundärstrahlung im Röntgenraum selbst, wenn die Plattenkassette und Sekundärstrahlenblende nicht genügend strahlensicher verpackt sind. Da insbesondere bei dicken Werkstücken die durch das Prüfstück durchtretende Strahlung bedeutend schwächer ist als die Sekundärstrahlung des Zimmers selbst, ist für außerordentlich guten Strahlenschutz der Platte Sorge zu tragen.

4. Der Einfluß der Brennfleckform ist nach Neeff in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Blende	10 cm Al	4 cm Al
	Kleinste erkennbare Fehlstelle in mm	
ohne	1,0	0,6
mit	0,3	0,3

Tabelle 16.

Röhre	Brennfleck	Kleinste sichtbare Fehlstelle mm	Röhre	Brennfleck	Kleinste sichtbare Fehlstelle mm
Phönix	str. ●	0,4	Metwa	0	0,7
Media	str. ●	0,5	Phönix, Stahl	str.	0,6
"		0,6	"	○	0,8
Metwa	str.	0,6	Radiol. Glühantik.	str.	1,0
"	0	0,6	desgl.	○	1,0
"	str.	0,6			

Bezeichnungen: str. = Röhre in „streifender“ Stellung; ● = Brennfleck wirkt oder ist punktförmig; | = Brennfleck wirkt oder ist strichtförmig; 0 = Elliptischer Brennfleck; ○ = Kreisrunder Brennfleck.

Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit kann durch Vergrößerung des Abstandes Brennfleck—photographische Platte erzielt werden. Allerdings geht diese Verbesserung wieder auf Kosten der Belichtungszeit. Nach Neeff sind in Aluminium von 4 cm Dicke Luftblasen bei folgendem Abstand Brennfleck—Platte gerade noch erkennbar:

Tabelle 17.

Kleinste erkennbare Fehlstelle in mm	0,9	0,7	0,6	0,5
Abstand Brennfleck—Platte in cm	30	50	70	100

5. Die Belichtungszeiten sind so zu wählen, daß bei geeignetem Entwicklungsprozeß der Platten eine Schwärzung von 0,7 bis 0,9 erreicht wird. In diesem Gebiet ist die größte Kontrastempfindlichkeit des Auges erreicht. Für eine größere oder kleinere Schwärzung nimmt die Empfindlichkeit für geringe Schwärzungsunterschiede wieder ab.

6. Als zweckmäßigsten Entwickler für Röntgenplatten schlägt Glocker vor: „Hauff-Adurallösung 1 : 5 mit Wasser verdünnt, bei 20° vier Minuten entwickeln unter Zusatz einiger Tropfen einer 10 % igen KBr-Lösung“.

Im Gegensatz zu den Interferenzaufnahmen ist bei den Diagnostik-aufnahmen die Verwendung eines Verstärkerschirms zulässig. Obwohl er eine gewisse Unschärfe bedingt, wird die Belichtungszeit doch weitgehend herabgesetzt.

Im folgenden soll an einigen praktischen Beispielen die Verwendbarkeit dieser Methode gezeigt werden. Abb. 69 stellt die Aufnahme eines Jagdgewehrs dar, die Röntgen¹⁾ schon 1897 in Erkennung der technischen Bedeutung der Röntgenstrahlen gemacht hatte.

In Abb. 70 ist ein Kupferrohr nach Zacher²⁾ von 28 mm Länge und 4 mm Durchmesser mit deutlich erkennbaren Ziehfehlern dargestellt. An dem Rohre selbst war von außen nichts zu bemerken.

Abb. 71 stellt nach Kantner³⁾ Schrumpfungen bei der Schweißung eines Kesselbleches von 15 mm Dicke dar, welche äußerlich gleichfalls nicht zu sehen waren.

In Abb. 72 sind die Gußblasen eines Stellits gezeigt.

¹⁾ Röntgen, Berl. Ber., Mai 1897.

²⁾ Zacher, Feinmechanik 1922, Nr. 3.

³⁾ Kantner und Herman, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 71, 571, 1927.

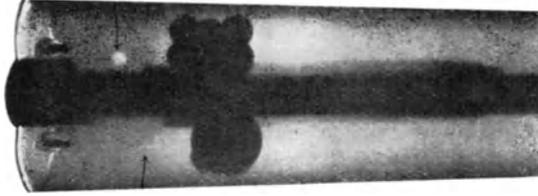


Abb. 69.



Abb. 70.

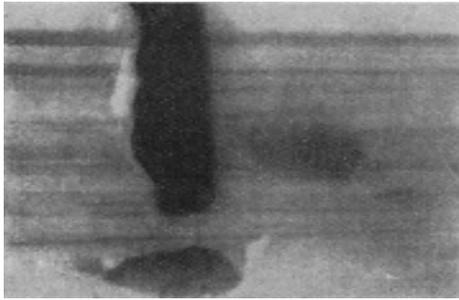


Abb. 71.

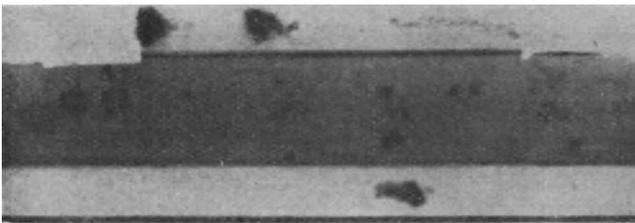


Abb. 72¹⁾.

Diagnostische Aufnahmen.

¹⁾ Abb. 69 bis 72 sind entnommen Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (Verlag Julius Springer, Berlin 1927.)

Liegen Werkstücke mit unregelmäßigen Formen vor, dann empfiehlt es sich, diese in ein leicht schmelzbares Material oder in eine Flüssigkeit mit ähnlichem Absorptionskoeffizienten einzubetten, wie das Werkstück selbst. So wird für Stahl und Eisen eine Lösung von Methylenjodid in Benzin¹⁾ oder eine Lösung von 140 g BaJ_2 in 100 ccm Wasser²⁾ empfohlen. Andere Lösungen sind (auf 100 ccm Wasser) für Al 35 g $BaCl_2$, Cu 150 g $BaCl_2$ ³⁾.

Diese Art von Materialdiagnostik ist nicht nur auf Metalle, sondern auch bei keramischen Stoffen anwendbar. So konnte von Glocker³⁾ für Hochspannungsisolatoren eine Betriebskontrolle ausgearbeitet werden, wobei die Kosten für die Untersuchung eines einzelnen Isolators lediglich 5 % des Materialpreises betragen.

Wenn wir vom betriebstechnischen Standpunkt abschätzen sollen, wo eine röntgenographische Materialdiagnostik lohnend ist, dann müssen wir zu dem Ergebnis kommen, daß einmal dort, wo durch Materialfehler Menschenleben der Gefahr ausgesetzt sind, wie z. B. bei Flugzeugteilen, Hochdruckkesseln und den verschiedensten Konstruktionsteilen von Automobilen, Eisenbahnen usw., die Röntgendiagnostik unbedingt verwendet werden sollte. Ist sie auch nicht immer in der Lage, alle Fehler aufzudecken, so besteht doch die Möglichkeit, daß mit ihrer Hilfe mehr Materialfehler an das Tageslicht kommen. Ferner wird die Materialdiagnostik bei teurem Werkzeugmaterial, wie z. B. Stellite oder den schon erwähnten Hochspannungsisolatoren, von wirtschaftlichem Vorteil sein. Die 5 % Mehrkosten an Materialwert bei der Untersuchung eines Isolators lohnen sich durchaus, wenn damit die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, daß nur fehlerfreies Material zum Bau von Hochspannungsleitungen verwendet wird. Andererseits wird man sich immer vor Augen halten müssen, daß die röntgenographische Materialdiagnostik, wie alle Untersuchungsmethoden, eine bestimmte Genauigkeitsgrenze hat, welche nicht unterschritten werden kann. Aber bei sinngemäßer Anwendung besteht die Möglichkeit, sie im Großbetrieb zu einer wichtigen Kontrollmethode auszubilden.

1) John, Chem. and Metal Eng. **29**, 280, 1923.

2) Pilon und Laborde, C. R. **183**, 658, 1926.

3) Glocker, l. c., S. 77.

Beispiele für eine Untersuchung ganzer Maschinenteile sind Abb. 73 bis 75 nach Schwarz¹⁾. Abb. 73a stellt das Röntgenschattenbild eines einwandfreien Aluminiumsandgußstückes von einem Gehäusedeckel eines kleinen Elektromotors dar. Abb. 73b zeigt denselben Deckel von innen. Man sieht, daß sämtliche Feinheiten in Abb. 73b als starke Schatten in Abb. 73a wiederkehren. Als Gegenstück ist in Abb. 74a das Röntgenschattenbild eines Elektromotorenhäusedeckels mit grobem Gußfehler dargestellt, welche in der Aufsicht in Abb. 74b von außen nicht zu erkennen sind. Erst ein Längsschnitt in Abb. 74c durch denselben Deckel legt die schadhaften Stellen frei, welche dieses Stück total unbrauchbar machen. Abb. 75a zeigt das Röntgenschattenbild eines Aluminiumflügelrades aus Aluminiumspritzguß mit zahlreichen kleinen Hohlräumen, welche in der Aufsicht in Abb. 75b nur schwer oder gar nicht zu erkennen sind. Die Pfeile in Abb. 75b deuten die größten schlierenartigen Fehler an der Oberfläche an.

Empirische Angaben über Spannung, Stromstärke und Belichtungszeit größerer metallischer Werkstücke sind nach Schwarz in Tabelle 18 angeführt:

Tabelle 18.

Metall	Dicke mm	Stromverhältnisse		Belichtungszeit Sek.
		Milliamp.	Kilovolt	
Aluminium- und Leichtmetall- legierungen	5	5	50	30
	10	5	50	60—100
	30	5	70	100—120
Messing	1	5	70	120
Kupfer	1	5	70	150
	30	2,5	100	7 500
	10	1,5	180	200
Eisen und Stahl	10	1,5	180	2
	20	1,5	180	15
	30	1,5	180	150
	60	1,5	180	22 000

Handelt es sich um das Erkennen von groben Lunkern oder Seigerungen in Gußstücken, dann wird bei einer laufenden Betriebskontrolle die Beobachtung am Fluoreszenzschirm statt an der photographischen Platte genügen. Es bestände dabei die Möglichkeit, eine

¹⁾ v. Schwarz, Zeitschr. f. Metallkunde 19, 215, 1927.

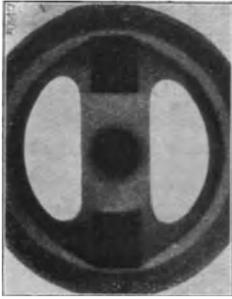


Abb. 73 a.

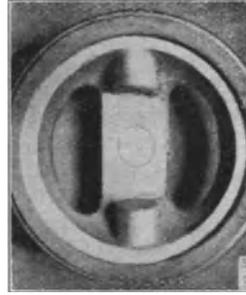


Abb. 73 b.

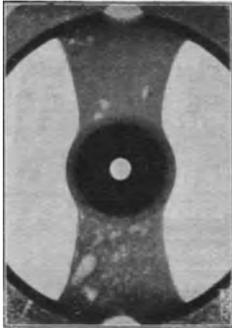


Abb. 74 a.

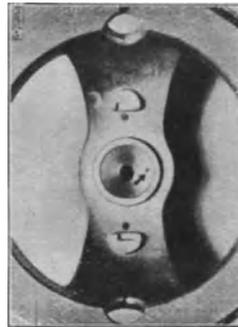


Abb. 74 b.

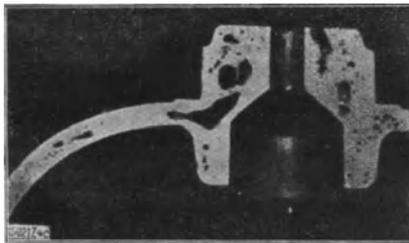


Abb. 74 c.

Diagnostik von Maschinenteilen aus Aluminiumguß.

gewisse Auswahl der zu kontrollierenden Werkstücke zu treffen. Es bedeutet: Röntgenshattenbild auf dem Fluoreszenzschirm einwandfrei — Werkstück frei von groben Fehlern, was vielleicht für manche Zwecke genügt. Kleine Fehler können jedoch noch vorhanden sein. Sind auch diese störend, dann muß die Untersuchung mit photographischer Platte vorgenommen werden.

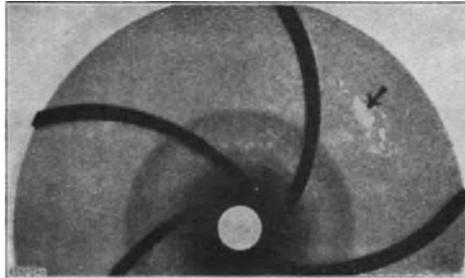


Abb. 75 a.

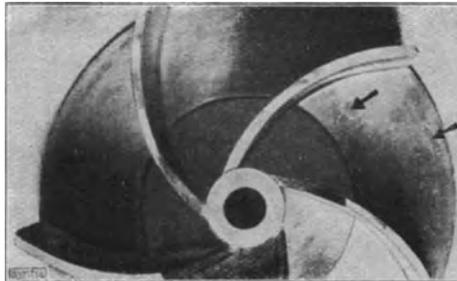


Abb. 75 b.

Diagnostik von Maschinenteilen aus Aluminiumguß.

Gekrümmte Flächen werden zweckmäßig mit zylindrisch gebogenen Fluoreszenzschirmen durchleuchtet, um von Verzerrungen des Schattenbildes unabhängig zu sein. Im allgemeinen wird man bei der diagnostischen Betriebskontrolle die günstigste Methode, wie ja schließlich bei jeder Betriebsmethode, von Fall zu Fall ausarbeiten, und gerade bei dem diagnostischen Verfahren auf ziemlich empirische Grundlagen stellen müssen. Das in diesem Kapitel darüber Gesagte soll daher nur als allgemeine Richtlinie dienen.

Ein Spezialgebiet der Röntgendiagnostik ist die Untersuchung von Gemälden alter Meister auf Fälschungen oder Untermalungen, wie Abb. 76 zeigt. Da das Bild dabei selbst nicht der geringsten



Abb. 76. Gemäldedurchleuchtung.

„Der heilige Franziskus“ von einem Rubensschüler, bei dem der auf dem Gemälde nicht sichtbare linke Frauenkopf übermalt ist. Die Untermalung des Bildes tritt infolge der Schwermetallfarben im Röntgenshattenbild deutlich hervor¹⁾.

Beschädigung ausgesetzt ist, dürfte die Methodik im Kunsthandel bald als wertvolles Hilfsmittel angesehen werden.

¹⁾ Mitteilungen aus dem Arbeitsgebiet der Koch und Stenzel A. G. Dresden. Nr. R 16. Okt. 1928.

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen*. 4. Auflage. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. M. 5,—.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzgut*. Mit 43 Abb. M. 2,50.
- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben*. Mit 28 Abbildungen im Text und auf einer Lichtdrucktafel. M. 4,—.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik*. Mit 5 Abb. M. 3,50.
- Heft 49. Dr. Hans Georg Möller: *Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen*. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 208 Textabbildungen und einer Tafel. M. 7,50.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno: *Klimatologie im Dienste der Medizin*. Mit 11 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie*. M. 4,50.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung*. Mit 32 Textfiguren. M. 6,—.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants*. M. 3,—.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung*. Mit 3 Abbildungen. M. 3,25.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater*. Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,25.
- Heft 56. Niels Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*. 2. Auflage. Mit 13 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 57. Prof. Dr. Hans Cloos: *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge*. Mit 24 Zeichnungen und einer Karte. M. 4,—.
- Heft 58. Dr. Walther Gerlach: *Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie*. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen.
- Heft 59. Prof. Dr. E. Study: *Denken und Darstellung in Mathematik und Naturwissenschaften*. 2. verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 3,75.
- Heft 60. Prof. Dr. techn. Milan Vidmar: *Theorie der Kreiselpumpe*. Mit 39 Abbildungen. M. 4,75.
- Heft 61. Reg.-Rat Dr. W. Meissner: *Entfernungs- und Höhenmessung in der Luftfahrt*. Mit 66 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 62. Dr. K. Siebel: *Die Elektrizität in Metallen*. M. 3,50.
- Heft 63. Dr.-Ing. M. Dolch: *Die rationelle Verwertung der niederwertigen Braunkohlen*. Mit 7 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 65. E. Study: *Mathematik und Physik*. Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. M. 1,50.
- Heft 66. Dr. Walter Schallreuter: *Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren*. Mit 14 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 67. Prof. Dr. Eberhard Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip*. M. 5,50.
- Heft 68. Direktor Dr. Iwan Döry: *Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb*. Mit 12 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 69. Prof. Dr.-Ing. Fritz Emde: *Sinusrelief und Tangensrelief in der Elektrotechnik*. Mit 18 Bildern. M. 4,50.
- Heft 70. Laurenz Bock: *Die Konstitution der Ultramarine*. Mit 3 Abb. M. 2,40.

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 71. Dr. Ernst v. Angerer: *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen*. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 72. Dr. Fritz Giese: *Das auerpersönliche Unbewußte. Theoretische Bemerkungen zum intuitiven Denken*. M. 3,50.
- Heft 73. Dr.-Ing. Karl Becker: *Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung*. M. 5,50.
- Heft 74. Dr. W. H. Creutzfeldt: *Korrosionsforschung vom Standpunkte der Metallkunde*. M. 2,—.
- Heft 75. Dr.-Ing. Karl Becker und Fritz Ebert: *Metallröntgenröhren (Wirkungsweise, Anlage, Betrieb)*. Mit 34 Abbildungen. M. 3,60.
- Heft 76. Geh. Bergrat Prof. Dr. Stavenhagen: *Der Wasserstoff*. Mit 39 Abb. M. 5,—.
- Heft 77. Dr. Hans Alterthum: *Wolfram, Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren*. M. 4,50.
- Heft 78. Prof. Dr. Joseph Würschmidt: *Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven*. Mit 31 Abbild. M. 6,—.
- Heft 79. Dr.-Ing. Hermann Mayer: *Das Wasserglas, seine Eigenschaften, Fabrikation und Verwendung*. Mit 6 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 80. Dr. Andreas Gyemant: *Grundzüge der Kolloidphysik vom Standpunkte des Gleichgewichts*. Mit 9 Abbildungen. M. 4,50.
- Heft 81. Dr. Franz Wolf: *Die schnellbewegten Elektronen*. Mit 26 Abbildungen. M. 7,50.
- Heft 82. Prof. Dr. Paul Eversheim: *Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich*. Mit 28 Figuren. M. 7,—.
- Heft 83. Dr.-Ing. Richard Berger: *Die Schalltechnik*. Mit 97 Abbild. M. 8,—.
- Heft 84/85. Prof. Dr. Victor F. Heß: *Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen*. Mit 14 Abbildungen. M. 9,50.
- Heft 86. Dipl.-Ing. H. Rose: *Das Hafnium*. Mit 17 Abbildungen. M. 3,75.
- Heft 87/88. Prof. Dr. Fritz Kohlrausch: *Probleme der γ -Strahlung*. Mit 27 Abbildungen. M. 10,—.
- Heft 89. Dr. Jo Engl: *Der tönende Film. Das Triergon-Verfahren und seine Anwendungsmöglichkeiten*. Mit 59 Abbildungen. M. 6,50.
- Heft 90. Werner Fehse: *Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram*. Mit 48 Abbildungen und einem Vorwort von Dr. Franz Skaupp. M. 5,—.
- Heft 91. Dipl.-Ing. Ewald Pertz: *Die Bestimmung der Baustoffdämpfung nach dem Verdrehungsausschwingverfahren*. Mit 42 Abbildungen und einem Vorwort von Prof. Dr.-Ing. O. Föppl. M. 3,60.
- Heft 92. Prof. Dr. Siegfried Valentiner: *Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaus*. Mit 77 Abbildungen. M. 7,—.
- Heft 93. Dr. Otto Blüh und Dr. Nandor Stark: *Die Adsorption*. Mit 30 Abb. M. 7,75.
- Heft 94. Prof. Dr. Eduard Sucharda und Ing. Bogusław Bobrański: *Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung*. Mit 6 Abbild. M. 2,75.
- Heft 95. Ing. Paul Werk: *Die Bildtelegraphie*. Mit 39 Abbild. und 3 Tafeln. M. 5,80.
- Heft 96. Prof. Dr. August Schmauss und Prof. Dr. Albert Wigand: *Die Atmosphäre als Kolloid*.
- Heft 97. Dr.-Ing. Karl Becker: *Röntgenographische Werkstoffprüfung*.

Weitere Hefte in Vorbereitung.