

Materialprüfung mit Röntgenstrahlen

unter besonderer Berücksichtigung
der Röntgenmetallographie

Von

Dr. Richard Glocker

Professor für Röntgentechnik und Vorstand des Röntgen-
laboratoriums an der Techn. Hochschule Stuttgart

Mit 256 Textabbildungen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1927

ISBN-13: 978-3-642-89755-9 e-ISBN-13: 978-3-642-91612-0

DOI: 10.1007/978-3-642-91612-0

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1927 by Julius Springer in Berlin.
Reprint of the original edition 1927**

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist entstanden aus Vorlesungen des Verfassers über »Materialprüfung mit Röntgenstrahlen«, als die Wünsche nach einer zusammenfassenden Darstellung dieser Verfahren und ihrer Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere aus den Kreisen der Industrie, immer zahlreicher wurden. Der Zweck des Buches ist, den Leser in das neue Gebiet, das Kenntnisse der verschiedensten Fachdisziplinen verlangt, soweit einzuführen, daß er selbst imstande ist diese Verfahren auszuüben. Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Vorbildung des Lesers und die Mannigfaltigkeit der mit der Röntgenmaterialprüfung verfolgten Ziele, ist der Stoff in zwei Gruppen eingeteilt. Die Abschnitte der zweiten Gruppe, die sich mit den schwierigeren Teilen des Stoffes befassen, sind durch Sternchen gekennzeichnet und können ohne Unterbrechung der fortlaufenden Darstellung übergangen werden.

Die physikalischen Grundlagen wurden nur kurz behandelt, um genügenden Raum für die Beschreibung der Anwendungsweise der Verfahren an Hand von praktischen Beispielen zu gewinnen. Dies erschien um so mehr berechtigt, als hierüber eine Reihe vorzüglicher Lehrbücher von Ewald, Grossmann, Siegbahn u. a. bereits vorhanden sind. Von einer ausführlichen Behandlung von Strukturbestimmungen wurde abgesehen und nur der allgemeine Gang des Verfahrens geschildert. Wer sich eingehender mit diesem, nicht mehr zur eigentlichen Materialprüfung gehörenden Gebiet befassen will, findet in dem Markschen Buch eine umfassende Darstellung dieses Gegenstandes.

Durch reichliche Beigabe von Tabellen soll die Ausführung von Materialprüfungen erleichtert werden. Die umfangreiche Tabelle der bei Spektralanalysen leicht miteinander verwechselbaren Linien hat Herr Dozent Dr. A. Hadding in dankenswerter Weise für das Buch ausgearbeitet.

Herrn Direktor Dr. G. Grossmann von Siemens-Reiniger-Verfa-Berlin, Herrn Dr. H. Seemann-Freiburg, dem Röntgenwerk von Koch und Sterzel-Dresden, sowie dem Röntgenröhrenfabriken Müller-Hamburg und Gundelach-Gehlberg bin ich für freundliche Überlassung von Druckstöcken zu Dank verpflichtet.

Meinen Mitarbeitern, Herrn Dr.-Ing. U. Dehlinger, Dr.-Ing. E. Kaupp, Dr.-Ing. H. Widmann, Dipl.-Ing. H. Schreiber und Frl. T. Tesdorpf danke ich auch an dieser Stelle herzlich für ihre Unterstützung bei Herstellung der Vorlagen und Berechnung der Tabellen.

Stuttgart, im September 1927.

R. Glocker.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
1. Die Natur der Röntgenstrahlen und die verschiedenen Verfahren der Röntgenmaterialprüfung	1
I. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen	4
2. Technische Röntgenröhren	4
3. Spezialröntgenröhren für Materialprüfung	13
4. Röntgenapparate	22
5. Strahlenschutzvorrichtungen	34
II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen	39
6. Absorption und Sekundärstrahlung	39
7. Beugung (Kristallreflexion).	47
8. Jonisation und photographische Wirkung	52
III. Materialprüfung mit der Absorptionsmethode	59
9. Die allgemeinen Grundlagen der Absorptionsmethode	59
10. Die praktische Anwendung der Absorptionsmethode	69
IV. Spektralanalyse	79
11. Röntgenspektroskopische Apparate	79
12. Gesetzmäßigkeiten des Röntgenspektrums	91
A. Emissionsspektrum	92
B. Absorptionsspektrum	103
13. Qualitative Röntgenspektralanalyse	105
a) Nachweis von Blei in Messing	110
b) Nachweis von Mangan in einem Sonderstahl	112
c) Nachweis von Eisen in einem Platinkontakt	113
d) Analyse eines Gemisches seltener Erden	115
e) Tabelle der Linienkoinzidenzen	119
14. Quantitative Röntgenspektralanalyse	129
A. Emissionsanalyse.	129
B. Absorptionsanalyse.	135
a) Bariumbestimmung einer Glassorte	139
b) Bestimmung des Antimongehaltes eines Silikates	140
c) Analyse eines Salzgemisches	140
d) Bestimmung des Wismutgehaltes einer Legierung	140
V. Interferenzmethoden.	142
15. Überblick über die Methoden der Röntgenstrukturuntersuchung und ihre Anwendungsgebiete.	142
16. Kristallographische Grundlagen I	145
A. Eigenschaften und Einteilung der Kristalle	145
B. Der innere Aufbau der Kristalle	151
17.* Kristallographische Grundlagen II	156
A. Symmetriegesetze	156
B. Raumgruppen und Translationsgruppen	163

	Seite
18. Debyeaufnahmen (Pulverdiagramme)	166
A. Allgemeines über Debyeaufnahmen	166
B. Debyeapparaturen für besondere Zwecke	176
19. Auswertung von Debyeaufnahmen I	182
A. Technische Anwendungen	182
B. Ermittlung der Reflexionswinkel	184
C. Berechnung der Lage und Intensität von Debyeringen aus den Angaben der Strukturtafel	187
20.* Auswertung von Debyeaufnahmen II (Strukturbestimmungen) . .	196
A. Bezifferung von Debyeaufnahmen	196
B. Bestimmung der Kristallstruktur aus Debyeaufnahmen	205
21. Laueaufnahmen	207
A. Herstellung von Laueaufnahmen	207
B.* Bestimmung der Kristallsymmetrie aus dem Lauebild	215
C.* Bezifferung des Lauebildes.	217
D.* Bestimmung der Größe der reflektierten Wellenlängen. . . .	222
22. Drehkristallverfahren und Spektrometerverfahren	225
A. Aufnahmen von Drehdiagrammen	225
B. Schichtlinienbeziehung	230
C. Technische Anwendung von Drehdiagrammen	234
D.* Verwendung des Drehkristallverfahrens zur Strukturbestim- mung	235
E. Spektrometerverfahren	244
23.* Die Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen	246
A. Überblick über den Gang einer Strukturbestimmung	246
B. Beispiel für die Bestimmung der Raumgruppen und der Atom- lagen	248
24. Beschreibung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer chemischer Stoffe und Grundzüge der Kristallchemie.	253
A. Beschreibung von Kristallstrukturen	253
Strukturtafel	254
B. Grundzüge der Kristallchemie.	272
25. Struktur von Legierungen	276
A. Die verschiedenen Arten von Legierungen in metallographischer und röntgenographischer Hinsicht	276
B. Einzelbeschreibungen der Struktur von Legierungen	286
Tabelle der Struktur von Legierungen	289
26. Bestimmung der Kristallgröße	296
A. Bestimmung der Größe von submikroskopisch kleinen Kri- ställchen.	296
B. Bestimmung der Größe von Kriställchen von 10 bis 100 μ . .	298
27. Faserdiagramme	300
A. Entstehung von Faserdiagrammen	300
B.* Auswertung von „vollständigen“ Faserdiagrammen	304
C.* Auswertung von Faserdiagrammen bei beschränkter Faser- struktur	312
28. Technische Anwendung von Faserdiagrammen	324
A. Wachstumsstrukturen	324
B. Deformationsstrukturen.	327
C. Rekristallisationsstrukturen	332
29. Innere Spannungen in Kristallen und Kristallhaufwerken	342
VI. Mathematischer Anhang	347
30.* Beispiele für Absorptionsberechnungen	347
31.* Kristallographische Formeln	350

	Seite
A. Die kristallographischen Achsensysteme und die entsprechenden Gitterzellen	350
B. Achsen- und Indizestransformation	353
C. Netzebenenabstände und quadratische Form	354
D. Winkel zwischen Netzebenen bzw. Kristallflächen	355
E. Winkel zwischen zwei Gittergeraden bzw. Kristallkanten	356
F. Identitätsabstand auf einer Gittergeraden bei Translationsgittern	356
G. Zonengesetz	357
H. Strukturfaktoren	358
I. Rhomboederbedingung	361
Literaturverzeichnis	362
Sachverzeichnis	371

Druckfehler-Berichtigung.

Bei der Bezeichnung der β -Linien in Abb. 39 auf S. 51 sind die Ziffern 1 und 2 zu vertauschen.

Einleitung.

1. Die Natur der Röntgenstrahlen und die verschiedenen Verfahren der Röntgenmaterialprüfung.

Die Röntgenstrahlen gehören zu der großen Familie der elektromagnetischen Schwingungen, deren Vertreter, wie die Tabelle 1 zeigt, außerordentliche Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 1.

Name der Strahlung	Wellenlänge
Drahtlose Telegraphie (Hertz'sche Wellen)	2 mm bis 2 km
Wärmestrahlen (ultrarote Strahlen)	$\frac{1}{1000}$ mm bis $\frac{1}{2}$ mm
Optisches Spektrum (sichtbares Licht)	0,4 bis $0,8 \cdot 10^{-3}$ mm
Ultraviolettes Spektrum	0,1 bis $0,4 \cdot 10^{-3}$ mm
Röntgenstrahlen ¹ (röntgentechnisches Gebiet)	2 bis $0,06 \cdot 10^{-7}$ mm
Durchdringungsfähigste γ -Strahlen des Radiums ²	etwa $0,02 \cdot 10^{-7}$ mm

Das physikalische Kennzeichen jeder einzelnen Strahlung ist die Wellenlänge; bedenkt man, daß die Röntgenstrahlen eine etwa 10000 mal kleinere Wellenlänge besitzen als das sichtbare Licht, so erscheint es leicht verständlich, daß beide Strahlungen so sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Wie nun das sichtbare Licht je nach seiner Wellenlänge verschiedene Farbe besitzt, so haben die Röntgenstrahlen, je nach der Wellenlänge, verschiedenes Durchdringungsvermögen. Zur Bezeichnung der Röntgenstrahlenqualität bedient man sich verschiedener Benennungen, die in Tabelle 2 aufgezählt sind (in gleicher Horizontalreihe stehende Namen sind identisch).

Tabelle 2. Bezeichnung der Strahlungsqualität.

Wellenlänge	Durchdringungsvermögen	Härte	Absorption
langwellig	wenig durchdringungsfähig	weich	leicht absorbierbar
kurzwellig	sehr durchdringungsfähig	hart	schwer absorbierbar

¹ Unter besonderen Versuchsbedingungen lassen sich Röntgenstrahlen von einer mehrfach größeren Wellenlänge erzeugen, doch finden diese zur Zeit noch keine technische Anwendung.

² Die γ -Strahlen der radioaktiven Stoffe sind identisch mit Röntgenstrahlen, welche mit außerordentlich hohen Spannungen erzeugt werden.

Trotzdem Röntgen in seinen drei grundlegenden Mitteilungen (1895—1898) bereits alle wesentlichen Eigenschaften der Röntgenstrahlen beschrieben hatte, wurde doch erst 1912 durch Laue, Friedrich und Knipping der direkte experimentelle Beweis für die elektromagnetische Natur dieser Strahlen erbracht durch die Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Kristalle. Dieser Versuch, der in mannigfacher Hinsicht von den weittragendsten Folgen (Erforschung der Kristallstruktur, Begründung der Röntgenspektroskopie, Entwicklung der neueren Vorstellungen vom Atombau) begleitet war, ermöglichte erst eine genaue Messung der Wellenlängen der Röntgenstrahlen.

Für das hier behandelte Teilgebiet der Röntgentechnik ist der Laueversuch von fundamentaler Bedeutung; viele wichtige Verfahren der Röntgenmaterialprüfung verdanken dieser Entdeckung ihr Entstehen.

Im großen und ganzen lassen sich drei verschiedene Gruppen unter den Methoden der Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen unterscheiden:

1. Absorptionsmethoden.
2. Interferenzmethoden.
3. Spektralanalyse.

1. Die „Absorptionsmethoden“ dienen zum Nachweis von Fehlstellen und Einschlüssen in einem Werkstück und beruhen auf lokalen Verschiedenheiten der Absorption. Diese makroskopische Untersuchung erfolgt mit Hilfe des Leuchtschirmes oder bei dickeren Stücken mit Hilfe der photographischen Platte. Erforderlich sind Röntgenstrahlen von möglichst großem Durchdringungsvermögen; die Apparate und Röhren müssen daher für Spannungen von 200 000 Volt und mehr geeignet sein.

2. Die „Interferenzmethoden“ beruhen auf der Beugung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch kristalline Körper und dienen zur Erforschung der Feinstruktur eines Stoffes (Lage der Kristalle im Werkstoff und Anordnung der Atome im Einzelkristall). Aus der Lage der Kristalle im Werkstück können Rückschlüsse auf den vorhergegangenen Bearbeitungsprozeß (mechanische Deformation und Glühbehandlung) gezogen werden, während die Bestimmung der Atomanordnung im einzelnen Kriställchen, für die Erkennung von chemischen Stoffen und für die Legierungskunde (Nachweis von festen Lösungen u. a.) von Nutzen ist. Erforderlich sind Röntgenröhren, welche eine homogene Strahlung, d. h. eine Strahlung einheitlicher Wellenlänge, liefern. Die Spannung ist relativ niedrig (etwa 30 000—80 000 Volt); dagegen soll die Strombelastbarkeit der Röhren wegen der langen Expositionszeiten möglichst groß sein, etwa 15—20 MA durchschnittlich.

3. Die „Spektralanalyse“ gründet sich auf die Tatsache, daß alle Atome unter bestimmten Umständen eine charakteristische Röntgen-

strahlung aussenden, und ermöglicht die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes in qualitativer und in günstigen Fällen auch in quantitativer Hinsicht. Der Nachweis der in einem Stoff enthaltenen Elemente erfolgt durch Beobachtung der im Röntgenspektrum auftretenden Linien und Absorptionskanten. Die Durchführung der Methode erfordert im allgemeinen Spezialröntgenröhren mit austauschbarer Antikathode zum Aufbringen des zu analysierenden Stoffes. Besonders hohe Spannungen werden nicht verlangt (maximal etwa 100000 Volt).

Vor einer eingehenden Besprechung der einzelnen Verfahren und ihrer Anwendungsgebiete erscheint es zweckmäßig, zunächst die Apparate zur Röntgenstrahlerzeugung und sodann die wichtigsten Eigenschaften der Röntgenstrahlen kurz zu behandeln, um in den mit den Materialprüfungsmethoden sich befassenden Kapiteln des Buches Wiederholungen zu vermeiden.

I. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen.

2. Technische Röntgenröhren.

Röntgenstrahlen entstehen stets dann, wenn Kathodenstrahlen (rasch fliegende Elektronen) auf ihrer Bahn auf einen festen Körper auftreffen und abgebremst werden. Für die technische Erzeugung von Kathodenstrahlen kommen zwei prinzipiell verschiedene Verfahren in Betracht:

1. Die Ionisierung eines verdünnten Gases.
2. Die Elektronenemission eines Glühdrahtes im Hochvakuum.

Röntgenröhren der ersten Art¹ bezeichnet man als gashaltige Röhren oder Ionenröhren, die der zweiten Art als gasfreie Röhren oder Elektronenröhren (mitunter auch Glühkathodenröhren oder Coolidgegeröhren genannt).

Die klassische Form der Röntgenröhre, wie sie von Röntgen selbst bei seiner Entdeckung im Jahre 1895 benutzt worden ist, beruht auf der Ionisierung eines verdünnten Gases (Luft). Das Prinzip ist schematisch in Abb. 1a gezeichnet. In einem Glasgefäß, aus dem die Luft bis zu einem Druck von etwa $\frac{1}{1000}$ mm Quecksilber ausgepumpt wurde, befinden sich zwei Elektroden; die hohlspiegelförmige Elektrode, die mit dem — Pol der Hochspannung verbunden ist, heißt „Kathode“; die andere, meist von der Form einer Platte, wird „Anode“ oder „Anti-

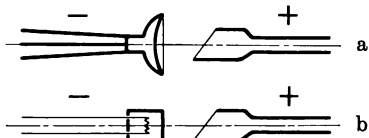


Abb. 1 a. Gashaltige Röntgenröhre, schematisch.
Abb. 1 b. Gasfreie Röntgenröhre, schematisch.

kathode“ genannt. Nach Anlegen einer gleichgerichteten Hochspannung werden infolge Zerspaltung der Gasmoleküle durch Stoßionisation elektrisch geladene Teilchen, „Ionen“, erzeugt, von denen die + geladenen im elektrischen Feld zur Kathode, die — geladenen zur Antikathode wandern und so den Stromtransport besorgen. Die auf die Kathode aufprallenden + Ionen lösen aus den Metallatomen der Kathode Elektronen aus (kleinste, negativ elektrisch geladene Teilchen, mit einer Masse, die fast 2000 mal kleiner ist, als die Masse des leichtesten Atomes). Diese Elektronen (Kathodenstrahlen) fliegen, durch das elektrische Feld beschleunigt, gegen die Antikathode und werden beim Aufprall auf die Metall-

¹ Ein augenfälliges Unterscheidungsmerkmal ist folgendes: Die Glaswand einer gashaltigen Röhre fluoresziert grün beim Stromdurchgang, während die einer gasfreien Röhre nicht leuchtet.

atome der Antikathode plötzlich gebremst. Bei diesem Vorgang verwandelt sich die kinetische Energie der Elektronen zum größeren Teil in Wärme, zum kleineren Teil in die Energie einer neuen, von der Auftreffstelle nach allen Richtungen hin sich ausbreitenden Strahlung, der Röntgenstrahlung. Da nur etwa 1 Promille der Elektronenenergie in Röntgenstrahlenenergie umgesetzt wird, so ist die Röntgenröhre eine technische Apparatur von außerordentlich schlechtem Wirkungsgrad.

Bei der gasfreien Röntgenröhre wird das Vakuum so weit gesteigert (bis zu einem Druck von etwa 10^{-7} mm Quecksilber), daß die geringen Luftreste in keiner Weise mehr den Entladungsvorgang beeinflussen können. Beim Anlegen einer Hochspannung von 200000 Volt und mehr wirkt das Hochvakuum als so vollkommener Isolator, daß keinerlei Stromdurchgang erfolgt. Um die zur Einleitung des Stromes erforderliche Zahl von Elektronen zu erzeugen, benutzen Lilienfeld (1912) und Coolidge (1913) den von Richardson entdeckten Effekt, daß aus einem glühenden Körper im Hochvakuum nach Anlegen des —Poles der Hochspannung Elektronen austreten. Das Prinzip einer Coolidgegeröhre ist schematisch in Abb. 1b gezeichnet. Die Kathode besteht aus einer Wolframspirale, die elektrisch geheizt wird. Die austretenden Elektronen wandern im Hochspannungsfeld und geben beim Aufprallen auf die mit dem + Pol verbundene Antikathode Anlaß zur Entstehung von Röntgenstrahlen.

Die mit einer Röntgenröhre hergestellten photographischen Aufnahmen sind um so schärfer gezeichnet, je punktförmiger der Entstehungsort der Röntgenstrahlen ist. Zur Erreichung dieses Zweckes bedient man sich bei der gasfreien Röhre der Erfahrungstatsache, daß die Kathodenstrahlen senkrecht zur Oberfläche der Kathode austreten. Durch hohlspiegelförmige Gestaltung¹ der Kathode wird erreicht, daß das ganze Kathodenstrahlenbündel auf einen kleinen Fleck auf der Antikathode (Brennfleck oder Fokus genannt) konzentriert wird. Da man bei den Elektronenröhren aus technischen Gründen genötigt ist, der Kathode die Form eines Drahtes oder einer Spirale zu geben, so versagt hier das eben genannte Hilfsmittel. Zur Konzentrierung des Kathodenstrahlenbündels dient nun ein über den Glühdraht vorstehender Zylinder, „Richtungszylinder“ oder „Sammelvorrichtung“ genannt, der sich auf gleichem Potential befindet, wie der Heizdraht, und der somit die seitlich austretenden Elektronen abstößt. Die Sammelvorrichtung bewirkt eine Konzentrierung der elektrischen Kraftlinien in Richtung der Verbindungsgeraden Kathode-Antikathode. Durch Verbesserung der

¹ Die Erfahrung lehrt, daß der Vereinigungspunkt des Kathodenstrahlenbündels mit dem Vakuum der Röhre sich ändert; senkrechter Austritt aus der Kathode gilt streng nur für sehr weiche Strahlen.

Sammelvorrichtungen¹ ist es in den letzten Jahren gelungen, bei Coolidge-Röhren einen ebenso scharfen Brennfleck zu erzielen, wie bei den gashaltigen Röhren, welche in dieser Hinsicht lange unerreicht und unübertroffen waren. Ein von Lilienfeld verwandtes Konstruktionsprinzip, den Elektronenstrom durch eine zweite, hohle Kathode hin-

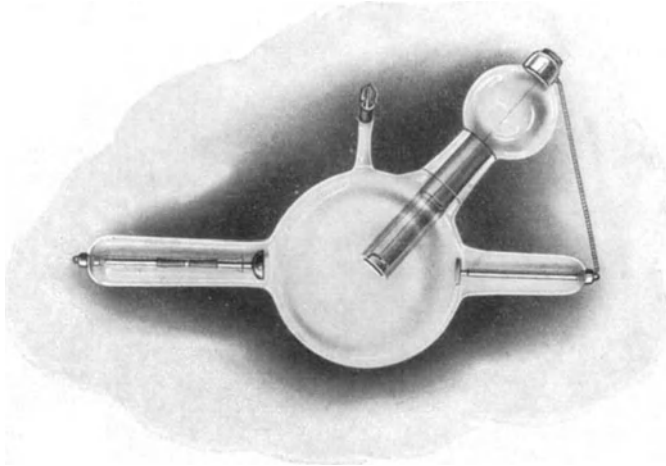


Abb. 2. Ionenröhre mit Wasserkühlung.

durchzusenden, ehe er auf die Antikathode geleitet wurde, lieferte zwar Röhren mit sehr scharfem Brennfleck, wurde aber wegen der etwas umständlicheren Handhabung der Röhre und der erhöhten Kosten der Apparatur in den letzten Jahren durch die einfachere Coolidge-Röhre fast völlig verdrängt.

Als Material für die Antikathode werden hochatomige Stoffe, wie Platin oder Wolfram verwandt, einmal wegen der mit dem Atomgewicht

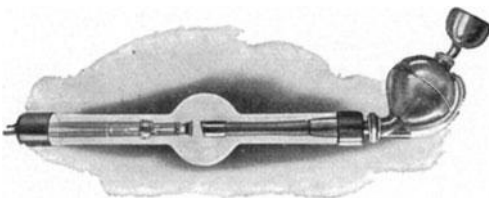


Abb. 3. Media-Elektronenröhre.

zunehmenden Ausbeute an Röntgenstrahlung und dann wegen ihres hohen Schmelzpunktes, da sich die Antikathode außerordentlich stark erwärmt. In den meisten Fällen ist es nötig, die Antikathode mit einer

besonderen Kühlvorrichtung zu versehen (Abb. 2, gashaltige Müllerröhre mit Wasserkühlung, Abb. 3, Glühkathodenröhre mit Wasser-

¹ Sehr scharfe Zeichnung liefert die in Abb. 3 abgebildete Röhre mit strichförmigem Brennfleck (C. H. F. Müller, Hamburg); bei Benutzung der die Antikathodenebene in der Strichrichtung streifend verlassenden Röntgenstrahlen wirkt der Brennstrich als punktförmige Strahlungsquelle.

kühlung). Wirksamer als die abgebildete Kühlung mit stehendem Wasser, das zum Verdampfen gebracht wird, ist die sogenannte „Spülkühlung“ mit durchströmendem Wasser (Abb. 9a). Da sich das Wasser in leitender Verbindung mit den auf Hochspannung geladenen Metallteilen der Antikathode befindet, ist es nicht gestattet, ohne weiteres die Kühlstutzen mit der Wasserleitung zu verbinden. Dies ist nur dann möglich, wenn der Transformator einseitig erdbar ist, so daß die Antikathode auf Erdpotential ist. Bei Röhren mit nicht allzu hoher Spannung (bis etwa 100000 Volt) kann das Kühlwasser direkt aus der Wasserleitung entnommen werden, wenn der Weg zwischen Wasserleitungshahn und Antikathode durch Einschaltung einer Glasspirale um mehrere Meter verlängert wird; der Stromverlust beträgt nur einige Milliampere. Für Röhren mit sehr hoher Spannung oder für große Stromstärken ist die Verwendung einer isoliert aufgehängten Kühlpumpe vorzuziehen. Abb. 4 zeigt¹ eine im Institut des Verfassers im Dauerbetrieb bewährte Pumpe. In einem unter dem Motor befindlichen Sammelbecken wird das Wasser mit Hilfe eines Ventilators abgekühlt und dann der Röhre neu zugeführt. Für weniger intensive Kühlung ausreichend ist die Strömungskühlung mittels zweier in verschiedener Höhe isoliert angebrachter Wasserbehälter, die in kurzen Zeitintervallen von Hand umgewechselt werden.



Abb. 4. Kühlpumpe.

Ein ganz neues Kühlprinzip ist von Coolidge in die Röntgentechnik eingeführt worden, die „Strahlungskühlung“. Die Antikathode besteht aus einem massiven Wolframklotz, der sich während des Betriebes der Röhre bis zur Weißglut erhitzt. Da der Wärmeverlust durch Wärmestrahlung proportional der vierten Potenz der Temperatur zunimmt, und da Wolfram seines hohen Schmelzpunktes (3400°C) wegen eine sehr starke Erhitzung erträgt, so ist die Wärmeabgabe der Antikathode nach außen durch Wärmestrahlung ausreichend, um die während des Betriebes durch den Elektronenaufprall erzeugte Wärme abzuführen. Neuerdings werden der besseren Abkühlung wegen häufig plattenförmige Anoden verwandt (Abb. 5)².

¹ Hersteller: Koch und Sterzel, Dresden.

² Hersteller: Müller, Hamburg, Osram, Berlin.

Große Schärfe des Brennfleckes und hohe Belastbarkeit der Röhre sind widerstreitende Forderungen. Da die Bedürfnisse der medizinischen Röntgentechnik für die Entwicklung des Röhrenbaues maßgebend waren, so sind zwei verschiedene Röhrentypen entstanden¹, die „Diagnostikröhre“ für Durchleuchtungen und photographische Aufnahmen (Abb. 3) und die „Therapieröhre“ für Bestrahlungen (Abb. 5). Bei der ersten Type wird großer Wert auf scharfen Brennfleck gelegt, hohe

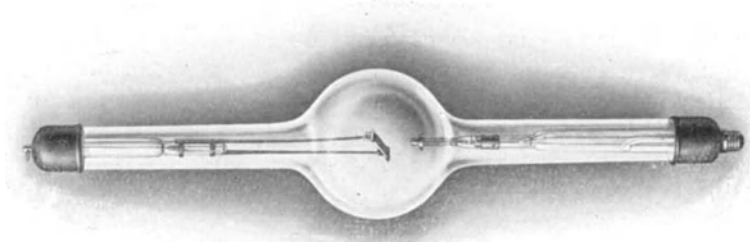


Abb. 5. Coolidge-Therapieröhre mit Strahlungskühlung.

Spannungen kommen dagegen nicht in Frage. Umgekehrt ist es bei der Therapieröhre ohne Belang für den Heilungserfolg, ob der Brennfleck groß oder klein ist; wichtig ist in erster Linie, daß die Röhre möglichst hohe Spannungen aushält, da die sehr durchdringungsfähigen Strahlen sich als besonders biologisch wirksam erwiesen haben. Bei gleicher Entladungsenergie ist die Erhitzung der Antikathode um so kleiner, je größer die Auftrefffläche auf der Antikathode ist; Therapieröhren besitzen daher einen ziemlich großen Brennfleck und sind für die Material-

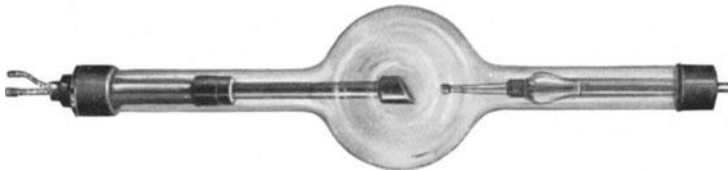


Abb. 6. Multix-Elektronenröhre mit Spülkühlung.

prüfung dicker Metallstücke zum Nachweis von Fehlstellen nicht gut geeignet. Die unter 1. genannte Absorptionsmethode stellt überhaupt die größten Anforderungen an den Röhrenbau: scharfer Brennfleck bei höchster Spannung. Bis etwa 170 KV Spannung ist eine mit einem strichförmigen Brennfleck ausgerüstete Röhre² mit plattenförmiger Wolframanode und Strahlungskühlung gut verwendbar. Bei Kühlung der Antikathode mit Wasser kann die Belastbarkeit einer Röhre erheb-

¹ Unterscheidungsmerkmal: Kleiner Kugeldurchmesser und kurze Ansätze für Kathode und Anode bei Diagnostikröhren, sowie scharfer Brennfleck.

² Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg.

lich gesteigert werden; bei energischer Kühlung mittels eines besonderen Kühlpumpenwerkes (gesamtes Wasservolumen 20 l, Förderung 5 l pro Minute) kann die in Abb. 6 abgebildete Multixröhre¹ bei 230 KV Spannung 15—20 MA im Dauerbetrieb ertragen, eine für eine Röntgenröhre recht erstaunliche Leistung (4 Kilowatt). Nach amerikanischen Berichten soll Coolidge die Herstellung einer wassergekühlten Röhre gelungen sein, welche bei 200 KV im Dauerbetrieb sogar mit 50 MA belastet werden kann. Leider ist aber die Lebensdauer dieser hochbelastbaren Röhren für höchste Spannungen zur Zeit noch eine recht kleine.

Die Elektronenröhren für Diagnostik erlauben bei kurzdauernder Beanspruchung (einige Sekunden) eine Belastung bis zu 100 MA, im Dauerbetrieb bei Verwendung von Spülkühlung 10—20 MA, und erreichen bei sachgemäßer Behandlung eine Lebensdauer von über 1000 Stunden².

Infolge der leichteren Regulierbarkeit der Strahlungsqualität werden die Ionenröhren immer mehr von den Elektronenröhren in der Praxis verdrängt. Ganz allgemein gilt das Gesetz, daß die entstehende Röntgenstrahlung um so durchdringungsfähiger ist, je größer die Geschwindigkeit v der auf die Antikathode auftreffenden Elektronen ist; diese aber ist bedingt durch die an die Röhre angelegte Spannung V ; es ist

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V, \quad (1)$$

e und m Ladung und Masse eines Elektrons.

Andererseits ist die gesamte Strahlungsintensität einer Röntgenröhre proportional mit der Zahl der in 1 Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Elektronen, d. h. proportional mit der durch die Röhre fließenden Stromstärke.

Bei der gasfreien Röhre (Elektronenröhre) kann die Intensität und die Qualität der Strahlung, unabhängig voneinander, durch Regulierung der Stromstärke und der Spannung, eingestellt werden. Die Änderung der Röhrenstromstärke erfolgt durch Änderung der Heizstromstärke des Glühdrahtes der Kathode; je höher die Temperatur ist, desto mehr Elektronen werden emittiert. Die Regulierung der Spannung wird erreicht durch Änderung des Übersetzungsverhältnisses des Transformators bzw. durch Änderung der Primärspannung desselben mittels Vorschaltwiderständen oder Stufentransformatoren.

Bei den gashaltigen Röhren sind die Verhältnisse viel komplizierter: eine gashaltige Röhre liefert bei einer bestimmten Stromstärke eine bestimmte, von dem Grad des Vakuums abhängige Strahlungsintensität;

¹ Hersteller: Phönixwerke, Rudolstadt.

² Bei zwei Mediaröhren mit Silberanoden wurden im Institut des Verf. bei 8—12stündiger täglicher Betriebszeit eine Lebensdauer von 1200 Stunden erreicht.

versucht man die Spannung an der Röhre durch Ausschalten von Widerständen im Primärkreis des Induktors zu ändern, so ändert sich automatisch die Stromstärke. Die Röhrenspannung ist bei gashaltigen Röhren in verwickelter Weise abhängig von der Höhe des Vakuums und der Stromstärke. Im Gegensatz zu den gasfreien Röhren ist es nicht möglich, mit der gleichen Röhre beliebige Strahlungen verschiedener Qualität zu erzeugen. Man ist immer gebunden an das jeweilige Vakuum der betreffenden Röhre. In einer Röhre mit niedermem Vakuum findet schon bei kleiner Spannung ein Stromdurchgang statt; es entstehen langsame Elektronen, und infolgedessen wenig durchdringungsfähige Röntgenstrahlen. Will man mit derselben Röhre harte Röntgenstrahlen erzeugen, so bleibt nur die Möglichkeit, das Vakuum der Röhre zu erhöhen, was aber bei den technischen, zugeschmolzenen Röhren nicht möglich ist.

Dagegen kennt die Röntgentechnik einfache Verfahren, um den Gasgehalt in einer Röntgenröhre durch „Regenerierung“, d. h. durch Gaszufuhr von außen, zu vermehren, also eine „harte“ Röntgenröhre weich zu machen¹. Bei einer häufig gebrauchten Röhre wird ein Teil des Metalles der Kathode und Antikathode zerstäubt und in feinverteilter Form als Belag auf der Innenseite der Glaswand abgeschieden. Dieses zerstäubte Metall absorbiert große Gasmengen. Soll die Röhre nach einer längeren Betriebspause wieder in Gang gesetzt werden, so kann das Vakuum auf diese Weise so hoch geworden sein, daß die zur Verfügung stehende Spannung zur Einleitung des Stromdurchganges nicht mehr ausreicht.

Nun wird die Röhre solange regeneriert, bis der Gasgehalt wieder seinen früheren Stand erreicht hat. Eine bewährte Regenerierung ist an der in Abb. 2 abgebildeten Röhre zu sehen: In dem seitlichen Ansatzröhrchen ist ein dünnwandiges Palladiumzylinderchen eingeschmolzen, dessen eines in das Innere der Röhre ragendes Ende offen ist. Das Palladium hat die Eigenschaft bei gewöhnlicher Temperatur für Luft und ähnliche Gase praktisch undurchlässig zu sein. Erhitzt man mit einer Spiritus- oder Gasflamme den äußeren Teil des Röhrchens bis zur Rotglut, so können von außen Luft und die in der Flamme enthaltenen Kohlenwasserstoffgase hineindiffundieren, so daß der Gasgehalt der Röntgenröhre größer wird (Osmoregenerierung).

Allen gashaltigen Röhren gemeinsam ist noch der weitere Nachteil, daß sich bei starker Belastung einer noch wenig gebrauchten Röhre das Vakuum durch Gasabgabe der Metallteile der Elektroden während des Betriebes häufig im umgekehrten Sinne ändert; gegen dieses „Weichwerden“ der Röhre gibt es kein einfaches und sicheres Mittel.

¹ Die in Tab. 2 aufgeführten Strahlungsbenennungen „hart“ und „weich“ werden oft auf die Röntgenröhre übertragen.

Nur wer selbst lange mit gashaltigen Röhren gearbeitet hat, vermag zu ermessen, welch großen Fortschritt die Einführung der Elektronenröhren für die Röntgenstrahlenerzeugung bedeutet. Die Röntgenmaterialprüfung wäre bei ausschließlicher Verwendung gashaltiger Röhren als technisches Verfahren undurchführbar.

Wie ändert sich nun im einzelnen die Strahlungsqualität bei Veränderung der Spannung? In ähnlicher Weise wie das weiße Licht der Sonne aus einer Mischung von Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge besteht, so ist auch die Strahlung einer technischen Röntgenröhre ein Strahlengemisch, in dem die verschiedensten Wellenlängen mit verschiedener Intensität vorkommen. Abb. 7 zeigt einige von Ulrey aufgenommene Kurven über die Energieverteilung im Bremspektrum¹ einer Coolidgegeröhre bei 20—50 KV Spannung; als Spannungsquelle diente eine Anordnung zur Erzeugung von kontinuierlichem Gleichstrom². Die Ordinaten der Kurven sind ein relatives Maß für die Intensität³ der betreffenden Wellenlänge. Es sind drei Gesetzmäßigkeiten erkennbar:

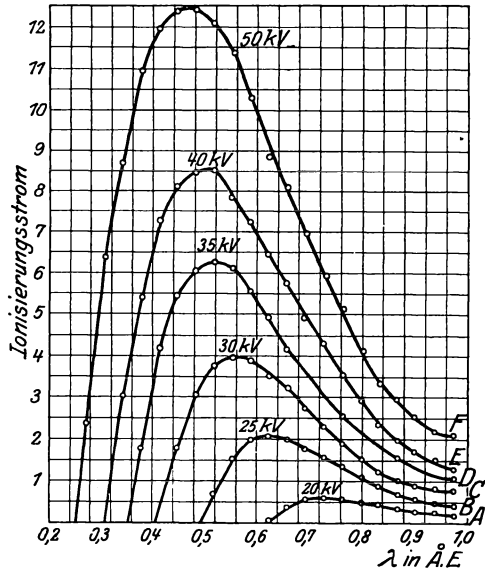


Abb. 7. Spektrale Energieverteilung.

1. Verschiebung der kurzwelligen Grenze mit steigender Spannung.

2. Verschiebung des Intensitätsmaximums zu den kurzen Wellen mit zunehmender Spannung.

3. Starke Zunahme der gesamten emittierten Strahlungsintensität mit der Spannung.

1. Zwischen der an der Röhre liegenden Spannung⁴ V und der kürzesten in der Strahlung enthaltenen Wellenlänge λ_{\min} . (z. B. $\lambda_{\min} = 0,31 \text{ \AA}^5$

¹ Bremspektrum = Spektrum der durch die Abbremsung der Kathodenstrahlen hervorgerufenen Röntgenstrahlung.

² Vgl. Abschnitt 4 (Hullsche Schaltung).

³ Betreffend des Zusammenhanges zwischen wahrer Intensität und mittels Ionisation gemessener Intensität vgl. Abschnitt 8.

⁴ Beim Betrieb mit intermittierender Gleichspannung oder mit Wechselspannung ist der Scheitelwert V_{\max} . der Spannung einzusetzen.

⁵ $1 \text{ \AA} = 1 \text{ \AA}ngstr\ddot{o}m = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

für 40000 Volt Spannung) besteht folgende aus der Quantentheorie abgeleitete und experimentell mehrfach bestätigte Beziehung

$$\lambda_{\min.} = \frac{12,34}{V} \quad (2)$$

wobei V in Kilovolt zu messen ist.

2. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach der kurzwelligen Seite bei steigender Spannung bewirkt eine starke Änderung des mittleren Durchdringungsvermögens der Strahlung bei einer Spannungszunahme.

3. Die gesamte ausgestrahlte Intensität (in Abb. 7 die Fläche zwischen Abszissenachse und Kurve) wächst ungefähr proportional mit dem Quadrat der Spannung.

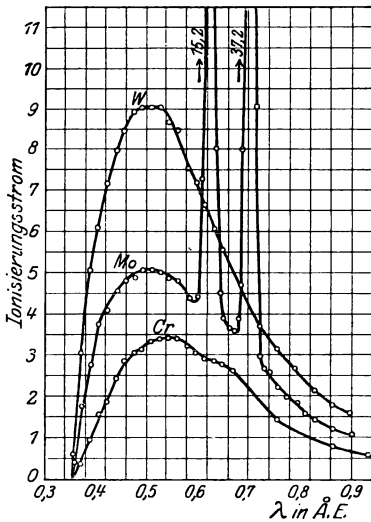


Abb. 8¹. Spektrale Energieverteilung bei Erregung der Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials.

Verwendet man statt Wolfram z. B. Molybdän als Antikathodenmaterial, so findet man, daß einzelne Wellenlängen mit besonders großer Intensität auftreten (Abb. 8). Wie später ausführlicher besprochen werden wird, sind dies die Wellenlängen der Eigenstrahlung der Atome des Antikathodenmaterials, die unter gewissen Bedingungen angeregt werden und sich dem Bremsspektrum überlagern.

Daß auch beim Betrieb mit konstanter Gleichspannung eine Röntgenstrahlung entsteht, die eine Vielheit von Wellenlängen enthält, ist theoretisch damit zu erklären, daß zwar die Elektronen alle mit gleicher Geschwindigkeit auf die Antikathode auftreffen, daß sie dann aber in ganz verschiedener Weise abgebremst werden, je nachdem sie zentral oder schief auf ein Metallatom stoßen (Abgabe der kinetischen Energie in einer oder in mehreren Stufen).

¹ Die Abb. 7, 8, 10, 11a, 13 sind mit freundlicher Genehmigung des Verfassers dem Buch Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin: Julius Springer 1924 entnommen.

Der rasche Abfall sämtlicher Kurven im langwelligen Gebiet ist eine Folge der Absorption der Strahlung in der Glaswand der Coolidgeöhre; langwelligere Strahlen als 1 \AA können in merklicher Intensität aus einer technischen Röhre nicht austreten.

Steigert man die Stromstärke der Röhre, z. B. von 5 auf 10 MA unter Belassung der Spannung, so ergibt sich der gleiche Kurvenzug wie in Abb. 7; nur sind alle Ordinaten jetzt verdoppelt, da die Intensität jeder Wellenlänge im gleichen Verhältnis zugenommen hat.

Verwendet man statt Wolfram z. B. Molybdän als Antikathodenmaterial, so findet man, daß einzelne Wellenlängen mit besonders großer Intensität auftreten (Abb. 8).

3. Spezialröntgenröhren für Materialprüfung.

Den besonderen Anforderungen, welche die Materialprüfverfahren an die Röntgenröhren stellen, nämlich

1. Erzeugung homogener Strahlung,
2. Kleiner Abstand des Brennfleckes von der Röhrenwand,
3. Auswechselbarkeit der Antikathode,

genügen, abgesehen vom Punkt 3, technische, in bestimmter Weise abgeänderte Röhren. Im Gegensatz zu den später zu besprechenden „physikalischen“ Röhren, welche während des Betriebes dauernd mit einer Luftpumpe verbunden sein müssen, bedürfen die technischen Röhren, die schon in evakuiertem Zustand angeliefert werden, keinerlei Wartung. Eine Anwendung der Röntgenmaterialprüfung in größerem Umfang, besonders auch in Industrielaboratorien, welche nicht über spezialistisch geschulte Arbeitskräfte verfügen, ist nur möglich bei Benutzung technischer Röhren; jeder Physiker weiß, daß die Beherrschung der Hochvakuumtechnik gewisse Kenntnisse und Erfahrungen voraussetzt, die nicht ausschließlich aus Büchern gewonnen werden können und es fehlt nicht an Fällen, in denen ein außerordentlicher Zeitaufwand geleistet werden mußte, bis die als Strahlungsquelle dienende physikalische Röhre richtig funktionierte und damit erst das Herangehen an die eigentlichen in der Untersuchungsmethodik begründeten Schwierigkeiten gestattete. Der Verfasser hat sich, angeregt durch zahlreiche Mitteilungen aus der Praxis, seit Jahren bemüht die deutschen Röntgenröhrenfabriken zur Ausbildung von Spezialkonstruktionen technischer Röhren zu veranlassen und die in den letzten Jahren im Institut des Verfassers auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen rechtfertigen den oben eingenommenen Standpunkt. Es gibt jetzt technische Spezialröhren von sehr hoher Lebensdauer und ausreichender Belastbarkeit. Allerdings sind die Betriebskosten (etwa $\frac{1}{2}$ RM in der Stunde) etwas höher als beim Gebrauch selbthergestellter physikalischer Röhren. Der Mehraufwand an Kosten wird aber in den meisten Fällen reichlich aufgewogen durch die Ersparnis an Zeit und Ärger.

Für die Spektralanalyse, bei der das zu untersuchende Präparat auf die Antikathode aufgebracht werden muß, ist die Verwendung technischer Röhren ausgeschlossen. Hier kommen nur physikalische, selbst zu evakuierende Röhren in Frage. Da die Expositionszeit bei der Spektralanalyse im allgemeinen kürzer ist, als bei Kristallstruktur- oder Kristallitlagerungsbestimmungen, so sind die Schwierigkeiten geringer, die Röhre in gleichmäßigem Betrieb zu halten.

Zur Erzeugung homogener Strahlung benutzt man Röntgenröhren mit einem Antikathodenmaterial, dessen Eigenstrahlung bei entsprechender Betriebsweise angeregt wird. Da die Eigenstrahlung aus

mehreren Wellenlängen besteht und da außerdem jede Röhre das kontinuierliche Spektrum der Bremsstrahlung (Abb. 8) aussendet, läßt man die Strahlung vor dem Eintritt in den Untersuchungsapparat durch eine dünne Schicht (Filter) eines passenden Elementes hindurchtreten, um sie von den unerwünschten Wellenlängen zu befreien¹. Einige besonders häufige Antikathodenmaterialien mit der intensivsten Wellenlänge ihrer Eigenstrahlung, sowie die zur Erregung erforderliche Mindestspannung sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Betriebsspannung wählt man am besten so, daß sie das 1½fache der in Tabelle 3 angegebenen Zahlen beträgt. Wenn kein großer Wert auf streng homogene Strahlung gelegt wird, so kann die Betriebsspannung bis auf das 3fache gesteigert werden, was bei manchen Untersuchungen wegen der Abkürzung² der Expositionszeit erwünscht sein kann. Ferner sind die Filtersubstanzen angegeben, sowie die zweckmäßige Dicke des Filters³.

Tabelle 3. Erzeugung homogener Strahlung.

Antikathodenmaterial	Mindestspannung in KV	Intensivste Wellenlänge der Eigenstrahlung	Filtersubstanz	Filterdicke	Substanzmenge pro 1 qcm
Chrom	6	2,287 Å	Vanadium	—	—
Eisen	7	1,935 „	Mangan	0,005 mm	0,004 g
Kupfer	9	1,539 „	Nickel	0,007 „	0,0067 „
Molybdän	20	0,710 „	Zirkon	0,03 „	0,020 „
Silber	25	0,560 „	Palladium	0,03 „	0,036 „

Sind die Filtersubstanzen nicht in reiner Form verfügbar, so können chemische Verbindungen (Oxyde oder Salze, bei denen die anderen Bestandteile nur leichtatomige Elemente sind) angewandt werden und zwar am besten als Aufstrich auf einem Pappkarton oder Film (Bindemittel: Zaponlack); die für 1 qcm erforderliche Menge ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben.

Mit Ausnahme von Chrom werden alle in der Tabelle aufgeführten Antikathoden in technischen Elektronenröhren betriebsfertig geliefert. Da die Eisen- und Kupfereigenstrahlung nur wenig durchdringungsfähig ist, wird bei diesen Röhren ein besonderes Fenster aus leichtatomigem Glas (sogenanntes Lindemannglas) angeblasen; bei der in Abb. 9a abgebildeten Mediaröhre⁴ mit Kupferantikathode ist dieses

¹ Näheres siehe Abschnitt 30.

² Näheres über die Zunahme der Intensität der Eigenstrahlung mit der Spannung siehe Abschnitt 11.

³ Bei der angegebenen Dicke wird die intensivste Wellenlänge der Eigenstrahlung auf $\frac{2}{3}$, die kürzeren Wellenlängen der Eigenstrahlung auf etwa $\frac{1}{3}$ geschwächt. Mit Filter muß die Expositionszeit also $1\frac{1}{2}$ mal so groß sein als ohne Filter.

⁴ Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg.

„Lindemannfenster“ als Ausbuchtung an der rechten Kontur zu sehen. Neuerdings werden zur besseren Ausnützung der Strahlung Röhren mit zwei, einander diametral gegenüberstehenden Lindemannfenstern hergestellt. Die Röhre (Abb. 9 b) hat zylindrische Form, um die Untersuchungsobjekte möglichst nahe an die Antikathode heranzubringen zu können.

Der Durchmesser beträgt nur 6 cm, gegenüber 13 cm bei den gewöhnlichen Diagnostikröhren bzw. 20 cm bei den Therapieröhren. Verwendet man an den Untersuchungsapparaten statt der üblichen Metallblenden Blei- oder Glasblenden, so kann man ohne Spannungsüberschläge befürchten zu müssen, sehr

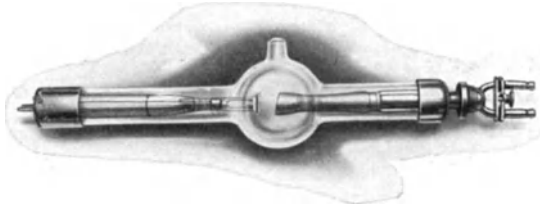


Abb. 9a. Media-Elektronenröhre mit Lindemannfenster.

nahe an die Glaswand der Röhre heranrücken und so einen erheblichen Gewinn an Expositionszeit erzielen, da die Strahlungsintensität mit dem Quadrate des Abstandes vom Brennfleck abnimmt.

Die Verwendung von Röhren mit scharfem Brennfleck, z. B. mit strichförmigem Brennfleck, ist vorteilhaft, weil bei vielen Methoden der Materialprüfung nur ein eng ausgeblendetes Strahlenbündel zur Verwendung gelangt, so daß nur die von einer kleinen Stelle des Brennfleckes ausgehende Strahlung benutzt wird. Nun ist bei gleicher Röhrenstromstärke und Spannung die von 1 qmm des Brennfleckes ausgehende Röntgenstrahlung um so intensiver, je kleiner die Fläche des Brennfleckes ist.



Abb. 9b. Media-Elektronenröhre (neueste Form).

Eine der ältesten Formen einer „physikalischen“ Röhre ist die in Abb. 10 dargestellte Siegbahnrohr¹. Die Antikathode besteht aus einem in ein Glasrohr eingekitteten² Messingrohr, das mit Hilfe eines durch Fett gedichteten Glasschliffes eingeführt werden kann; durch das Innere des Messingrohres, das durch Auflöten einer Kupferplatte an der einen Seite verschlossen ist, strömt Wasser. Die zu analysierende Substanz wird auf der mit einer Feile aufgerauhten Kupferplatte eingegeben. Ein zweiter Glasschliff stellt die Verbindung mit der Luftpumpe her. Die auf der linken Seite der Röhre erkennbare Fenster-

¹ Hersteller: Gundelach, Gehlberg (Thüringen).

² Weißer Sieglack (Lieferant: Liliendahl in Neudietendorf) oder Pizein (Lieferant: Desaga in Heidelberg).

öffnung wird mit einer Aluminiumfolie von nur einigen Hundertstel Millimeter Dicke durch Aufkitten verschlossen, so daß auch sehr weiche Röntgenstrahlen ohne allzu große Schwächung aus der Röhre austreten können.

Wenn die Röhre direkt auf einer Molekularluftpumpe aufgesetzt wird, was für die Ausnützung der vollen Sauggeschwindigkeit der Pumpe sehr vorteilhaft ist, so empfiehlt es sich den Antikathodenhals vertikal, den Kathodenhals horizontal (senkrecht zur Zeichenebene der Abb. 10)

anzuordnen, weil sonst der lange Hebelarm der schweren Antikathode bei den Vibrationen der Pumpe leicht zu Glassprüngen Anlaß gibt.

Die Siegbahnröhre ist eine Ionenröhre und bedarf daher nur eines Vakuums von etwa $\frac{1}{1000}$ mm Quecksilber. Wegen

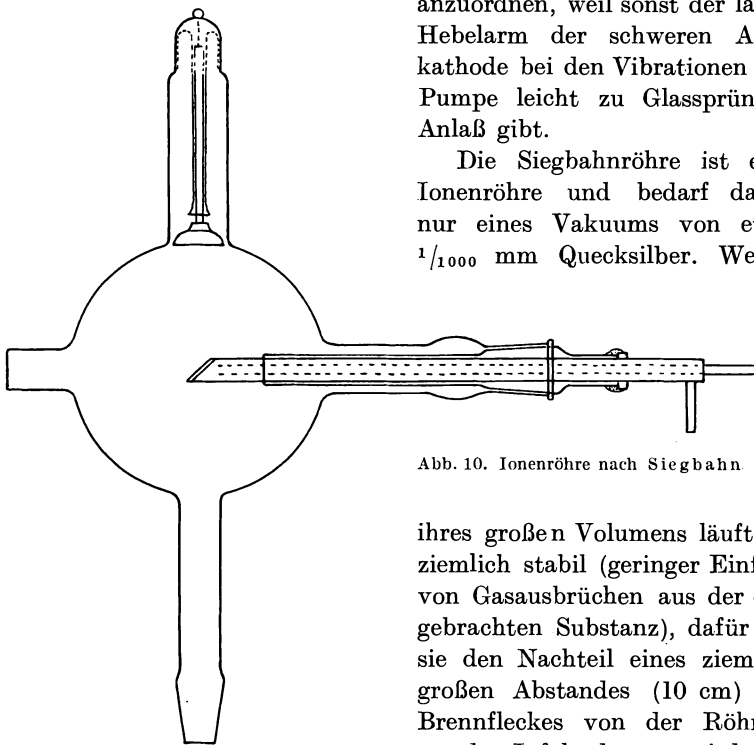


Abb. 10. Ionenröhre nach Siegbahn.

ihres großen Volumens läuft sie ziemlich stabil (geringer Einfluß von Gasausbrüchen aus der eingebrachten Substanz), dafür hat sie den Nachteil eines ziemlich großen Abstandes (10 cm) des Brennfleckes von der Röhrenwand. Infolgedessen wird die

Röhre neuerdings nur noch verwandt zu Untersuchungen, bei denen hohe Spannungen, 100000 Volt und mehr, erforderlich sind. Hier hat sie sich nach Ausrüstung mit einer Therapiekathode recht gut bewährt.

Das Evakuieren einer neuen Röhre dauert immer längere Zeit, als bei einer gebrauchten und nur kurze Zeit geöffneten Röhre, weil die Gasabgabe der Metallteile und die Beseitigung der von den Wasserhäuten auf der Glaswand herrührenden Dämpfe geraume Zeit beansprucht. Man kann den Evakuierungsprozeß dadurch beschleunigen, daß man während des Auspendens Strom durch die Röhre hindurchschickt, so daß sich die Röhre erhitzt. Die Kittstellen sind nötigenfalls durch Um-

schläge mit wassergetränktem Mull zu kühlen. Besonders wichtig ist, daß beim Zusammensetzen der Röhre keine Fettsuren auf der Antikathode oder auf der Glaswand zurückbleiben, da Fettdämpfe dem Evakuieren hartnäckigen Widerstand leisten. Aus diesem Grunde verwendet man zum Dichten der Schliffe ein Fett mit möglichst kleinem Dampfdruck (Ramsäyfett)¹ und bestreicht nur die äußeren zwei Drittel der Schlifffläche mit Fett, damit das innere Drittel des Schliffes die Diffusion der Fettdämpfe in das Vakuum erschwert.

Eine für niedere Spannungen (80 KV² maximal) geeignete Ionenröhre zum Selbstevakuieren ist die im Siegbahnschen Institut von Hadding ausgearbeitete Metallröntgenröhre³ (Abb. 11a). Die eigentliche Röhre, auf der mit Pizein ein die Kathode tragender Porzellanisolator⁴ aufgekittet ist, besteht aus Schmiedemessing⁵ oder Stahl. Die Antikathode befindet sich in einem Ansatzrohr und kann mittels eines Metallschliffes herausgenommen werden. Kathode und Antikathode, sowie ein Teil des Metallmantels der Röhre werden mit strömendem Wasser gekühlt. Die Antikathode und der Röhrenmantel haben gleiches Potential. Der Betrieb ist besonders einfach, wenn ein einseitig erdbarer Transformator zur Verfügung steht. Wird dann dieser Pol mit der Antikathode verbunden, so daß Röhrenmantel und Antikathode gegen Erde keine Spannung haben, so kann direkt mit dem von der Wasserleitung kommenden Wasser gekühlt werden. Die Kathodenkühlung erfordert da-

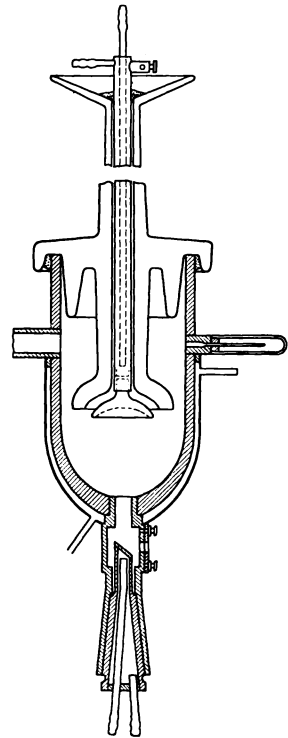


Abb. 11 a. Metallröntgenröhre nach Hadding⁶.

gegen eine Speisung aus einem isoliert aufgestellten Wasserbehälter. Zum Austritt der Strahlung dienen drei rings um die Antikathode angebrachte kleine Öffnungen von etwa 5 mm Durchmesser, die mit Aluminiumfolie von $\frac{1}{1000}$ mm Dicke verschlossen sind (Fettdichtung oder Aufkitten

¹ Ramsäyfett (Lieferant: Leybolds Nachf. in Köln).

² 1 KV = 1 Kilovolt = 1000 Volt.

³ Hersteller: C. Leiß, Berlin-Steglitz. Betr. Selbstherstellung siehe K. Becker und F. Ebert: „Metallröntgenröhren“, Sammlung Vieweg, Nr. 75.

⁴ Hersteller: Staatliche Porzellanmanufaktur Charlottenburg.

⁵ Gußmessing ist nicht genügend vakuumdicht. Nickelüberzug des Messings erhöht die Vakuumdichtigkeit.

⁶ Siehe Anm. 1 auf S. 12.

mit weißem Siegelack). Infolge des gekühlten Metallmantels ist die Belastbarkeit der Haddingröhre eine erheblich größere wie die der oben erwähnten Röhre: 20 MA und mehr bei 40 KV Spannung. Sie bietet außerdem den Vorteil daß der Metallmantel, eventuell verstärkt durch 1 mm Blei, den Beobachter vor Röntgenstrahlen schützt, was bei den Glasröhren nicht der Fall ist.

Zur Regulierung der Pumpgeschwindigkeit dient entweder ein fein verstellbares Einlaßventil auf der Hochvakuumseite der Pumpe wie es z. B. an den Stahldiffusionspumpen von Gäde angebracht ist, und ein Regulierventil in der Leitung zwischen Hochvakuumpumpe und Vorvakuumpumpe, oder, was besonders bei langdauernden Expositionen einen sehr stabilen Betrieb gewährleistet, die Verbindung der Röntgenröhre durch eine Kapillare mit einem großen Glasgefäß, das auf etwa 1 mm Hg evakuiert ist. Durch einen an der Kapillare angebrachten Hahn wird dauernd ebensoviel Luft zugelassen, wie die Pumpe absaugt.

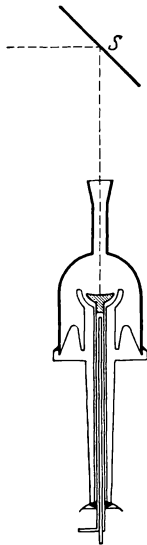


Abb. 11b. Zentrierung der Kathode einer Haddingröhre.

Infolge der Zerstäubung des Aluminiums im Vakuum muß nach einigen hundert Betriebsstunden eine neue Kathode eingesetzt werden; der in der Mitte kraterförmig eingefressene Kathodenspiegel konzentriert nicht mehr alle Kathodenstrahlen auf die Antikathodenfläche, was eine merkliche Abnahme der Ausbeute an Röntgenstrahlen zur Folge hat. Die Zentrierung der Kathode erfolgt am besten in folgender Weise: Nach Entfernung der Antikathode wird mit Hilfe des Spiegels *S* in Abb. 11 b paralleles Licht auf die vorläufig eingesetzte, aber noch nicht festgekittete Kathode geleitet und mit dem Auge durch ein Loch bei *S* das Reflexbild der Kathode beobachtet. Diejenige Stellung der Kathode ist richtig, bei welcher das Auge die Kathode gleichmäßig erhellt, frei

von Radialstreifen sieht. Gute Pizeinkittung wird erhalten, wenn durch den Kühlmantel der Röhre Wasserdampf geleitet wird, weil dann das gleichmäßig erwärmte Metall überall den Kitt gut annimmt. Der Porzellanisolator soll die Kathode seitlich ein wenig überragen, damit sich im Falle eines Kurzschlusses zwischen Kathode und der Metallwand der Röhre weniger leicht ein Lichtbogen ausbilden kann.

Zum Auspumpen der Haddingröhre kann jede Quecksilberdiffusionspumpe als Hochvakuumpumpe verwandt werden. Ob als Vorvakuumpumpe eine Wasserstrahlpumpe (Vakuum etwa 10 mm Hg) oder eine rotierende Kapselpumpe (Vakuum etwa $\frac{1}{100}$ mm Hg) zu benutzen ist, richtet sich nach der Art der Diffusionspumpe. Besonders große Sauggeschwindigkeit besitzt die mit einer Wasserstrahlpumpe direkt kombi-

nierbare Gädesehe Stahldiffusionspumpe. Als Verbindungsleitung zwischen Röhre und Hochvakuumpumpe sind biegsame Metallschläuche¹ sehr zweckmäßig. Eine Beseitigung der Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpen durch Ausfriergefäße ist bei Ionenröhren nicht erforderlich.

Ein für technische Zwecke bestimmter Pumptisch² (Stahldiffusionspumpe *D* mit Regulierventil *R*, Vorvakuumpumpe *V*) ist in Abb. 12 zu sehen. Antikathode und Röhrenkörper der Haddingröhre *H* werden direkt mit Leitungswasser gekühlt, während die Kathode *K* unter Zwischenschaltung des künstlich verlängerten Wasserweges *W* ebenfalls

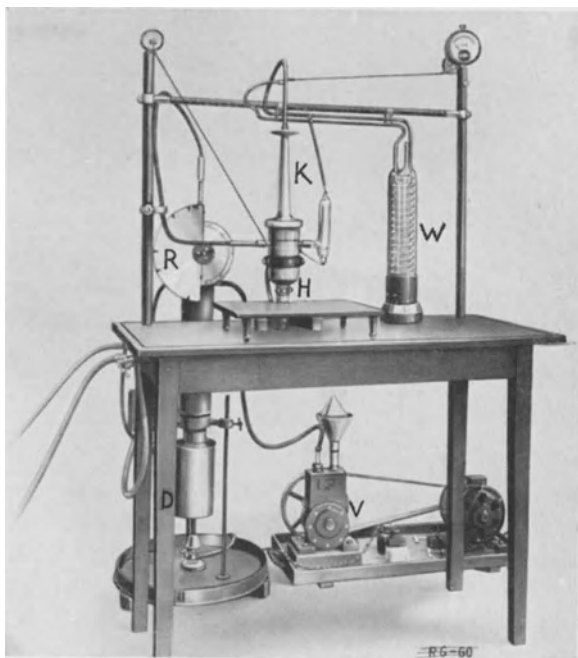


Abb. 12. Pumptisch mit Haddingröhre.

an die Wasserleitung angeschlossen ist. Der Stromverlust infolge des Wassernebenschlusses beträgt nur einige Milliampere.

Als Beispiel einer „physikalischen Glühkathodenröhre“ möge die in Abb. 13 abgebildete, für spektroskopische Zwecke konstruierte Siegbahn-Glühkathodenröhre³ kurz besprochen werden. Bei der Ausführung wurde besonders darauf geachtet, daß der Glühdraht im Falle einer Zerstörung durch die Dämpfe der Untersuchungssubstanz leicht ausgewechselt werden kann; durch besondere Kühlung der Schlitze und Kittstellen wurde eine hohe Belastbarkeit der Röhre (bis zu 100 MA

¹ Bezugsquelle: Deutsche Werke Karlsruhe. ² Hersteller: Koch und Sterzel, Dresden. ³ Hersteller: C. Leiß, Berlin-Steglitz.

bei 30 KV) erreicht. Da gleichzeitig der Abstand des Brennflekes von der Röhrenwand nur 25 mm beträgt, erlaubt diese Röhre eine große Abkürzung der Expositionszeit bei Spektralaufnahmen. Das von Kühlkanälen durchzogene Metallgehäuse besteht aus einem Würfel aus Schmiedemessing mit 55 mm Kantenlänge. Die Kathode ist mit dem Metallmantel leitend verbunden und wird geerdet. Zur isolierenden Einführung der Antikathode dient ein Glasrohr mit Glasschliff, in welches das Metallrohr der Antikathode eingekittet wird. Bei *S* befindet sich eine spaltförmige, mit dünner Aluminiumfolie verschlossene Öffnung zum Austritt der Röntgenstrahlen. Die Glühspiralen werden aus 0,2 mm dickem Wolframdraht hergestellt; durch Verschieben des Richtungszylinders bei *G* kann die Brennfleckgröße von 1–7 mm Durchmesser variiert werden.

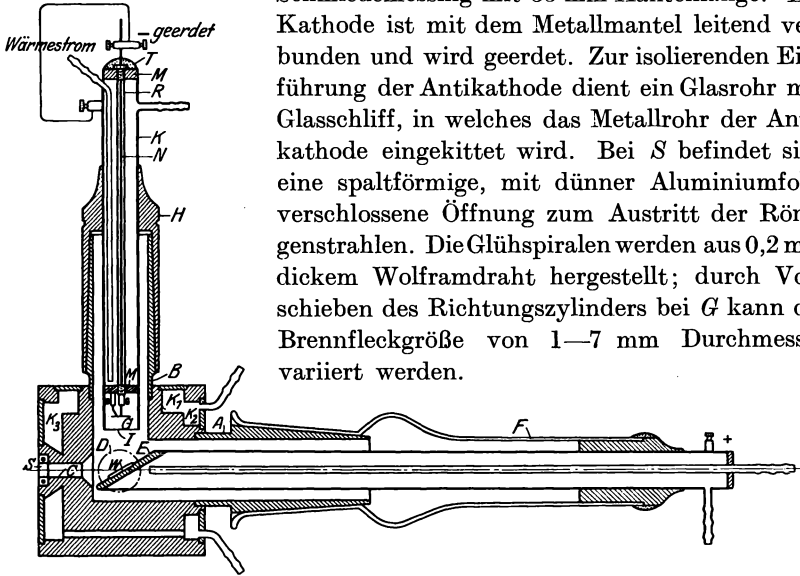


Abb. 13. Glühkathodenröhre nach Siegbahn.

Um einer schnellen Zerstörung der Wolframspirale durch Quecksilberdämpfe der Pumpe vorzubeugen, muß bei Diffusionspumpen vor die Glühkathodenröhre ein Kühlgefäß mit flüssiger Luft oder mit Kohlendäureschnee und Äther zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe vorgeschaltet werden. Beim Evakuieren darf erst mit dem Glühen des Heizdrahtes begonnen werden, wenn die Röhre schon hinreichend gasfrei ist, weil sonst der Glühdraht sofort oxydiert und brüchig wird.

Bei Glühkathodenröhren treten bei niederen Spannungen sogenannte „Raumladungen“¹ auf, welche bewirken, daß die Stromstärke des durch die Röhre fließenden Stromes durch verstärktes Heizen des Glühdrahtes nicht über einen gewissen, von der Spannung abhängigen Grenzwert hinaus gesteigert werden kann. In Tabelle 4 sind einige

Tabelle 4.

Spannung in KV	Maximale Stromstärke in MA
7	14
9	32
14	90
18	200

¹ Das durch die Ladung der Elektronen hervorgerufene elektrische Feld wirkt dem angelegten elektrischen Feld immer mehr entgegen, je mehr Elektronen erzeugt werden.

Messungen von Siegbahn an einer kleinen Metallglühkathodenröhre enthalten.

Eine Verminderung der Raumladungen und damit eine Erhöhung der maximalen Stromstärke bei einer bestimmten Spannung kann erzielt werden durch Vergrößerung des Brennflecks oder durch Verkürzung des Abstandes Kathode—Antikathode.

Eine Röhre gleicher Form aber mit strichförmigem Brennfleck wurde von Siegbahn und seinen Mitarbeitern häufig in unmittelbarer Verbindung mit einem Vakuumspektrographen (Abb. 71) benutzt.

Als Ionen- und als Glühkathodenröhre verwendbar ist die Philips-Chromstahlröhre¹, welche außerdem den Vorzug besitzt, frei von Kittstellen² zu sein. Das Mittelstück der Röhre besteht aus Chromstahl, der direkt mit dem Glas verschmolzen ist. Die Zerlegung in einzelne Teile, welche mit Hilfe von hitzebeständigen, metallischen Dichtungsringen aufeinandergeschraubt werden, ermöglicht eine bequeme Reinigung bei Spektralanalysen. Die Röhre ist infolge ihrer Mittelelektrode *M* (Abb. 14 a), welche die Gleitfunkenbildung entlang der Röhrenwand herabsetzt, und infolge der günstigen Vakuumeigenschaften des Chromstahles für höhere Spannungen (bis etwa 150 KV) benutzbar als die üblichen physikalischen Glühkathodenröhren.

Abb. 14 a zeigt die Röhre als Glühkathodenröhre; die Antikathode *B* ist mit stehendem Wasser mittels des Kühlgefäßes *K* gekühlt, während die Mittelelektrode *M* direkt an die Wasserleitung angeschlossen wird; beim Arbeiten mit hohen Spannungen muß daher der Transformator des Röntgenapparates in der Mitte der Sekundärseite geerdet werden. In Abb. 14 b ist die Einführung von Kathode und Antikathode vertauscht, welche letztere nun mehr für Spülkühlung mittels einer isoliert aufgestellten Kühlpumpe eingerichtet ist. Ist der Transformator einseitig erdbar und wird mit nicht zu hohen Spannungen gearbeitet, so wird am einfachsten

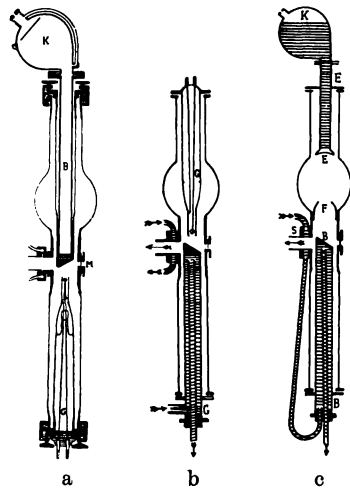


Abb. 14 a. Philips-Chromstahlröhre für Glühkathodenbetrieb.

Abb. 14 b. Philips-Chromstahlröhre für Glühkathodenbetrieb.

Abb. 14 c. Philips-Chromstahlröhre für Ionenbetrieb.

¹ Bezugsquelle: Dr. Seemann, Röntgentechnische Werkstätten Freiburg.

² Dadurch wird das Evakuieren der Röhre erleichtert; ohne Wasserkühlung wird mit Stromdurchgang gepumpt, so daß die einzelnen Teile der Röhre sich auf etwa 150° C erhitzen und rasch ihr Gas abgeben.

Antikathode und Mittelelektrode M hintereinander an die Wasserleitung angeschlossen. Mit dieser Kühlart wird immer gearbeitet, wenn die Röhre als Ionenröhre (Abb. 14c) benutzt wird. Die aus einem Aluminiumhohlspiegel bestehende Kathode E wird mit stehendem Wasser K gekühlt. Der einsetzbare Schutzring F soll bei Ionenbetrieb eine Erhitzung der Glaswand durch das Auftreffen von reflektierten Kathodenstrahlen verhindern. Bei Verwendung zu spektroskopischen Zwecken wird die Röhre direkt an den Vakuumspektrographen angeschraubt (Abb. 74).

Eine bis 80 KV verwendbare Metallglühkathodenröhre, die ebenfalls unter Vermeidung von Kittstellen mit Dichtungsringen versehen ist, wurde von Ott¹ beschrieben (Abb. 15). Der Röhrenkörper A und die Anti-

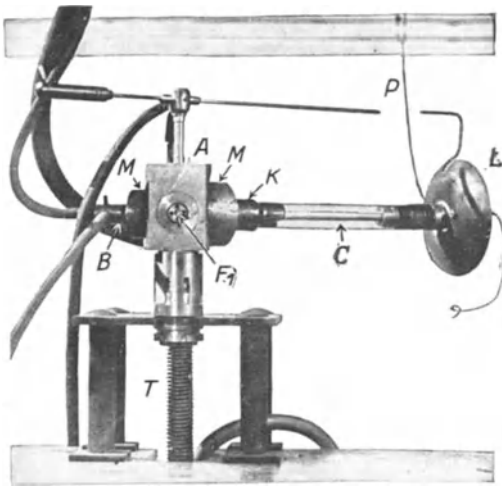


Abb. 15. Metallglühkathodenröhre nach Ott.
(Aus Physikal. Zeitschr. 27, 598.)

kathode B werden mit Leitungswasser gekühlt, die isoliert eingeführte Kathode C ist mit Luftkühlung versehen. Die Strombelastbarkeit beträgt bei 50 KV im Dauerbetrieb 70—100 MA.

Weitere Ausführungsformen von Metallröntgenröhren, die auch als Strahlungsquelle für Interferenzuntersuchungen an Kristallen dienen können, sind im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Da das Arbeiten mit selbstevakuierten Glüh-

kathodenröhren immer mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist als das Arbeiten mit Ionenröhren, so ist jedem, der sich zum erstenmal mit der Röntgenspektralanalyse befaßt, anzuraten, zunächst mit Ionenröhren zu beginnen, um so mehr, als abgesehen von einer Verlängerung der Expositionszeit, das Ziel ebenso sicher erreicht werden kann wie mit Elektronenröhren.

4. Röntgenapparate.

Für den Betrieb von Röntgenröhren kommen dreierlei Stromarten in Betracht:

1. intermittierender Gleichstrom,
2. kontinuierlicher Gleichstrom,
3. Wechselstrom.

¹ Hersteller: K. Selmayr, München, Universität, Institut für theoret. Physik.

1. Die Verwendung eines intermittierenden Gleichstromes, d. h. eines Stromes, der aus einzelnen durch Pausen voneinander getrennten Stromstößen besteht, ist die zur Zeit am weitesten verbreitete Betriebsweise, zu der auch der klassische Typus des Röntgenapparates, der Induktor, zu rechnen ist.

Die Schaltung eines Induktor-Unterbrecher-Apparates (Ölinduktor von Siemens und Halske) ist in Abb. 16 gezeichnet. Der zur Speisung des Apparates dienende Gleichstrom von 110 oder 220 Volt wird von dem Unterbrecher U mehrere hundert Mal in der Minute geöffnet und geschlossen; durch Induktion entsteht in der Sekundärspule ein hochgespannter Wechselstrom, der die Eigenschaft¹ hat, daß die Stromstöße in der einen Richtung größer sind als die in der anderen Richtung. Um Gleichstrom zu erzeugen, bedarf man noch einer Vorrichtung zur Unterdrückung des an sich schwächeren Stromstoßes in der nicht erwünschten Richtung. Diesem Zweck dient bei der Anordnung der Abb. 16 eine auf der Pertinaxachse des Unterbrechers sitzende Nadel, welche in einem Abstand von 1—2 mm an zwei festen Kontakten vorbeirotiert und jeweils nur dem Sekundärstrom der erwünschten Richtung den Zugang zu der Röntgenröhre gestattet. Zur Unterdrückung des verkehrten Stromstoßes kann auch eine Vorschaltfunkenstrecke, die aus einer Spitze und einer Platte besteht, „Ventilfunkenstrecke“ genannt², verwendet werden. Diese Anordnung beruht auf der Erfahrungstatsache, daß der Luftraum der Funkenstrecke dem Stromdurchgang einen geringeren Widerstand bietet, wenn die Spitze der positive Pol ist.

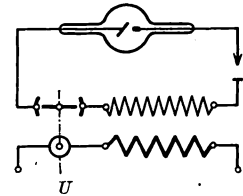


Abb. 16. Schaltungsschema eines Induktor-Unterbrecher-Apparates.

Eine besonders gute Ventilwirkung haben die „Glühventilröhren“ (Abb. 17 a) die nach dem gleichen Prinzip gebaut sind, wie die Glühkathodenröntgenröhren; sie werden im Sekundärkreis des Röntgenapparates in Serie mit der Röntgenröhre geschaltet. Infolge des außerordentlich hohen Vakuums, das die Glühventile besitzen, kann ein Stromdurchgang nur in derjenigen Richtung erfolgen, für welche die aus dem Heizdraht bestehende Elektrode zum Minuspol (Kathode) wird. Diese Ventilwirkung hört auf, sobald auch die andere Elektrode (Anode) z. B. infolge allzu großer Strombelastung sich durch den Aufprall der

¹ Daß die Sekundärströme von Induktoren meist in Form von Schwingungen erfolgen, geht aus den oszillographischen Untersuchungen von Großmann hervor.

² Da offene Funkenstrecken gesundheitsschädliche, nitrose Gase erzeugen, werden die Ventilfunkenstrecken in ein geschlossenes mit Stickstoff gefülltes Glasgefäß eingebaut.

Elektronen bis zur Rotglut erhitzt und nun als heiße Elektrode Stromstöße solcher Richtung, für die sie Minuspol wird, hindurchläßt. Deshalb ist während des Betriebes darauf zu achten, daß nicht infolge Überlastung oder ungenügender Heizung die Anode zum Glühen kommt. Der Spannungsverlust durch Einschalten eines Glühventiles soll im

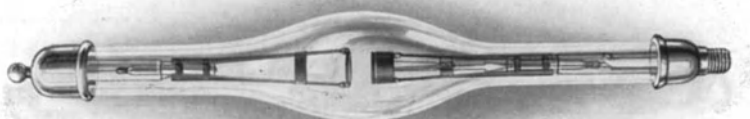


Abb. 17 a. Glühventilröhre.

allgemeinen 1—2 KV nicht übersteigen. Zur Heizung des Glühdrahtes des Glühventiles (erforderliche Stromstärke 6—8 Amp. bei 8—12 Volt Spannung) dient ein kleiner Transformator (Heiztransformator, Abb. 17 b), dessen Isolation zwischen primärer und sekundärer Spule die volle Spannung des Röntgenapparates aushalten muß. Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Transformator wird hier der aus einem Einankerumformer von etwa 150 Volt Spannung gelieferte Wechselstrom heruntertransformiert auf etwa 12 Volt. Reguliert wird die Heizstromstärke mittels Vorschaltwiderstandes im primären, von der Hochspannung isolierten Kreis.



Abb. 17 b. Heiztransformator für Glühventilröhre.

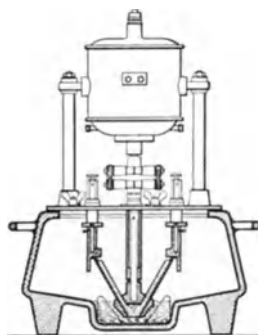


Abb. 18. Konstantunterbrecher.

Eine auch im Dauerbetrieb bewährte Unterbrechertypen ist der „Konstantunterbrecher“¹, der in Abb. 18 schematisch gezeichnet ist. Er gehört zur Klasse der rotierenden Quecksilberunterbrecher mit Leuchtgasfüllung. Die Öffnung und Schließung des Stromes kommt dadurch zustande, daß ein durch eine Turbine gehobener und sodann

¹ Hersteller: Reiniger, Gebbert und Schall, Erlangen.

aus einer auf einer Kreisbahn bewegten Düse seitlich ausgespritzter Quecksilberstrahl abwechselnd Kontakte bzw. Isolationsstücke auf der Gefäßwand trifft. Die Leuchtgasfüllung dient zur raschen Löschung des Funkens bei der Stromunterbrechung.

Über dem Quecksilbergefäß sitzt ein kleiner Elektromotor zum Antrieb der Turbine und der Leitkanäle, welche beim Konstantunterbrecher aus halboffenen geschlitzten Rohren bestehen, an die das Quecksilber durch Zentrifugalkraftwirkung sich anpreßt. Durch diese Konstruktion wird erreicht, daß der Unterbrecher auch bei angestrenghem Dauerbetrieb monatelang benützt werden kann, während sonst die Unterbrecher fast jede Woche geöffnet und gereinigt werden müssen.

Elektrolytische Unterbrecher, wie z. B. der Wehneltunterbrecher, sind für Dauerbetrieb wegen der starken Erhitzung nicht verwendbar.

Eine eigenartige Schaltung zeigt der in Abb. 19 und 20 abgebildete „Symmetrieinduktor“¹. Die Primärspulen P_1 und P_2 der beiden Induktoren sind hintereinander geschaltet und liegen in Serie mit dem Unterbrecher U , zu dem eine Kapazität zwecks Unterdrückung des Öffnungsfunkens in üblicher Weise parallel geschaltet ist. Der Sekundärkreis ist symmetrisch angeordnet, indem die beiden Enden der Sekundärspulen S_1 und S_2 einerseits mit der Röntgenröhre R , andererseits mit einer Ventil-

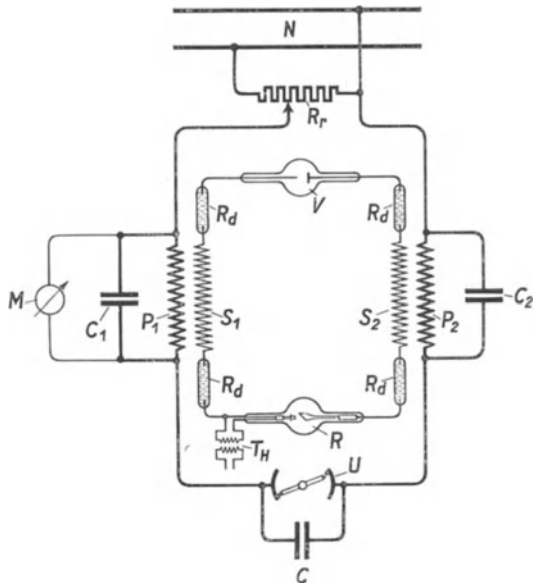


Abb. 19. Symmetrieinduktor.

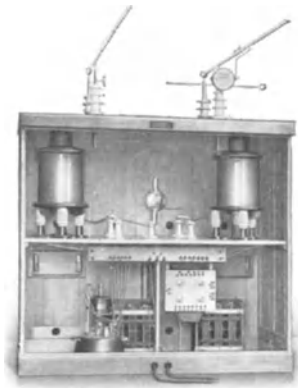


Abb. 20. Symmetrieinduktor.

¹ Hersteller: Reiniger, Gebbert und Schall, Erlangen.

funkenstrecke V verbunden sind unter Zwischenschaltung von Wasserwiderständen. Auf diese Weise werden die für den Betrieb von Röntgenröhren, insbesondere von gashaltigen Röhren gefährlichen Hochfrequenzschwingungen weitgehend unterdrückt. Der Apparat ist mehr für hohe Spannungen als für große Stromstärken gebaut.

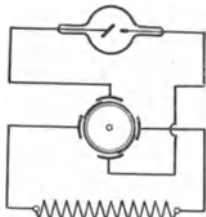


Abb. 21. Transverterapparat.

Eine sehr verbreitete, leistungsfähige Methode zur Erzeugung intermittierender Gleichspannung besteht in der Gleichrichtung eines hochgespannten Wechselstromes mit Hilfe rotierender Schaltwerke. Als Beispiel eines solchen Hochspannungsgleichrichters zeigt Abb. 21 die Schaltung, Abb. 22 die Ansicht eines „Transverters“¹. Der vom Elektrizitätswerk gelieferte Gleichstrom wird in einem rotierenden Einankerumformer in Wechselstrom von etwa 150 Volt Spannung umgeformt. Dieser Wechselstrom wird sodann in einem technischen Wechselstromtransformator² auf hohe Spannung bis zu 200 000 Volt,

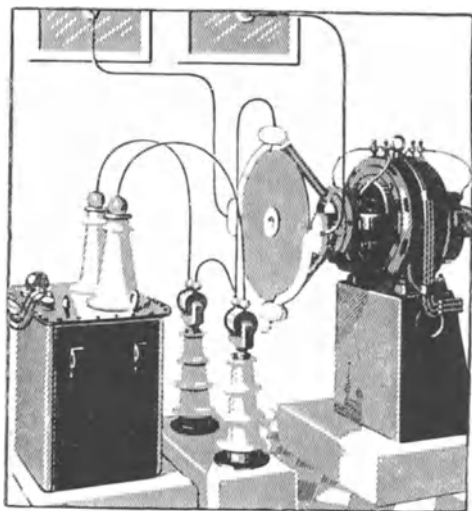


Abb. 22. Transverterapparat.

je nach dem Übersetzungsverhältnis, transformiert und vier feststehenden kreisbogenförmigen Metallstücken zugeleitet. Zwischen diesen rotiert im Takte des Wechselstromes eine Pertinaxscheibe³, die auf der Achse des Umformers sitzt und an deren Peripherie zwei ebenfalls bogenförmige Metallbleche angebracht sind. Hat sich die Scheibe gegenüber der in der Figur gezeichneten Stellung um 90° weitergedreht, so fließt der vom

Transformator gelieferte Strom in der entgegengesetzten Richtung, da der Umformer 4 Magnetpole besitzt. Jetzt wird der Kontakt I. nicht mehr mit II. sondern mit III. verbunden, so daß der Strom durch die Röntgenröhre wieder in der richtigen Richtung fließt. Der kleine Luftzwischenraum von etwa 1 mm zwischen den festen und

Transformator gelieferte Strom in der entgegengesetzten Richtung, da der Umformer 4 Magnetpole besitzt. Jetzt wird der Kontakt I. nicht mehr mit II. sondern mit III. verbunden, so daß der Strom durch die Röntgenröhre wieder in der richtigen Richtung fließt. Der kleine Luftzwischenraum von etwa 1 mm zwischen den festen und

¹ Hersteller: Koch und Sterzel, Dresden.

² In der Abb. 21 ist nur die Sekundärspule des Transformators gezeichnet.

³ Pertinax ist ein aus Papierpreßmasse bestehendes Hochspannungsisolationsmaterial.

den rotierenden Kontakten wird in Form zahlreicher Funken leicht überbrückt. Bei Verwendung von Wechselstrom zur Speisung des Röntgenapparates wird der Gleichrichter durch einen Wechselstromsynchronmotor angetrieben. Die Regulierung der Spannung erfolgt mit Hilfe von Vor-schaltwiderständen oder Stufentransformatoren, die mitsamt den übrigen Schalt- und Meßgeräten in einem fahrbaren Schalttisch untergebracht sind.

Aus dem Schaltungsschema eines Stufentransformators (Abb. 23) ist zu ersehen, daß von der an den Enden *A* und *B* liegenden Netzspannung ein von der Stellung der Regulierkurbel *K* abhängiger Bruchteil abgenommen und der Primärspule *P* des Transformators zugeführt wird.

Einen Apparat, bei dem das Gleichrichterorgan aus mehreren Teilen (Nadelschaltern) besteht,

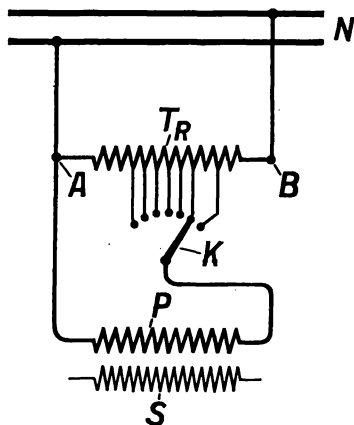


Abb. 23. Stufentransformator.

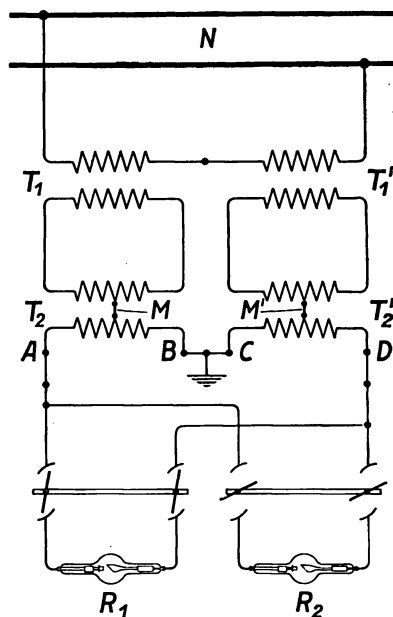


Abb. 24. Neo-Intensiv-Apparat.

zeigt Abb. 24 und 25 (Neo-Intensiv-Apparat)¹. Die Transformatoren sind nach dem Prinzip von Dessauer geschaltet. Der Apparat liefert bei 230 KV Röhrenspannung noch 15—20 MA im Dauerbetrieb und gehört somit zu den leistungsfähigsten Apparaten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Hochspannungsgleichrichter leistungsfähigere Apparate sind als die Induktoren, namentlich wenn es sich um Entnahme größerer Stromstärken (10 MA und mehr) im Dauerbetrieb handelt, und daß sie infolgedessen die Induktoren immer mehr verdrängen. Andererseits macht man häufig die Erfahrung, daß gas-haltige Röhren am Induktor ruhiger und stabiler laufen als am Hochspannungsgleichrichter.

¹ Hersteller: Veifawerke, Frankfurt.

Die einfachste Methode zur Erzeugung intermittierenden Gleichstroms besteht in der Vorschaltung eines Glühventils vor die Röntgen-

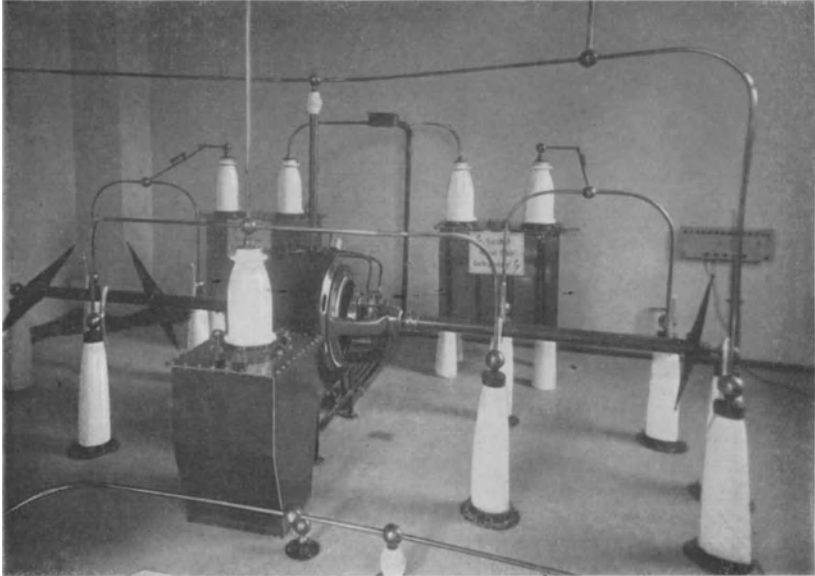


Abb. 25. Neo-Intensiv-Apparat.

röhre bei direktem Anschluß an einen Wechselstromtransformator. Diese Methode setzt sich um so mehr durch, je mehr die Lebensdauer und die Sperrwirkung der in den letzten Jahren erheblich verbesserten Glühventile zugenommen hat. Da auch das beste Glühventil nach einer gewissen Zeit (maximal 1000 Stunden) erneuert werden muß, so sind die Betriebskosten immer etwas größer als bei Apparaten ohne Glühventil.

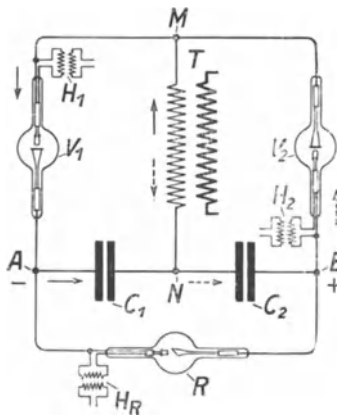


Abb. 26. Stabilivoltapparat.

2. Das Prinzip des Verfahrens zur Herstellung von kontinuierlichem Gleichstrom, bei dem also die Röhre ohne jede Pause von einem Strom von gleichbleibender Stärke und Richtung durchflossen wird, besteht in der Parallelschaltung einer großen Kapazität. Besonders zweckmäßig ist die sogenannte „Stabilvoltschaltung“¹ (Abb. 26), bei welcher in der einen Periodenhälfte der erste Konden-

¹ Hersteller: Siemens und Halske, Berlin.

sator C_1 , in der anderen Hälfte der zweite Kondensator C_2 auf die Spannung des Transformators aufgeladen wird. Die zwischengeschalteten Glühventile V verhindern eine Rückentladung der Kondensatoren über die Sekundärspule des Transformators. Bei der Stromlieferung für die Röntgenröhre R liegen die beiden Kondensatoren (Ansicht Abb. 27) in Serie, so daß die Röhrenspannung das doppelte der Spannung eines Kondensators, das heißt das doppelte der Transformatorspannung beträgt. Man erreicht auf diese Weise den Vorteil, einen nur für die halbe Röhrenspannung gebauten Transformator verwenden zu können. Die Kondensatoren geben dauernd¹ Strom an die Röhre ab; jedesmal, wenn die Wechselspannung des Transformators eben den augenblicklichen Betrag der Kondensatorspannung überschreitet, fließt Strom vom Transformator in den Kondensator. Da diese Aufladezeit nur einen sehr kleinen Bruchteil der Zeit einer Periode beträgt, so sind die Aufladeströme außerordentlich hoch. Infolgedessen tritt ein erheblicher Spannungsabfall im Transformator ein und die Spannung an der Röntgenröhre ist kleiner als die mittels

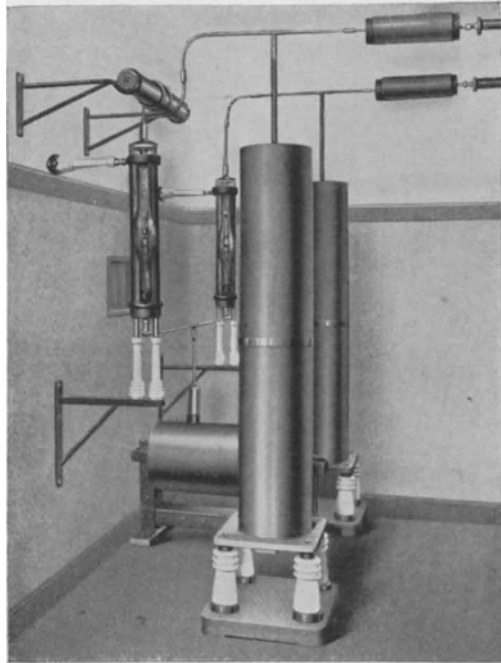


Abb. 27. Stabilvoltapparat.

Voltmeter aus dem Übersetzungsverhältnis ermittelte Transformatorspannung (z. B. Transformatorspannung 180 KV, Röhrenspannung 160 KV).

Durch Zuschaltung von Kondensatoren K_1 und K_2 zu einem Hochspannungsgleichrichter läßt sich die Spannung eines Apparates ebenfalls verdoppeln. Ein auf diese Weise den verschiedensten Bedürfnissen der Materialprüfung angepaßter Apparat ist aus Abb. 28 „Spek-

¹ Wegen der Stromabgabe an die Röntgenröhre nimmt die Spannung der Kondensatoren in den Pausen zwischen den Aufladungen ab. Infolgedessen zeigt die an der Röhre liegende Spannung kleine Schwankungen um einige Prozent, die jedoch praktisch ohne Belang sind.

tral-Konstant-Apparat“¹ zu ersehen. Für Strukturuntersuchungen mit Haddingröhren oder Siegbahn-Elektronenröhren werden große Stromstärken bei relativ niederen Spannungen benötigt; hierzu wird der Apparat als einfacher Hochspannungsgleichrichter ohne Kondensatoren benutzt; er liefert maximal 45 MA bei 75 KV Höchstspannung. Nach

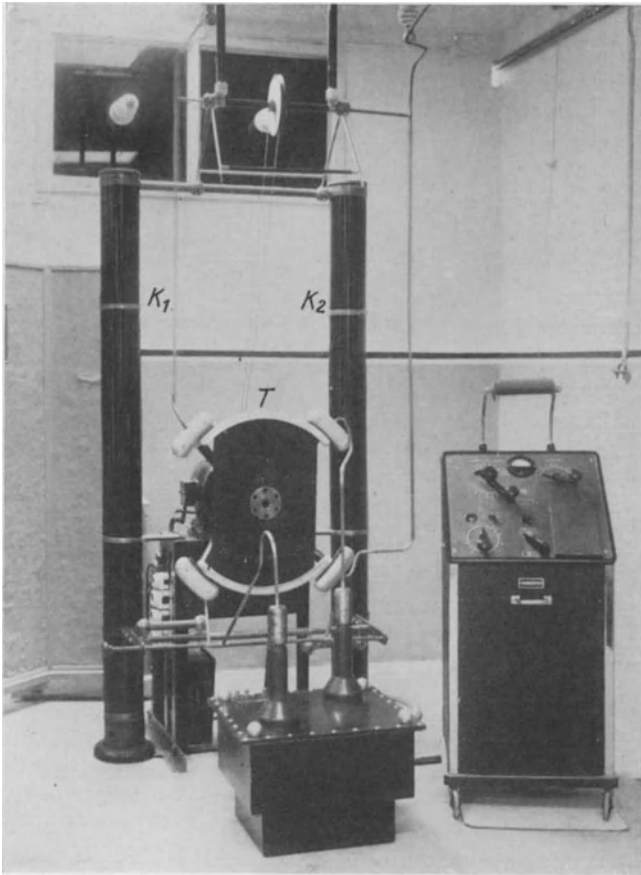


Abb. 28. Spektral-Konstantapparat.

Zuschaltung der Kondensatoren in der oben erwähnten Verdoppelungsschaltung erzeugt der Apparat Gleichspannung bis zu 140 KV bei einer maximalen Stromentnahme von 10 MA und kann für die Absorptionsanalyse und ähnliche Methoden, bei denen es mehr auf hohe Spannung als auf große Stromstärke ankommt, Verwendung finden.

¹ Hersteller: Koch und Sterzel, Dresden.

3. Direkter Betrieb mit Wechselstrom ist nur bei Glühkathodenröntgenröhren möglich und auch nur solange, als die Antikathode kalt bleibt. Verwendbar sind daher nur Röhren mit Wasserkühlung; Spannungen über 70 KV max. und Stromstärken über 15 MA sind im allgemeinen zu vermeiden, weil die Röhre ihre Ventilwirkung¹ infolge starker Erhitzung der Antikathode einbüßt. Die Grenzen der Belastbarkeit hängen von der Konstruktion der Antikathode und der Art der Kühlung ab. Zweckmäßig werden beide Phasen des Wechselstromes dadurch ausgenutzt, daß zwei gleiche, parallel zueinander geschaltete Röhren entgegengesetzt angeschlossen werden (an den einen Pol des Transformators kommt die Kathode der Röhre I und die Antikathode der Röhre II). Diese Betriebsweise ist die sparsamste in bezug auf Anschaffungs- und Unterhaltungskosten; sie kommt hauptsächlich für Strukturuntersuchungen in Betracht.

Inwiefern ist nun die Betriebsweise einer Röntgenröhre von Einfluß auf die Zusammensetzung des entstehenden Röntgenstrahlungsgemisches? Beim Betrieb mit intermittierender Gleichspannung, z. B. mit einem Hochspannungsgleichrichter ändert sich die an der Röhre liegende Spannung von 0 bis zum Höchstbetrag V ; jedem Momentanwert der Spannung entspricht eine Strahlung von der in Abb. 7 gezeichneten spektralen Zusammensetzung. Vergleicht man zwei Strahlungen, von denen die eine mit kontinuierlicher Gleichspannung z. B. von 50 KV, die andere mit intermittierender Spannung, deren Maximalwert ebenfalls 50 KV betragen möge, erzeugt wird, so liefert das für 50 KV gezeichnete Spektrum im ersten Fall direkt die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Wellen, während man im zweiten Fall die Kurven für 50 KV, 45 KV, 40 KV und so fort, unter Berücksichtigung der Zeitdauer jedes dieser Momentanwerte der Spannung, zu superponieren hat. Als Resultat ergibt sich, daß bei Gleichspannung

1. die gesamte Strahlungsintensität größer ist
2. ein größerer Anteil an Intensität auf das kurzwellige Gebiet entfällt;

oder anders ausgedrückt, daß

1. die Strahlungsausbeute günstiger ist,
2. das Durchdringungsvermögen der Strahlung größer ist.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 29 einige Meßergebnisse von Glocker und Kaupp gezeichnet; ein- und dieselbe Coolidge röhre wurde mit genau gleicher Scheitelspannung von 167 KV an einem Gleichspannungsapparat (ausgezogene Linie), an einem Hochspannungs-

¹ Vgl. hierzu das auf S. 23 über die Wirkungsweise eines Glühventiles Gesagte.

gleichrichter (punktierte Linie) und an einem Induktor (gestrichelte Linie) betrieben und die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Wellenlängen spektroskopisch-photometrisch bestimmt¹.

Wie man sieht, ist der Unterschied zwischen Induktorbetrieb und Gleichrichterbetrieb praktisch ohne Belang; dagegen ist das Intensitätsmaximum beim Gleichspannungsbetrieb weiter im kurzwelligen Gebiet gelegen, d. h. diese Strahlung ist durchdringungsfähiger als die beiden anderen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Expositionszeit der Spektren ergibt sich beim Betrieb mit kontinuierlicher Gleichspannung für die gesamte von der Röhre ausgesandte Strahlungsintensität eine

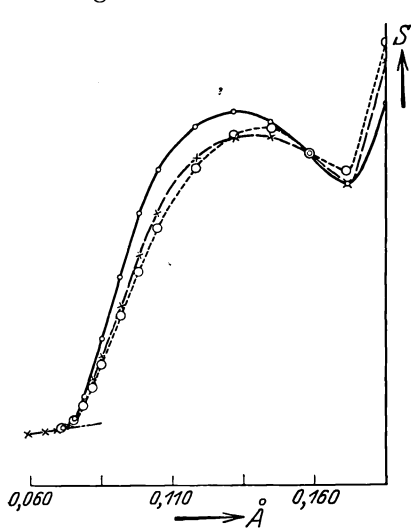


Abb. 29. Einfluß der Spannungsform auf die spektrale Zusammensetzung der Röntgenstrahlung.

Steigerung auf das 1,5fache. Die letztere Betriebsart ist von besonderem Vorteil bei der Untersuchung dicker Metallstücke nach der Absorptionsmethode. Für Strukturuntersuchungen oder Spektralanalysen fällt dieser Vorzug weniger ins Gewicht.

Die tatsächlich an der Röntgenröhre liegende Spannung ist in den meisten Fällen kleiner als die Sekundärspannung des Transformators, weil an der Funkenstrecke zwischen den festen und beweglichen Kontakten der Hochspannungsgleichrichter, sowie an den Glühventilen ein Spannungsabfall² auftritt, dessen Größe je nach dem Abbrand der Spitzen der Funkenstrecke und der Sekundärstromstärke, sowie je nach dem Grad der Heizung der Glühventile verschieden sein kann. Dazu kommt noch bei Belastung mit sehr hohen Stromstärken der Spannungsabfall im Transformator selber, welcher sich besonders bei den Gleichspannungsapparaten, bei denen die Aufladung der Kondensatoren in sehr kleinen Zeitmomenten mit hohen Stromstärken erfolgt, stark bemerkbar macht. Es ist daher empfehlenswert, die Röhrenspannung direkt zu messen, wenn die Einhaltung einer bestimmten Spannung für eine Untersuchung nötig ist.

¹ Im Strahlengang befand sich ein $\frac{1}{2}$ mm dickes Kupferfilter, um die Unterschiede im kurzwelligen Gebiet besser hervortreten zu lassen.

² Bei ausreichender Heizung der Glühventile soll der Spannungsabfall nicht größer als 2—3 KV sein, der Spannungsabfall an einem Hochspannungsgleichrichter beträgt 10 KV oder mehr.

Die Messung der an der Röntgenröhre liegenden Maximalspannung (Scheitelwert der Spannung) kann entweder mit Hilfe von Funkenstrecken, die zur Röhre parallel geschaltet werden, oder auf spektroskopischem Wege durch Bestimmung der kürzesten Wellenlänge des Spektrums erfolgen. Das erstere Verfahren ist einfacher, aber weniger genau, besonders dann, wenn sich dem Sekundärstrom Hochfrequenzschwingungen überlagern, die ein vorzeitiges Ansprechen der Funkenstrecke veranlassen.

Die Funkenschlagweite bei gegebener Spannung ist abhängig von der Elektrodenform; sie ist um so größer, je kleiner der Krümmungsradius der Elektroden ist. Für die verschiedenen Formen, Spitzen bzw. Kugeln gibt es bestimmte Spannungsgebiete, innerhalb deren eindeutige Werte erhalten werden. Einige Zahlenangaben sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Funkenschlagweite nach Weicker bei 740 Hg mm Luftdruck, 20° C und 50% Feuchtigkeit der Luft.

Funkenschlagweite in mm	Scheitelwert der Spannung in KV (Kilovolt)			
	Spitzen	2 cm \odot Kugel	5 cm \odot Kugel	15 cm \odot Kugel
10	—	30	32	—
20	—	52	58	—
30	—	63	79	—
40	—	70	95	107
50	—	76	108	129
60	—	—	118	150
70	—	—	125	168
80	—	—	132	184
90	—	—	139	200
100	—	—	144	214
110	—	—	150	226
120	—	—	154	238
200	106	—	—	—
240	125	—	—	—
280	143	—	—	—
320	162	—	—	—
360	180	—	—	—
400	200	—	—	—
440	218	—	—	—
480	236	—	—	—

Die angegebenen Spannungswerte sind bei höherem Luftdruck als 740 mm Hg zu erhöhen und zwar für 10 mm Druckzunahme um 1% (Kugelfunkenstrecke) bzw. 2% (Spitzenfunkenstrecke). Bei Zunahme der Temperatur sind die Spannungswerte zu erniedrigen um 1% für je 3° C. Die Luftfeuchtigkeit hat keinen Einfluß auf die mit Kugelfunkenstrecken gemessenen Spannungen, wohl aber auf die Angaben der Spitzenfunkenstrecke; bei sehr feuchter Luft (90% Feuchtigkeit) sind die mitgeteilten Spannungen um etwa 10% zu erhöhen. Dagegen hat die Spitzenfunken-

strecke den Vorteil, unabhängig zu sein gegen die Wirkung benachbarter elektrischer Felder und gegen eine Ionisation durch Röntgenstrahlen oder ultraviolettes Licht. Bei der Kugelfunkenstrecke müssen benachbarte Hochspannungsleitungen mindestens 1 m weit entfernt sein; liegt ferner die Funkenstrecke im Strahlengang der Röntgenröhre, so tritt ein vorzeitiger Funkenübergang ein und die Spannung an der Röhre wird zu klein gefunden. Bei Spitzenelektroden sollen die Spitzen nicht zu fein sein, damit sich durch den Abbrand ihre Form nicht verändert (Öffnungswinkel des Kegels mindestens 20° , Spitze vorn stumpf abfeilen).

Bei der spektroskopischen Messung der Spannung wird mit Hilfe eines Röntgenspektrographen der kurzwellige Teil des Spektrums photographisch aufgenommen und der Abstand des kurzwelligen Endes des Spektrums (Abb. 30) von einer Linie bekannter Wellenlänge (z. B.

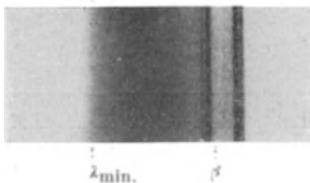


Abb. 30. Kurzwellige Grenze des Spektrums mit Wolframlinien.
(2fach vergrößert.)

einer Wolframlinie bei Verwendung einer technischen Röhre mit Wolframantikatode) gemessen¹ und die Maximalspannung aus Gleichung (2) berechnet. Die Platten, die mit dem Maßstab direkt ausgemessen werden, müssen sehr stark exponiert werden, damit der äußerste Saum des Spektrums deutlich hervortritt; sonst wird die Spannung zu klein gefunden. Anwendung

eines Verstärkungsschirmes ist sehr zu empfehlen, weil außer der Abkürzung der Expositionszeit gerade die kurzwelligsten, photographisch wenig wirksamen Strahlen besonders stark verstärkt werden, so daß die Grenze des Spektrums deutlicher sichtbar wird.

Eine einfache Hilfsvorrichtung zur mikroskopischen Ausmessung der Platten wurde von Glocker und Kaupp angegeben (Genauigkeit bei 180 000 Volt Spannung etwa 2%). Sehr genaue Werte (Fehler 1%) werden bei Benutzung eines Mikrophotometers erhalten, und zwar unabhängig von der Größe der Schwärzung der Platte; auch unterexponierte Platten sind verwendbar. Die Expositionszeiten betragen für 180 000 Volt Spannung und 4 MA bei Benutzung eines Seemannspektrographen mit 0,3 mm Spaltweite und Steinsalzkristall unter Anwendung eines Verstärkungsschirmes (Tenaxplatten mit Citofolie) etwa $\frac{1}{4}$ Stunde.

5. Strahlenschutzvorrichtungen.

Das Arbeiten mit Röntgenstrahlen ist gesundheitsschädlich; als Wirkung länger dauernder oder öfters wiederholter Bestrahlung des menschlichen Körpers treten Hautverbrennungen, Blutersetzung und Schädigungen innerer Organe, insbesondere der Sexualorgane, auf, die häufig erst

¹ Einzelheiten der Ausmessung von Spektralplatten siehe S. 111 ff.

nach längerer Zeit in Erscheinung treten. Jeder, der mit Röntgenstrahlen arbeitet, ist verpflichtet, sich und seine Mitarbeiter gegen direkte oder indirekte Röntgenbestrahlung zu schützen.

Nach dem Grade der Gefahr einer Schädigung lassen sich alle Röntgenbetriebe in zwei Klassen einteilen:

1. Anwendung von Spannungen kleiner als 100000 Volt.
2. Anwendung von Spannungen zwischen 100000 und 300000 Volt.

Zur ersten Klasse gehören diejenigen Laboratorien, welche Strukturuntersuchungen von Kristallen und Metallgefügen, sowie Spektralanalysen ausführen; sie entsprechen¹ den Diagnostik und Oberflächen-therapie treibenden ärztlichen Röntgeninstituten.

Zur zweiten Klasse sind Laboratorien zu rechnen, welche sich mit der Untersuchung von dicken Metallstücken zum Nachweis von Einschlüssen nach der Absorptionsmethode befassen; ihr medizinisches Gegenstück bilden die Tiefentherapieinstitute.

Im ersten Fall ist der Röntgenschutz leicht durchzuführen, besonders dann, wenn Metallröhren verwandt werden oder wenn die Röhre in einem bleibeschlagenen Kasten sich befindet. Man hat dafür zu sorgen, daß aus dem Röhrenbehälter nur das zur Untersuchung benötigte Strahlenbündel austritt, und daß dieses Bündel nach dem Durchgang durch den Untersuchungsapparat durch eine Bleischicht völlig absorbiert wird. Recht zweckmäßig sind die „Strahlenschutzröhren“², bei denen durch eine besondere Konstruktion der Antikathode erreicht wird, daß nur ein enges Strahlenbündel austritt. Als Dicke der Schutzschicht genügt 2 mm Bleiblech oder eine äquivalente Dicke eines anderen Schutzstoffes. Es sind 2 mm Bleiblech = 6 mm Bleigummi = 18 mm Bleiglas = 30 mm Barytstein.

Im zweiten Fall müssen die Strahlenschutzvorkehrungen viel umfassender sein, da die sehr durchdringungsfähigen, mit hohen Spannungen erzeugten Strahlen, an allen bestrahlten Körpern, z. B. am Fußboden, an den Wänden, an der Decke des Bestrahlungsraumes, eine neue Röntgenstrahlung, die sogenannte Sekundärstrahlung, hervorrufen. Der Schutz der mit Röntgenstrahlen dieser Art arbeitenden Personen hat sich nicht bloß zu erstrecken auf eine Verhinderung einer Bestrahlung durch die von der Röntgenröhre kommende direkte Strahlung, sondern auch auf eine Abschirmung der von den verschiedensten Richtungen her auffallenden Sekundärstrahlen. Entweder muß die Röhre in einem allseitig geschlossenen Schutzgehäuse von 5 mm Bleidicke untergebracht werden unter gleichzeitiger seitlicher Abschirmung des zur Untersuchung benutzten Strahlenbündels oder es muß für das Personal ein allseitig geschlossenes Schutzhaus aus minde-

¹ Vgl. das nachfolgend abgedruckte Merkblatt der DRG.

² Hersteller: Siemens & Halske, Berlin.

stens 5 mm Bleidicke bzw. aus einer äquivalenten Dicke eines anderen Schutzmaterials errichtet werden. Gleiche Schutzwirkung besitzen: 15 mm Bleigummi, 45 mm Bleiglas¹, 70 mm Barytstein.

Das in Platten von 20 mm Stärke hergestellte Bleiglas ist optisch so gut, daß durch zwei aufeinandergelegte Scheiben hindurch die Milliampmeter der Röntgenapparate genau abgelesen werden können. Bei Neuanlage von Röntgenlaboratorien ist es zweckmäßig, die strahlensicheren Trennwände aus Barytsteinen² (Kämpfe-Lorey-Platten) zu errichten, die fugenlos ineinandergreifend mit Zementmörtel verlegt werden. Unter Umständen können auch vorhandene Wände oder Decken schon einen ausreichenden Schutz gewähren; einer Dicke von 4,5 mm Blei entspricht die Schutzwirkung einer Wand aus Ziegelsteinen von 50 cm oder einer Betonwand von 20 cm Dicke. Ob ein ausreichender Schutz in einem Raum vorhanden ist oder nicht, läßt sich leicht durch Absuchen des verdunkelten Zimmers mittels Leuchtschirmes bei gut ausgeruhtem Auge feststellen. Jede Stelle, an der eben noch ein Aufleuchten des Schirmes wahrgenommen werden kann, ist von röntgenologisch berufstätigen Personen als gefährlich zu meiden.

Wichtig ist ferner eine ausreichende Lüftung der Röntgenräume, weil die an den Funkenstrecken der Röntgenapparate, sowie an den Spitzen und Ecken der Hochspannungsleitungen sich bildenden nitrösen Gase (Ozon + Stickoxyde) für den menschlichen Organismus schädlich sind (Kopfschmerz, Mattigkeit, Augenentzündung). Die zu entfernenden Gase sind schwerer als Luft; die Ventilatoren müssen daher nicht an der Zimmerdecke, sondern am Fußboden angebracht werden.

Bei Aufstellung mehrerer Röntgenapparate für hohe Spannungen ist die Einrichtung einer zentralen Schaltstelle, die allseitig mit strahlensicheren Wänden umgeben ist, sehr zu empfehlen, weil dadurch nicht bloß eine

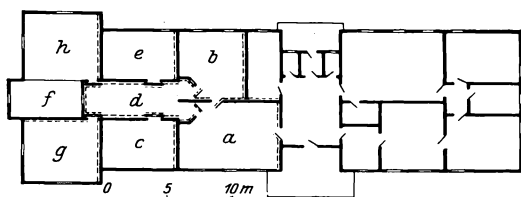


Abb. 31. Grundriß des Röntgenlaboratoriums an der Technischen Hochschule in Stuttgart.

Vereinfachung des Strahlenschutzes, sondern auch eine Ersparnis an Personal infolge vereinfachter Betriebs-

überwachung erzielt wird. Als Beispiel einer solchen Anlage ist in Abb. 31 der Grundriß des Röntgenlaboratoriums an der Technischen Hochschule in Stuttgart gezeichnet. In dem Raum *d* befinden sich die Schalttische für sechs Röntgenapparate, die in den den Raum *d* rings

umgeben ist, sehr zu empfehlen, weil dadurch nicht bloß eine Vereinfachung des Strahlenschutzes, sondern auch eine Ersparnis an Personal infolge vereinfachter Betriebsüberwachung erzielt wird. Als Beispiel einer solchen Anlage ist in Abb. 31 der Grundriß des Röntgenlaboratoriums an der Technischen Hochschule in Stuttgart gezeichnet. In dem Raum *d* befinden sich die Schalttische für sechs Röntgenapparate, die in den den Raum *d* rings

¹ Neuerdings wird ein hochprozentiges Bleiglas hergestellt, bei dem 20 mm = 5 mm Bleiblech äquivalent sind.

² Bezugsquelle: C. H. F. Müller, Hamburg.

umgebenden Räumen aufgestellt sind. Der Raum d ist allseitig mit 6 cm dicken Barytsteinen bzw. mit 5 mm Bleiblech strahlensicher abgeschirmt. In den Bleischiebetüren befinden sich große 4 cm dicke Bleiglasfenster zur Beobachtung des betreffenden Röntgenraumes. Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit gewisser physikalischer Messungen gegenüber kleinsten Röntgenstrahlenintensitäten sind auch die Trennwände zwischen den einzelnen Röntgenräumen strahlensicher ausgeführt. Da das Laboratoriumsgebäude nur einstockig ist, so erübrigt sich ein Schutz etwa im nächsten Stock darüberliegender Arbeitsräume.

Zum Schluß sei das nachfolgend abgedruckte „Merkblatt der Deutschen Röntgengesellschaft über den Gebrauch von Schutzmaßnahmen gegen Röntgenstrahlen vom Jahre 1926“ besonderer Beachtung empfohlen, dessen Bestimmungen in sinngemäßer Weise auch für Materialprüflaboratorien¹ gelten.

Merkblatt der Deutschen Röntgengesellschaft über den Gebrauch von Schutzmaßnahmen vom Jahre 1926.

1. Die öfters wiederholte Bestrahlung irgendeines Teiles des menschlichen Körpers mit Röntgenstrahlen ist gefährlich und hat auch schon mehrfach zu namhaften Schädigungen, ja sogar zum Tode von Röntgenärzten und anderen häufig mit Röntgenstrahlen arbeitenden Personen geführt. Deswegen ist es unbedingt nötig, daß sowohl derartige Personen selbst, wie auch eventuell deren Vorgesetzte oder Arbeitgeber, darauf sehen, daß in ihren Betrieben genügende Schutzvorrichtungen vorhanden sind, und daß alle diese Personen auch von der Notwendigkeit und dem Gebrauche dieser Vorrichtungen genügend unterrichtet sind. Letzteres dürfte am zweckmäßigsten dadurch erreicht werden, daß das vorliegende Merkblatt in allen derartigen Betrieben öffentlich ausgehängt wird.

2. Beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen bis 100 000 Volt Spannung (Diagnostik und Oberflächentherapie) soll die Röhre mit einer möglichst allseitigen Umhüllung aus einem Schutzmaterial von mindestens 2 mm Bleiäquivalent versehen sein. Zum Schutz des Röntgenpersonals genügt in den meisten Fällen eine einfache Schutzwand von mindestens 2 mm Bleiäquivalent.

Beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen von mehr als 100 000 Volt Spannung (Tiefentherapie) ist nicht bloß ein Schutz gegen die direkte Strahlung der Röhre, sondern auch gegen die von allen bestrahlten Körpern ausgehende Sekundärstrahlung erforderlich. Wenn die Röhre nicht mit einer allseitigen strahlensicheren Umhüllung (einschl. des Bestrahlungstubus) von mindestens 4 mm Bleiäquivalent versehen ist, muß für das Röntgenpersonal ein allseitig geschlossenes Schutzhaus von mindestens 4 mm Bleiäquivalent Wandstärke, welches sämtliche Schaltapparate enthalten soll, aufgestellt werden. Falls neben, über oder unter dem Röntgenzimmer dauernd bewohnte Räume sich befinden, ist ein besonderer Schutzbelag der Wände, des Bodens und der Decke erforderlich, wenn die Wände bzw. Decken nicht aus Beton von mindestens 25 cm Dicke oder aus Ziegelsteinmauern von mindestens 50 cm Dicke bestehen.

Bei allseitiger strahlensicherer Umhüllung der Röntgenröhre mit einem Material von mindestens 4 mm Bleiäquivalent und Belegung der Unterseite des Bestrahlungstisches mit einem Schutzbelag von mindestens 4 mm Bleiäquivalent ist ein ausreichender Schutz des Röntgenpersonales dann vorhanden, wenn die

¹ Betreffs der Einteilung in 2 Gefahrenklassen s. oben.

vom bestrahlten Körper ausgehende Streustrahlung durch eine einfache Schutzwand von mindestens 2 mm Bleiäquivalent abgeschirmt wird. Ein besonderer Schutz der Umgebung des Therapieraumes durch Belegung der Wände, des Bodens und der Decke ist nicht erforderlich.

Bleiglasfenster müssen eine dem Belag der Schutzwände entsprechende Schutzwirkung besitzen und so angebracht sein, daß die Trennfugen vollständig mit Schutzmaterial überdeckt sind.

3. Bei Schutzwänden aus Bleiblech ist wegen der Giftigkeit des Bleies ein Anstrich oder ein Holzbelag zu verwenden. Guter Bleigummi muß etwa dreimal und gutes Bleiglas etwa vier- bis zehnmal so dick sein wie eine Bleischicht von gleicher Schutzwirkung. Eine Bekleidung ist bei diesen Stoffen nicht nötig.

4. Trotz Anwendung einer Schutzschicht ist es empfehlenswert — zumal wenn es sich um länger dauernde Bestrahlungen handelt —, sich soweit als möglich von der im Betriebe befindlichen Röhre zu entfernen und sich möglichst im Schatten der Antikathode aufzustellen.

5. Auch der Durchleuchtungsschirm und die übrigen, im direkten Strahlenkegel der Röhre zu benutzenden Apparate, wie Härteskalen, Fokometer und dergleichen, müssen in ihren durchlässigen Teilen mit einer Bleiglasschicht hinterlegt sein, jedoch braucht dieselbe in diesen Fällen, da es sich meistens nur um eine vorübergehende Benutzung handelt, im Interesse der Handlichkeit nur etwa halb so dick zu sein wie bei der für den dauernden Schutz bestimmten Schicht, d. h. also bei gutem Bleiglas etwa 5—10 mm.

6. Jede der unter 1. genannten Personen soll ihre Schutzvorrichtungen möglichst selbst prüfen, was am einfachsten mittels einer Durchleuchtung oder röntgenographischen Aufnahme, unter Benutzung einer harten Röntgenröhre, geschieht.

Jede Stelle eines Therapieraumes, an der mit gut ausgeruhtem Auge noch ein Aufleuchten des Leuchtschirmes eben wahrgenommen werden kann, ist als gefährlich bei längerem Verweilen unbedingt von röntgenologisch berufstätigen Personen zu meiden.

7. Es wird den Leitern von Röntgenabteilungen empfohlen, eine periodische Prüfung der Schutzvorrichtungen ihres Institutes durch technische Sachverständige vornehmen zu lassen.

8. Von den unter 1. genannten Personen darf niemand wiederholt als Versuchsobjekt zur Beurteilung der Güte eines Röntgenapparates oder einer Röntgenröhre verwandt werden.

9. Jeder Assistent, Praktikant, Volontär, jede Krankenschwester und jeder vom übrigen Hilfspersonal hat das Recht, die Weisung, Röntgenarbeiten ohne genügende Schutzvorrichtungen auszuführen, abzulehnen. Eine solche Weigerung darf niemals den Grund zur Entlassung bilden. Dasselbe gilt für das Personal von Fabriken und Magazinen, die Röntgenapparate, -hilfsapparate und -röhren anfertigen oder verkaufen.

II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen.

6. Absorption und Sekundärstrahlung.

Der Energieverlust, den die Röntgenstrahlen beim Durchgang durch irgend einen festen, flüssigen oder gasförmigen Stoff erleiden, setzt sich zusammen aus einem Energieverlust

1. infolge Absorption,
2. infolge Zerstreuung.

Unter Absorption versteht man eine Energietransformation; die absorbierte Energie, um die das Röntgenstrahlenbündel ärmer geworden ist, tritt als Energie von Sekundärstrahlung (charakteristische Eigenstrahlung und Emission von Elektronen) wieder in Erscheinung. Außerdem wird dem Strahlenbündel ein Teil der Energie durch Zerstreuung entzogen¹, d. h. durch eine Richtungsänderung der Strahlen infolge des Mitschwingens der Elektronen der von der Strahlung getroffenen Atome; eine Änderung der Strahlungsqualität tritt dabei im allgemeinen nicht² ein.

Läßt man ein enges, paralleles Röntgenstrahlenbündel, das der Einfachheit halber nur aus Strahlen einer Wellenlänge bestehen möge, auf eine D cm dicke Schicht eines Stoffes, z. B. eines Aluminiumbleches (Abb. 32) auffallen, so lehrt die Erfahrung, daß die Strahlungsintensität³ J_0 vor und J hinter der Schicht durch eine einfache Beziehung verknüpft ist

$$J = J_0 e^{-\mu D}. \quad (3)$$

Die Größe μ heißt Schwächungskoeffizient und hängt ab 1. von der Wellenlänge der Strahlung und 2. von der chemischen Zusammensetzung des absorbierenden Stoffes. Es gilt ferner

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma, \quad (4)$$

Schwächungskoeffizient = Absorptionskoeffizient + Streukoeffizient

so daß die Gleichung (3) auch so geschrieben werden kann

$$J = J_0 e^{-\bar{\mu} D} \cdot e^{-\sigma D}. \quad (5)$$

¹ Ein ähnlicher Vorgang ist die diffuse Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien.

² Von dem sogenannten Comptoneffekt, welcher bei kurzwelligen Strahlen eine mit dem Streuwinkel zunehmende Vergrößerung der Wellenlänge, sowie eine Aussendung von Elektronen zur Folge hat, wird zunächst abgesehen.

³ „Strahlungsintensität“ ist die in einer Sekunde auf eine zur Strahlrichtung senkrecht gestellte Fläche von 1 qcm auftreffende Strahlungsenergie.

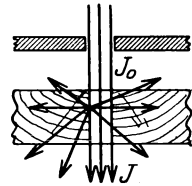


Abb. 32. Absorption und Sekundärstrahlung.

Das Auftreten der e -Funktion in Gleichung (3) bewirkt, daß die Schwächung der Strahlungsenergie viel stärker zunimmt als die Schichtdicke; Tabelle 6 gibt die Schwächung einer für Strukturuntersuchungen häufig benutzten Wellenlänge $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ in Aluminiumfolien verschiedener Dicke an.

Tabelle 6. Schwächungskoeffizient $\mu = 14$.

Schichtdicke D in Millimeter	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Verhältnis der Strahlungsintensitäten vor und hinter der Schicht $\frac{I}{I_0}$	0,87	0,50	0,25	0,06	0,015	0,004

Die Abhängigkeit der Abnahme der Strahlungsintensität von der chemischen Natur des Stoffes nimmt eine besonders einfache Form an, wenn Schwächungs-, Absorptions- und Streukoeffizient mit der Dichte ρ des betreffenden Stoffes dividiert werden. Die auf die Masseneinheit bezogenen Koeffizienten heißen dann Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$, Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\bar{\mu}}{\rho}$, Massenstreukoeffizient $\frac{\sigma}{\rho}$.

Mit Ausnahme der sogenannten Sprungstellen der Absorption, auch „Absorptionskanten“ genannt, gilt folgende Näherungsgleichung für den Massenabsorptionskoeffizienten

$$\frac{\bar{\mu}}{\rho} = c \cdot \lambda^3 Z^3. \quad (6)$$

Hierbei bedeutet c eine universelle Konstante, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, Z die Atomzahl des betreffenden absorbierenden Elementes. Unter der „Atomzahl“ oder „Atomnummer“¹ versteht man die Stellenzahl, die ein Element im Periodischen² System einnimmt (Tabelle 7). Die Atomzahl wächst mit steigendem Atomgewicht, abgesehen von einigen Ausnahmen, wie Kobalt und Nickel, Tellur und Jod.

Der Streukoeffizient $\frac{\sigma}{\rho}$ ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge und der Atomzahl und ist mit Ausnahme der leichtatomigen Elemente bis etwa $Z = 20$ wesentlich kleiner als der Absorptionskoeffizient, so daß für die Wellenlängenänderung des Schwächungskoeffizienten ebenfalls³ näherungsweise gilt

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = c \cdot \lambda^3 Z^3 \text{ solange } \frac{\bar{\mu}}{\rho} \gg \frac{\sigma}{\rho} \text{ ist.} \quad (7)$$

In Tabelle 8 und 9 sind Zahlenwerte des Massenschwächungskoeffizienten und des Massenstreukoeffizienten für einige, besonders wichtige

¹ auch „Ordnungszahl“ genannt.

² Das Periodische System gibt Auskunft über die chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen; am nächsten verwandt sind die in einer Vertikalkolumne stehenden Elemente, z. B. die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb.

³ Wenn $\frac{\bar{\mu}}{\rho} \gg \frac{\sigma}{\rho}$ ist, ist nach Gl. (4) genähert $\frac{\mu}{\rho} = \frac{\bar{\mu}}{\rho}$.

Tabelle 7. Periodisches System der Elemente.
Atomzahlen und Atomgewichte.

1 H 1,008	2 He 4,00														
3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,88	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,2								
11 Na 23,0	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,07	17 Cl 35,46	18 Ar 39,88								
19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,97	28 Ni 58,68						
29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 70,1	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 82,9								
37 Rb 85,44	38 Sr 87,63	39 Y 88,7	40 Zr 91,3	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 Ma —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7						
47 Ag 107,88	48 Cd 112,40	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,78	52 Te 127,5	53 J 126,92	54 X 130,2								
55 Cs 132,81	56 Ba 137,37	57/71 Seltene Erden	72 Hf 178,6	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 Re —	76 Os 190,9	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2						
79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po —	85? —	86 Em 222								
87? —	88 Ra 226,0	89 Ac —	90 Th 232,1	91 Pa —	92 U 238,2										
Seltene Erden.															
57 La 139,0	58 Ce 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 II —	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,2	66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 169,4	70 Yb 173,5	71 Cp 175,0	

Tabelle 8¹. Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ einiger Elemente.

Wellenlänge in Å	C	O	Al	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb
0,09	0,148	—	0,16	0,25	0,30	0,35	0,9	3,0
0,12	0,151	—	0,18	0,37	0,46	—	1,60	5,2
0,16	0,154	—	0,21	0,66	0,90	1,0	—	2,7
0,22	0,167	—	0,31	1,40	2,0	2,3	7,4	5,9
0,30	0,190	0,24	0,55	3,30	4,5	5,1	17,9	13,6
0,40	0,245	0,34	1,11	7,25	10,2	11,6	38,2	31,8
0,50	0,306	0,52	1,93	—	17,8	—	9,5	57
0,56	0,40	—	2,65	19,0	26,5	30,8	15,0	—
0,63	0,55	0,86	3,78	26	37,8	43	20,5	101
0,71	0,68	1,16	5,35	37	53,7	60	28,5	140
1,00	1,20	2,92	14,0	91	150	—	80	400

Tabelle 9¹. Massenstreuoeffizient $\frac{\sigma}{\rho}$ einiger Elemente.

Wellenlänge in Å	C	Al	Cu	Ag	Pb
0,12	0,14	0,14	0,18	0,35	0,67
0,71	0,18	0,20	0,29	0,47	0,82

Elemente angegeben. Wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, nimmt $\frac{\mu}{\rho}$ für Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Kupfer und Zink für Wellenlängen kleiner als 1 Å (Gebiet der technischen Röntgenstrahlungen) stetig mit der Wellenlänge ab, während bei Silber und Blei der Schwächungskoeffizient von einer bestimmten Wellenlänge an plötzlich zunimmt, um dann wieder aufs

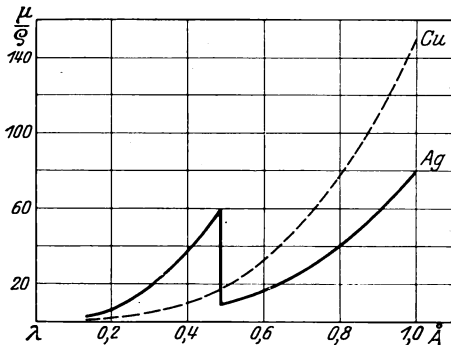


Abb. 33 a. Absorption von Kupfer und Silber.

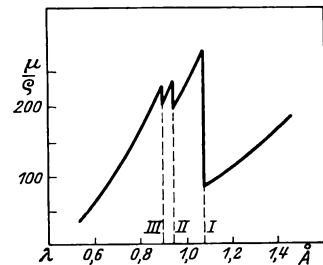


Abb. 33 b. Absorption von Platin.

neue mit abnehmender Wellenlänge kleiner zu werden (Abb. 33 a). Die Sprungstelle des Silbers liegt bei 0,49 Å. Ein Element mit drei dicht beieinander liegenden Sprungstellen, Platin, ist in Abb. 33 b gezeichnet.

¹ Ausführliche Tabellen sind enthalten in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Abschnitt Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen, 5. Auflage. Berlin: Julius Springer 1923, und Ergänzungsband 1927.

Der einfache Absorptionssprung, *K*-Absorptionskante genannt, ist bei jedem Element immer kurzwelliger als die dreifache Sprungstelle, *L*-Absorptionskante genannt. Bei allen Elementen¹ treten diese beiden Sprungstellen auf, nur liegen sie teilweise in dem der experimentellen Forschung schwer zugänglichen Gebiet der sehr langwelligen Röntgenstrahlen. Zahlenwerte für die Absorptionskanten einiger Elemente sind in Tabelle 10 angegeben; die eingeklammerten Werte sind schon so langwellig, daß sie für die Methoden der Materialprüfung praktisch nicht in Betracht kommen.

Tabelle 10. Wellenlänge der Absorptionskanten einiger Elemente in Ångström.

Element	<i>K</i> -Absorptionskante	<i>L</i> -Absorptionskanten		
		I.	II.	III.
Al	7,95	—	—	—
Cu	1,38	—	—	—
Zn	1,28	—	—	—
Ag	0,485	(3,69)	(3,51)	(3,25)
Pb	0,14	0,95	0,81	0,78

Bei der Besprechung der Röntgenspektren wird die Bedeutung der Absorptionskanten in einem neuen Lichte erscheinen und es wird sich zeigen, daß von Element zu Element mit wachsender Atomzahl die Wellenlänge einer Absorptionskante stetig kleiner wird.

Die Größe des Absorptionssprunges ν , d. h. das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Kante zu dem auf der langwelligen Seite ist ebenfalls von der Atomzahl abhängig; bei den leichtatomigen Elementen ist ν am größten (Tabelle 11).

Tabelle 11.
Größe des Absorptionssprunges ν der *K*-Absorptionskante.

Element	Al	Cu	Ag	W	Pt	Pb
$\nu =$	11	8	7	6	5,3	4,5

Die Sprünge der *L*-Absorptionskanten sind immer kleiner als die der *K*-Absorptionskante; für Platin ist z. B.

$\nu = 1,4$ für *L*-Kante III
 $\nu = 1,8$ „ „ II
 $\nu = 2,8$ „ „ I
 gegenüber $\nu = 5,3$ „ *K*-Kante.

Die Absorption und Streuung sind Atomeigenschaften und setzen sich beim Zusammentreten mehrerer Atome zu einem Molekül (Bildung einer

¹ Dies folgt aus den Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren vgl. Abschnitt 11.

chemischen Verbindung) additiv zusammen. Die Koeffizienten der Schwächung, Absorption und Streuung für eine Mischung oder chemische Verbindung mehrerer Elemente können daher in einfacher Weise aus den Koeffizienten der in ihr enthaltenen Elemente berechnet werden:

Enthält ein Stoff (chemische Verbindung oder mechanisches Gemenge)
 α_1 Gewichtsprocente des Elementes 1 mit dem Massenschwächungs-

koeffizienten $\frac{\mu_1}{\rho_1}$

α_2 Gewichtsprocente des Elementes 2 mit dem Massenschwächungs-

koeffizienten $\frac{\mu_2}{\rho_2}$ usw.,

so berechnet sich der Massenschwächungskoeffizient des Stoffes $\frac{\mu}{\rho}$ aus der Gleichung

$$\frac{\mu}{\rho} = \alpha_1 \frac{\mu_1}{\rho_1} + \alpha_2 \frac{\mu_2}{\rho_2} + \alpha_3 \frac{\mu_3}{\rho_3} + \dots \quad (8)$$

Eine anschauliche Vorstellung vom Durchdringungsvermögen einer Strahlung vermittelt die Angabe der Halbwertschicht, d. h. derjenigen Schichtdicke, welche die Strahlungsintensität durch Absorption und Zerstreuung auf die Hälfte herabsetzt. Zwischen Schwächungskoeffizient μ und der Halbwertschicht h , gemessen in Zentimetern, besteht¹ die Beziehung

$$h = \frac{0,69}{\mu}. \quad (9)$$

Tabelle 12.

Wellenlänge in A	Halbwertschicht in cm Aluminium
0,71	0,015
0,56	0,03
0,30	0,14
0,12	0,43

Einige Zahlenwerte der Halbwertschicht von Aluminium (Dichte $\rho = 2,7$) sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Einige praktische wichtige Beispiele für die Anwendung der Absorptionsgesetze sind im mathematischen Anhang, Abschnitt 30 aufgeführt; dort finden sich auch nähere Angaben über die Herstellung homogener Strahlungen mit Hilfe von Filtern aus selektiv absorbierenden Stoffen.

Jeder von Röntgenstrahlen getroffene Stoff sendet eine Reihe von Strahlungen aus, die unter dem Sammelnamen „Sekundärstrahlung“ zusammengefaßt werden, nämlich

1. die charakteristische Sekundärstrahlung, auch Eigenstrahlung oder Fluoreszenzröntgenstrahlung genannt,

2. die zerstreute Strahlung, auch Streustrahlung genannt,

3. die sekundäre Elektronenemission.

Die Strahlungen 2 und 3 entstehen immer, die Strahlung 1 nur unter bestimmten Bedingungen.

¹ Gl. (3) lautet $\frac{1}{2} = e^{-\mu h}$, hieraus $h = \frac{\log_{\text{nat}} 2}{\mu} = \frac{0,69}{\mu}$.

1. Die Eigenstrahlung wird nur erregt, wenn die Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlen etwas kürzer als die kürzeste Wellenlänge der betreffenden Eigenstrahlung ist oder genauer ausgedrückt: die erregende Wellenlänge darf nicht größer sein als die Wellenlänge der Absorptionskante. Um z. B. die Eigenstrahlung des Kupfers zu erregen, muß man Röntgenstrahlen auffallen lassen, die kurzwelliger sind als $\lambda_A = 1,38 \text{ \AA}$ (Tabelle 10). Die Erregung der Eigenstrahlung erfolgt um so stärker, je weniger sich die erregende Wellenlänge von λ_A unterscheidet. Läßt man homogene Röntgenstrahlen von gleicher Intensität, aber verschiedener Wellenlänge auf ein dünnes Kupferblech auffallen und mißt man jedesmal die Intensität der erzeugten Eigenstrahlung, so erhält man die in Abb. 34 gezeichnete Kurve für die Abhängigkeit der Eigenstrahlungsintensität von der Wellenlänge der erregenden Strahlung.

Die Eigenstrahlung ist praktisch homogen; sie besteht aus einigen wenigen Wellenlängen (vgl. z. B. Abb. 76), die für das betreffende Element charakteristisch sind. Ihr Durchdringungsvermögen ist also unabhängig von der Qualität der auffallenden Röntgenstrahlung. Da es bei jedem Element mehrere Absorptionskanten gibt (s. Tabelle 10), so treten auch mehrere Eigenstrahlungen auf, die je nach der Zugehörigkeit zu einer Absorptionskante als *K*- bzw. *L*-Eigenstrahlung bezeichnet werden.

Abb. 34 enthält den Verlauf der *K*-Eigenstrahlung des Kupfers. Die *L*-Eigenstrahlung¹ des Kupfers ist entsprechend der größeren Wellenlänge der *L*-Absorptionskanten sehr weit im Gebiet der weichen Strahlen gelegen und experimentell schwer zu erzeugen. Außerdem ist die *K*-Strahlung immer viel intensiver als die *L*-Strahlung, so daß sie allein praktisch in Betracht kommt.

Die Ausstrahlung der Eigenstrahlung erfolgt nach allen Richtungen gleichmäßig; ihre Intensität ist unter sonst gleichen Umständen direkt proportional der Intensität der erregenden Röntgenstrahlung.

Die Eigenstrahlung eines Stoffes kann auch direkt durch Kathodenstrahlen angeregt werden, z. B. durch Aufbringen des Stoffes auf die Antikathode einer Röntgenröhre. Die Mindestspannung V_A , die zur Erzeugung einer Eigenstrahlung erforderlich ist, berechnet sich aus der zugehörigen Absorptionskante λ_A des Stoffes gemäß Gleichung (2)

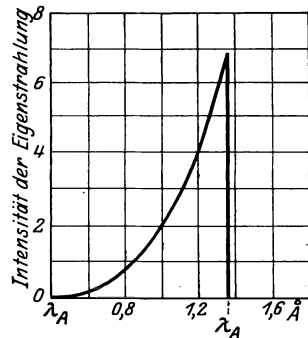


Abb. 34. Intensität der Eigenstrahlung von Kupfer in Abhängigkeit von der Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlung.

¹ Die *L*-Strahlung enthält immer eine größere Zahl von Wellenlängen als die *K*-Strahlung (vgl. Abschnitt 12).

$$V_A = \frac{12,3}{\lambda_A} \text{KV, z. B. für Cu } V_A = \frac{12,3}{1,38} = 8,9 \text{ KV.}$$

2. Die Streustrahlung ist im Gegensatz zur Eigenstrahlung in ihrer Zusammensetzung von der Qualität der auffallenden Röntgenstrahlung abhängig, dagegen unabhängig von der chemischen Natur des bestrahlten Stoffes. Die Streustrahlung kann aufgefaßt werden als ein Teil der ursprünglichen Strahlung, der eine Richtungsänderung erlitten hat. Ist also die auffallende Strahlung ein Strahlengemisch, so ist auch die Streustrahlung ein Strahlengemisch; ist die erstere homogen, so ist auch die Streustrahlung homogen.

Über die Intensität der Streustrahlung bei verschiedenen Elementen gibt die Tabelle 9 nähere Auskunft. Die Ausstrahlung der Streustrahlung erfolgt in den verschiedenen Richtungen nicht gleichmäßig, sondern mit starker Bevorzugung der Richtung der auffallenden Strahlen.

Die eben erörterten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Streustrahlung erfahren nach den Untersuchungen von Compton eine gewisse Einschränkung bei sehr kurzwelligem Röntgenstrahlen (etwa von $0,3 \text{ \AA}$ ab). Hier erfolgt bei der Streuung an leichtatomigen Körpern eine mit dem Streuwinkel (Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl) zunehmende Wellenlängenvergrößerung, die im Höchstfall $0,048 \text{ \AA}$ beträgt. Gleichzeitig werden bei dieser Art von Streuung (Comptoneffekt) aus dem bestrahlten Körper Elektronen von relativ geringer Geschwindigkeit sogenannte „Rückstoßelektronen“ ausgesandt.

3. Die Emission von Elektronen tritt bei jedem von Röntgenstrahlen getroffenen Stoff auf; im Gegensatz zu der Eigenstrahlung und der Streustrahlung, die beide zur Klasse der Röntgenstrahlen gehören, handelt es sich hier um eine korpuskulare Strahlung, um Kathodenstrahlen. Die Aussendung dieser Elektronen¹ hängt aufs engste zusammen mit dem Absorptionsvorgang. Wird keine Eigenstrahlung erregt durch die auftreffenden Röntgenstrahlen, so wird die gesamte absorbierte Energie umgesetzt in Energie von Elektronen.

Unter sonst gleichen Umständen ist die Zahl der erzeugten Elektronen proportional der Röntgenstrahlenintensität, während die Geschwindigkeit der Elektronen von der Qualität der Röntgenstrahlen abhängt. Es treten immer gleichzeitig Elektronen verschiedener Geschwindigkeit auf; die höchste vorkommende Geschwindigkeit v_{max} ist bedingt durch die kürzeste in der Röntgenstrahlung vorkommende Wellenlänge λ_{min} .

$$\frac{1}{2} m v_{\text{max}}^2 = \frac{h c}{\lambda_{\text{min}}} \quad (10)$$

wobei m = Masse eines Elektrons, h = Plancksche Wirkungskonstante, c = Lichtgeschwindigkeit ist.

¹ „Photoelektronen“ genannt.

Die Elektronenemission ist besonders stark, wenn die auffallende Wellenlänge eben etwas kurzwelliger ist als die Absorptionskante λ_A und wird dann mit abnehmender Wellenlänge wieder kleiner¹. Beim Vergleich verschiedener Elemente ist unter sonst gleichen Bedingungen die Elektronenemission um so stärker, je höher die Atomzahl des Elementes ist.

7. Beugung (Kristallreflexion).

Bei dem grundlegenden Beugungsversuch von Laue, Friedrich und Knipping dient als Beugungsgitter die regelmäßige Anordnung der Atome in einem Kristall. Die Erwartung, daß die Abstände zwischen den Atomen in einem Kristall von solcher Kleinheit² sind, daß an ihnen eine Beugung der vermutlich sehr kurzwelligen Röntgenstrahlen erfolgen könnte, wurde durch den Versuch glänzend bestätigt.

Ein durch zwei Bleiblenden B_1 und B_2 (Abb. 35) von etwa 1 mm Öffnung hindurchgeschicktes Röntgenstrahlenbündel durchsetzt die etwa 1 mm dicke Schicht eines Kristalles K , z. B. eines Steinsalzkristalles und trifft dann in einem Abstand von einigen Zentimetern auf die photographische Platte P . Zum Schutz gegen die direkte Strahlung der Röhre A , sowie gegen die von allen Richtungen eintreffenden Sekundärstrahlen des Bodens, des Tisches, der Wände usw. ist die Platte samt Kristall und Blende von einem Bleikasten umgeben. Das hinten offene Ansatzrohr ermöglicht dem Primärstrahlenbündel einen ungehinderten Austritt und vermeidet so die Entstehung von Sekundärstrahlung beim Auftreffen der Strahlen auf die Rückwand des Kastens.

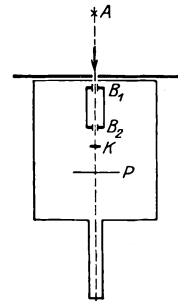


Abb. 35. Laue-Versuch (schematisch).

Auf der entwickelten und fixierten Platte sind außer dem runden, sehr intensiven Schwärzungsfleck (Abb. 36 a) des direkt hindurchgegangenen Strahlenbündels eine Reihe weniger intensiver, gesetzmäßig angeordneter Schwärzungsflecken zu sehen. Diese rühren von Strahlen her, die beim Durchgang durch den Kristall durch Beugung eine Richtungsänderung erlitten haben in ähnlicher Weise, wie bei der Beugung des Lichtes an einem Spalt die Strahlen verschiedener Wellenlänge unter verschiedenen Winkeln abgelenkt werden. Den physikalischen Vorgang der Röntgenstrahlenbeugung an der regelmäßigen Atomanordnung eines Kristalles, welche „Raumgitter“ genannt wird, kann man sich etwa in folgender Weise klar machen:

¹ Ähnlich der Abnahme der Eigenstrahlung (Abb. 34); Elektronenemission findet aber auch statt, allerdings in geringem Maße, für $\lambda > \lambda_A$.

² Das beugende Objekt (z. B. der Spalt bei der Beugung des Lichtes) und die Wellenlänge der Strahlung müssen von gleicher Größenordnung sein, damit eine Beugung möglich wird.

Die Atome werden durch die Röntgenstrahlen zu erzwungenen Schwingungen im Tempo der Röntgenstrahlenfrequenz angeregt und wirken so als neue Schwingungszentren. Nun befinden sich aber nicht alle Atome zur gleichen Zeit im gleichen Schwingungszustand, da die Atome

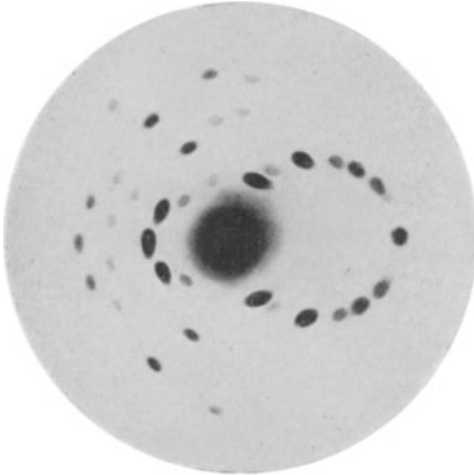


Abb. 36 a. Laué-Bild von Steinsalz.

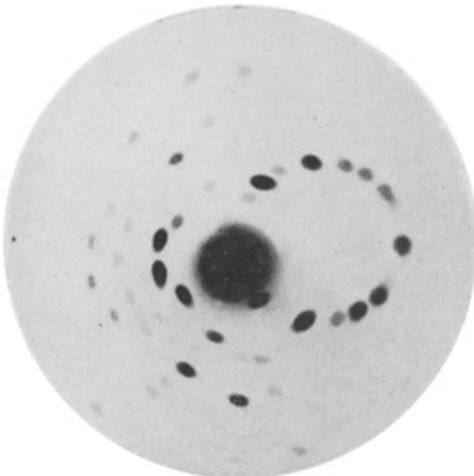


Abb. 36 b. Laué-Bild von Steinsalz.
(Orientierung des Kristalles gegenüber Abb. 36 a geändert).

der tiefer liegenden Schichten um eine endliche, sehr kleine Zeit später von einer Röntgenwelle erfaßt werden als die Atome der Oberfläche. Die aus dem Kristall austretende von den Atom-schwingungen herrührende Strahlung besteht aus einem Zusammenwirken (Interferenz) von Schwingungen gleicher Frequenz, aber verschiedener Phase. Infolgedessen findet in gewissen Richtungen eine Verstärkung der Einzelschwingungen, in anderen Richtungen eine Auslöschung statt.

Die Richtung dieser Interferenzstrahlen ist abhängig

1. von der Atomanordnung des Kristalles, also von der Kristallart,

2. von der Größe der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,

3. von der Orientierung des Kristalles gegenüber der Einfallsrichtung der Röntgenstrahlen.

Bei der Aufnahme (Abb. 36 a) verlief das Röntgenstrahlenbündel parallel zu einer Würfelebene eines NaCl-

Kristalles und bildete mit den beiden anderen Würfebenen Winkel von 6 bzw. 84° . Die Interferenzpunkte des Bildes liegen symmetrisch zur Horizontallinie¹. Schon eine kleine Neigung des Kristalles um 2° gegen-

¹ Die Horizontallinie ist die Spur einer zur photographischen Platte senkrechten kristallographischen Symmetrieebene, nämlich der Würfelebene.

über der Röntgenstrahlrichtung (Drehung um eine horizontale Achse) genügt, um das Lauebild (Abb. 36b) unsymmetrisch zu machen. Die Durchstrahlungsrichtung ist jetzt nicht mehr eine ausgezeichnete Richtung in bezug auf die Kristallsymmetrie¹. Besonders hochsymmetrische Röntgenbilder mit 4fachen, 6fachen usw. Punktlagen werden erhalten bei Durchstrahlung in Richtung einer kristallographischen Achse.

Von W. H. und W. L. Bragg wurde nachgewiesen, daß bei streifenförmigen Auffallen der Röntgenstrahlen auf Spaltflächen von Kristallen besonders intensive Interferenzstrahlen entstehen. Spaltflächen sind nach der kristallographischen Vorstellung Ebenen, die mit Atomen (Beugungszentren) besonders dicht besetzt sind und es ist daher verständlich, daß die Beugungswirkung dieser Ebenen eine besonders große ist. Aus diesen Versuchen heraus entstand eine einfache und sehr anschauliche Auffassung des Vorganges der Röntgenstrahlenbeugung in Kristallen als einer „selektiven Reflexion“² der Röntgenstrahlen an den zu einer äußeren Kristallfläche parallelen, mit Atomen besetzten inneren Ebenen (Netzebenen³) des Kristalles.

Läßt man ein enges, paralleles Röntgenstrahlenbündel (Abb. 37) von der Wellenlänge λ auf die Spaltfläche eines Steinsalzkristalles (Würfelfläche) unter einem kleinen Winkel φ auffallen, so kann man die Richtung des an den Würfelflächen entstehenden Interferenzstrahles dadurch erhalten, daß man sich das Röntgenstrahlenbündel an der Kristalloberfläche gespiegelt denkt. Von einer gewöhnlichen Reflexion unterscheidet sich dieser Vorgang dadurch, daß unter dem Winkel φ nur eine bestimmte Wellenlänge λ und ihre Obertöne⁴ reflektiert werden können:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \text{ (Braggsche Gleichung),} \quad (11)$$

wobei $n = 1, 2, 3$ ist.

d ist der kürzeste Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden, zur Spiegelfläche parallelen Netzebenen und heißt Netzebenenabstand. Für die Würfelfläche von NaCl (Steinsalz) ist $d = 2,814 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Reflexion ist eine selektive, weil von allen in einer Röntgenstrahlung enthaltenen Wellenlängen nur diejenigen zur Reflexion ausgewählt werden, welche der Gleichung (11) genügen.

¹ Vgl. Abschnitt 16 und 17 (Gesetze der Kristallsymmetrie) und Abschnitt 21 (Bestimmung der Kristallsymmetrie aus dem Lauebild).

² Die Reflexionsauffassung ermöglicht in vielen Fällen, besonders bei der Spektroskopie, eine einfache Beschreibung der Beugungsvorgänge.

³ Näheres siehe Abschnitt 16 B.

⁴ Dieser der Akustik entlehnte Ausdruck bedeutet Wellen mit doppelter, dreifacher, vierfacher usw. Schwingungszahl, d. h. mit den Wellenlängen $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \frac{\lambda}{4}$ usw.

Glocker, Materialprüfung.

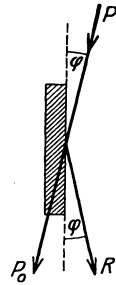


Abb. 37. Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallflächen.

Ein Beispiel mag dieses Verhalten veranschaulichen. Läßt man eine Röntgenstrahlung, in der alle Wellenlängen von 0,2—1,0 Å vorkommen, unter einem Winkel von 9° auf die Würfel­fläche eines Steinsalz­kristalles auffallen, so werden nur reflektiert die Wellenlängen

$$\begin{aligned} 1. \lambda_1 &= 5,628 \cdot \sin 9^\circ = 0,880 \text{ \AA}. \\ 2. \lambda_2 &= 0,880 \text{ ,, } \text{ also } \lambda_2 = 0,440 \text{ \AA}. \\ 3. \lambda_3 &= 0,880 \text{ ,, } \text{ ,, } \lambda_3 = 0,293 \text{ ,, } \\ 4. \lambda_4 &= 0,880 \text{ ,, } \text{ ,, } \lambda_4 = 0,220 \text{ ,, } \end{aligned}$$

Das auffallende Strahlenbündel *P* (Abb. 37) enthält alle Wellenlängen von 0,2—1,0 Å, das reflektierte Bündel *R* nur die vier Wellenlängen 0,880 Å, 0,440 Å, 0,293 Å, 0,220 Å, die sich wie 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 verhalten.

Unter welchen Winkeln kann an einer Steinsalzwürfelfläche die Strahlung von der Wellenlänge 0,440 Å reflektiert werden?

$$\begin{aligned} 1. \text{ unter dem Winkel } \sin \varphi_1 &= \frac{1 \cdot 0,440}{5,628} = 0,0782, \text{ also } \varphi_1 = 4^\circ 29,2'. \\ 2. \text{ ,, ,, ,, } \sin \varphi_2 &= 2 \cdot 0,0782 \text{ ,, } \varphi_2 = 8^\circ 59,75'. \\ 3. \text{ ,, ,, ,, } \sin \varphi_3 &= 3 \cdot 0,0782 \text{ ,, } \varphi_3 = 13^\circ 34'. \\ 4. \text{ ,, ,, ,, } \sin \varphi_4 &= 4 \cdot 0,0782 \text{ ,, } \varphi_4 = 18^\circ 13,5'. \\ 5. \text{ ,, ,, ,, } \sin \varphi_5 &= 5 \cdot 0,0782 \text{ ,, } \varphi_5 = 23^\circ 0,6'. \\ 6. \text{ usf.} \end{aligned}$$

Die für den Wert $n = 1$ aus der Bragg'schen Gleichung sich ergebende Reflexion heißt Reflexion erster Ordnung und so fort. Die Intensität des reflektierten Strahles nimmt mit wachsender Ordnungszahl sehr stark ab. Will man eine Wellenlänge mit großer Intensität aus einer Strahlung aussondern, so muß man den Kristall gegenüber der einfallenden Strahlung so orientieren, daß der kleinste für die Wellenlänge mögliche Reflexionswinkel (Reflexion erster Ordnung) auftritt.

Die Entdeckung der Beugung an Kristallen hat den Weg frei gemacht zu einer spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlen. Der Grundgedanke der Erzeugung eines Röntgenspektrums besteht darin, die in einer Röntgenstrahlung enthaltenen Strahlen verschiedener Wellenlänge unter verschiedenen Winkeln auf eine Kristallfläche auftreffen zu lassen, so daß der für jede Wellenlänge nach Gleichung (11) nötige Reflexionswinkel auftreten kann. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß der Kristall um eine in seiner Oberfläche liegende und zur Richtung der einfallenden Röntgenstrahlen senkrechte Achse (*O* in Abb. 38) stetig hin und her gedreht wird. Zwei der verschiedenen Stellungen des Kristalles sind eingezeichnet (*K*₁ und *K*₂), ebenso die Richtungen *R*₁ und *R*₂ der bei diesen Kristallstellungen erzeugten reflek-

tierten Strahlen. Jeder reflektierte Strahl enthält nur eine Wellenlänge λ , ferner mit geringerer¹ Intensität $\frac{\lambda}{2}$, sowie noch schwächer $\frac{\lambda}{3}$ usw.

Auf diese Weise werden die einzelnen, in der ursprünglichen Strahlung enthaltenen Strahlen verschiedener Wellenlänge räumlich voneinander getrennt, auf der photographischen Platte *Pl* zur Wirkung gebracht. Sorgt man durch einen im Strahlengang angebrachten Spalt² (*Pb* in Abb. 38) aus strahlenundurchlässigem Material für eine enge Ausblendung des Strahlenbündels, so entstehen auf der photographischen Platte *Pl* linienförmige Schwärzungen, deren Lage auf der Platte von Wellenlänge zu Wellenlänge verschieden ist und deren Stärke ein Maß für die Intensität der an die betreffende Stelle reflektierten Wellenlänge liefert.

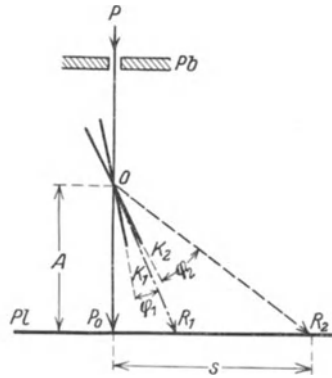


Abb. 38. Prinzip eines Drehspektrographen.

In der Abb. 39 ist eine Spektralaufnahme der gesamten von einer technischen Coolidgeöhre bei einer Betriebsspannung von 160 KV ausgesandten Strahlung abgebildet. Man sieht eine stetig verlaufende kontinuierliche Schwärzung, welche von der Bremsstrahlung herrührt, und als Bremsspektrum oder kontinuierliches Spektrum bezeichnet wird.

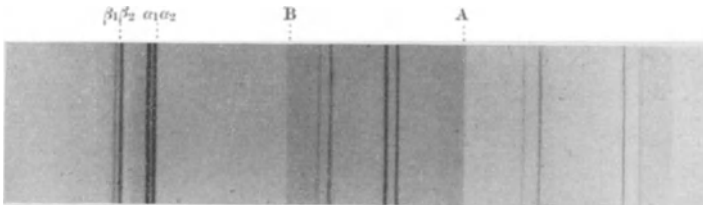


Abb. 39. Spektrum der Strahlung einer Coolidgeöhre mit Wolframlinien in verschiedenen Ordnungen, aufgenommen mit einem Seemannspektrographen. (2fach vergrößert.)

An einzelnen Stellen treten beiderseits scharf begrenzte linienförmige³ Schwärzungen auf, Spektrallinien, die ihre Entstehung der Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials verdanken. Die technischen Coolidgeöhren sind mit Wolframantikathoden ausgerüstet; die Auf-

¹ Weil in 2. bzw. 3. Ordnung reflektiert.

² Einige Millimeter hoch und etwa 0,1 mm breit.

³ Einzelne Wellenlängen heben sich auf einer Spektralaufnahme nur dann als Linien ab, wenn ihre Intensität größer ist als die der unmittelbar benachbarten Wellenlängen. Infolgedessen liefert die Bremsstrahlung, bei der die Intensität sich von Wellenlänge zu Wellenlänge nur wenig und stetig ändert ein kontinuierliches Schwärzungsband.

nahme zeigt die vier dicht beieinander liegenden Wellenlängen der *K*-Strahlung des Wolframs, welche mit α_1 , α_2 , β , γ bezeichnet werden. Entsprechend der Bragg'schen Gleichung können diese vier Wellenlängen unter dem doppelten, dreifachen Winkel¹ u. s. f. ebenfalls reflektiert werden. Man nennt die in zweiter Ordnung reflektierten Wellenlängen das Spektrum zweiter Ordnung usw. Der Abstand² zweier Spektrallinien wächst mit der Ordnung, eine Tatsache, von der bei Präzisionsmessungen von Wellenlängen mit Vorteil Gebrauch gemacht wird. Dagegen ist die Intensität der Linien im Spektrum erster Ordnung am größten.

An der Stelle *A* ist auf der Platte (Abb. 39) im kontinuierlichen Spektrum eine sprungartige Schwärzungsänderung zu sehen; der kurzwellige Teil ist stärker geschwärzt als der langwellige. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der verschiedenen Empfindlichkeit der photographischen Emulsion für Strahlen verschiedener Wellenlänge. Die Sprungstelle stimmt überein mit der Absorptionskante des Silbers³; Strahlen kürzerer Wellenlänge werden von der Bromsilberschicht stärker absorbiert und sind daher photographisch wirksamer.

Ein Schwärzungssprung, bei dem die kurzwellige Seite weniger geschwärzt ist, als die langwellige, ist in Abb. 39 mit *B* bezeichnet; er stimmt überein mit der Wellenlänge der *K*-Absorptionskante des Bariums und rührt davon her, daß die Glaswand der Röntgenröhre bariumhaltig ist. Das Barium absorbiert die Strahlen, die kurzwelliger sind als seine Absorptionskante, besonders stark, so daß diese in der aus der Röntgenröhre austretenden Strahlung weniger intensiv vertreten sind als die Strahlen mit etwas längerer Wellenlänge.

8. Ionisation und photographische Wirkung.

Die beiden verbreitetsten Verfahren zur Bestimmung der Intensität von Röntgenstrahlen beruhen auf ihrer Eigenschaft die Luft und andere Gase leitfähig zu machen (Ionisation) bzw. in einer Bromsilberemulsion das Bromsilber zu Silber zu reduzieren (photographische Wirkung).

Die Voraussetzung dafür, daß der Ionisationsstrom proportional der Röntgenstrahlenintensität ist bei unveränderter Qualität der Rönt-

¹ Genauer unter den Winkeln φ_1 , φ_2 , $\varphi_3 \dots$, die sich verhalten $\sin \varphi_1 : \sin \varphi_2 : \sin \varphi_3 = 1 : 2 : 3 : \dots$

² Entspricht z. B. 1 mm auf der Platte einem Wellenlängenunterschied von $\Delta \text{ \AA}$, so ist der Abstand zweier Wellenlängen λ und λ' in erster Ordnung $\frac{\lambda - \lambda'}{\Delta}$, in zweiter Ordnung $\frac{2(\lambda - \lambda')}{\Delta}$ u. s. f. Die Beziehung, daß 1 mm an allen Stellen der Platte der gleiche Wellenlängenunterschied entspricht, ist streng nur bei kleinen Reflexionswinkeln gültig, bei denen $\sin \varphi = \text{tg } \varphi = \text{arc } \varphi$ ist.

³ Ein zweiter gleichartiger Schwärzungssprung liegt an der Stelle der Absorptionskante des Broms (0,918 \AA); er ist auf der Aufnahme nicht mehr enthalten.

genstrahlung, bildet das Vorhandensein von Sättigungsstrom. Sättigungsstrom ist erreicht, wenn die angelegte Spannung groß genug ist, um sämtliche von der Strahlung in der Zeiteinheit erzeugte Ionen ohne Wiedervereinigung aus dem Gasvolumen hinauszuschaffen; der Zustand der Sättigung ist daran erkenntlich, daß bei einer Erhöhung der angelegten Spannung der Ionisationsstrom nicht mehr zunimmt. Eine einfache Anordnung für Ionisationsmessungen zeigt Abb. 40. Der Luftraum zwischen 2 Platten P_1 und P_2 aus Aluminium wird bestrahlt und der infolge der angelegten Spannung V fließende Strom i mit einem hochempfindlichen Galvanometer G gemessen. Läßt man die Strahlung konstant und ändert man die Spannung V , so erhält man (Abb. 41) nach Überschreiten der Spannung V_s (Sättigungsspannung) keine weitere Stromzunahme.

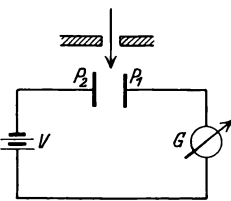


Abb. 40. Ionisationsmessung (schematisch).

Bei einer vergleichenden Intensitätsmessung an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, sind noch zwei Punkte zu beachten: durch geeignete Blenden ist eine direkte Bestrahlung der Wand der Ionisationskammer und der beiden Elektroden zu verhindern, weil sonst sekundäre Elektronen des Wandmaterials ausgelöst werden, die ebenfalls ionisierend wirken.

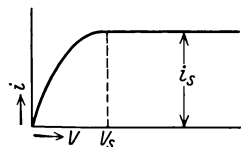


Abb. 41. Ionisationsstrom in Abhängigkeit von der Spannung.

Der Abstand der Kammerwände muß größer sein als die Reichweite der in Luft gebildeten sekundären Elektronen, damit diese ihre volle Ionisierungswirkung ausüben können (etwa 10 cm bei den härtesten Röntgenstrahlen). Eine diesen beiden Forderungen entsprechende, von Holthusen angegebene Kammer, welche die reine Luftionisation mißt, zeigt Abb. 42 (Schnitt und Vorderansicht). Die Stromstärke wird durch Beobachtung der Entladungsgeschwindigkeit eines vor Beginn der Bestrahlung aufgeladenen, mit der Stiftelektrode verbundenen Elektrometers gemessen.

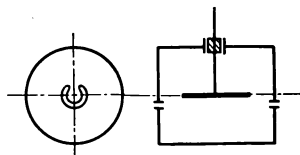


Abb. 42. Ionisationskammer nach Holthusen.

Die Forderung, nur die reine Luftionisation zu messen, läßt sich nach Fricke und Glasser auch bei kleinen Kammern verwirklichen, wenn als Wandmaterial ein Stoff verwendet wird, dessen Absorption mit der der Luft übereinstimmt. Eine für technische Zwecke gut geeignete Form wurde von Glocker und Kaupp angegeben (Fingerhutkammer aus 0,6 mm Bakelit mit innerem Belag aus einer Mischung¹ von 97 % Achesographit + 3 % Silizium).

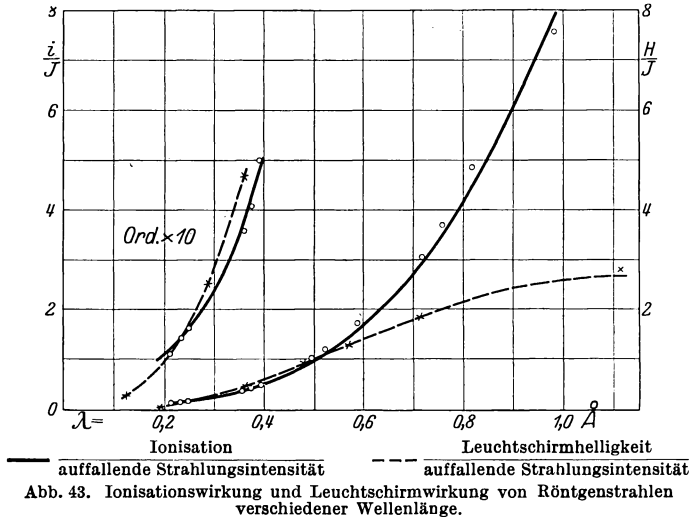
¹ Die Größe des Siliziumzusatzes ist von der Reinheit des Graphites abhängig.

Der Ionisationsstrom ist ein Maß für die absorbierte, nicht für die auffallende Strahlungsintensität. Mißt man mit ein und derselben Kammer von der Länge L cm in der Strahlrichtung bei zwei Strahlungen verschiedener Wellenlänge den Ionisationsstrom i_1 und i_2 , so ergeben sich die gesuchten auffallenden Strahlungsintensitäten I_1 und I_2 aus der Gleichung

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{1 - e^{-\bar{\mu}_1 L}}{1 - e^{-\bar{\mu}_2 L}} \right) = \frac{I_1 \bar{\mu}_1}{I_2 \bar{\mu}_2} \quad (12)$$

wenn $\bar{\mu}_1 L \ll 1$ und $\bar{\mu}_2 L \ll 1$ ist.

$\bar{\mu}_1$ und $\bar{\mu}_2$ sind die Absorptionskoeffizienten der beiden Strahlungen in Luft. Die Gleichung (12) ist bei Luft für Strahlen von 2 \AA abwärts experimentell bestätigt.



Bei sehr kurzwelligen Strahlen, etwa von $0,3 \text{ \AA}$ ab ist statt $\bar{\mu}$ einzusetzen $\bar{\mu} + \sigma$, (σ , Rückstoßkoeffizient), um den Beitrag der Rückstoßelektronen zur Ionisation zu berücksichtigen (Glocker). Bei gleicher auffallender Strahlungsintensität ist die Ionisationswirkung in hohem Grade von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen abhängig (ausgezogene Kurve¹ in Abb. 43). Zum Vergleich ist die Kurve der Empfindlichkeit eines Leuchtschirmes gestrichelt eingezeichnet.

Da die Ionisation in einem Gas mit der Absorption zunimmt, verwendet man zur Messung sehr kleiner Röntgenstrahlenintensitäten schweratomige Gase wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder ICH_3 , die einen 200—400 mal so großen Ionisationsstrom liefern als Luft. Die meisten Isolationsmate-

¹ Die Teile der Kurven im kurzwelligen Gebiet sind nochmals 10fach vergrößert eingezeichnet.

rialien, außer Quarz, werden jedoch von diesen Gasen angegriffen, so daß ihre Anwendung mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist¹.

Ferner ist zu beachten, daß bei den schweratomigen Gasen die grundlegende Gleichung (12) nur beschränkte Gültigkeit besitzt.

Die Verwendung der photographischen Platte zur Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen setzt die Kenntnis des sogenannten „Schwärzungsgesetzes“ der betreffenden Plattensorte voraus. Man versteht darunter die Beziehung zwischen der absoluten Schwärzung² S , gemessen mit einem Photometer (Martensphotometer, Hartmannsches Mikrophotometer, Kochsches Registrierphotometer u. a.) und der auffallenden Röntgenstrahlenintensität bei gleichbleibender Strahlungsqualität. Abb. 44a und b zeigt den Verlauf des Schwärzungsgesetzes einer Hauff-Röntgenplatte bei der üblichen Entwicklung³ mit Metol-Hydrochinon, Adurol, Glycin (Glocker, Schlechter, Traub).

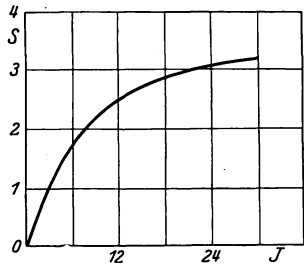


Abb. 44 a. Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen.

Bei Adurolentwicklung (Hauff-Adurol 1:5 verdünnt, 19° C 5 Minuten) nimmt die Schwärzung proportional mit der Intensität bis etwa $S = 0,7$ zu; bei größeren Schwärzungen entspricht einer großen Intensitätszunahme nur noch eine relativ kleine Erhöhung der Schwärzung. (Gebiet der Überexposition.) Durch entsprechende Bemessung der Expositionszeit läßt es sich im allgemeinen erreichen, daß die zu vergleichenden Schwärzungen S_1 und S_2 auf dem steilen Anfangsteil der Kurve liegen.

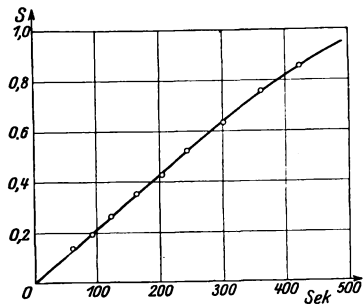


Abb. 44 b. Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen.

Da auch ein Teil des unbestrahlten Bromsilbers vom Entwickler angegriffen und reduziert wird, so ist die ganze Platte von einer schwachen Schwärzung S_0 , der sogenannten Schleierschwärzung überzogen. Um die allein durch die Röntgenstrahlenwirkung hervorgerufenen

¹ Eine bewährte Ionisationskammer für schweratomige Gase ist bei Siegbahn (Spektroskopie der Röntgenstrahlen S. 75) beschrieben.

² Die absolute Schwärzung S ist definiert als $\lg \frac{L_0}{L}$, wobei L_0 und L die beim Photometrieren auf die entwickelte, fixierte und getrocknete Platte auftreffende bzw. hindurchtretende Lichtintensität bedeutet.

³ Die Gestalt der Schwärzungskurve ist abhängig von der Art und Konzentration des Entwicklers, von der Entwicklungsdauer und Temperatur.

Schwärzungen zu ermitteln, hat man den an einer nicht von Röntgenstrahlen getroffenen Stelle der Platte photometrisch bestimmten Schleier S_0 von S_1 und S_2 abziehen. Solange die größte zu vergleichende Schwärzung noch auf dem gradlinigen Teil des Schwärzungsgesetzes liegt, gilt für die Intensität I_1 und I_2 einer Strahlung gleicher Qualität, welche die Schwärzungen S_1 und S_2 hervorbringt, die Beziehung

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{S_1 - S_0}{S_2 - S_0} \quad (13)$$

Wesentlich weniger einfach liegen die Verhältnisse, wenn die zu vergleichenden Strahlungsintensitäten zwei Strahlungen mit verschiedener

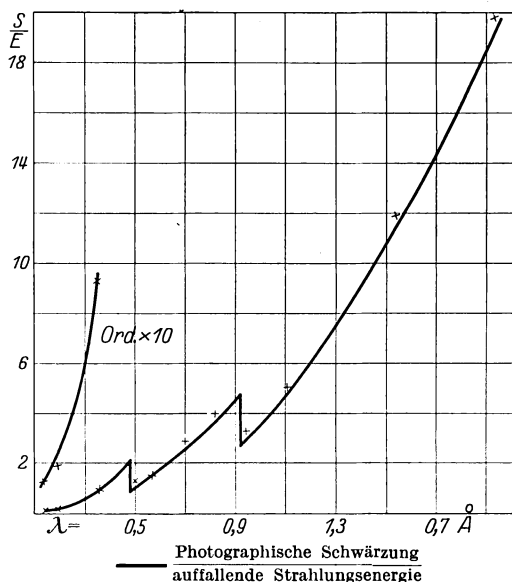


Abb. 45. Photographische Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Wellenlänge angehören. Die Empfindlichkeit der photographischen Platte ist von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen in starkem Maße abhängig (Abb. 45¹, Hauffröntgenplatte, Adurolententwicklung). Die Empfindlichkeit erfährt parallel zur Absorption des Bromsilbers eine sprungartige Zunahme an der Stelle der Absorptionskante des Broms 0,918 Å und des Silbers 0,485 Å.

Näherungsweise gilt das Gesetz, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platte sich in gleicher Weise mit der

Wellenlänge ändert wie der Absorptionskoeffizient des Bromsilbers (Berthold und Glocker).

Bei unveränderter Strahlungsqualität gilt das Bunsensche Gesetz, daß gleiche Schwärzung entsteht, wenn das Produkt aus Strahlungsintensität und Expositionszeit konstant ist, oder anders ausgedrückt: verhalten sich die Bestrahlungszeiten umgekehrt wie die auffallenden Strahlungsintensitäten, so ist die Schwärzung in beiden Fällen gleich.

Die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen kann auf das 4—10fache durch Verwendung eines Verstärkungsschirmes ge-

¹ Der kurzwellige Teil der Kurve ist nochmals mit 10facher Vergrößerung eingetragen.

steigert werden. Der Verstärkungsschirm besteht aus einer dünnen, auf Karton aufgetragenen Schicht eines bei Röntgenbestrahlung bläulich fluoreszierenden Stoffes (z. B. Calciumwolframat); er wird mit seiner Schichtseite fest gegen die Schicht der photographischen Platte angepreßt. Bei nicht gutem Anliegen des Schirmes sind die Konturen

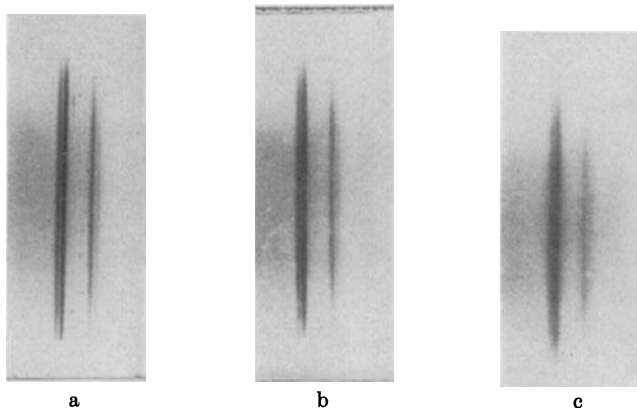


Abb. 46. Aufnahmen von Spektrallinien mit und ohne Verstärkungsschirm.

des Bildes auf der Platte unscharf. Ein Schirm gibt um so schärfere Zeichnung, je feinkörniger die Leuchtsubstanz ist; dafür ist dann die Verstärkungswirkung kleiner als bei grobkörnigeren Substanzen. Zum Vergleich sind in Abb. 46 drei unter sonst gleichen Bedingungen hergestellte Spektralaufnahmen der *K*-Eigenstrahlung des Wolframs dargestellt: a) Aufnahme ohne Verstärkungsschirm, b) Aufnahme mit einem feinkörnigen Verstärkungsschirm (Eppensfolie¹), c) Aufnahme mit einem grobkörnigen, stark verstärkenden Schirm.

Bei Betrachtung mit der Lupe sind die zwei dicht beieinander liegenden Spektrallinien auf Aufnahme c nicht mehr getrennt, während Aufnahme b eine noch für viele Zwecke ausreichende Schärfe besitzt.

Die Verstärkungswirkung ist bei mehrstündigen Expositionen kleiner als bei kurzdauernden (Schlechter). Die in der medizinischen Röntgentechnik angegebenen Zahlen für den Verstärkungsfaktor werden bei den viel längeren Expositionszeiten der Röntgenmaterialprüfung nie erreicht.

Die photographische Schwärzung bei einer Aufnahme mit Verstärkungsschirm ändert sich in anderer Weise (Abb. 47) mit der Inten-

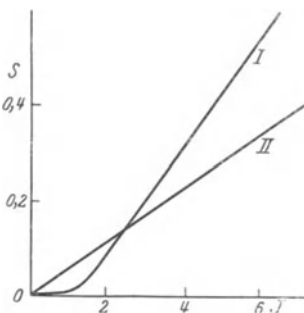


Abb. 47. Schwärzungsgesetz bei Aufnahmen mit Verstärkungsschirm.

¹ Hersteller: Radiologiegesellschaft Berlin.

sität wie die Schwärzungskurve für reine Röntgenstrahlenwirkung, und zwar deshalb, weil bei Benutzung eines Verstärkungsschirmes der größere Teil der Schwärzung von der Lichtwirkung herrührt und weil das Schwärzungsgesetz für Lichtstrahlung einen wesentlich anderen Verlauf hat. Es tritt ein Schwellenwert auf, d. h. zur Erzeugung der kleinsten vorkommenden Schwärzung ist eine gewisse Mindestenergie

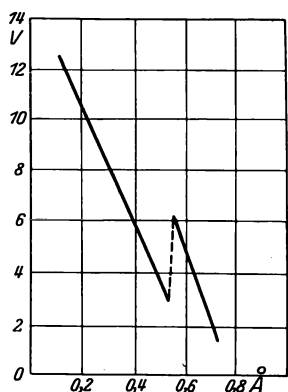


Abb. 48. Abhängigkeit der Verstärkungswirkung von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen nach Schlechter.

erforderlich (die Schwärzungskurve mündet vor Erreichen des Nullpunktes tangential in die Abszissenachse Abb. 47). Ferner ist die Lichtschwärzungskurve I. viel steiler als die Röntgenschwärzungskurve II. und verläuft nicht gradlinig. Infolgedessen gilt die einfache Beziehung zwischen Schwärzung und Strahlungsintensität (Gleichung 13) bei Röntgenaufnahmen mit Verstärkungsschirmen nicht mehr.

Der Verstärkungsfaktor ist, wie Abb. 48 zeigt, für die verschiedenen Wellenlängen der Röntgenstrahlen sehr verschieden. Für Wellenlängen größer als $0,7 \text{ \AA}$, sind Verstärkungsschirme bei Aufnahmen auf Platten nicht zu gebrauchen, da die Röntgenstrahlen beim

Durchgang durch die Leuchtsubstanz bzw. durch das Glas der Platte zu stark geschwächt werden. Der Sprung des Verstärkungsfaktors bei $\lambda = 0,49 \text{ \AA}$ wird dadurch verursacht, daß die Empfindlichkeit der photographischen Schicht für Röntgenstrahlen von kürzerer Wellenlänge als $0,49 \text{ \AA}$ wegen der selektiven Absorption des Bromsilbers größer ist.

III. Materialprüfung mit der Absorptionsmethode.

9. Die allgemeinen Grundlagen der Absorptionsmethode.

Die Röntgenuntersuchung dicker Metallstücke erfolgt zu dem Zweck im Innern des Stückes vorhandene, auf andere Weise ohne Zerstörung des Stückes nicht nachweisbare Fehlstellen (Risse, Hohlräume, Lunker, Seigerungen u. a.) aufzufinden und beruht auf dem Prinzip die an den verschiedenen Stellen verschieden große Schwächung der Röntgenstrahlen auf dem Leuchtschirm oder auf der photographischen Platte zu beobachten. Es ist sehr bemerkenswert, daß dem umfassenden Forschergeist Röntgens diese Möglichkeit einer praktischen Anwendung der neuen Strahlung nicht entging; eine aus dem Jahre 1897 stammende, wohlgelungene Aufnahme eines Jagdgewehres ist samt den erläuternden Bemerkungen von Röntgens Hand in Abb. 49 reproduziert.

Befindet sich in einem Metallblock von der Dicke D cm eine Luftblase von der Dicke d cm (Abb. 50), so ist die Intensität der auf die photographische Platte P treffenden Röntgenstrahlen bei A größer als bei B , weil der Absorptionsweg im ersten Fall um die Strecke d cm kürzer ist¹. Die Fehlstelle gibt sich also durch größere Schwärzung der photographischen Platte bzw. durch größere Helligkeit des Leuchtschirmes zu erkennen. Umgekehrt ist die Intensität bei A kleiner als die normale Intensität hinter dem Stück, wenn die Fehlstelle durch die Ausseigerung eines stärker absorbierenden Bestandteiles der Metallegierung veranlaßt wird; auf der photographischen Platte entsteht dann eine helle, weniger geschwärzte Stelle.

Die Nachweisbarkeit einer kleinen Fehlstelle von der Länge d cm in der Strahlrichtung hängt von einer Reihe von Faktoren ab, deren Wirkung zweckmäßigerweise gesondert betrachtet wird:

1. die Härte der Röntgenstrahlung,
2. die Sekundärstrahlung des Stückes und seiner Umgebung,
3. die Zeichenschärfe der Röntgenröhre,
4. die photographische Technik.

1. Wird zur Diskussion des Einflusses der Härte der Röntgenstrahlung der Einfachheit halber eine homogene Strahlung vorausgesetzt, also eine Strahlung mit einheitlichem Schwächungskoeffizienten

¹ Die Absorption auf der Luftstrecke d ist vernachlässigbar klein.

μ , so ist im Falle eines luftgefüllten¹ Hohlraumes (Abb. 50) die Intensität der Strahlung nach Gleichung (3)

$$\text{an der Stelle A der Platte } I_A = I_0 e^{-\mu(D-d)} \quad (14a)$$

$$\text{an der Stelle B der Platte } I_B = I_0 e^{-\mu D} \quad (14b)$$

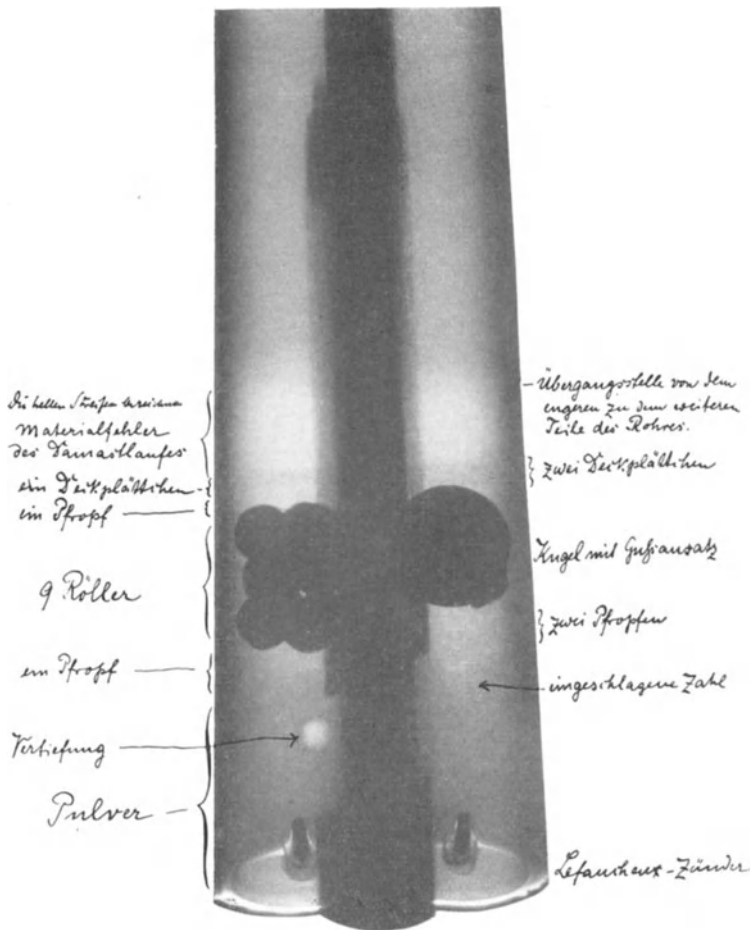


Abb. 49. Aufnahme eines Jagdgewehres von Röntgen aus dem Jahre 1897.

wenn I_0 die Strahlungsintensität bedeutet, die nach Wegnahme des Stückes auf die Platte auftreffen würde.

¹ Ist der Hohlraum mit einem stärker absorbierenden Stoff (Schwächungskoeffizient μ') ausgefüllt, so gilt

$$I_A = I_0 e^{-\mu(D-d) - \mu' d} \quad \text{und} \quad I_B = I_0 e^{-\mu D}$$

$$\text{also } \frac{I_A}{I_B} = e^{-d(\mu' - \mu)}$$

Bei Luftfüllung kann $\mu' = 0$ gesetzt werden.

Es ist somit
$$\frac{I_A}{I_B} = e^{\mu d} \quad (15)$$

Da eine Fehlstelle einen um so größeren Kontrast auf der photographischen Platte hervorruft, je mehr sich das Verhältnis $\frac{I_A}{I_B}$ von 1 unterscheidet, so kann nach Gleichung (15) die zum sicheren Nachweis erforderliche Mindesthöhe d der Fehlstelle um so kleiner sein, je weicher die benutzte Röntgenstrahlung ist. Dieser Bedingung steht die aus Gründen der Wirtschaftlichkeit erhobene Forderung einer möglichst weitgehenden Abkürzung der Expositionszeit entgegen; die Expositionszeit wächst nach Gl. (14b) proportional mit $e^{\mu D}$, so daß z. B. eine Verdopplung des Absorptionsfaktors μD eine Erhöhung der Expositionszeit auf das 8fache zur Folge haben kann, wie durch die Untersuchungen von Sterzel an einem Eisenstück mit veränderlicher Dicke (Tabelle 13) bewiesen wird.

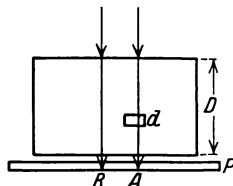


Abb. 50. Nachweis von Fehlstellen in Gußstücken (schematisch).

Tabelle 13. Einfluß der Dicke eines Flußeisenblockes auf die Expositionszeit; Schwärzung der Platte in allen Fällen gleich ($S = 0,7$ etwa).

Aufnahme ohne Verstärkungsschirm, $FD^1 = 50$ cm; Spannung 205 KV, Stromstärke 8 MA.

Dicke	1	2	3	4	5	cm
Expositionszeit	$\frac{1}{2}$	4	10	30	70	Minuten

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Strahlungsqualität auf die untere Grenze der Nachweisbarkeit einer Fehlstelle sind in Tabelle 14 einige Zahlenwerte nach Aufnahmen von Neeff aufgeführt, die mit Verstärkungsschirm bei 4 MA Stromstärke und $FD = 50$ cm hergestellt wurden.

In der Praxis gibt es für jedes Material und jede Dicke eine bestimmte günstige Härte

der Strahlung, welche bei mäßiger Expositionszeit einen Nachweis genügend kleiner Einschlüsse ermöglicht. Bei 4 cm Aluminium beträgt die günstige Spannung etwa 80 KV, bei 10 cm Aluminium 110 KV, bei 6 cm Eisen 200 KV, bei 6 cm Messing 230 KV. Je stärker die Absorp-

Tabelle 14. Einfluß der Spannung auf die Nachweisbarkeit einer Fehlstelle in einem 4 cm dicken Aluminiumgußblock

Spannung in Kilovolt	Kleinste, sicher erkennbare Fehlstelle d in Millimeter	Expositionszeit in Sekunden
50	0,5	720
80	0,6	210
100	0,7	60
130	0,9	30
170	1,2	10

¹ $FD =$ Fokusdistanz = Abstand des Brennflekes der Röhre von der Platte.

tion des Stückes ist, die von der Dicke, der Atomzahl und der Dichte des Materials abhängt, desto höher ist die Spannung zu wählen.

Es ist vielleicht überraschend, daß in Gleichung (15) die Dicke D des Metallstückes nicht auftritt; eine Fehlstelle von der Höhe d cm liefert auf der photographischen Platte bei gleicher Strahlungsqualität und entsprechend verlängerter Expositionszeit, unabhängig von der Dicke D des Stückes, dasselbe Verhältnis $\frac{I_A}{I_B}$, also denselben Schwärzungscontrast.

Daß diese theoretische Folgerung praktisch nur in beschränktem Umfang gilt, liegt an dem Einfluß eines bisher noch nicht diskutierten Faktors, nämlich der Sekundärstrahlung.

2. Innerhalb des Versuchskörpers entstehen neue Röntgenstrahlen, Sekundärstrahlen¹, die nach allen Richtungen von jedem bestrahlten Volumelement ausgehen und auf der Platte eine gleichmäßige Schwärzung hervorrufen, in der die feinen Schwärzungsunterschiede des von der direkten Röntgenstrahlung erzeugten Schattenbildes des Körpers und seiner Hohlräume völlig untergehen. Die Wirkung der Sekundärstrahlung ist bei gleicher Strahlungsqualität und gleicher chemischer Zusammensetzung des Stoffes um so größer, je größer das bestrahlte Volumen ist. Die Nachweisbarkeit von kleinen Fehlstellen in dicken Stücken kann dadurch verbessert werden, daß durch Benutzung eng ausgeblendeter Strahlenbündel der bestrahlte Querschnitt auf 1—2 qcm verkleinert wird. Dieses Verfahren ist aber kostspielig und zeitraubend, da es bei ausgedehnten Werkstücken eine ganze Serie von Aufnahmen erfordert.

Es ist daher zweckmäßiger, die Sekundärstrahlung durch eine der photographischen Platte unmittelbar vorgelagerte Sekundärstrahlen-

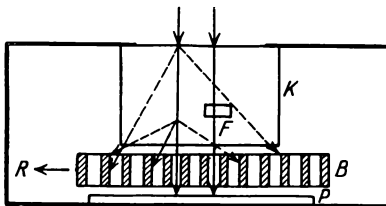


Abb. 51. Sekundärstrahlenblende (schematisch).

blende B (Abb. 51) auszuschalten. Die Blende besteht aus einzelnen, 20 mm hohen, 1—2 mm dicken Streifen eines hochabsorbierenden Stoffes (z. B. Blei), welche so angeordnet sind, daß die direkten Strahlen ungehindert hindurchtreten können, während die zumeist schief aus dem

Versuchskörper austretenden Sekundärstrahlen durch die Trennwände der Blende von der Platte abgehalten werden.

Je nach der Art der Blende läßt sich eine Bewegungsform finden (in Abb. 51 Hin- und Herverschiebung in Richtung R), bei der die Blendenstreifen alle Bezirke der Platte gleichlang überdecken und somit nicht zur Abbildung kommen. Da ein Teil der Platte immer von Blendenstreifen überdeckt ist, ist die Expositionszeit größer als bei Aufnahmen ohne Blende.

¹ Streustrahlung und charakteristische Eigenstrahlung, vgl. Abschnitt 6.

Nach den Untersuchungen von Neeff ist die Wirkung einer solchen Sekundärstrahlenblende eine recht beträchtliche. Bei einem 10 cm dicken Aluminiumgußblock konnte bei 125 KV Spannung, 5 MA FD 50 cm, unter Benutzung eines Verstärkungsschirmes eine Luftblase von $d = 0,3$ mm noch sicher nachgewiesen werden, während bei einer Aufnahme ohne Blende bei gleicher Strahlungsqualität eine Blase von $d = 1,2$ mm gerade noch erkennbar war. Die erforderlichen Expositionszeiten betragen 25 bzw. 10 Minuten. Bei 6 cm Flußeisen war die Grenze der Nachweisbarkeit mit Blende $d = 0,15$ mm gegenüber $d = 0,6$ mm ohne Blende. Die Expositionszeiten betragen bei Verwendung eines Verstärkungsschirmes bei 230 KV Spannung¹, 12,5 MA, Stromstärke, FD = 50 cm, nur 4 bzw. 10 Minuten. Die Erreichung dieser kurzen Expositionszeit war nur bei der Multixröhre möglich, welche bei dieser hohen Spannung noch 15 MA Stromstärke bei intermittierender Gleichspannung (Neo-Intensivapparat) aushielt. Durch die Anwendung einer Sekundärstrahlenblende, deren nähere Beschreibung dem folgenden Abschnitt vorbehalten ist, wird also die Nachweisbarkeit kleiner Einschlüsse bei 6 cm Eisen und 10 cm Aluminium auf das 4fache gesteigert.

Außer der Sekundärstrahlung des untersuchten Werkstückes ist auch die Sekundärstrahlung der übrigen von Röntgenstrahlen getroffenen Gegenstände, der Wände, des Bodens usw. abzuschirmen. Wenn die Platte samt dem Versuchskörper nicht nach Art der Abb. 51 mit einer strahlensicheren Umhüllung² versehen wird, so ist die Platte durch die von allen Seiten eintreffende Sekundärstrahlung schon lange geschwärzt, ehe das direkte Bild der Hohlräume des Körpers auf ihr entsteht.

Eine gute Vorstellung von der Stärke der Sekundärstrahlung des Röntgenzimmers liefert der Versuch Bohrungen in einem 3 cm dicken Messingstück bei 200 KV Spannung photographisch aufzunehmen. Wird die Plattenkassette ohne besonderen Strahlenschutz unter das Messingstück gelegt, so findet sich nach der Entwicklung eine starke gleichmäßige Schwärzung ohne jede Spur eines Schattens der Bohrlöcher. Die vom Zimmerboden ausgesandte Sekundärstrahlung ist viel intensiver als die direkte, durch die Messingschicht stark geschwächte Strahlung.

Zahlreiche Angaben der älteren Literatur über die maximale Dicke von Stahl und anderen Metallen, die mit Röntgenstrahlen noch untersucht werden können, haben sich bei der Nachprüfung als unrichtig erwiesen, da die beobachtete Schwärzung der Platte fälschlich der Wirkung der direkten Strahlung zugeschrieben worden war.

3. Ein weiterer für die Bildqualität wesentlicher Faktor ist die Größe des Brennfleckes und der Abstand des Brennfleckes

¹ An der Röhre gemessene Spannung, nicht Transformatorspannung.

² Bei Versuchskörpern mit unregelmäßigen Formen ist Umgießen mit flüssigem Blei zu empfehlen.

von der photographischen Platte. Das Röntgenbild ist ein Schattenriß der in dem Versuchskörper enthaltenen Räume verschiedener Absorption. Die Konturen zwischen den entsprechenden, verschieden geschwärzten Bildstellen sind um so verwaschener und für das Auge um so schlechter zu erkennen, je weniger punktförmig die Strahlungsquelle ist. Zwei Gebiete mit kleinem Schwärzungsunterschied können um so eher als verschieden geschwärzt vom Auge wahrgenommen werden, je rascher der Übergang von der einen zur anderen Schwärzung erfolgt. Der Einfluß der Brennfleckgröße auf die Nachweisbarkeit kleiner Fehlstellen ist aus Tabelle 15 zu ersehen (Neff).

Tabelle 15. Einfluß der Brennfleckgröße auf die Nachweisbarkeit einer Fehlstelle in einem 4 cm dicken Aluminiumgußblock.
Spannung 80 KV. FD 50 cm.

Röhrentypus	Brennfleck	Kleinste erkennbare Fehlstelle
Coolidgetherapie-Röhre (glühende Antikathode)	elliptisch	1,0 mm
Multix-Röhre (wassergekühlte Antikathode)	elliptisch	0,8 „
Multix-Röhre (streifender Austritt der Strahlung)		0,6 „
Media-Röhre	strichförmig	0,5 „

Der Bau von Röntgenröhren mit scharfem Brennfleck für hohe Spannungen¹ ist noch nicht ganz befriedigend gelöst. Hohe Energiebelastung (bis zu 3 Kilowatt bei der Multixröhre) und möglichst kleiner Brennfleck sind widerstreitende Forderungen, da sie beide zu einer Steigerung der lokalen Erhitzung des Antikathodenmaterials führen. Für die Materialuntersuchung mit hohen Spannungen (200 KV) sind Röhren mit Wasserkühlung der Antikathode geeigneter, weil der Brennfleck an und für sich etwas kleiner gehalten werden kann als bei den Röhren mit glühender Wolframantikathode, und weil die bildverschleiernde Stielröntgenstrahlung des glühenden Trägers der Wolframplatte in Wegfall kommt. Eine Verbesserung der Bildschärfe läßt sich durch passende Aufstellung der Röntgenröhre erreichen; zur photographischen Aufnahme wird das Röntgenstrahlenbündel benutzt, das die Antikathodenfläche streifend, quer zur Röhrenachse, verläßt. Der elliptische² Brennfleck wirkt dann wie ein kreisförmiger Brennfleck von einem Durchmesser gleich der kleinen Achse der Ellipse.

Eine ausgedehnte Lichtquelle wirkt für die Erzeugung eines Schattenbildes um so mehr punktförmig, je weiter sie von der Projektionsebene

¹ Mediarröhren mit strichförmigem Brennfleck sind bis etwa 125 KV, bei Spezialausführung bis 150 KV anwendbar.

² Vorausgesetzt ist die übliche Neigung der Antikathode um 45° gegen das Kathodenstrahlenbündel.

(photographische Platte) entfernt ist. Die praktische Wirkung einer Vergrößerung der Fokusdistanz für die Zeichenschärfe und Erkennbarkeit kleinster Einschlüsse ist aus der folgenden Zahlenreihe von Neeff zu ersehen. In 4 cm Aluminium sind noch sichtbar Luftblasen

von	0,9 mm	0,7 mm	0,6 mm	0,5 mm
bei FD	30 cm	50 cm	70 cm	100 cm.

Die Verbesserung der Bildqualität wird auf diese Weise erkauft durch eine erhebliche Verlängerung der Expositionszeit, die mit dem Quadrate der Fokusdistanz zunimmt; im allgemeinen wird man daher über eine Fokusdistanz von 50 cm nicht hinausgehen.

Bei sehr dicken Versuchskörpern ist die Lage der Fehlstelle im Stück von Einfluß auf ihre Erkennbarkeit auf dem Röntgenbild. An der Oberseite des Stückes gelegene, von der Platte weit entfernte Fehlstellen sind am schlechtesten sichtbar. Die oben mitgeteilten Zahlenwerte für die Grenze der Nachweisbarkeit beziehen sich durchweg auf diesen ungünstigsten Fall. Bei sehr scharf zeichnenden Röhren ist bis zu 10 cm Dicke des Stückes der Einfluß der Lage der Fehlstelle praktisch ohne Belang.

4. Bei den sehr langen Expositionszeiten der Röntgenmaterialprüfung fallen kleine Verbesserungen der photographischen Technik schon stark ins Gewicht; eine Abkürzung der Expositionszeit um nur 10% kann eine beträchtliche Ersparnis an Röhrenkosten bedeuten.

Die praktisch wichtigste Frage, „wie stark muß eine Platte exponiert werden, damit die Verschiedenheit zweier Schwärzungen für das Auge möglichst deutlich sichtbar wird“, führt auf ein physiologisch-physikalisches Problem, dessen einfachste Formulierung lautet: Hängt die Empfindung des Auges für die Verschiedenheit zweier Schwärzungen von der Größe der Schwärzung¹ ab, insbesondere besteht eine solche Abhängigkeit vom Schwärzungsgrad für den kleinsten wahrnehmbaren Unterschied (Unterschiedsschwelle)?

Ein Beispiel mag den Inhalt dieser Frage veranschaulichen: Es werden auf einer photographischen Platte durch Abstufung der Bestrahlungsdauer vier Doppelfelder erzeugt, mit den Schwärzungen 0,2 und 0,22, 0,4 und 0,42, 0,8 und 0,82, 1,0 und 1,02. Empfindet nun das Auge den Kontrast zwischen den beiden Teilen eines Doppelfeldes in allen vier Fällen als gleich groß? Nach dem Weber-Fechnerschen Grundgesetz² müßte man dies erwarten. Die gleiche Kontrastempfindung würde dann

¹ Unter Schwärzung ist zu verstehen die „absolute Schwärzung“ gemäß der in Abschnitt 8 gegebenen Definition.

² Das Weber-Fechnersche Gesetz ist eines der wichtigsten Gesetze der experimentellen Physiologie und lautet: „Der Unterschied von zwei Empfindungen wird als gleich geschätzt, wenn das Verhältnis der Reize gleich ist.“ Es muß also $L_1/L_2 = \text{const.}$ sein, oder $\lg L_1 - \lg L_2 = \text{const.}$, somit $S_1 - S_2 = \text{const.}$ (Betreffs der Bezeichnungen vgl. Abschnitt 8.) Bei gleicher Differenz zweier Schwärzungen wird der Kontrast gleich stark empfunden.

bei um so kleinerer prozentualer Verschiedenheit zweier Schwärzungen auftreten, je größer die Schwärzungen sind. Und es wäre zweckmäßig, die Platten zur Erreichung starker Kontraste recht lange zu exponieren. Erzeugt z. B. ein Hohlraum in dem Versuchskörper auf dem Röntgenbild eine Schwärzung, die um 2% größer ist als die Schwärzung der Umgebung, so würde das Auge den Kontrast bei einer Schwärzung $S = 1,0$ ebenso groß empfinden, wie den Kontrast bei einer anderen, weniger geschwärzten Aufnahme (S etwa = 0,2), bei der die Fehlstelle so groß ist, daß die Schwärzung an der betreffenden Stelle der Röntgenplatte 10% größer ist als die der Umgebung.

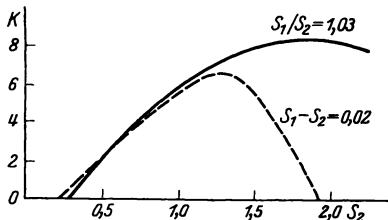


Abb. 52. Kontrastempfindung des Auges für Schwärzungsverschiedenheiten.

Aus Untersuchungen von Neeff, die im Institute des Verfassers vor einigen Jahren ausgeführt worden sind, geht hervor, daß das Fechner'sche Gesetz bei der Betrachtung von photographischen Platten mit dem

Auge nicht gilt. Das Auge empfindet bei gleichem Schwärzungsunterschied (Abb. 52, $S_1 - S_2 = 0,02$) einen um so stärkeren Kontrast, je größer die Schwärzungen sind; übersteigen diese jedoch den Betrag von etwa $S = 1,2$, so nimmt die Kontrastempfindung bei weiterer Zunahme der Schwärzungen ab.

Andererseits wird mitunter angenommen, daß die Kontrastempfindung des Auges proportional mit dem Verhältnis zweier Schwärzungen $\frac{S_1}{S_2}$ verlaufe (Sterzel); dies würde bedeuten, daß unabhängig von der Größe der Schwärzungen bei gleicher prozentualer Verschiedenheit der beiden Schwärzungen der Kontrast als gleich stark empfunden wird. Es würde dann genügen, die Platten nur ganz schwach zu exponieren; ist das Schattenbild des Hohlraumes z. B. 2% stärker geschwärzt als die Umgebung, so würde das Auge die Verschiedenheit beider Schwärzungen als gleich empfinden, unabhängig, ob z. B. die Schwärzungen $S = 0,2$ oder $S = 1,0$ sind. Starke Schwärzung der Platte wäre zwecklos und würde nur eine Verschwendung von Expositionszeit und Röntgenmaterial bedeuten.

Das Ergebnis der Versuche von Neeff widerlegt auch diese Annahme. Unterscheiden sich zwei Schwärzungen z. B. um 3% ($\frac{S_1}{S_2} = 1,03$), so empfindet das Auge zwischen beiden einen um so größeren Kontrast, je größer die Schwärzungen sind (Abb. 52); dies gilt bis etwa $S = 2,0$, dann nimmt die Kontrastempfindung ab. Besonders bemerkenswert ist, daß erst von einer gewissen Schwärzung ($S = 0,3$) an, überhaupt eine Verschiedenheit beider Schwärzungen von dem Auge wahrgenommen werden

kann. Bei einem Schwärzungsgrad $S = 0,3$ beträgt somit die „Unterschiedsschwelle“¹ etwa 3%.

Die experimentelle Bestimmung dieser wichtigen Größe durch Neeff enthält Abb. 53. Angegeben ist als Ordinate der prozentuale Schwärzungsunterschied zweier unmittelbar aneinandergrenzender Felder, der bei einer gegebenen Schwärzung S mindestens vorhanden sein muß, damit das Auge eben noch die beiden Felder als verschieden geschwärzt erkennen kann. Dies ist z. B. bei einer Schwärzung $S = 0,3$ erst möglich, wenn der Schwärzungsunterschied mindestens 3% beträgt. Exponiert man dagegen die Platte solange, bis das erste Feld eine Schwärzung $S = 0,7$ erreicht, so wird schon ein angrenzendes Feld mit einer um $1/2\%$ größeren oder kleineren Schwärzung vom Auge als verschieden geschwärzt empfunden. Bei noch größeren Schwärzungen wird der Wert der „Unterschiedsschwelle“ wieder größer.

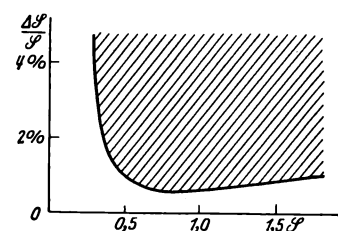


Abb. 53. Grenze der Empfindung des Auges für Schwärzungsverschiedenheiten, „Unterschiedsschwelle“.

Für die Röntgenmaterialprüfung gibt es also eine gewisse günstige Schwärzung der Platte (etwa $S = 0,7$ bis $0,9$), die durch passende Wahl der Expositionszeit und des Entwicklungsprozesses anzustreben ist. Dieses Schwärzungsgebiet bietet wegen der besonders großen Kontrastempfindlichkeit des Auges die größte Möglichkeit, einen durch einen Hohlraum im Versuchskörper erzeugten schwachen Schatten auf dem Röntgenbild zu erkennen. Bei über- oder unterexponierten Platten ist der Nachweis kleinster Fehlstellen unsicher und macht eine Wiederholung der Aufnahme mit passend abgeänderter Expositionszeit notwendig.

Bei Schwärzungen über $S = 1$ nimmt die Empfindlichkeit des photographischen Nachweises einer Verschiedenheit der auf zwei Stellen der Platte treffenden Strahlungsintensität noch aus einem anderen Grunde ab; wie aus Abb. 44 (Schwärzungsgesetz) zu ersehen ist, entspricht im Gebiet der starken Schwärzungen einem bestimmten Intensitätsunterschied ein mit zunehmender Schwärzung immer kleiner werdender Schwärzungsunterschied.

Von nicht zu unterschätzendem Einfluß ist ferner die Schleierfreiheit der Platten. Nach Gleichung (13) ist das Verhältnis der Schwärzungen immer kleiner, als das Verhältnis der auftreffenden Strahlungsintensitäten, und zwar ist die Abweichung um so größer, je größer die

¹ „Unterschiedsschwelle“ = kleinste eben noch wahrnehmbare Verschiedenheit zweier Schwärzungen. (Definition nach Goldberg: „Der Aufbau des photographischen Bildes“, Halle 1922.)

Schleierschwärzung ist. Diese Wirkung des Schleiers, der zwischen 0,1 und 0,2 normalerweise liegt, macht sich bei kleinen Schwärzungen besonders stark bemerkbar. Auf einem Röntgenbild eines Metallstückes betrage der Unterschied der Strahlungsintensitäten an den Stellen *A* und *B* (Abb. 50) 4%. Es sei die Schwärzung¹ $S_B = 0,40$, der Schleier $S_0 = 0,25$; dann ist der für die Kontrastempfindung des Auges wichtige prozentuale Unterschied der Schwärzungen $1\frac{1}{2}\%$; er liegt nach Abb. 53 unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit. Wird dagegen die Platte klar entwickelt, so daß der Schleier nur $S_0 = 0,10$ ist, und ist, wie oben, $S_B = 0,40$, so ergibt sich ein prozentualer Unterschied von 3%, welcher nach Abb. 53 nunmehr oberhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt. Man sieht hieraus, daß eine auf einer schwach exponierten, aber klaren Platte noch erkennbare Fehlstelle des Stückes sich dem Nachweis entzieht, sobald die Schleierschwärzung etwas größer wird. Dabei ist eine Schleierschwärzung von $S = 0,25$ noch nicht außergewöhnlich groß.

Folgendes Entwicklungsverfahren hat sich nach Erfahrungen des Verfassers gut bewährt: Hauff-Adurollösung 1:5 mit Wasser verdünnt, Temperatur 20° C, Entwicklungsdauer 4 Minuten, Hinzufügung einiger Tropfen Bromkalilösung 1:10. Die Einhaltung der Temperatur ist zur Erzielung gleichmäßiger Resultate von Wichtigkeit.

Die Anwendung eines Verstärkungsschirmes ist bei den langen Expositionszeiten nicht zu umgehen. Einerseits ist er von Vorteil, weil die Schwärzungskurve nach Abb. 47 einen steileren Anstieg zeigt und für einen gegebenen prozentualen Intensitätsunterschied einen größeren Schwärzungsunterschied liefert als bei Aufnahmen ohne Verstärkungsschirm, andererseits hat er den Nachteil, daß die Konturen der Schattenbilder weniger scharf sind, was die Erkennbarkeit kleiner Schwärzungsunterschiede durch das Auge erschwert.

Das praktische Ergebnis des Inhaltes dieses Abschnittes läßt sich in folgende Regeln zusammenfassen:

1. Für jedes Material und 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.

¹ Aus Gl. 13 ergibt sich $S_A = 0,40_6$ bzw. im zweiten Fall $S_A = 0,41_2$.

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 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 nieder gehalten wird.

10. Die praktische Anwendung der Absorptionsmethode.

Der große Vorzug der Röntgenmaterialprüfung zur Untersuchung der inneren Beschaffenheit eines Werkstoffes oder eines Werkstückes besteht darin, daß das Objekt durch die Prüfmethode in keiner Weise verändert wird. Die üblichen Methoden der Materialprüfung arbeiten mit Stichproben; es werden einige Stücke gleicher Herstellung auf der Zerreißmaschine zerrissen oder zwecks Besichtigung des inneren Gefüges aufgesägt. Der Prozentsatz der fehlerfreien Stücke ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß die anderen nicht geprüften Stücke fehlerfrei sind. Der Fall, daß ein für einen besonders wichtigen Verwendungszweck bestimmtes Stück doch eine Fehlstelle besitzt, ist bei diesem Verfahren mit absoluter Sicherheit nicht auszuschließen, wohl aber beim Röntgenverfahren, das die Prüfung jedes einzelnen Stückes vor der Verwendung ermöglicht.

Mit Rücksicht auf die hohen Kosten der Röntgenuntersuchung kommt eine laufende Prüfung sämtlicher Erzeugnisse im allgemeinen nicht in Betracht. Man beschränkt sich bei Fertigfabrikaten auf Stücke für besonders wichtige Verwendungen, z. B. Hochdruckleitungen, Teile von Flugzeugen, deren Fehlerfreiheit über Menschenleben entscheidend ist, sowie bei Halbfertigfabrikaten auf solche Stücke, deren weitere Bearbeitung mit besonders großen Lohnunkosten belastet ist. Für die Rohstoffprüfung kommen nur hochwertige Werkstoffe (z. B. Stellite) in Frage, bei denen die Ausscheidung schlechten Materiales vor Inangriffnahme der Bearbeitung eine wesentliche Kostenersparnis bedeutet. Im amerikanischen Bergbau wird die Röntgenuntersuchung zur Bestimmung der Verteilung von Schlacke in Kohle benutzt. Der prozentuale Gehalt an Asche (mineralische Bestandteile) wird bis auf 1% aus der Absorption gegenüber von Röntgenstrahlen erschlossen. Besonders wichtig ist die Röntgenmethode für die Schweißtechnik zur Prüfung der Fugeneinheit der Schweißung eines bestimmten Stückes sowohl, als auch zum

Studium der Wirkung verschiedener Schweißverfahren. Ebenso ist in der Gießereitechnik die Röntgenprüfung von Gußblöcken ein wertvolles Hilfsmittel bei der Ausarbeitung neuer Gießverfahren zur Erzielung blasenfreier Güsse. Zum Nachweis von Fälschungen von Bildern alter Meister wurde ebenfalls die Röntgenuntersuchung mit Erfolg herangezogen, da die alten, bleihaltigen Farben einen viel stärkeren

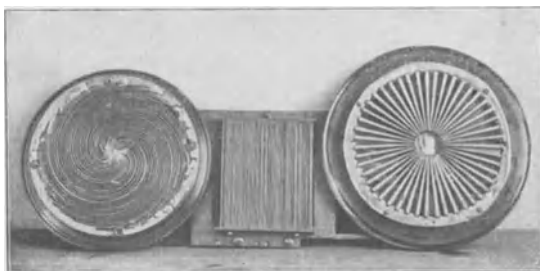


Abb. 54. Verschiedene Einsätze für Rasterblenden nach Neeff (Zeitschr. f. techn. Physik 6, 208).

Röntgenshatten liefern.

Abgesehen von ganz dünnen Blechen, bei Eisen einige Zehntelmillimeter, ist die Schwächung der Strahlung schon so stark, daß an Stelle des Leuchtschirmes der empfindlichere photographische Nachweis anzuwenden ist.

Die Leuchtschirmbeobachtung ist mit geringeren Kosten verknüpft und ermöglicht eine viel raschere Bewältigung einer bestimmten Materialmenge. Die zu prüfenden Objekte, z. B. Walzbleche mit Schlackenadern, werden zweckmäßig an einem Transportband angebracht und langsam hinter dem Leuchtschirm vorbeibewegt. Stellen mit Aufhellungen auf dem Leuchtschirm werden vom Auge leichter erkannt,

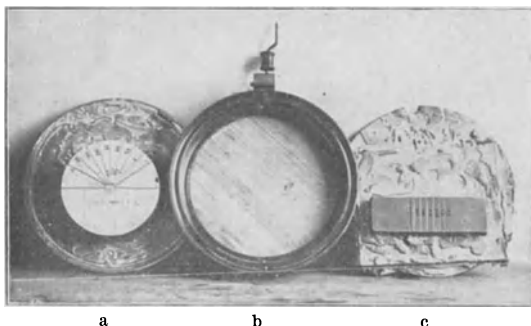


Abb. 55. Teile von Rasterblenden und Probekörper mit Bleiumguß nach Neeff (Zeitschr. f. techn. Physik 6, 208).

wenn die Aufhellung auf dem Schirme wandert. Zur Anzeichnung der Fehlstellen auf den Objekten wird ein feiner Pinsel mit Farbe benutzt, welcher vorn eine Bleidrahtspitze enthält, deren Schatten auf dem Schirm mit der Stelle der Aufhellung zur Deckung gebracht wird.

In der weit überwiegenden Anzahl aller praktisch vorkommenden Fälle sind photographische Aufnahmen nicht zu umgehen. Bei dicken Stücken, insbesondere von Leichtmetallen mit starker Streustrahlung, muß eine Sekundärstrahlenblende der Platte vorgeschaltet werden.

Einige von Neeff konstruierte Rasterblenden sind in Abb. 54 abgebildet: a und c ist der Einsatz einer Rotationsblende, der aus einem

Messingrahmen von 30 cm Durchmesser mit spiral- bzw. keilförmigen Zinnstreifen besteht. Der Antrieb erfolgt elektrisch mit Hilfe der aus Abb. 55 b ersichtlichen, peripheren Kugellagerung (etwa 10 Umdrehungen pro Minute). Leichter herzustellen und in ihrer praktischen Wirkung gleichwertig sind die Translationsblenden. In einem Messingrahmen von 120×160 qmm lichter Weite (b in Abb. 54) sind 50 Führungsnuten zum Einstecken von 1,2 mm breiten, 20 mm hohen Bleistreifen eingefräst.

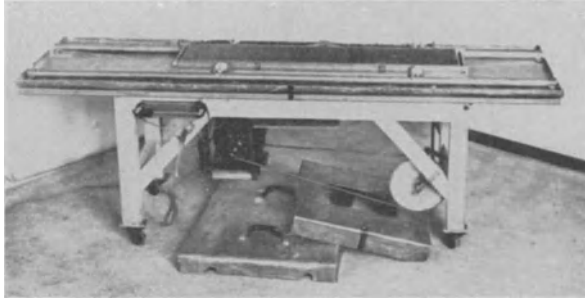


Abb. 56 a. Große Translationsblende.

Der Abstand aufeinanderfolgender Blendenstreifen kann leicht variiert werden durch Auslassung jedes zweiten, vierten usw. Streifens. Am besten bewährt haben sich Abstände von 2—3 mm. Bei noch kleineren Abständen wird die geringe Verbesserung in der Ausblendung der Sekundärstrahlung mit einer außerordentlichen Verlängerung der Expo-

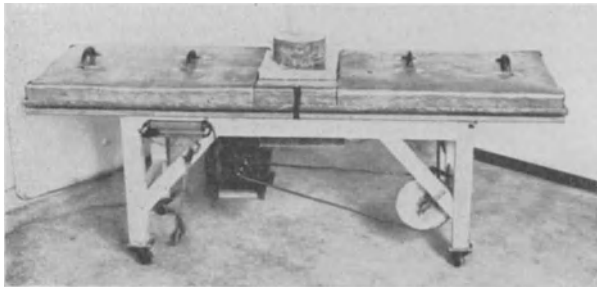


Abb. 56 b. Große Translationsblende (betriebsfertig).

sitionszeit erkauft. Da immer ein Teil der Platte von Blendenstreifen bedeckt ist, so verhalten sich die Expositionszeiten¹ bei Aufnahmen mit und ohne Blenden wie $a + b : a$, wobei b die Breite eines Streifens und a der freie Abstand zwischen zwei Streifen ist.

Eine für technische Untersuchungen von Widmann konstruierte große Translationsblende ist in Abb. 56 a und b dargestellt. Der

¹ Abgesehen von der Schwärzung durch die Sekundärstrahlung des Probestückes.

Blendeneinsatz besteht aus einem Messingrahmen von 800×170 qmm mit 1,2 mm dicken und 20 mm hohen Bleistreifen¹ und wird mit Rollen auf zwei gezogenen Stahlrohren genau senkrecht zur Streifenbreite bewegt. Der Antrieb erfolgt mittels Elektromotor und Schneckengetriebe so langsam, daß die Blende bei Bewegung in einer Richtung 15 Minuten braucht, bis sie die 13×18 cm große photographische Platte ganz überstrichen hat. Dabei ist in der Anfangs- und Endstellung die Platte noch in ihrer vollen Ausdehnung mit Blendenstreifen bedeckt. Das Erreichen der Endstellung wird durch ein automatisches Glockensignal $\frac{1}{2}$ Minute vorher angezeigt. Der Wechsel der Bewegungsrichtung erfolgt sodann von Hand durch Umsteuerung des Motorstromkreises. Die Blende ist allseitig von einem abnehmbaren 4 mm dicken Bleischutz, dessen zentraler Teil durch Bandeisen verstärkt gleichzeitig als Träger des Untersuchungskörpers dient, umgeben, um eine Beschleierung der von unten eingelegten photographischen Platte zu vermeiden. Die der Röntgenröhre zugekehrte Öffnung des Bleischutzes wird mit dem in dickes Blei (8—10 mm) eingegossenen Untersuchungskörper (Abb. 55 a und c) verschlossen. Zwischen dem Probestück und dem Bleiguß dürfen keine Fugen vorhanden sein, weil sonst die photographische Platte infolge der in der Schicht auftretenden Überstrahlung beim Auftreffen der ungeschwächten Röntgenstrahlen einen ausgedehnten Schwärzungshof an der betreffenden Stelle aufweist.

Um die Eigenstrahlung des Blendematerials von der Platte abzuhalten, werden unmittelbar vor der Platte absorbierende Metallschichten (Strahlenfilter) angebracht, die so ausgewählt sind, daß bei kleinster Dicke der Schicht das Auftreten einer Sekundärstrahlung des Filtermaterials vermieden wird; am besten bewährt hat sich bei Blendenstreifen aus Blei ein 3faches Filter aus 1 mm Zinn + 0,2 mm Kupfer + 0,1 mm Aluminium. Bei einer Strahlung von 230 KV wird die direkte Röntgenstrahlung auf etwa 60%, die Eigenstrahlung der Blendenstreifen auf etwa 5% geschwächt. Bei niederen Spannungen, 120—180 KV, würde durch das Filter zu viel absorbiert werden. Man verfertigt dann besser die Blendenstreifen aus Zinn, dessen Absorption geringer ist, aber dessen Eigenstrahlung infolge ihrer längeren Wellenlänge sich leichter beseitigen läßt. Für die Spannungen bis zu 180 KV genügen $1\frac{1}{2}$ —2 mm breite Zinnstreifen und als Filter 0,2 mm Kupfer + 0,1 mm Aluminium.

Für sehr hohe Spannungen (200 KV und mehr) ist Zinn nicht gut geeignet; die Breite der Zinnstreifen wird zu groß (3 mm), wenn eine ausreichende Abschirmung der Sekundärstrahlung des Probekörpers erreicht werden soll.

Für Metalluntersuchungen sind Röntgenapparate für sehr hohe Spannungen (bis zu 250 KV) und entsprechend leistungsfähige Röntgenröhren

¹ Der freie Abstand zwischen zwei Streifen beträgt 1,8 mm.

erforderlich (Strombelastbarkeit 10—15 MA). Die Expositionszeit kann bei Verwendung von beiderseitig begossenen Röntgenfilms, wie sie für ärztliche Zwecke hergestellt werden, unter Benutzung von zwei Verstärkungsschirmen auf die Hälfte herabgedrückt werden.

Bei nicht extrem dicken Stücken wird eine Kostenersparnis erreicht, wenn an Stelle von Films oder Platten Bromsilberpapier (z. B. Bromaryt) zur Aufnahme benutzt wird; wegen der geringeren Empfindlichkeit des Papiers ist etwa doppelt so lange zu exponieren als bei Platten; dafür hat das Papier noch den Vorteil der Unzerbrechlichkeit der Aufnahmen, was besonders für industrielle Materialprüfungen wichtig ist.

Bei den zur Zeit üblichen Höchstspannungen (etwa 230 KV Röhrenspannung)

können Eisen- und Stahlproben bis zu etwa 10 cm, Messingproben bis zu etwa 7—8 cm bei bester Untersuchungstechnik innerhalb 1 Stunde Exposition untersucht werden. Der kleinste, noch nachweisbare Einschluß beträgt bei 6 cm Eisen und 10 cm Aluminium 2—3 Promille der Dicke des Stückes. Genaue Zahlenwerte für dickere Stücke sind zur Zeit noch nicht bekannt.

Einige Aufnahmen sind als Beispiele reproduziert. Abb. 57 zeigt verschiedene Bohrlöcher in einem 3 cm dicken Messingblech; die kleinste Bohrung hat einen Durchmesser von $\frac{1}{2}$ mm. Die Expositionszeit beträgt bei 10 MA, 35 cm FD (Hauff-Röntgenplatte mit Heydenverstärkungsschirm) 80 Sekunden für 200 KV bzw. 16 Sekunden für 230 KV. Da die Lebenszeit der Röntgenröhren mit Zunahme der Spannung über 200 KV hinaus stark abnimmt, so ist es wirtschaftlicher, mit einer geringeren Spannung zu arbeiten und lieber länger zu exponieren. Beträgt jedoch die Dicke des Messingblockes 6 cm, so muß mit Rücksicht auf die lange Expositionszeit die höchstmögliche Spannung benutzt werden; bei 230 KV dauert unter den oben angegebenen Bedingungen die Exposition etwa 1 Stunde. Die Grenzen der Bohrkanäle sind nicht mehr so scharf gezeichnet, wie auf dem Bild des 3 cm dicken Blockes, aber die kleinste Bohrung von $\frac{1}{2}$ mm ist noch gut zu erkennen.

Abb. 58 enthält das Röntgenbild eines hohlen, zylindrischen Walzenlagers (Länge 27 mm, äußerer Durchmesser 22 mm, innerer Durch-

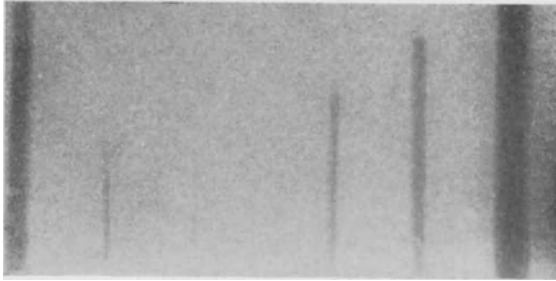


Abb. 57. 3 cm dickes Messing mit Bohrlöchern.

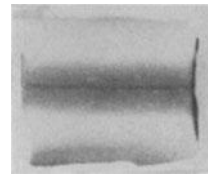


Abb. 58. Walzenlager mit Schlackenader.

messer 10 mm). Die Durchstrahlung erfolgte senkrecht zur Längsachse (140 KV, 5 MA, FD 35 cm, 6 Minuten, Verstärkungsschirm). In dem mittleren, stärker geschwärtzten Teil des Stückes findet sich eine feine perlenschnurartige Schwärzungslinie, die beweist, daß das Stück seiner ganzen Länge nach von einer Schlackenader durchzogen wird. Bei Durchstrahlung des Stückes in Richtung der Längsachse zeigt die Platte einen kleinen Schwärzungsfleck auf hellem Grunde. Einschlüsse und

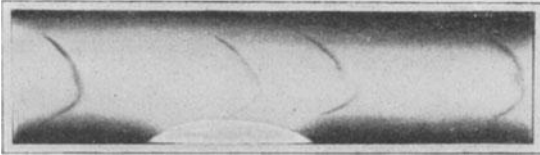


Abb. 59. Kupferrohr mit Ziehfehler.

Risse, deren Hauptausdehnung gerade in die Strahlrichtung fällt, sind am leichtesten nachzuweisen, da die Dicke d der Fehlstelle im Verhältnis zur Dicke

des Stückes D in diesem Fall besonders groß wird. Zum Nachweis feiner Risse wird von Sterzel empfohlen, den Probekörper vor der Aufnahme einige Stunden in Quecksilber zu legen; dieses zieht sich in die Risse hinein und liefert infolge seines sehr hohen Absorptionsvermögens deutliche Schatten auf dem Bild.

Ein Kupferrohr von 28mm äußerem und 4mm innerem Durchmesser ergab nach Zacher ein Röntgenbild (Abb. 59), welches vier Schrägrisse zeigt, die offenbar durch zu starke Beanspruchung des Rohres beim Ziehen

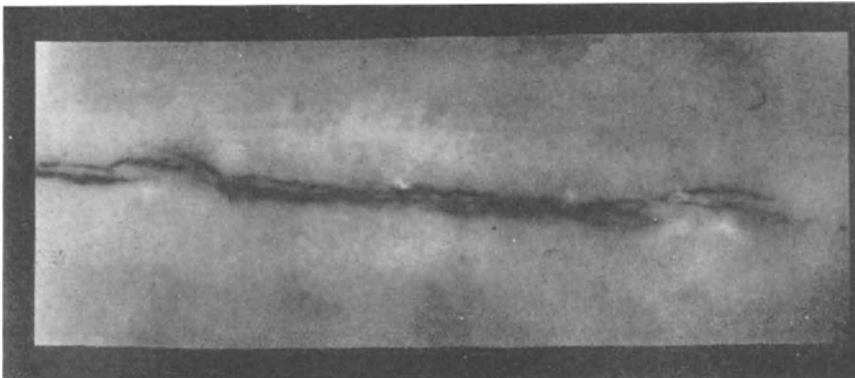


Abb. 60. Schweißnaht mit Schrumpfrissen.

entstanden waren. Bei Betrachtung mit dem Auge ließ weder die äußere noch die innere Rohrwand irgendwelche Besonderheiten erkennen.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Röntgenuntersuchung für die Schweißtechnik. Abb. 60 zeigt nach einer Aufnahme von Kantner¹

¹ Von Herrn Dipl.-Ing. Kantner, Leiter der Schweißversuchsanstalt der Reichsbahngesellschaft in Wittenberge, wurden die Abbildungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

innerliche Schrumpfrisse bei der Lichtbogenschweißung eines Kesselbleches von 15 mm Dicke, während auf Abb. 61 a eine Lunkerstelle im Inneren einer Flußeisenschweißung (8 mm Dicke) zu sehen ist; die mit dem Schneidebrenner freigelegte Stelle ist in Abb. 61 b photographisch wiedergegeben.

Größere praktische Verwendung fand das Röntgenverfahren in Deutschland zur Prüfung von Stellite. Stellite ist ein stark kobalthaltiges Gußmaterial, das zu Schneidwerkzeugen, insbesondere zu Fräsköpfen verarbeitet wird. Da die Gußstücke sehr stark blasig sind (Abb. 62), so hat es sich als lohnend erwiesen, das gesamte Material vor der Verarbeitung mit Röntgenstrahlen zu prüfen und die besonders schlechten Stellen auf Grund der Röntgenaufnahme anzuziehen und herauszuschneiden. Die unliebsame Erscheinung, daß bei der Verarbeitung des Materiales oder am fertigen

Stück infolge allmählicher Abnutzung plötzlich ein Durchbruch einer Hohlstelle erfolgte, konnte nunmehr sicher vermieden werden. Um eine

zu große Verzeichnung der Lage der Blasen auf dem Bild zu vermeiden, wurde nur ein 13 + 18 cm großes Gebiet aufgenommen

unter Einhaltung eines Brennfleckabstandes von mindestens 50 cm. Die Zuordnung der Bilder zu den nummerierten Stellitestangen wurde automatisch dadurch hergestellt, daß bei der Aufnahme auf

das Ende jeden Stabes Bleizahlen gelegt wurden, die einen entsprechenden Schatten auf den Röntgenbildern erzeugten.

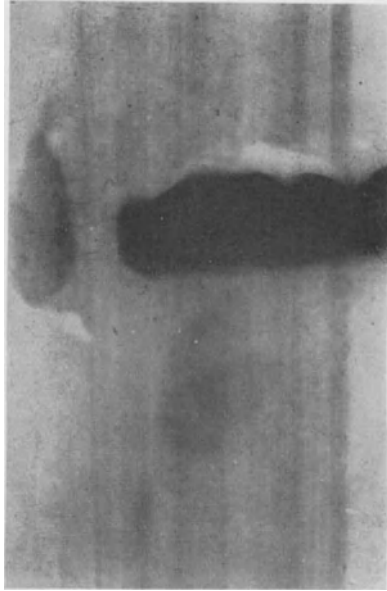


Abb. 61 a. Schweißnaht mit Lunker.
(Röntgenbild.)



Abb. 61 b. Schweißnaht mit Lunker, freigelegt.

Bei Stücken von unregelmäßiger Form oder bei Stücken mit Hohlräumen ist es sehr störend, daß die dickeren Teile noch nicht genügend exponiert sind, wenn die übrigen Teile schon eine so starke Schwärzung auf der Platte zeigen, daß feine Einzelheiten nicht mehr erkennbar sind. Außerdem hat die photographische Emulsion die Eigenschaft, an Stellen starker Schwärzung infolge Überstrahlung in der Schicht einen geschwärtzten Hof zu bilden, der 2—4mal so groß sein kann, wie das auftreffende Strahlenbündel. Stellen starker Schwärzung sind übernatürlich vergrößert und beschatten die Bildteile in ihrer Umgebung.

Am besten werden Stücke mit ungleichmäßiger Dicke in einer Flüssigkeit von ungefähr gleicher Absorption aufgenommen, so daß ein regelmäßig begrenzter Körper mit einheitlicher Absorption entsteht. Für Stahl und Eisen wird von John eine 70%ige Methylenjodidlösung in Benzin empfohlen, die in Zelluloidbehälter eingefüllt wird.

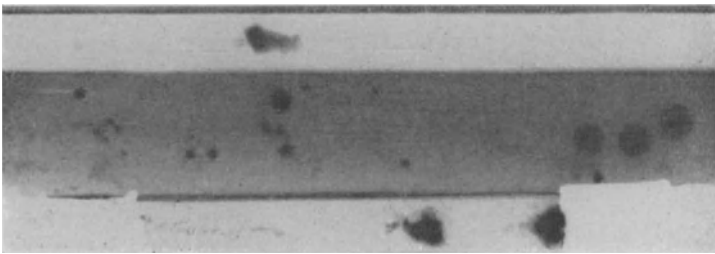


Abb. 62. Stellite mit Gußblasen.

Pilon und Laborde verwenden Salzlösungen: für Aluminium 35 g Bariumchlorid, für Eisen 150 g Bariumjodid, für Kupfer 150 g Bariumchlorid auf 100 ccm Wasser.

Bei leichtatomigen Stoffen, z. B. Porzellan, darf die Spannung nicht zu hoch sein, weil sich sonst kleine Einschlüsse auf dem Bild nicht mehr genügend von der Umgebung abheben. Eine laufende Untersuchung von Porzellanisolatoren für Hochspannungsleitungen ist durchaus wirtschaftlich, wie das folgende Beispiel zeigt. Es finden sich immer wieder Fälle von Überlandleitungen, bei denen schwere Defekte durch Abreißen eines Halteisolators entstehen, auch wenn sämtliche Isolatoren vor der Verwendung einzeln auf ihre Festigkeit geprüft worden sind. Ursache des Defektes sind kleine Luftkanäle in der Längsachse des Isolators. Auf Veranlassung der Württembergischen Landes-Elektrizitätsgesellschaft wurden Isolatoren von 150 mm Achsenlänge axial durchstrahlt¹ und

¹ Der Isolator wurde bei der Aufnahme durch eine Bleiplatte mit kreisförmiger Öffnung hindurchgesteckt.

festgestellt, daß die fraglichen Fehlstellen bei einer Aufnahme mit 70 KV Spannung, 5 MA, FD 35 cm (Hauff-Röntgenplatte mit Verstärkungsschirm), Expositionsdauer 15 Minuten, zweifelsfrei nachweisbar sind. Die nachfolgende Kostenberechnung für eine laufende Röntgenprüfung solcher Isolatoren ist vielleicht von allgemeinem Interesse:

Bei der niederen Spannung können die Röhren direkt an einem Wechselstromtransformator betrieben werden, so daß die Anschaffungskosten der Apparatur relativ gering sind; gleichzeitiger Betrieb zweier Röhren ist möglich. Bei Röhren mit strichförmigem Brennfleck können gleichzeitig je zwei Aufnahmen hergestellt werden, so daß bei einer Expositionszeit von $\frac{1}{4}$ Stunde insgesamt 16 Isolatoren pro Stunde geprüft werden können. Es betragen die Betriebskosten pro Stunde:

1. Amortisation der Apparatur	0,17 R.M.
Anschaffungspreis einschl. Zubehör 4000.— R.M. Jährliche Amortisation hiervon 10% gibt bei 200 Betriebsstunden pro Monat in der Stunde 17 Pf.	
2. Röhrenabnutzung: 2 Mediaröhren zu je 350.— R.M.; durchschnittliche Lebensdauer 700 Betriebsstunden	1,— „
3. Stromkosten: 2 Kilowattstunden (Großabnehmertarif)	0,15 „
4. Kosten für Platten und Entwickler 16×22 Pf.	3,52 „
	<u>zus. 4,84 R.M.</u>

also pro Isolator 30 Pf.

Wird an Stelle der Platten Bromarytpapier benutzt, so betragen die Kosten unter 4. 0,60 R.M., während wegen der Verdopplung der Expositionszeit die Kosten unter 1., 2. und 3. mit 2 zu multiplizieren sind; somit .

1.	0,34 R.M.
2.	2,— „
3.	0,30 „
4.	0,60 „

zusammen 3,24 R.M.

also pro Isolator 20 Pf.

Es ist zu beachten, daß im zweiten Fall die Prüfung von 16 Isolatoren 2 Stunden beansprucht, so daß bei stärkerem Bedarf die Aufstellung eines zweiten Apparates nötig werden kann.

Die Kosten von 20 Pf. pro Isolator sind in Anbetracht der schweren wirtschaftlichen Schädigungen, die infolge eines Isolatordefektes bei Aufhören der Stromzuführung einzutreten pflegen, nicht zu hoch; sie betragen etwa 5 % des Materialwertes.

Die Tiefenlage einer Fehlstelle in einem Werkstück kann am einfachsten durch eine zweite seitliche Aufnahme festgestellt werden. In solchen Fällen, in denen dies nicht möglich ist, z. B. bei allzu großer

Ausdehnung des Stückes in der Querrichtung, kann ein Verfahren angewandt werden, daß in der medizinischen Röntgentechnik zur Bestimmung der Tiefenlage von Fremdkörpern mit Vorteil benutzt wird. Es werden auf der gleichen Platte bei unveränderter Lage des Objektes nacheinander zwei Röntgenaufnahmen hergestellt, wobei die Röhre vor der zweiten Aufnahme um die Strecke a in beliebiger Richtung geradlinig verschoben wird (a etwa = 10 cm). Auf der Platte, deren Abstand vom Brennfleck h cm betrage, entstehen zwei Bilder der Fehlstelle, die voneinander um b cm entfernt sind. Der gesuchte Abstand x der Fehlstelle von der Platte ist dann zu erhalten aus:

$$a : b = (h - x) : x \quad (16)$$

IV. Spektralanalyse.

11. Röntgenspektroskopische Apparate.

Die drei wesentlichen Bestandteile eines Röntgenspektrometers sind: eine spaltförmige Blende zur Ausblendung eines engen Strahlenbündels, ein Kristall zur selektiven Reflexion der Röntgenstrahlen und ein Meßgerät zur Aufnahme der spektral zerlegten Strahlung (photographische Platte oder Ionisationskammer).

Wie schon früher¹ betont wurde, ist zur Entstehung eines Röntgenspektrums notwendig, daß alle in dem auffallenden Strahlenbündel enthaltenen Wellenlängen reflektiert werden können, d. h. daß alle möglichen verschiedenen Winkel zwischen Kristall und Primärstrahlrichtung auftreten. Dieses Ziel kann in doppelter Weise erreicht werden, entweder dadurch, daß bei feststehendem Kristall K (Abb. 63) der Spalt S unmittelbar vor der Antikathode A angebracht wird, so daß ein stark divergentes² Röntgenstrahlenbündel auf den Kristall trifft, oder dadurch, daß in der früher schon erwähnten¹ Weise der Kristall stetig hin- und hergedreht wird.

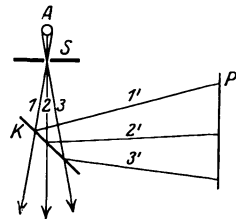


Abb. 63. Spektrometer mit feststehendem Kristall (schematisch).

Spektroapparate mit feststehendem Kristall und divergentem Strahlenbündel werden nur verwandt, wenn bei kurzer Expositionszeit rasch ein Überblick über das Spektrum eines Stoffes erhalten werden soll. Dem Vorteil der Lichtstärke steht der Nachteil entgegen, daß einzelne besonders stark leuchtende Stellen auf der Antikathode, sowie kleine Kristallfehler (Stellen erhöhten oder verminderten Reflexionsvermögens) leicht Spektrallinien, die an und für sich nicht vorhanden sind, vortäuschen können; jede Stelle des Spektrums P (Abb. 63) rührt nämlich nur von einem sehr eng begrenzten Bezirk auf der Antikathode A und auf dem Kristall K her, so daß lokale Verschiedenheiten der Antikathode bzw. des Kristallgitters Verschiedenheiten der Intensität der einzelnen Spektralbezirke zur Folge haben. Für quantitative Spektralanalysen sind diese Apparate überhaupt nicht zu gebrauchen.

Bei der Drehkristallmethode (Abb. 64) muß die Platte (bzw. die Ionisationskammer) P von der Drehachse O des Kristalles ebenso

¹ Siehe Abschnitt 8.

² Die Strahlen des Bündels haben verschiedene Richtungen; Divergenzwinkel ist der größte Winkel, den zwei Strahlen miteinander bilden.

weit entfernt sein wie der Spalt S zur Ausblendung des Primärstrahlenbündels (Braggsche Fokussierungsbedingung). Wird in der Kristallstellung K_1 von der auftretenden Strahlung z. B. der Strahl 1 unter einem Winkel φ reflektiert, so wird unter dem gleichen Winkel in der Kristallstellung K_2 der Strahl 2 reflektiert. Die Reflexionsstelle wandert also bei der Drehung des Kristalles über die ganze Oberfläche hin. Es läßt sich geometrisch leicht ableiten, daß alle bei beliebigen Kristallstellungen während der Drehung um O unter ein und demselben Winkel

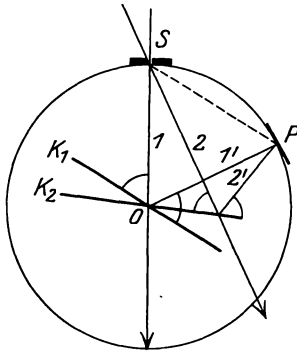


Abb. 64. Drehkristallverfahren (schematisch).

reflektierten Strahlen, d. h. nach Gleichung (11) alle Strahlen gleicher Wellenlänge, sich in einem Punkt P schneiden, der auf einem Kreis um O mit Radius OS liegt. In P entsteht eine scharfe Spektrallinie, deren Breite im allgemeinen gleich der Spaltbreite ist. Sie wird erzeugt, wie aus Abb. 64 ohne weiteres zu ersehen ist, durch das Zusammenwirken von Strahlen, die von verschiedenen Stellen der Antikathode herkommen und die von verschiedenen Kristallbezirken reflektiert werden, so daß sich kleine Kristallfehler eliminieren. Zur Aufnahme des Spektrums verwendet man einen kreisförmig

gebogenen Filmstreifen mit Radius OS oder eine um O auf einer Kreisbahn mit Radius OS drehbare Ionisationskammer. Bei Aufnahme eines kleinen Spektralbezirkes ist die Fokussierungsbedingung noch hinreichend erfüllt, wenn tangential in P eine photographische Platte aufgestellt wird. Für kurzwellige Strahlen ist die Methode weniger gut

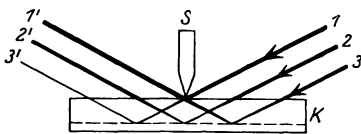


Abb. 65. Schneidmethode (schematisch).

geeignet, da wegen des Auftretens sehr kleiner Reflexionswinkel außerordentlich lange Kristalle erforderlich werden, wenn das Primärstrahlenbündel voll ausgenutzt werden soll.

Außerdem werden die Spektrallinien bei harten Strahlen wegen der zunehmenden Eindringungstiefe im Kristall bis auf das doppelte der Spaltbreite verbreitert (Wagner) und zeigen auf der einen Seite eine unscharfe Begrenzung.

Bei der von Seemann angegebenen Schneidmethode (Abb. 65) wirkt als Spalt der Abstand zwischen einer auf die Kristalloberfläche aufgesetzten Metallschneide S und der tiefsten noch zur Wirkung kommenden Atomebene des Kristalles K . Die Dicke der Striche in Abb. 65 soll die verschiedene Intensität der reflektierten Strahlen $1'$, $2'$, $3'$ andeuten; jede Spektrallinie ist auf der einen Seite $1'$ am intensivsten und scharf begrenzt, auf der anderen Seite $3'$ diffus verlaufend, da

die Eindringungstiefe¹ der Strahlen im Kristall allmählich abnimmt. Die Reflexion erfolgt an einem kleinen Kristallbezirk, der aber völlig fehlerfrei² sein muß. Kristalle, welche wenigstens eine sehr gute Stelle von etwa 1 qmm aufweisen, sind leichter zu beschaffen als große, überall fehlerfreie Kristalle. Die Methode ist recht lichtstark, da wegen des Zusammenfallens von Kristall und Spalt sehr nahe an die Antikathode der Röhre herangegangen werden kann. Für kurzwellige Strahlen ist die Schneidmethode weniger geeignet, da die Spektrallinien mit der wachsenden Eindringungstiefe der Strahlen immer mehr verbreitert werden.

Von diesem Fehler frei (vgl. Abb. 75a und b) ist die ebenfalls von Seemann angegebene Lochkammermethode, welche auch bei sehr kurzwelligem Röntgenstrahlen beiderseits scharf begrenzte Spektrallinien liefert. Der Spalt S (Abb. 66) befindet sich hinter dem Kristall und begrenzt das reflektierte Strahlenbündel R , das in der gezeichneten Weise von verschiedenen tief eindringenden Primärstrahlen 1, 2 usw. herührt. Der reflektierende Kristallbezirk ist etwa viermal so groß wie bei der Schneidmethode. Die Expositionszeit beträgt bei gleicher Spaltweite wegen der stärkeren Ausblendung etwa das doppelte wie bei der Schneidmethode. Bei beiden Verfahren wird zur Erzeugung von Reflexionswinkeln verschiedener Größe die Platte gleichzeitig mit dem Kristall um eine durch die Reflexionsstelle gehende, zur Strahlrichtung senkrechte Achse hin- und hergeschwenkt.

Bei der nahezu gleichzeitig von Friedrich und Seemann und von Siegbahn und Jönsson angegebenen Fenstermethode (Abb. 67) erfolgt die Reflexion an einer inneren Atomebene des Kristalles K ; die Ausblendung des Strahlenbündels erfolgt hinter dem Kristall durch die Schneiden S_1 und S_2 . Die Methode liefert sehr scharfe Spektrallinien; sie ist aber wegen der Absorption der Strahlung beim Durchgang durch den Kristall auf das Gebiet der sehr harten Strahlen beschränkt. Die Lichtstärke ist im allgemeinen geringer als bei der Lochkammermethode. Da je nach der Dicke der Kristallplatte ein bestimmter Wellenlängenbereich

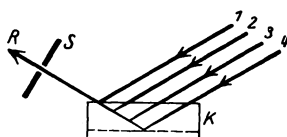


Abb. 66. Lochkammermethode (schematisch).

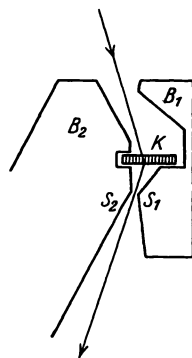


Abb. 67. Fenstermethode (schematisch).

¹ Daß die Reflexion nicht bloß an der allerobersten Kristallschicht von einigen tausendstel Millimeter Dicke, wie es die Theorie erwarten läßt, erfolgt, liegt daran, daß es ganz ideale Kristalle nicht gibt.

² Vgl. Abschnitt 21 (Schluß).

optimal reflektiert wird, ist die Fenstermethode für Intensitätsvergleiche entfernt liegender Spektrallinien bei quantitativen Spektralanalysen nicht geeignet.

Zur Ermittlung der Wellenlänge einer Spektrallinie ist erforderlich die Kenntnis

1. des Netzebenenabstandes d der benutzten Kristallfläche,
2. des Beugungswinkels φ .

Die Netzebenenabstände einer großen Zahl von wichtigen Kristallflächen sind bereits durch Bestimmung der Atomanordnung mittels Röntgenstrahlen ermittelt worden im Anschluß an die von W. H. und W. L. Bragg am Steinsalz durchgeführten grundlegenden Untersuchungen. Die Gitterkonstanten einiger spektroskopisch wichtiger Kristalle sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16. Gitterkonstanten d bei 18° C nach Siegbahn.

Kristall	Fläche	$d \cdot 10^8$ cm	Intensität der vier ersten Ordnungen nach Bragg
Steinsalz	Spaltfläche	2,81400	100 : 20 : 7 : 3
Kalkspat	„	3,02904	100 : 20 : 20 : 9
Gips	„	7,578	—
Glimmer	„	9,927	—
Palmitinsäure	„	35,49	—

Der Beugungswinkel wird berechnet aus der Lage der Platte bzw. des Films gegenüber dem Kristall und der einfallenden Strahlung.

Ist A der Abstand der photographischen Platte von der Reflexionsstelle auf dem Kristall und s der Abstand der Spektrallinie R_2 auf der Platte vom Durchstoßpunkt der Primärstrahlung P_0 , so ist für die in Abb. 38 gezeichnete Anordnung (Drehkristallverfahren mit Platte)

$$s = A \operatorname{tg} 2 \varphi, \quad (17)$$

während für Drehkristallaufnahmen mit kreisförmig gebogenem Film (Abb. 64) gilt

$$s = A \operatorname{arc} 2 \varphi, \quad (18)$$

Bei gleichzeitiger Drehung von Kristall und Platte (Schneiden- und Lochkammermethode, Abb. 68) ist¹

$$s = A \operatorname{tg} \varphi. \quad (19)$$

Bei gleichem Abstand A und gleichem Kristall ist der Abstand zwischen zwei Spektrallinien mit den Wellenlängen λ_1 und λ_2 auf der Platte bzw. Film beim Drehkristallverfahren

$$\left. \begin{aligned} s_2 - s_1 &= A (\operatorname{tg} 2 \varphi_2 - \operatorname{tg} 2 \varphi_1) \text{ (Platte)} \\ s_2 - s_1 &= A (\operatorname{arc} 2 \varphi_2 - \operatorname{arc} 2 \varphi_1) \text{ (Film)} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

¹ Die gleiche Formel gilt auch für das in Abb. 63 gezeichnete Verfahren (feststehender Kristall, stark divergente Primärstrahlung).

oder unter Berücksichtigung der Gleichung (11) und Beschränkung auf kleine Winkel, für die näherungsweise $\text{arc } \varphi = \sin \varphi = \text{tg } \varphi$ ist,

$$s_2 - s_1 = \frac{A n}{d} (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (21)$$

Für Schneiden- und Lochkammermethode (Abb. 68) ergibt sich in entsprechender Weise

$$s_2 - s_1 = \frac{A n}{2 d} (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (22)$$

Der Abstand ist also nur halb so groß als im ersten Fall. Aus diesem Grund ist der Abstand der Platte vom Kristall bei den Seemannspektrographen besonders groß gewählt, um diesen prinzipiellen Nachteil der Methode zu kompensieren. Eine solche Verdopplung der Entfernung der Kristallplatte bedeutet praktisch in bezug auf die Expositionszeit keinen Nachteil, weil wegen des örtlichen Zusammenfallens von Kristall und Spalt bei den Seemannspektrographen der Abstand zwischen Antikathode und Kristall kleiner gemacht werden kann als beim Drehkristallverfahren.

Über die Größe des einem Abstand von 1 mm auf der Platte bzw. dem Film entsprechenden Wellenlängenunterschiedes in XE^1 bei einigen Spektrographentypen gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Zur genauen Bestimmung des Winkels φ sind, besonders von Siegbahn² Präzisionsverfahren ausgebildet worden, die bei Verwendung exaktest hergestellter Teilkreise eine absolute Bestimmung der Wellenlänge mit einem Fehler von höchstens einigen Tausendstel Prozent gestatten. Mit der Schneiden- und Lochkammermethode können bei den neuen Seemannspektrographen (Abb. 74) ohne Benutzung eines Teilkreises absolute Bestimmungen ausgeführt werden, was früher nicht möglich war. Bei der Materialprüfung kommen nur relative Wellenlängenbestimmungen in Frage, welche wesentlich geringere Anforderungen an die technische Ausführung der Spektrographen stellen. Bei jeder Spektralaufnahme werden auf die Platte einige bekannte Spektrallinien durch Verwendung einer Röntgenröhre mit passendem Antikathodenmaterial exponiert. Der Abstand zwischen diesen „Bezugslinien“ und den unbekanntem Spektrallinien wird auf der Platte in Millimetern ausgemessen³ und hieraus unter Benutzung der in Tabelle 17 an-

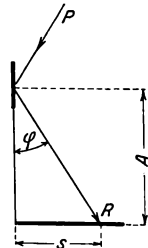


Abb. 68. Berechnung des Reflexionswinkels bei gleichzeitiger Drehung von Kristall und Platte.

¹ 1 XE (X-Einheit) ist = 1000 Å (Ångström) = 1000 · 10⁻⁸ cm = 10⁻¹¹ cm.

² Beobachtung des reflektierten Strahles in zwei symmetrischen Stellungen, vgl. Siegbahn: Spektroskopie, S. 60 ff.

³ Mit Maßstab und Lupe (weiße Holzskala oder Glasmaßstab mit 1/10 mm-Teilung) oder bei sehr genauen Messungen mit Mikroskop unter Verschiebung der Platte auf einem Schlitten mittels feingeteilter Mikrometerschraube.

Tabelle 17. Werte der Spektrographenkonstante.

Spektrograph	Methode	Abstand Kristall-Platte	Kristall	Wellenlängenbereich bei	1 mm auf der Platte bzw. Film entspricht ein Wellenlängenunterschied von
Hadding	Drehkristall	60 mm	Steinsalz	1000 XE	46,1 XE
"	"	60 "	"	2000 "	43,8 "
"	"	60 "	"	3000 "	39,8 "
"	"	60 "	Kalkspat	1000 "	49,9 "
"	"	60 "	"	2000 "	47,6 "
"	"	60 "	"	3000 "	43,8 "
Siegbahn	"	120 "	Steinsalz	1000 "	23,1 "
"	"	120 "	"	2000 "	21,9 "
"	"	120 "	"	3000 "	19,9 "
"	"	120 "	Kalkspat	1000 "	24,9 "
"	"	120 "	"	2000 "	23,8 "
"	"	120 "	"	3000 "	21,9 "
Seemann	{ Schneiden- Lochkamera }	280 "	Steinsalz	500 "	19,9 ₅ "
"	"	280 "	"	1000 "	19,1 "
"	"	280 "	Kalkspat	500 "	21,4 ₅ "
"	"	280 "	"	1000 "	20,7 "
"	"	280 "	Gips	1000 "	53,7 "
"	"	280 "	"	2000 "	52,6 "
"	"	420 "	Steinsalz	500 "	13,3 "
"	"	420 "	Kalkspat	500 "	14,3 "
"	"	420 "	Gips	1000 "	35,8 "
"	"	420 "	"	2000 "	35,1 "
"	"	490 "	Steinsalz	500 "	11,4 "
"	"	490 "	Kalkspat	500 "	12,2 ₅ "
"	"	490 "	Gips	1000 "	30,7 "
"	"	490 "	"	2000 "	30,1 "

gegebenen Spektrographenkonstanten der Wellenlängenunterschied in Å erhalten. Die Spektrographenkonstante hat für die verschiedenen Wellenlängenbereiche etwas verschiedene Werte, da sich bei größeren Winkeln $\sin \varphi$ und $\operatorname{tg} \varphi$ und $\operatorname{arc} \varphi$ voneinander unterscheiden [Gleichung (11) und Gleichung (17—19)]. Für praktische Zwecke ist es am einfachsten den Spektrographen ein für alle Mal dadurch zu eichen, daß in dem ganzen Meßbereich Spektrallinien mit verschiedenen bekannten Wellenlängen, durch Aufbringen geeigneter, chemisch reiner Stoffe auf die Antikathode, erzeugt werden; der Abstand der einzelnen Linien in Å kann aus Wellenlängentabellen¹ entnommen werden und liefert beim Vergleich mit den auf der Platte in Millimeter gemessenen Abständen den Wert der Spektrographenkonstante für die einzelnen Wellenlängenbereiche. Bei der relativen Wellenlängenmessung wird also durch Einführung der Bezugslinien die Bestimmung des Beugungswinkels umgangen.

Unter dem „Auflösungsvermögen“ eines Spektrographen versteht man den kleinsten Wellenlängenunterschied $\Delta \lambda$ zwischen zwei

¹ Tab. 18 und 19. — Siegbahn: Spektroskopie, S. 101 ff. — Landolt-Börnstein: Phys.-Chem. Tabellen. 4. Aufl. Ergänzungsbd. 1927.

Spektrallinien, die eben noch als zwei getrennte Linien zu erkennen sind. $\Delta\lambda$ ist abhängig 1. von dem Netzebenenabstand des Kristalles, 2. von dem Abstand der Platte vom Kristall, 3. von der Spaltbreite, 4. von der Art der Ausblendung, 5. von der Güte des Kristalles. Die Wirkung der beiden ersten Einflüsse ist aus Tabelle 17 zu ersehen. Bei Verringerung der Spaltweite können zwei dicht beieinander liegende Linien noch getrennt werden, die bei breiterem Spalt zusammenfließen. Um das Auflösungsvermögen überschlägig im voraus berechnen zu können, kann man davon ausgehen, daß zwei Linien noch eben getrennt erscheinen, wenn die Entfernung der Linienmitten etwa gleich der Linienbreite ist. Bei Lochkammermethode ist die Linienbreite gleich der Spaltbreite. Bei einer Aufnahme mit einem Seemannsspektrographen mit Lochkammermethode und 0,1 mm Spaltweite sind z. B. noch zwei Linien eben als getrennte Linien sichtbar, wenn ihre Linienmitten 0,1 mm voneinander entfernt sind. Nach Tabelle 17 entspricht 0,1 mm Abstand für $A = 420$ mm bei Verwendung eines Kalkspatkristalles in der Gegend der Wellenlänge 500 XE ein Wellenlängenunterschied von 1,4 XE. Das Auflösungsvermögen ist also in der Umgebung von $\lambda = 500$ XE, $\Delta\lambda = 1,4$ XE. Für die Erreichung des theoretisch möglichen Höchstwertes des Auflösungsvermögens ist die Verwendung vorzüglicher Kristalle eine wesentliche Voraussetzung. Kalkspatkristalle sind immer idealere Kristalle als Steinsalz, erfordern aber eine 2—3 mal längere Expositionszeit. Der Unterschied in der Linienschärfe zweier mit gleicher Spaltweite (Lochkammermethode 0,15 mm), hergestellten Aufnahmen ist auf Abb. 69a und b bei Betrachtung mit einer Lupe deutlich sichtbar.

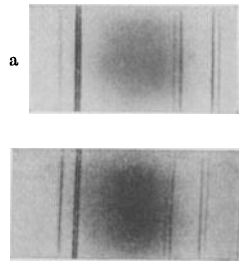


Abb. 69a. Wolframlinien mit Steinsalzkristall aufgenommen.

Abb. 69b. Wolframlinien mit Kalkspatkristall aufgenommen.

Einige nach eigenen Erfahrungen des Verfassers für die Ausführung von Spektralanalysen gut geeignete Spektrographen¹ sind

1. Haddingspektrograph (Übersichtsaufnahmen von 700 bis etwa 2700 XE),
2. Siegbahnvakuumpektrograph (Auflösungsvermögen größer als bei 1); langwelliges Gebiet von etwa 700 XE aufwärts bis etwa 10000 XE.
3. Seemannspektrograph (kurzwelliges Gebiet von 1400 XE abwärts).

¹ Eine systematische Darstellung der Konstruktionsprinzipien und der verschiedenen Ausführungsformen findet sich in dem Buch von Siegbahn: „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ (Berlin: Julius Springer 1924), dem die Abb. 70, 71a, 71b, 76, 79 entnommen sind.

Die angegebenen Grenzen des Meßbereiches gelten bei Verwendung eines Steinsalzkristalles. Bei Benutzung von Gips mit einer etwa $2\frac{1}{2}$ mal größeren Gitterkonstante kann beim Seemannspektrographen der Meßbereich bis auf etwa 2500 XE ausgedehnt werden, von da ab macht sich die Schwächung der Strahlung infolge der Absorption in der Luft sehr stark bemerkbar. Aus demselben Grunde ist auch der Hadding-spektrograph trotz seines kürzeren Strahlenweges höchstens bis 3000 XE benutzbar. Für langwelligere Strahlen ist die Verwendung eines Vakuum-spektrographen, wie er zuerst von Siegbahn angegeben ist, nicht zu umgehen.

Bei Wellenlängen, die größer sind als etwa 10000 XE macht sich die Absorption der dünnen Goldschlägerhaut, welche das Hochvakuum der Röhre von dem schlechteren Vakuum des Spektrographen (etwa $\frac{1}{10}$ mm Hg) trennt, außerordentlich stark bemerkbar. Die noch längeren Wellenlängen sind erst kürzlich



Abb. 70. Hadding-Spektrograph¹.

der Forschung zugänglich gemacht worden durch die Konstruktion des Hochvakuum-spektrographen von Siegbahn und Thoriaeus.

Der Haddingspektrograph besteht aus einem zylindrischen Messinggehäuse (Abb. 70) mit 12 cm Durchmesser, an dessen Innenwand der Film zur Aufnahme des Spektrums angelegt wird. An der Vorderseite des Gehäuses befindet sich ein regulierbarer Spalt mit Stahlbacken; in der Mitte des Deckels ist ein Konus drehbar angebracht, dessen

Stellung an einer Skala abgelesen werden kann; der Konus trägt im Innern den Kristall, der so justiert werden muß, daß die Drehachse in der reflektierenden Kristallfläche liegt².

Der Spektrograph beruht auf dem Prinzip des Drehkristallverfahrens. Der Kristall wird von Hand alle 2—5 Minuten um 1° weitergedreht. Statt dieser schrittweisen Drehung kann auch eine stetige Drehung mit Hilfe eines Uhrwerkes z. B. des Uhrwerkes eines Registrierbarometers benutzt werden. Als Strahlenquelle dient häufig die früher beschriebene Haddingröhre aus Metall.

¹ Vgl. Anm. 1 auf S. 85.

² Einstellung des Kristalles zunächst optisch durch Beobachtung des am Kristall reflektierten Lichtstrahles unter ständiger Drehung der Achse. Eventuell Einstellung mit Röntgenstrahlen unter Leuchtschirmbeobachtung des reflektierten Strahles. Verwendung harter Röntgenstrahlen ist hierbei wegen stärkerer Leuchtschirmwirkung zu empfehlen.

Der Siegbahn-Vakuumspektrograph¹ beruht ebenfalls auf dem Prinzip des Drehkristallverfahrens. Er besteht aus einem Messingtopf mit abgeschliffenem Rand, auf dem vakuumdicht ein Metaldeckel

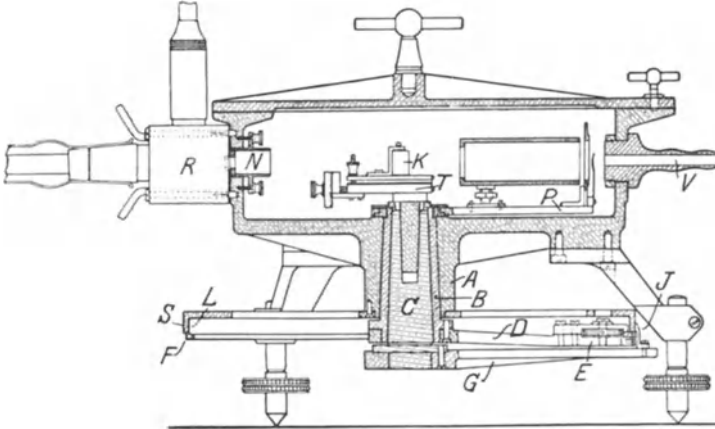


Abb. 71 a. Siegbahn-Vakuumspektrograph.

aufgesetzt werden kann (Abb. 71 a und b). Eine kleine Glühkathodenröhre aus Metall² ist direkt vor dem Spalt des Spektrographen befestigt, so daß der Strahlenweg ein außerordentlich kurzer ist. Die Stellung des

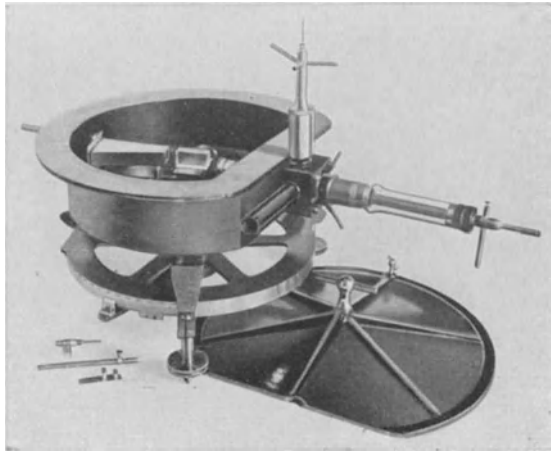


Abb. 71 b. Siegbahn-Vakuumspektrograph.

Kristalles und des Plattenhalters wird an einer unterhalb des Gehäuses befindlichen Kreisteilung abgelesen. Der Vakuumspektrograph wird

¹ Hersteller: C. Leiß, Berlin-Steglitz.

² Siehe Abschnitt 2.

mit der Vorvakuumpumpe (Druck etwa $\frac{1}{10}$ mm Hg) verbunden; zur Abdichtung gegen das Hochvakuum der Röntgenröhre wird der Spalt mit einer dünnen Goldschlägerhaut überklebt. Die Justierung des Kristalles erfordert größere Sorgfalt als beim Haddingspektrographen, wenn die erreichbare Meßgenauigkeit voll ausgenutzt werden soll¹. Bei einer Spaltweite von 0,025 mm sind in der Gegend der Kupferlinien ($\lambda = 1,537$ XE) zwei Spektrallinien mit dem sehr kleinen Wellenlängenunterschied von 0,4 XE eben noch als getrennt zu erkennen.

Beim Seemannspektrograph² (Abb. 72) befinden sich Platte³ und Kristall in einem gemeinsamen strahlensicheren Kasten, der mit Hilfe eines Uhrwerkes *C* um eine durch die Reflexionsstelle des Kristalles

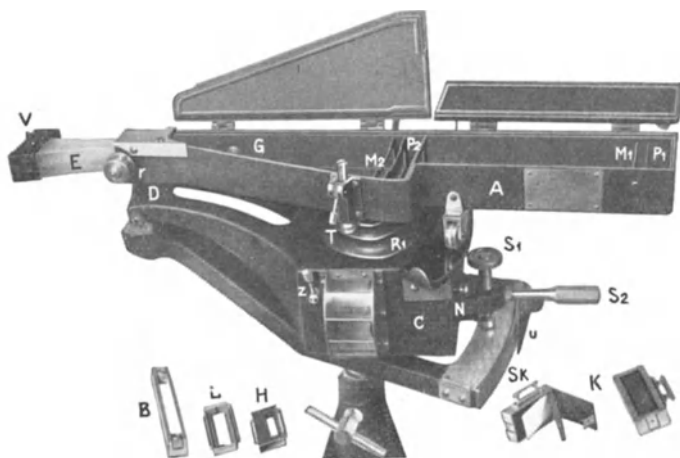


Abb. 72. Seemann-Spektrograph für das kurzwellige Spektralgebiet.

gehende Achse *D* langsam hin- und hergeschwenkt wird. Der Schwenkbereich kann je nach der Größe des aufzunehmenden Spektralbereiches durch Auswechslung der verschiedenen großen Drehherzen R_1 auf 1° , 2° , 4° , 6° , 10° eingestellt werden. Der Kristall ist in sinnreicher Weise samt der einen Spaltschneide in eine an der Anschlagfläche polierte Bleiglasfassung *B* eingekittet, welche in den Bleiglas Kopf *E* des Spektrographen eingesetzt und verschraubt wird. Eine Justierung des Kristalles durch den Benutzer des Spektrographen ist infolgedessen nicht erforderlich. Mit Hilfe besonderer Anschlagstücke kann die Bleiglasfassung

¹ Ausführliche Beschreibung von Hilfsvorrichtungen zur Justierung bei Siegbahn: Spektroskopie, S. 67.

² Hersteller: Dr. Seemann, Freiburg i. B.

³ Die Plattenkassette *K* kann bei P_1 oder P_2 eingesetzt werden; die bei M_1 bzw. M_2 einsteckbare Blende *H* gestattet bei Aufnahmen von 2 Spektren auf einer Platte die Hälfte der Platte abzudecken.

entweder so eingesetzt werden, daß die in ihrem Abstand durch eine Mikrometerschraube veränderliche Schneide S der Kristalloberfläche gegenüberliegt (Abb. 73) (Schneidenmethode) oder so, daß feste Schneide und bewegliche Schneide zur Deckung kommen (Lochkameramethode). Der Spektrograph wird in einfacher Weise durch Anvisieren mit einem horizontalen und einem vertikalen Visier V auf die Antikathode der Röhre eingestellt, nachdem durch eine besondere Arretiervorrichtung Z das Uhrwerk gerade in der Stellung angehalten wird, in der die durch die Marken angegebene Visierrichtung parallel zur reflektierenden Kristallebene liegt. Eine unter dem Spektrographengehäuse angebrachte Kreisteilung u ermöglicht die Aufnahme beliebiger Teilbereiche des Spektrums, durch entsprechende Einstellung des Schwenkungsbeginneres mit Hilfe

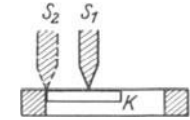


Abb. 73. Kristallbrücke des Seemann-Spektrographen.

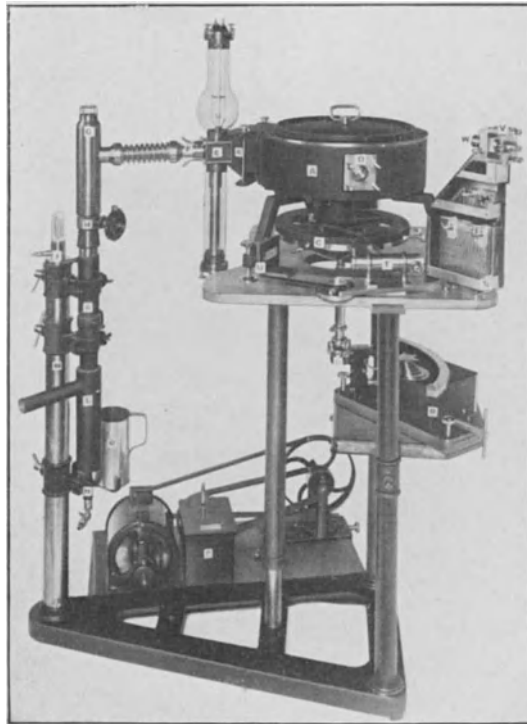


Abb. 74a. Seemann-Universalspektrograph (Gesamtansicht).

des Hebels S_2 . Zur Vermeidung einer Überstrahlung des kurzwelligen Spektralgebietes wird der Primärstrahl durch eine seitlich angebrachte Blende G von der Platte abgehalten. Der Seemannspektrograph hat

sich bei den verschiedensten Untersuchungen des Verfassers, insbesondere im kurzwelligen Gebiet, als ein vielseitig verwendbarer und einfach zu bedienender Apparat gut bewährt.

Bei dem neuen Seemann-Universalspektrographen (Abb. 74a) besteht die Möglichkeit die verschiedensten Methoden anzuwenden (Drehkristallmethode, Schneidenmethode, Lochkammermethode, Fenstermethode). Wird auf die erstgenannte Methode verzichtet, so kommt der

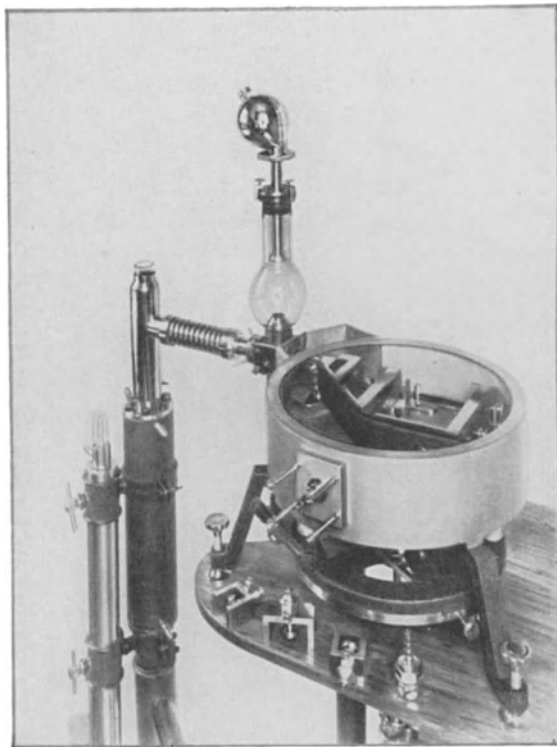


Abb. 74b. Seemann-Universalspektrograph (Schneiden- und Lochkamera-Methode).

Teilkreis *C* in Wegfall. Als Röntgenröhre dient eine Philipsröhre *E*, welche direkt mit dem Ansatzstück *B* der Vakuumtrommel *A* verschraubt ist. *K* ist eine Gädediffusionspumpe mit Regulierventil *H* und Kühlgefäß *G* zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe. Der innere Einsatz *WVG*¹ für Schneiden- Lochkamera- und Fenstermethode, welcher bei *V* eine Vorrichtung zum Einsetzen der in Metallbrücken

¹ Die Konstruktion ist so getroffen, daß auch Absolutbestimmungen der Wellenlängen ausgeführt werden können (absolute Nullpunktbestimmung nach Seemann).

bereits gebrauchsfertig justierten Kristalle besitzt, kann herausgenommen und direkt auf das Uhrwerk *R* aufgesetzt werden bei Aufnahmen im kurzwelligen Gebiet, bei denen ein Vakuumspektrograph nicht erforderlich ist. Das Innere der Vakuumtrommel ist aus der Abb. 74 b zu ersehen (Kristallbrücken links auf dem Tischchen liegend). Die drei Querstücke des Einsatzes dienen als Plattenhalter und ermöglichen Spektralaufnahmen mit verschiedenen Plattenabständen (7,5—30 cm). Der Kristall befindet sich in dem der Röhre zugewandten Ansatz des Gehäuses. Die Verwendung des Apparates zu Drehkristallaufnahmen mit veränderter Stellung der Röhre zeigt Abb. 74 c. Wegen der Fokussierungsbedingung muß der Spalt und der Plattenhalter gleichen Abstand von dem im Mittelpunkt des Gehäuses aufgestellten Kristall haben; es sind daher nur Aufnahmen mit einer Entfernung, etwa 19 cm (Platte-Kristall) möglich.

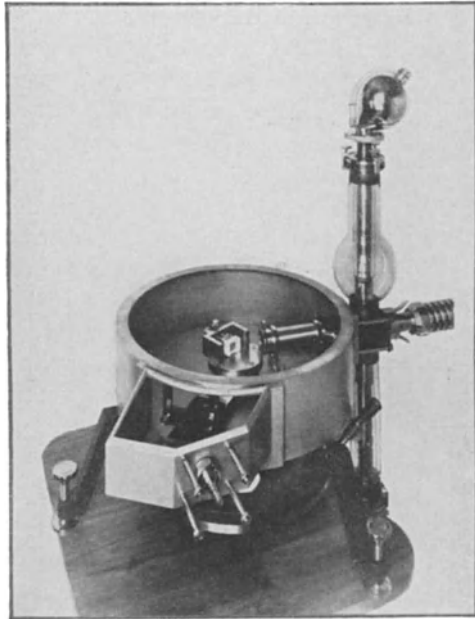


Abb. 74 c. Seemann - Universal-spektrograph
(Drehkristall-Methode).

12. Gesetzmäßigkeiten des Röntgenspektrums.

12. Gesetzmäßigkeiten des Röntgenspektrums.

Das Röntgenspektrum eines Stoffes kann in doppelter Weise beobachtet werden, als „Emissionsspektrum“ und als „Absorptionsspektrum“.

Um das Emissionsspektrum eines Stoffes zu erhalten, wird dieser in beliebiger Form auf der Antikathode der Röntgenröhre angebracht, z. B. als Pulver auf der mit einer Feile aufgerauhten Antikathodenfläche eingerieben. Beim Aufprall von Kathodenstrahlen hinreichender¹ Geschwindigkeit wird die charakteristische Eigenstrahlung der verschiedenen in dem Stoff enthaltenen Atomarten erregt. Die von der Röntgenröhre ausgesandte Strahlung wird in einen Röntgen-

¹ Siehe Gl. 25.

spektrographen geleitet und spektral zerlegt. Auf der photographischen Platte sind dann außer der kontinuierlichen Schwärzung der Bremsstrahlung¹ Spektrallinien sichtbar, deren Lage für jede Atomart charakteristisch ist.

Die zweite Möglichkeit, die Eigenstrahlung eines Stoffes außerhalb der Röntgenröhre durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen anzuregen und dann spektral zu zerlegen, liefert wesentlich geringere Intensität und kommt praktisch zurzeit nicht in Betracht.

Das Absorptionsspektrum eines Stoffes entsteht, wenn die Strahlung einer gewöhnlichen Röntgenröhre durch eine dünne Schicht des betreffenden Stoffes hindurch geschickt und spektral zerlegt wird. Die kontinuierliche Schwärzung der Bremsstrahlung zeigt dann an einer für jede Atomart charakteristischen Stelle ein-² oder mehrstufige sprungartige Übergänge von dunkel zu hell. Eine solche Absorptionskante kommt dadurch zustande, daß die Strahlen, die kurzwelliger sind als eine bestimmte Wellenlänge, von dem Stoff besonders stark absorbiert werden³ und daher mit geringerer Intensität auf die photographische Platte des Spektrographen gelangen.

A. Emissionsspektrum.

Das Emissionsspektrum eines Elementes besteht aus mehreren Liniengruppen mit verschiedenen Anregungsbedingungen. Die Linien einer Gruppe entstehen gleichzeitig, wenn die Spannung an der Röntgenröhre einen gewissen Wert erreicht hat; das Intensitätsverhältnis der Linien einer Gruppe bleibt konstant bei weiterer Erhöhung der Spannung. Diese verschiedenen Gruppen von Spektrallinien entsprechen den verschiedenen charakteristischen Eigenstrahlungen eines Elementes, von denen schon im Abschnitt 6 die Rede war. Die härteste Eigenstrahlung jedes Elementes wird als K-Strahlung bezeichnet; in entsprechender Weise wird die kurzwellige Liniengruppe des Emissionsspektrums, welche die verschiedenen Wellenlängen enthält, aus denen die K-Eigenstrahlung eines Elementes besteht, K-Serie genannt. Die weicheren Eigenstrahlungen werden als L-Strahlung, M-Strahlung usw. bezeichnet, ebenso die entsprechenden Liniengruppen. Die M-Strahlung und vollends die N-Strahlung enthält schon solch extrem lange Wellenlängen, daß sie für die praktische Spektralanalyse zunächst nicht in Betracht kommt. Als Beispiel für die Lage der Linien der 3 Serien sei angeführt, daß für Wolfram die Wellenlängen der Linien der K-Serie zwischen 178 und

¹ Vgl. Abb. 39.

² einstufig K-Absorptionskante (Abb. 33 a), mehrstufig L-Absorptionskanten (Abb. 33 b).

³ Vgl. Abschnitt 6.

213 XE liegen, die der L-Serie zwischen 1025 und 1675 XE, die der M-Serie zwischen 6066 und 6973 XE. Die zur Erregung der drei Serien des Wolframs erforderliche Spannung beträgt etwa

70 000 Volt für die K-Serie
 12 000 „ „ „ L- „
 3 000 „ „ „ M- „

Betrieht man eine Röntgenröhre mit Wolframantikathode mit über 70 000 Volt Spannung, so sind im Spektrum alle Linien der 3 Serien vorhanden¹.

Die K-Serie, also die kurzwelligste Liniengruppe, zu deren Entstehung die größte Spannung erforderlich ist, hat die einfachste Struktur. Sie besteht aus vier Linien, die nach dem Vorgang² von Siegbahn mit α_2 , α_1 , β_1 , β_2 bezeichnet werden (Abb. 75 a und b, K-Serie des Wolframs). Bei den leichteratomigen Elementen wie z. B. Kupfer ist die stärkste Linie noch von einer schwachen Linie α_3 begleitet. Das Intensitätsverhältnis ist etwa:

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \alpha_3 = 100 : 50 : 30 : 15 : 4 \quad (23)$$

Bei den Elementen mit niederer Atomzahl ist die Intensität von β_2 nur etwa 4 (Mo) bis 1 (Cu).

Die K-Serie behält ihr Aussehen auch bei anderen Elementen bei; nur verschieben sich von Element zu Element mit wachsender Atomzahl (Abb. 76) die Wellenlängen der Linien um einen bestimmten Betrag nach der kurzwelligen Seite. Diese überraschend einfache Gesetzmäßigkeit des Röntgenspektrums wurde von Moseley zuerst beobachtet und in folgende mathematische Form gebracht:

Ist ν die Frequenz³ der intensivsten Linie der K-Serie und R die aus der optischen Spektroskopie bekannte „Rydbergsche Konstante“ ($R = 109737$), ferner Z die Atomzahl des die K-Strahlung aussendenden Elementes, so gilt

$$\frac{\nu}{R} = \frac{3}{4} (Z - 1)^2 \quad (24)$$

¹ Zum Nachweis der M-Linien ist ein Vakuumspektrograph und ein sehr dünnes Fenster zwischen Spektrograph und Röhre erforderlich, weil sonst die sehr weiche M-Strahlung völlig absorbiert wird.

² Mit α sind die langwelligsten Linien einer Gruppe bezeichnet; die stärkste Linie erhält den Index 1.

³ Es ist $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, λ -Wellenlänge in cm gemessen).

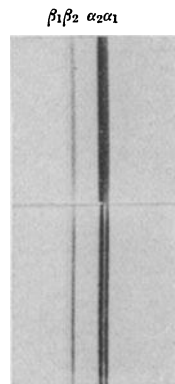


Abb. 75 a. Wolframlinien mit Schneidemethode aufgenommen.

Abb. 75 b. Wolframlinien mit Lochkammermethode aufgenommen. (2 fach vergrößert.)

Die wichtige Tatsache, daß das Röntgenspektrum eines Elementes eine reine Atomeigenschaft ist, wurde ebenfalls schon von Moseley erkannt. Die Art der chemischen Bindung des Atomes im Molekül ist ohne Einfluß auf die Lage der Spektrallinien. Z. B. liefert Barium als Bariumsulfat oder als Bariumchlorid dieselben Linien wie

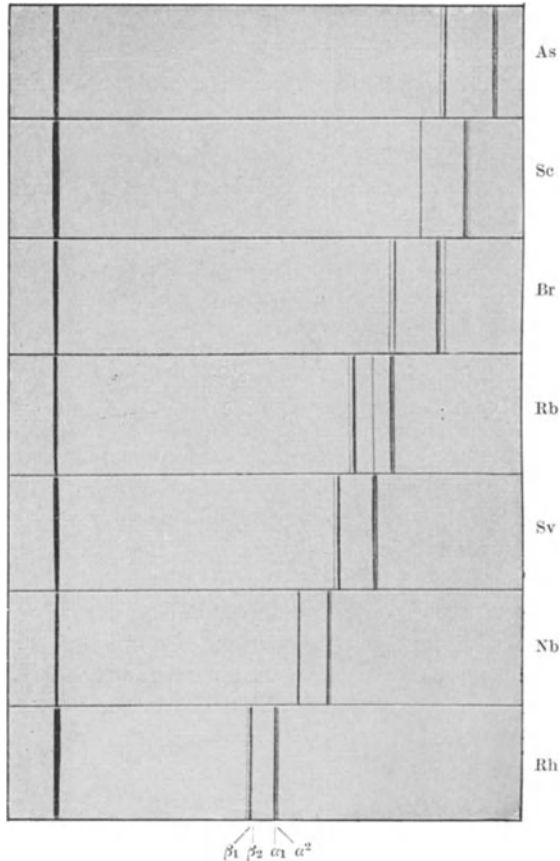


Abb. 76. Linien der K-Serie der Elemente As bis Rh nach Siegbahn und Friman.

reines Barium. Das Röntgenspektrum gibt also Auskunft über die in einem Stoff enthaltenen Atomarten und nicht über die Molekülarten.

Die zur Erregung der K-Serie erforderliche Mindestspannung V_0 gemessen in Kilovolt ist

$$V_0 = \frac{12,34}{\lambda_A} \quad (25)$$

wobei λ_A die in Ångström gemessene Wellenlänge der Absorptionskante (Tabelle 10) ist.

Die Intensität I der Spektrallinien nimmt um so mehr zu, je größer die Differenz zwischen der Betriebsspannung V und der Mindestspannung V_0 ist; es gilt nach Webster¹

$$I = \text{const} (V - V_0)^2 \quad (26)$$

Die typische Struktur der K-Serie ist aus der schematischen Zeichnung Abb. 77 zu ersehen; die Dicke der Striche soll ungefähr die Intensität der Linien angeben. Die Linien α_1 und α_2 haben für alle Elemente einen nahezu gleichen Abstand von 4 XE.

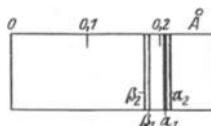


Abb. 77. Lage der Linien der K-Serie (schematisch).

Außer den in Abb. 77 gezeichneten Linien treten bei leichtatomigen Elementen noch einige weitere, sehr schwache Linien auf, deren Lage aus Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen zu entnehmen ist. Die schon oben erwähnte Linie α_3 ist auf dem Spektrogramm Abb. 83 auf der kurzwelligen Seite des K_{α} -Dupletts von Eisen eben noch sichtbar.

Für den Gebrauch bei Spektralanalysen sind die Wellenlängen der wichtigsten Linien² der K-Serie in Tabelle 18 zusammengestellt³; für die Elemente von Ti ab ($Z = 22$) sind sämtliche Linien aufgeführt.

Die L-Serie eines Elementes ist linienreicher als die K-Serie, wie das in Abb. 78 abgebildete Wolfram L-Spektrum zeigt; beim Uran sind z. B. 22 Linien der L-Serie beobachtet worden. Von Element zu Element rücken die entsprechenden Linien um einen bestimmten Betrag nach der kurzwelligen Seite vor (Abb. 79).

Die Linien der L-Serie eines Elementes lassen sich in 3 Untergruppen einteilen; die zur gleichen Untergruppe gehörigen Linien entstehen gleichzeitig, wenn die Spannung an der Röntgenröhre einen gewissen Mindestwert V_0 überschreitet. Das

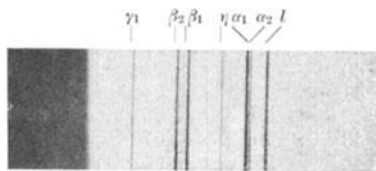


Abb. 78. Linien der L-Serie von Wolfram. (2fach vergrößert.)

Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Linien einer Untergruppe ändert sich nicht, wenn die Spannung an der Röhre weiter erhöht wird. Die Intensität jeder Linie wächst mit zunehmender Differenz zwischen Betriebsspannung V und Mindestspannung V_0 nach Gleichung (26).

¹ Wooten gibt an $I = \text{const} (V^2 - V_0^2)$. Vgl. hierzu die Messungen von Kettmann, die mit beiden Formeln näherungsweise übereinstimmen.

² Der Übersichtlichkeit halber sind die für die Spektralanalyse unwichtigen Stellen nach dem Komma weggelassen; genaue Werte einiger als Bezugslinien wichtiger Linien sind in Tab. 18a angegeben.

³ Herr Reg.-Rat Dr. Behnken hat zur Vervollständigung der Tabelle in dankenswerter Weise die Korrekturbogen der von ihm bearbeiteten Wellenlängentabellen des Erg.-Bandes 1927 von Landolt-Börnstein zur Einsicht überlassen.

Tabelle 18. Wellenlängen der K-Serie in X-Einheiten¹.1 XE = 1000 Å = 10⁻¹¹ cm.(+ bedeutet, daß 0,5 XE zu der Zahl zu addieren ist, z. B. 11883⁺ ist = 11883,5.)

Intensität:		s. st.	st.	s. s.	m.	s.	s. s.
Z	Element	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β'
9	F	18300	—	—	—	—	—
11	Na	11883 ⁺	—	11802 ⁺	11591	—	—
12	Mg	9868	—	9799 ⁺	9534 ⁺	—	9647
13	Al	8319 ⁺	—	8264 ⁺	7940 ⁺	—	8025
14	Si	7109	—	7064	6739	—	6744
15	P	6142	—	6102	5786	—	5820 ⁺
16	S	5361	5364	5329 ⁺	5021	—	5045
17	Cl	4718	4721 ⁺	4688	4394 ⁺	—	—
19	K	3734	3737	3711	3447	—	—
20	Ca	3352	3355	3332	3083 ⁺	3067 ⁺	—
21	Sc	3025	3028 ⁺	3006	2774	2755 ⁺	—
22	Ti	2743	2747	2727	2509	2494	2515
23	V	2498	2502	2484 ⁺	2280	2264 ⁺	2285
24	Cr	2285	2289	2273	2080 ⁺	2067	2086
25	Mn	2097	2101 ⁺	2088	1906	1893	1910 ⁺
26	Fe	1932	1936 ⁺	1923	1753	1740 ⁺	1756
27	Co	1785	1789 ⁺	1777 ⁺	1617	1605 ⁺	1620
28	Ni	1654 ⁺	1658 ⁺	1647 ⁺	1497	1485 ⁺	1499
29	Cu	1537	1541	1531	1389	1378	—
30	Zn	1432	1436	1429	1292 ⁺	1281	—
32	Ge	1251	1255	—	1126 ⁺	1114 ⁺	—
33	As	1173 ⁺	1177 ⁺	—	1055	1043	—
34	Se	1102 ⁺	1106 ⁺	—	990	978	—
35	Br	1037 ⁺	1041 ⁺	—	931	918	—
37	Rb	923 ⁺	928	—	827	815	—
38	Sr	873 ⁺	877 ⁺	—	781 ⁺	769	—
39	Y	827	831	—	739	727	—
40	Zr	784	788 ⁺	—	700 ⁺	688	—
41	Nb	744 ⁺	749	—	664 ⁺	652 ⁺	—
42	Mo	708	712	—	631	620	—
43	Ma	672	675	—	601	—	—
44	Ru	642	646	—	571 ⁺	560 ⁺	—
45	Rh	612	616 ⁺	—	545	534	—
46	Pd	584	588 ⁺	—	520	509 ⁺	—
47	Ag	558	562 ⁺	—	496	486	—
48	Cd	534	538	—	474	464 ⁺	—
49	In	511	515 ⁺	—	454	444	—
50	Sn	489 ⁺	494	—	434 ⁺	425	—
51	Sb	469 ⁺	474	—	416	407	—
52	Te	450 ⁺	455	—	399	390 ⁺	—
53	I	432 ⁺	437	—	383 ⁺	375	—
55	Cs	399 ⁺	404	—	353 ⁺	345	—
56	Ba	384 ⁺	389	—	340 ⁺	332	—
57	La	370	375	—	328	320	—
58	Ce	356 ⁺	361	—	315 ⁺	308	—
59	Pr	348	343 ⁺	—	304	296	—
60	Nd	331	336	—	293	286	—

¹ Betreffs einiger weiterer Linien von sehr geringer Intensität der Elemente F bis Ca vgl. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. S. 103, und Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl., Ergänzungsband 1927, S. 324/325.

Tabelle 18. Wellenlängen der K-Serie in X-Einheiten (Fortsetzung).

Intensität:		s. st.	st.	s. s.	m.	s.	s. s.
Z	Element	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β'
61	II	320	324	—	281 ⁺	—	
62	Sm	308 ⁺	313	—	273	266	
63	Eu	298	303	—	263 ⁺	256 ⁺	
64	Gd	288	292 ⁺	—	254	247 ⁺	
65	Tb	278	283	—	246	239	
66	Dy	269	274	—	237 ⁺	231	
67	Ho	260	265	—	—	—	
68	Er	252	257	—	222 ⁺	217	
69	Tu	244	248 ⁺	—	215	—	
70	Yb	236	241	—	209	203	
71	Lu [†]	229	233 ⁺	—	202	196 ⁺	
72	Hf	222	226 ⁺	—	195 ⁺	190 ⁺	
73	Ta	215	220	—	190	184 ⁺	
74	W	209	213 ⁺	—	184	179	
76	Os	196 ⁺	201	—	173 ⁺	169	
77	Ir	191	195 ⁺	—	168 ⁺	164	
78	Pt	185	190	—	163 ⁺	159	
79	Au	180	185	—	159	154	
80	Hg	—	—	—	—	—	Abs.K.148
81	Tl	170	175	—	150	145 ⁺	
82	Pb	165	170	—	146	141	
83	Bi	160 ⁺	165	—	142	—	
90	Th	—	—	—	—	—	Abs.K.113
92	U	126 ⁺	131	—	112	108 ⁺	

Die Wellenlänge der Absorptionskante fällt mit der Wellenlänge von β_2 fast zusammen und ist daher nur im Falle des Fehlens eines Wertes von β_2 aufgeführt; sie ist durchschnittlich 1 bis 2 XE kurzwelliger als β_2 .

Tabelle 18a. Präzisionsbestimmungen von Bezugslinien (K-Serie).

Z	Element	α_1	α_2	β_1	β_2	Beobachter
29	Cu	1537,29	1541,02	1389,29	1377,98	Leide
42	Mo	707,80	712,08	631,24	619,69	Leide
47	Ag	558,21	562,64	496,33	486,10	Leide
74	W	208,85	213,52	184,36	179,40	Siegbahn
78	Pt	185,23	190,04	163,70	158,87	Cork-Stephenson
Absorptionskante						
35	Br		918,09			Leide
47	Ag		484,80			Leide

Das Auftreten von drei Untergruppen mit verschiedener Anregungsspannung (für Wolfram 10100 Volt, 11500 Volt, 12050 Volt) ist theoretisch begründet in der früher erwähnten Tatsache, daß der L-Absorptionssprung ein dreistufiger ist und aus drei Absorptionskanten L_{A_1} , L_{A_2} , L_{A_3} besteht, (L_{A_1} ist am langwelligsten). Die Mindestspannung V_0 jeder Untergruppe ergibt sich aus Gleichung (25) durch Einsetzen der

[†] Auch mit Cp (Cassiopeum) bezeichnet.

Wellenlänge der zugehörigen Absorptionskante, unter Berücksichtigung folgender Zuordnung:

- I. Untergruppe: Linien l α_2 α_1 β_2 β_5 β_6 , Absorptionskante L_I
- II. „ „ η β_1 γ_1 γ_5 γ_6 , „ L_{II}
- III. „ „ β_3 β_4 β_9 β_{10} γ_2 γ_3 γ_4 „ L_{III}

Im Hinblick auf quantitative Spektralanalysen sei nochmals betont, daß das Intensitätsverhältnis zweier L-Linien, die verschiedenen Untergruppen angehören (z. B. β_1 und β_2), sich mit der Röhrenspannung ändert.

Die intensivste Linie der L-Serie ist die α_1 -Linie, etwas schwächer sind β_1 und γ_1 . Die α_1 - und α_2 -Linie bilden ein Duplett, das von dem

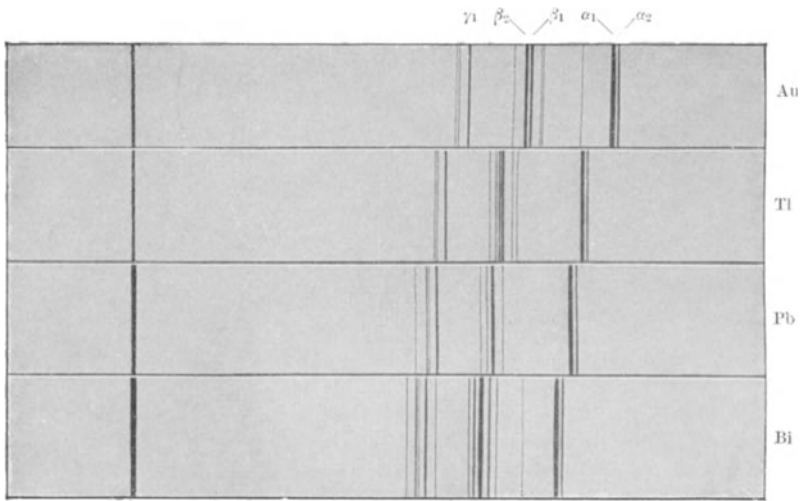


Abb. 79. Linien der L-Serie der Elemente Au bis Bi nach Siegbahn und Friman.

früher erwähnten K_α -Duplett leicht zu unterscheiden ist: Beim K_α -Duplett ist die Intensität beider Linien wenig verschieden, während beim L_α -Duplett die Linie α_1 10 mal so intensiv ist wie α_2 . Außerdem ist der Abstand der beiden Linien beim L_α -Duplett nur etwa halb so groß wie beim K_α -Duplett (4 XE statt 10 XE).

Zur Orientierung über das Intensitätsverhältnis der Linien der L-Serie sind die Messungen¹ von Jönsson an Wolfram bei einer die Anregungsspannungen der drei Untergruppen um ein Mehrfaches übersteigenden Spannung aufgeführt:

α_1	α_2	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_9	β_{10}	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6	l	r_l
100	11	50	20	8	5	0,2	1	0,7	0,7	9	1,5	2	0,6	0,4	0,3	3	1,3

¹ Angegeben ist das „wahre“ Intensitätsverhältnis, das sich vom Verhältnis der photographisch gemessenen Intensitäten (vgl. Abb. 78) erheblich unterscheidet, da die photographische Platte für langwellige Strahlen empfindlicher ist.

Tabelle 19. Wellenlängen der L-Serie in X-Einheiten, von 10000 XE ab.

1 XE = 1000 Å = 10⁻¹¹ cm.(+ bedeutet, daß 0,5 XE zu der Zahl zu addieren ist, z. B. 8970⁺ ist = 8970,5 XE.)

Linie	Inten- sität	33 As	34 Se	35 Br	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn
α_1	st.	9650	8970 ⁺	8356	7303	6848	6435	6056	5711	5394	4836	4588	4358 ⁺	4145 ⁺	3948	3764	3592
α_2	m.	9617	8938 ⁺	8326	7273	6818	6406 ⁺	6027	5717	5400	4844	4595 ⁺	4366 ⁺	4154	3956 ⁺	3772 ⁺	3601
α_3	s.	11047	10271	9563		7821		6898	6588 ⁺	5372	4818	4572	4344	4132	3933	3750	
l	m.								6509		5486 ⁺	5207	4939 ⁺	4697	4471	4259	4063
η	s.	10710	9939	9234	8029	7505	7030	6593	6195	5835	4911	4650	4410	4187 ⁺	3976	3782	
β_1	st.	9394	8717	8107 ⁺	7060 ⁺	6609	6203	5823	5479 ⁺	5166	4611	4365	4137	3926	3730	3548	3378
β_2	m.							5573 ⁺	5225	4909	4362	4122	3901	3694	3506 ⁺	3331	3168
β_3	m.							5296 ⁺	5004	4476 ⁺	4245	4026	3824 ⁺	3636 ⁺			3299
β_4	m.							5651	5330	5040	4512 ⁺	4280	4062	3861	3674	3499	3336
β_5	s.							6967	6085	5692	4476 ⁺	4233	4007	3798 ⁺	3605 ⁺	3428	3262
β_7	s. s.															3317	3149
β_8	s. s.															3260	3108
β_9	s. s.															3630	3114 ⁺
β_{10}	s. s.									4860		4049	3867 ⁺	3663	3477 ⁺	3304	3142 ⁺
β_{11}	s. s.								5161	4842		4072 ⁺	3857	3654	3468 ⁺	3296	3135
β_{12}	s. s.																
γ_1	m.							5373	5024	4711	4173	3936	3716 ⁺	3515	3328	3155	2995
γ_2	s.							4940	4646	4369	4361	3681 ⁺	3481	3300	3130	2973 ⁺	2830
γ_3	s.															2919	2771
γ_4	s. s.																
γ_5	s. s.																
γ_6	s. s.									4830 ⁺	4276	4035	3811 ⁺	3607	3418	3242	3077 ⁺
γ_7	s. s.							5481				3897	3676	3479 ⁺	3302	3125	2968 ⁺
Absorptionskante																	
L_I					6841	6362	5944 ⁺	5561	5212	4904	4358	4118 ⁺		3693	3495		3147
L_{II}						6162	5737	5366		4712	4165	3931 ⁺		3506	3322		
L_{III}					5985 ⁺	5571	5221 ⁺	4857 ⁺	4572	4290	3621			3245	3071		2767

7*

Tabelle 19. Wellenlängen der L-Serie in X-Einheiten, von 10000 XE ab (Fortsetzung).

Linie	Inter- sität	51 Sb ¹	52 Te	53 I	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce ²	59 Pr	60 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb ³	66 Dy	67 Ho	68 Er
α_1	st.	3432	3282	3142	2886	2769 ⁺	2660	2556	2458	2365 ⁺	2195	2116	2042	1971 ⁺	1904 ⁺	1841	1780 ⁺
α_2	m.	3441	3291	3151	2895 ⁺	2779	2669	2565	2467 ⁺	2375 ⁺	2206	2127	2052 ⁺	1982	1915 ⁺	1852	1791 ⁺
γ	m.	3880	3710	3550	3259 ⁺	3129	3000	2886	2778	2670	2477	2390	2307	2229	2154	2082	2015
γ	s.	3599 ⁺			2983	2857	2734	2615	2507	2404	2214				1892	1822	1755
β_1	st.	3218	3070	2931	2678	2562	2453	2351	2254	2162	1993 ⁺	1916	1842 ⁺	1773	1706 ⁺	1643 ⁺	1583 ⁺
β_2	m.	3016 ⁺	2876	2746	2506 ⁺	2399	2298	2204	2115	2031 ⁺	1878	1808	1742	1679	1620	1564	1510 ⁺
β_3	m.	3145	3001	2868	2623	2511	2405	2306	2212	2122	1958	1883	1811	1742 ⁺	1678	1616	1558
β_4	m.	3184	3040	2906	2660 ⁺	2550	2444	2344	2250	2162	1996 ⁺	1922	1849	1781 ⁺	1717	1655	1596 ⁺
β_6	s.	3108	2964	2830	2587 ⁺	2477	2374	2277	2186	2099	1942	1870 ⁺	1803	1737 ⁺	1678	1619	1563 ⁺
β_7	s. s.				2480	2375 ⁺	2270	2176	2087 ⁺	2004	1852	1784	1719 ⁺	1656	1596		1489
β_9	s. s.	2966			2473	2371	2277	2184	2096	2012	1858	1788	1728	1664			1482
β_{10}	s. s.	2972 ⁺															1501 ⁺
β_{11}	s. s.	2993 ⁺															1575 ⁺
β_{13}	s. s.																1635 ⁺
β_{14}	s. s.				2483	2382											1512
γ_1	m.	2845	2706 ⁺	2577 ⁺	2342 ⁺	2236 ⁺	2137	2044	1957	1874	1723	1654	1588 ⁺	1526 ⁺	1470	1414	1362
γ_2	s.	2695	2565	2442	2232	2134	2041 ⁺	1956	1875	1797 ⁺	1656	1594	1531	1474	1420	1368	1318 ⁺
γ_3	s.				2227	2129	2036 ⁺	1951	1870	1792 ⁺	1652	1588	1526	1468	1414	1361	1312
γ_4	s. s.	2633	2506	2368	2169	2071 ⁺	1979	1895	1815	1741	1603	1541	1482	1424	1371 ⁺	1320	1273
γ_5	s. s.	2925 ⁺	2783		2411	2302	2201	2105 ⁺	2016	1931	1775	1705	1637 ⁺	1574	1515	1459	1403
γ_7	s. s.					2218		2029	1942	1859		1644					
γ_8	s. s.					2218		2019	1932			1629					
γ_9	s. s.							2051	1962	1880 ⁺	1728 ⁺	1659	1593 ⁺	1531 ⁺		1416	
γ_{10}	s. s.				2237	2140	2048	1962	1881								

Absorptionskante

L_I	2994 ⁺	2847	2712	2467 ⁺	2357	2250	2158	2073	1991	1841	1772	1699	1645	1576	1532	1478
L_{II}	2831	2684	2548	2307 ⁺	2199	2098	2007	1920	1839	1699	1623	1550	1498	1435	1387	1336
L_{III}	2633	2502 ⁺	2382	2160 ⁺	2062	1971	1887	1807	1732	1595 ⁺	1533	1474	1418	1362	1314 ⁺	1265

Anmerkung: ¹ β_{12} 2986. ² β_5 2196. ³ β_5 1656.

Tabelle 19. Wellenlängen der L-Serie in X-Einheiten, von 10000 XE ab (Schluß).

Linie	Inten- sität	70 Yb	71 Cp	72 Hf	73 Ta ¹	74 W ²	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi ³	90 Th ⁴	92 U
α_1	st.	1668	1615 ⁺	1566	1518	1473 ⁺	1430	1388	1348 ⁺	1310	1274	1238 ⁺	1205	1172 ⁺	1141 ⁺	954	909
α_2	m.	1679	1626 ⁺	1577	1529 ⁺	1484 ⁺	1441	1398	1360	1321 ⁺	1285	1250	1216	1183 ⁺	1153	965	920
l	m.	1890	1832	1777 ⁺	1724	1675			1540	1497	1456 ⁺	1418	1385	1346 ⁺	1313	1112 ⁺	1065
η	s.	1631	1574	1520	1465 ⁺	1418				1240	1199 ⁺	1162	1125	1090	1057		803
β_1	st.	1472 ⁺	1421	1371	1323 ⁺	1279	1235	1194 ⁺	1155 ⁺	1117 ⁺	1081	1046 ⁺	1013	981	950 ⁺	763 ⁺	718 ⁺
β_2	m.	1413	1367	1323 ⁺	1281	1242	1205	1168 ⁺	1133	1100	1068	1038	1003	981	953	792	753
β_3	m.	1449 ⁺	1398	1350	1303	1260	1216	1177	1138	1099 ⁺		1030	998	966	936	752	708 ⁺
β_4	m.	1488	1437	1389	1342	1299		1215	1176 ⁺	1140	1104 ⁺	1068 ⁺	1037	1005	975 ⁺	789	745 ⁺
β_5	s. s.			1297	1250 ⁺	1212 ⁺		1140	1103	1070	1038	1008	978	949 ⁺	922	762 ⁺	724 ⁺
β_6	s.	1463	1414	1371	1327	1287		1205	1172	1140	1110 ⁺	1077 ⁺	1048	1019	991 ⁺	826	786 ⁺
β_7	s. s.		1346	1302 ⁺	1260	1221				1078 ⁺	1046 ⁺	1008	988	959	931 ⁺		736
β_8	s. s.			1287	1243	1202		1124	1087 ⁺	1052	1019			973 ⁺			
β_9	s. s.		1333	1297	1250 ⁺	1209 ⁺			1095	1057	1026			922	894		
β_{10}	s. s.		1340	1297	1250 ⁺	1209 ⁺			1204	1163							
β_{11}	s. s.			1383	1335 ⁺												
γ_1	m.	1265	1220	1176 ⁺	1135	1096		1022	989	956	924 ⁺	894 ⁺	866	838	811 ⁺	652	613 ⁺
γ_2	s.	1225 ⁺	1183	1141	1102	1066			963 ⁺	932	901	869 ⁺	845	818	793	604 ⁺	597
γ_3	s.	1220	1177 ⁺	1135 ⁺	1096	1060			956 ⁺	925 ⁺	896	869 ⁺	838	814	787 ⁺		
γ_4	s. s.	1182	1141	1100	1062 ⁺	1026			917	895	866	835	810	783 ⁺	761		
γ_5	s. s.	1303	1256	1212	1170	1129		1054	1020	985 ⁺	954	914 ⁺	894	864	838	630	592 ⁺
γ_6	s. s.			1212	1170	1129		1005	963 ⁺	932	901		842	814	787 ⁺		

Absorptionskante

L_I^3	1386	1338	1293	1252	1211 ⁺			1138	1103 ⁺	1070 ⁺	1038	1007	977 ⁺	950	921 ⁺	759 ⁺	721 ⁺
L_{II}^4	1239	1194 ⁺	1151 ⁺	1110	1071			998 ⁺	965	932	901	870	841 ⁺	813	787 ⁺	628 ⁺	592
L_{III}	1171	1136	1095	1057	1020 ⁺			951 ⁺	919 ⁺	892	861	833 ⁺	805 ⁺	780	756 ⁺	604 ⁺	568 ⁺

Anmerkung: ¹ α_3 1514, γ_7 1102⁺. ² γ_8 1079. ³ Po (84) α_1 1101, β_1 920. ⁴ Ra (88) α_1 1010, L_I 802, L_{II} 668.

Einen raschen Überblick über die Lage der einzelnen Linien und ihre ungefähre Intensität (angegeben durch die Strichdicke) liefert die schematische Zeichnung der Struktur der L-Serie (Abb. 80).

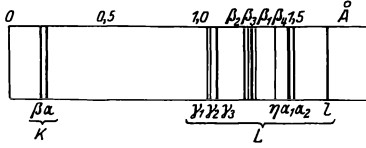


Abb. 80. Lage der Linien der L-Serie (schematisch).

Die Tabelle 19 enthält sämtliche bisher beobachtete Linien¹ der L-Serie, soweit die Wellenlängen kleiner als 10 000 XE sind und mit einem gewöhnlichen Vakuumspektrographen untersucht werden können. Beobachtet ist die L-Serie neuerdings von

Thoraes mit einem Hochvakuumspektrographen bis zu 21 500 XE (Cr); die Wellenlängen für Zn bis Cr sind im Ergänzungsband von Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. 1927, auf S. 326 verzeichnet.

Tabelle 20.

Wellenlängen der M-Serie in X-Einheiten (von 10000 XE an).
 1 XE = 10000 Å = 10⁻¹¹ cm.

Element	starke Linien			schwache Linien							
	α	β	γ								
66 Dy	—	9323	—								
67 Ho	9150	8943	—	8919							
68 Er	8783	8573	—								
70 Yb	8125	7891	—	7852	7870	8090	8111				
71 Cp	7820	7582	6780	7560	7787	7803					
73 Ta	7238	7001	6301								
74 W	6973	6745	6085	6066	6726	6952					
76 Os	6481	6256	5672	4779	4949	5652	5802	6233	6459	6882	
77 Ir	6250	6030	5484	4548	4768	6011	6223	6663	8012		
78 Pt	6041	5820	5303	4407	5797	6026					
79 Au	5831	5619	5131	4230	5812	6264					
81 Tl	5443	5233	4806	3932	4095	4798	5185	5210	5247	5879	
82 Pb	5273	5065	4666	3789	3945	4646	4994	5042	5242	5250 5687	
					6727						
83 Bi	5107	4894	4513	3672	3816	3884	4497	4815	4875	4894 5078	
				5117	5525	6498					
90 Th	4129	3931	3657	2437	2612	—	—	2917	2999	3109 3127	
				3276	3530	3645	3753	3792	3921	3925 4097	
				4138	4569	5245					
92 U	3901	3709	3472	2248	2299	2439	—	—	2750	2815 2909	
				2927	3107	3321	3459	3466	3514	3570 3684	
				3696	3700	3885	3913	4326	4929		

Die M-Serie kommt wegen der großen Absorbierbarkeit ihrer Strahlungen für den spektralanalytischen Nachweis kaum in Betracht. Beim Vorhandensein von Uran, Thorium, Wismut, Blei in dem zu untersuchenden Präparat können dagegen in dem Gebiet der L-Serien anderer zu bestimmender Elemente, (z. B. Silber) M-Linien hochatomiger

¹ Der Übersichtlichkeit halber sind die Stellen nach dem Komma unterdrückt.

Elemente auftreten, die möglicherweise fälschlich als L-Linien eines anderen in dem Präparat gar nicht vorhandenen Elementes gedeutet werden können. In der Tabelle 20 sind daher alle M-Linien, die kurzwelliger sind als 10 000 XE, angegeben.

Einige Linien der noch langwelligeren N-Serie sind in Tabelle 21 enthalten.

Tabelle 21. Wellenlängen der N-Serie in X-Einheiten (von 10000 XE an).

Element	Linien	
90 Th	9397	10030
92 U	8691	9619

Auf die innere Begründung der Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren, wie sie sich aus der Theorie des Atombaus ergibt, kann in diesem mehr der Anwendung der Röntgenspektroskopie gewidmeten Buch nicht näher eingegangen werden¹.

B. Absorptionsspektrum.

Nimmt man das Röntgenspektrum der von einer gewöhnlichen Röntgenröhre ausgesandten Strahlung auf einer photographischen Platte auf, so findet man an zwei Stellen² einen Schwärzungssprung, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schwärzung auf der kurzwelligen Seite stärker ist als auf der langwelligen. Die beiden in einer Eigenschaft der photographischen Emulsion begründeten Absorptionssprünge liegen bei $\lambda_1 = 485$ XE und $\lambda_2 = 918$ XE. Wie aus Absorptionsversuchen an Bromschichten und an Silberfolien hervorgeht, absorbiert Brom Strahlen, die etwas kurzwelliger sind als 918 XE, besonders stark³, das gleiche gilt von der Wellenlänge 485 für Silber. Infolge der erhöhten Absorption wird die photographische Schicht stärker geschwärzt; die photographische Platte besitzt also gegen Strahlen, die kurzwelliger sind als der Bromsprung bzw. der Silbersprung, eine erhöhte Empfindlichkeit.

Schaltet man in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und Röntgenspektrograph oder im Spektrographen selbst⁴, zwischen Kristall und photographischer Platte, eine dünne Schicht eines beliebigen Stoffes ein, z. B. eine Platinfolie, so zeigt die kontinuierliche Schwärzung der Platte bei $\lambda = 158$ XE einen Absorptionssprung, der sich von dem eben beschriebenen Brom- bzw. Silbersprung dadurch unterscheidet, daß die kurzwellige Seite weniger stark geschwärzt ist, als die langwellige. Die Entstehung des Sprunges ist wieder darauf zurückzuführen, daß

¹ Siehe z. B. Siegbahn: „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ oder Sommerfeld: „Atombau und Spektrallinien“, Braunschweig bei Fr. Vieweg, 4. Aufl. 1925.

² Abb. 39 zeigt einen dieser beiden Schwärzungssprünge.

³ Vgl. Abschnitt 6.

⁴ Die absorbierende Schicht darf der Platte nicht zu nahe sein, damit nicht die Eigenstrahlung der Schicht die Platte schwärzt.

Strahlen, die etwas kurzwelliger sind als die Wellenlänge der Absorptionskante des Platins, in der Platinfolie besonders stark geschwächt werden. Nimmt man das ganze Röntgenspektrum auf, so findet man beim Vorschalten einer Platinfolie mehrere solche Absorptionskanten und zwar den stärksten Sprung bei $\lambda_A = 158$ XE, ferner im langwelligen Gebiet drei dicht beieinander liegende mit den Wellenlängen 1070, 932, 892 XE. Der erste Sprung stimmt nahezu überein mit der kürzesten Wellenlänge der K-Serie des Platins, $\lambda_{\beta_2} = 158,2$ XE und heißt K-Absorptionskante, weil bei Steigerung der Röhrenspannung über den zur Erzeugung von λ_A erforderlichen Wert (nach Gleichung 25) plötzlich sämtliche Linien der K-Serie des Platins auftreten. Entsprechendes gilt für die 3 L-Absorptionskanten, von denen jede einer der drei

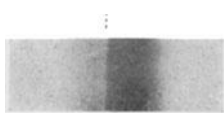


Abb 81. K-Absorptionskante von Barium.

früher genannten Untergruppen der Linien der L-Serie zuzuordnen ist. Allgemein gilt die Regel, daß die Absorptionskante immer ein wenig kurzwelliger ist als die kürzeste Spektrallinie der zu der Absorptionskante gehörenden Liniengruppe. Als

Beispiel einer K-Absorptionskante ist eine Aufnahme an Barium, das als Bariumchloridlösung in einer Hartgummiküvette in den Strahlengang eingeschaltet wurde, in Abb. 81 dargestellt.

Eine praktische Bedeutung für die Spektralanalyse haben zur Zeit nur die Absorptionskanten mit einer Wellenlänge kleiner als etwa 1000 XE. Die Wellenlängen der Absorptionskanten der K-Serie unterscheiden sich so wenig von den in Tabelle 18 angegebenen Wellenlängen der kurzwelligsten Linie β_2 der K-Serie, daß die Werte für β_2 auch als Werte für die Absorptionskante λ_A benutzt werden können. Die Wellenlängen der L-Absorptionskanten sind in Tabelle 19 enthalten.

Die Wellenlängen der fünf verschiedenen M-Absorptionskanten sind in dem wiederholt zitierten Siegbahn'schen Buch aufgeführt; ihre Existenz ist von großer theoretischer Bedeutung für die Vorstellungen vom Aufbau des Atomes aus Elektronenschalen, für die praktische Spektroskopie kommen sie dagegen nicht in Betracht.

Bei niederatomigen Elementen wie P, S, Cl haben die Absorptionskanten sowohl in der K-Reihe, als auch in der L-Reihe eine kompliziertere Struktur (Auftreten von Absorptionslinien). Diese Feinstruktur, die nur mit Spektrographen von sehr großem Auflösungsvermögen nachgewiesen werden kann, ist nach den Untersuchungen von Siegbahn und Lindh von der Valenz des Atomes abhängig. Die Feinstruktur der K-Absorptionskante des Chlor ist verschieden, je nachdem das Chlor in Form einer Verbindung, in der es einwertig, fünfwertig oder siebenwertig auftritt, untersucht wird. Ähnliche Ergebnisse wurden an Schwefelverbindungen verschiedener Wertigkeit erhalten. Diese Beobachtungen sind nicht bloß theoretisch äußerst wichtig, weil sonst bei den Röntgenspektren, im

Gegensatz zu den optischen Spektren kein Einfluß der chemischen Bindung des Atomes wahrnehmbar¹ ist, sondern sie eröffnen auch der chemischen Forschung eine neue Möglichkeit die Valenz eines Atomes in chemischen Verbindungen, wenigstens bei leichtatomigen Elementen, zu bestimmen.

13. Qualitative Röntgenspektralanalyse.

Die Aufgabe der qualitativen Spektralanalyse besteht in dem Nachweis eines Elementes in einer Substanz, während es die Aufgabe der quantitativen Spektralanalyse ist, den prozentualen Anteil des Elementes an der gesamten Substanzmenge zu ermitteln. Für qualitative Bestimmungen wird der kürzeren Expositionszeit und des geringeren Substanzbedarfes wegen vorzugsweise das Emissionsspektrum benutzt. In diesem Abschnitt werden daher ausschließlich Spektralanalysen mit Hilfe von Spektrallinien besprochen. Qualitative Analysen mit Hilfe des Absorptionsspektrums, die zu Kontrollzwecken mitunter erwünscht sein können, werden in ähnlicher Weise ausgeführt wie quantitative Absorptionsanalysen, deren Beschreibung dem folgenden Abschnitt vorbehalten ist.

Die Überlegenheit der Röntgenspektralanalyse über die optische Spektralanalyse beruht auf dem überaus einfachen Bau des Röntgenspektrums und auf seiner Unabhängigkeit von den Erregungsbedingungen. Das optische Spektrum des Eisens z. B. ist außerordentlich linienreich. Die Lage der Linien ist eine andere, je nachdem ein Lichtbogen oder eine Funkenentladung als Lichtquelle dient. Die Art der chemischen Verbindung, welche das Eisen enthält, sowie eine Beimischung von fremden Stoffen vermag das Aussehen des optischen Eisenspektrums zu ändern. Erst in neuester Zeit hat die optische Spektralanalyse, indem sie nach dem Vorgang von de Gramont die sogenannten letzten Linien im Ultraviolett zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Stoffes heranzog, Aussicht auf größere praktische Anwendung erlangt. Aber auch hier ist auf eine konstante Betriebsweise zu achten; Änderungen der Kapazität und Selbstinduktion des Entladungskreises können einzelne Linien zum Verschwinden bringen und andere dafür verstärken. Beim Röntgenspektrum dagegen ist keinerlei Einfluß der elektrischen Entladungsbedingungen vorhanden; wenn die Spannung an der Röntgenröhre den zur Erregung einer Serie erforderlichen Mindestwert überschritten hat, treten gleichzeitig sämtliche Linien einer Serie, z. B. die vier Linien der K-Serie, auf und das Verhältnis der Intensität der Linien untereinander bleibt immer dasselbe, unabhängig von der Höhe der

¹ Ausnahme: In der Feinstruktur der K_{β_1} -Linie von S und P sind je nach der Art der chemischen Verbindung Verschiedenheiten von Lindh und Lundquist beobachtet worden (vgl. Anm. 1 auf S. 106).

Spannung und unabhängig von der Spannungsform (Gleichspannung, Sinusspannung, Induktorbetrieb), sowie von der Art der Röntgenröhre (Ionenröhre oder Elektronenröhre). Ferner ist im Röntgenspektrum, die Lage der Linien¹ und das Verhältnis ihrer Intensitäten, eine Eigenschaft des Atomes und nicht des Moleküles, so daß z. B. Eisen als Eisen-salz oder als Oxyd oder in sonst einer Form (Perlit, Zementit, Martensit, Austenit) dieselbe Linienlage und die gleichen Intensitätsverhältnisse liefert wie reines metallisches Eisen (Ferrit). Ebenso sind fremde Elemente in dem Präparat ohne Einfluß auf die genannten spektralen Eigenschaften. Dieses abweichende Verhalten des Röntgenspektrums ist darin begründet, daß die Spektrallinien des Röntgenspektrums durch Schwingungen der inneren Elektronen, die des optischen Spektrums durch Schwingungen der äußeren Elektronen des Atomes zustande kommen und daß die Art der molekularen Bindung des Atoms nur auf die Gruppierung der äußeren Elektronen einen Einfluß ausübt.

Was die Stellung der Röntgenspektralanalyse zur chemischen Analyse betrifft, so ist zu betonen, daß eine Verdrängung der üblichen Methoden der chemischen Analyse nicht in Frage kommen kann. Die Röntgenspektralanalyse ist eine wertvolle Ergänzung der chemisch-analytischen Untersuchung; infolge ihres geringen Substanzbedarfes und ihrer raschen Ausführbarkeit liegt ihr Hauptanwendungsgebiet dort, wo chemisch ähnliche Elemente (z. B. Platinmetalle, seltene Erden), welche langwierige Trennungsoperationen erfordern, zu analysieren sind. Die Lage der Röntgenlinien schreitet von Element zu Element mit wachsender Atomzahl stetig fort, so daß gerade chemisch ähnliche Elemente, die im periodischen System in derselben Vertikalkolumne stehen, ganz wesentlich verschiedene Röntgenspektren besitzen. Ein berühmtes Beispiel in dieser Hinsicht ist die Entdeckung des **Hafnium** (Z = 72) in zirkonhaltigen Mineralien durch Coster und **Revesy**. Hafnium steht im periodischen System (Tab. 7) unterhalb des Zirkons (Z = 40) und ist diesem chemisch so ähnlich, daß erst durch mühevollere Fraktionierungen eine Isolierung des Hafniums möglich war, nachdem aus dem Auftreten fremder² Linien im Röntgenspektrum einer Zirkonpräparate die Existenz eines Elementes mit der Atomzahl Z = 72 erkannt worden war.

Da die Eigenstrahlungen der leichtatomigen Elemente sehr langwellig sind, so ist es schließlich nicht mehr möglich Kristalle mit entsprechend

¹ Die von Siegbahn und Mitarbeitern in der Feinstruktur anderer Linien von leichtatomigen Elementen mit Spektrographen größten Auflösungsvermögens beobachtete Abhängigkeit von der chemischen Bindung des Atomes kommt für die praktische Spektralanalyse nicht in Betracht.

² Aus der gemessenen Wellenlänge ergibt sich nach Gl. 24 die Atomzahl des betreffenden Elementes.

großer Gitterkonstante aufzufinden. Eine Röntgenspektralanalyse ist daher zur Zeit nur ausführbar an Elementen, mit höherem Atomgewicht als Fluor ($Z = 9$). Die Untersuchung von Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Phosphor, Schwefel, Chlor ist wegen der starken Absorbierbarkeit dieser Strahlungen recht schwierig, so daß die Grenze der praktischen Röntgenanalyse im allgemeinen bei Kalium ($Z = 19$) anzusetzen ist. Von hier an aufwärts sind alle Elemente bis zum Uran einschließlich durch die Erzeugung der K-Serie oder der L-Serie röntgenspektroskopisch nachweisbar. Das K-Spektrum ermöglicht infolge seiner einfacheren Struktur eine sicherere Entscheidung als das linienreiche L-Spektrum, erfordert aber, wenigstens bei den hochatomigen Elementen, größere technische Mittel (Apparate und Röhren für sehr hohe Spannungen). In manchen Fällen, z. B. beim Nachweis der seltenen Erde $Z = 62$ ist nur eine Entscheidung mit Hilfe der K-Serie möglich.

An Empfindlichkeit steht das Röntgenverfahren hinter den chemisch-analytischen Methoden noch zurück; die Grenze der sicheren Nachweisbarkeit eines Elementes ist etwa 0,1 Gewichtsprozent; in günstigen Fällen kann noch eine geringere Menge erkennbar sein; bei der folgenden Röntgenanalyse eines technischen Messings konnte z. B. ein Bleigehalt von 0,05% noch sicher nachgewiesen werden. Damit sich schwache Linien von dem kontinuierlichen Untergrund des Spektrums deutlich abheben, muß die Bremsstrahlung sowie die vom Kristall zerstreute Strahlung, die einen allgemeinen Schleier auf der Platte hervorruft, möglichst schwach sein. Das erste Ziel wird erreicht durch Wahl einer nur wenig über der Erregungsspannung liegenden Betriebsspannung, das zweite durch Verwendung einer mit dem Kristall sich bewegenden schlitzförmigen Blende vor der photographischen Platte, welche der zerstreuten Strahlung nur immer die Stelle der Platte freigibt, die sich gerade in Reflexionsstellung befindet (Berg). Eine Verminderung der zerstreuten Strahlung kann auch dadurch erreicht werden, daß nur ein sehr kleines Spektralgebiet, in dem die fraglichen schwachen Linien liegen, bei wenig gedrehtem oder feststehendem Kristall aufgenommen wird.

Die nachweisbare Mindestmenge hängt von der Verdampfungstemperatur der Bestandteile des Präparates ab. Durch den Aufprall der Kathodenstrahlen wird der Brennfleck auf der Antikathode sehr stark erhitzt; die flüchtigeren Bestandteile der Substanz verdampfen ins Vakuum, und die Folge davon ist, daß die betreffenden Spektrallinien zu schwach sind. Nach Stintzing kann durch Einbetten in eine hitzebeständige, die Strahlung nur wenig absorbierende Substanz, wie z. B. ~~Wachs~~ ~~Paraffin~~ der Einfluß des Verdampfens herabgesetzt werden. Der gleiche Zweck wird von Goldschmidt und Thomassen durch vorherige Überführung des Präparates in glühbeständige Form (Oxyde) erreicht.

Eine vorherige chemisch-analytische Trennung der Hauptbestandteile des Präparates, wie sie von Goldschmidt und Thomassen bei ihren Röntgenanalysen der seltenen Erden angewandt worden ist, bietet mannigfachen Vorteil. Ein allzu linienreiches Spektrum wird auf diese Weise vereinfacht; der prozentuale Gehalt des zu bestimmenden Elementes wird erhöht und damit die Grenze der Nachweisbarkeit erweitert. Bei Aufbereitung der Mineralien wurde zunächst Thorium und Cer abgetrennt, was chemisch leicht auszuführen ist. In einzelnen Fällen wurden auch noch die Ceriterden von den Yttererden getrennt, ehe die Stoffe röntgenspektroskopisch analysiert wurden.

Das Hauptstück einer Röntgenspekttralanalyse ist die Diskussion der Linienkoinzidenzen¹ (Zusammenfallen der Linien verschiedener Elemente). Es ist empfehlenswert zunächst ein möglichst umfassendes Spektrum der Substanz herzustellen, um die Hauptbestandteile zu ermitteln. Die Koinzidenz von Linien ist nämlich dann besonders gefährlich, wenn Elemente in sehr kleiner Konzentration neben solchen mit großer Konzentration auftreten. Zum Nachweis der nur in kleinsten Mengen vertretenen Elemente müssen die Spektralaufnahmen sehr lange exponiert werden. Nun kann leicht der Fall eintreten, daß an sich sehr schwache Linien der in großer Menge im Präparat vorkommenden Elemente an eine Stelle fallen, an der die Hauptlinien des gesuchten Elementes auftreten sollten; z. B. wurde bei der Untersuchung eines Gemisches seltener Erden an einer Stelle, an der die Hauptlinie der unbekanntes seltenen Erde $Z = 61$ liegt, eine schwache Linie beobachtet, aus deren Auftreten auf die Existenz des unbekanntes Elementes $Z = 61$ in dem Präparat geschlossen wurde. Eine genauere Prüfung mit Hilfe einer ebenso lange exponierten Aufnahme von reinem Cer ergab jedoch, daß die fragliche Linie eine sehr schwache Linie des in dem Präparat in großer Menge enthaltenen Cers war. Zur Entscheidung dieser oft recht schwierigen Fragen hat man vor allem festzustellen, ob gleich intensive oder noch intensivere Linien des fraglichen Elementes auf der Aufnahme fehlen. Ist dies der Fall, so muß die beobachtete Linie von einem anderen Element herrühren. Den sichersten Schutz gegen eine Fehldeutung bietet die Herstellung von ebenso stark exponierten Aufnahmen der Elemente in reiner Form, welche die Hauptbestandteile des Präparates bilden. Da die Trennbarkeit zweier Linien mit geringem Wellenlängenunterschied vom Auflösungsvermögen des Spektrographen abhängt, so kann es unter Umständen sehr nützlich sein, die Spektralaufnahme mit engerem Spalt oder mit größerem Plattenabstand zu wiederholen. Zu beachten ist ferner, daß alle Linien in zweiter, dritter, vierter usw. Ordnung erscheinen können, so daß auch Linien mit halb, drittel . . . so

¹ Vgl. die Zusammenstellung wichtiger Linienkoinzidenzen in Tab. 27.

großer Wellenlänge bei der Koinzidenzdiskussion in Betracht zu ziehen sind. Das Auftreten höherer Ordnungen läßt sich vermeiden, wenn die Untersuchung im langwelligen und im kurzwelligen Teil des Spektrums getrennt durchgeführt wird, wobei die Spannung jeweils nicht wesentlich höher als die höchste der Erregungsspannungen sein soll. Linien höherer Ordnungen können auch durch Absorptionsbeobachtungen, wie in einem der folgenden Beispiele (c) näher angegeben ist, als solche erkannt werden.

Außer den Linien der elementaren Bestandteile des Präparates können auch Linien auftreten, die andere Entstehungsursachen haben. Wird die Evakuierung der Röntgenröhre mit einer Quecksilberdiffusionspumpe ohne Zwischenschaltung einer gekühlten Vorlage (flüssige Luft oder feste Kohlensäure mit Äther) vorgenommen, so finden sich auf der Spektralaufnahme Quecksilberlinien. Bei Glühkathodenröhren bildet sich häufig durch Wolframzerstäubung des Glühdrahtes¹ auf der Antikathode ein leichter Wolframbelag, der auf der Platte das Auftreten der Wolframlinien zur Folge hat. Mitunter finden sich auch schwache Eisenlinien, die von den aus Stahl gefertigten Spaltbacken des Spektrographen herühren können. Zur Feststellung dieser durch die Apparatur veranlaßten Linien empfiehlt sich die Vornahme von Spektralaufnahmen ohne Analysesubstanz. Ebenso können bei nicht ausreichender Reinigung² der Antikathodenfläche, Reste von früheren analysierten Stoffen zurückgeblieben sein und schwache Linien auf der Platte hervorrufen.

Zur Röntgenspektralanalyse mit Hilfe von Spektrallinien können nur feste Stoffe verwendet werden. Pulverförmige Präparate werden auf der mit einer Feile aufgerauten Oberfläche der Antikathode eingerieben; es genügen einige Milligramm Substanz. Metalle oder Metallegierungen werden durch Auswalzen oder Pressen in die Form eines etwa 1 mm dicken Bleches gebracht und auf der Antikathode aufgelötet oder aufgeschweißt. Als Material der Antikathode dient Kupfer oder Silber, das reiner als Kupfer zu erhalten ist. In jedem Fall ist es zweckmäßig, durch eine genügend lange exponierte Aufnahme ohne Präparat sich von der Reinheit des Antikathodenmaterials zu überzeugen bzw. festzustellen, welche Linien, die von Verunreinigungen des Kupfers bzw. Silbers herühren, auftreten.

Zur Veranschaulichung des Ganges einer Analyse und der Liniendiskussion sind im folgenden einige praktische Beispiele aufgeführt. Die für die Einstellung des Spektrographen auf bestimmte Linien benötigten Reflexionswinkel sind aus Tabelle 22 zu entnehmen.

¹ Bei technischen Röntgenröhren zerstäubt hauptsächlich die, meist aus Molybdän bestehende Sammelvorrichtung der Glühkathode; Zerstäubung der Glühspirale ist selten.

² Abfeilen und Auswaschen mit Säure.

Tabelle 22. Reflexionswinkel und Wellenlänge nach Siegbahn.

Wellenlänge in XE	Reflexionswinkel für		
	Steinsalz	Kalkspat	Gips
200	2° 2'	1° 53'	—
400	4° 4'	3° 47'	1° 31'
600	6° 7'	5° 41'	—
800	8° 10'	7° 35'	—
1000	10° 14'	9° 30'	3° 47'
1200	12° 19'	11° 25'	—
1400	14° 24'	13° 22'	5° 18'
1600	16° 31'	15° 19'	—
1800	18° 39'	17° 17'	6° 49'
2000	20° 49'	19° 16'	—
2200	23° 1'	21° 18'	8° 21'
2400	25° 14'	23° 20'	—
2600	27° 31'	25° 25'	9° 53'
2800	29° 50'	27° 31'	—
3000	32° 13'	29° 41'	11° 25'
3200	34° 39'	31° 53'	—
3400	37° 10'	34° 8'	12° 58'
3600	39° 46'	36° 28'	—
3800	42° 28'	38° 51'	14° 31'
4000	45° 18'	41° 19'	—
4200	48° 16'	43° 53'	16° 5'
4400	51° 25'	46° 35'	—
4600	54° 49'	49° 24'	17° 40'
4800	58° 31'	52° 24'	—
5000	62° 41'	55° 37'	19° 16'

a) Nachweis von Blei in Messing.

Messing von 70% Kupfergehalt soll auf Spuren von Blei untersucht werden. Aus dem Gußstück wird eine Probe von $10 \times 8 \times 5$ mm entnommen und auf 1 mm zusammengedrückt, um etwaige Hohlräume, die im Vakuum Gas abgeben, zu schließen. Das Stück wird auf die Kupferantikathode einer Haddingröhre aufgelötet und die Röhre mit einer Stahldiffusionspumpe von Gäde evakuiert. Als Spektrograph dient ein kleiner Haddingspektrograph, der bei weit geöffnetem Spalt mit Hilfe eines Leuchtschirmes auf den Brennfleck der Röhre eingestellt wird. Zur Prüfung der Einstellung werden zuerst bei etwa 40000 Volt Spannung und 10 MA Stromstärke in 10 Minuten dauernder Exposition (bei 0,1 mm Spaltweite) die Kupferlinien aufgenommen. Der Kalkspatkristall wird auf einen Reflexionswinkel von 14° eingestellt und während der Aufnahme nicht gedreht. Die Strahlungsdivergenz genügt, um die K_{α} - und K_{β} -Linien des Kupfers auf der Platte hervorzurufen. Ist die Einstellung richtig befunden worden, so wird die eigentliche Aufnahme zur Untersuchung auf einen Bleigehalt vorgenommen.

Zum Nachweis des Bleies kann das K- oder L-Spektrum benutzt werden. Da die K-Serie des Bleies sehr hohe Spannungen zu ihrer Erregung erfordert, ist das L-Spektrum vorzuziehen, dessen drei Haupt-

linien die Wellenlängen $\lambda_{\alpha_1} = 1172$ XE, $\lambda_{\beta_1} = 980$ XE, $\lambda_{\gamma_1} = 837$ XE haben. Der Kristall wird in einem Schwenkbereich von $8-11^\circ$ alle 20 Minuten von Hand um 1° gedreht und zum Schluß zur Aufnahme der Kupfer- und Zinklinien bei 13° und 14° je 5 Minuten exponiert. Die Spannung beträgt etwa 40000 Volt, die Stromstärke 10—15 MA; die Spaltweite ist 0,03 mm. Das erhaltene Spektrogramm ist in Abb. 82 dargestellt.



Abb. 82. Nachweis von Blei in Messing. (2 fach vergrößert.)

Die vier stärksten Linien rühren von Kupfer und Zink her, wie sich sowohl aus der Einstellung des Reflexionswinkels, als auch aus der Ausmessung ihrer Abstände unter Benutzung eines angenäherten Wertes (Tabelle 17) für die Spektrographenkonstante ergibt. Man kann daher diese Linien, die ihrem Aussehen nach¹ als Linien der K-Serie leicht zu erkennen sind, als Bezugslinien zur Ausmessung der Platte benutzen.

Es ist $\text{Cu}_{\alpha_1} - \text{Cu}_{\beta_1} = 3,05 \text{ mm} = 1537,3 \text{ XE} - 1389,3 \text{ XE} = 148 \text{ XE}$ (s. Tabelle 18 a).

Somit ist in der Umgebung der Kupferlinien $1 \text{ mm} = 48,5 \text{ XE}$.

Als weitere Bezugslinie kann die Bromabsorptionskante dienen.

Es ist $\text{Cu}_{\alpha_1} - \text{Br}_d = 1537,3 - 918,1 = 619,2 \text{ XE}$.

Somit ist zwischen Kupferlinien und Bromkante $1 \text{ mm} = 49,5 \text{ XE}$.

Für Linien die etwa in der Mitte zwischen Cu_{α_1} und Br_d liegen, ergibt sich durch Interpolation $1 \text{ mm} = 49,0 \text{ XE}$.

Sämtliche auf der Aufnahme sichtbaren Linien sind in Tabelle 23 verzeichnet. Die Abkürzungen bedeuten: st. = stark, m = mittel, s. = schwach, s. s. = sehr schwach.

Tabelle 23. Nachweis von Blei in Messing.

Linie	Intensität	Abstand in mm von Cu_{α_1}	Wellenlängendifferenz gegenüber von Cu_{α_1}	Wellenlänge gemessen	Identifizierung der Linie	tatsächliche Wellenlänge
1. (doppelt)	st.	+ 0,1	4,8 XE	1542 XE	CuK_{α_2}	1541 XE
	st.	0	—	—	CuK_{α_1}	1537 „
2. (doppelt)	m.	- 2,10	102 XE	1435 XE	ZnK_{α_2}	1436 „
	m.	- 2,20	107 „	1432 „	ZnK_{α_1}	1432 „
3.	m.	—	—	—	CuK_{β_1}	—
4.	s.	- 5,0	242 XE	1295 XE	ZnK_{β_1}	1292,5 XE
5.	s.	- 7,4	362 „	1175 „	PbL_{α_1}	1172,5 „
6.	s. s.	- 11,4	559 „	978 „	PbL_{β_1}	981 „
7.	s.	- 14,0	694 „	843 „	PbL_{γ_1}	838 „

¹ Vgl. hierzu Abb. 75. Die Doppellinien sind auf der Reproduktion (Abb. 82) leider nicht mehr getrennt zu erkennen.

Die L_{α_1} -Linie des Bleies ist auch auf der Reproduktion deutlich zu erkennen. Die L_{γ_1} -Linie, die normalerweise schwächer ist als die L_{β_1} -Linie, ist auf dem Film deshalb intensiver, weil sie in einem Gebiet erhöhter photographischer Empfindlichkeit (kurzwellige Seite der Bromkante) liegt. Die γ_1 -Linie ist auf dem Film bei Betrachtung mit einer Lupe noch gut zu erkennen, während die L_{β_1} -Linie eben noch wahrnehmbar ist. Durch das Auftreten der drei intensivsten Bleilinien ist mit hinreichender Sicherheit das Vorhandensein von Blei in dem Messing nachgewiesen. Wie die chemische Analyse zeigt, ist der Bleigehalt sehr gering; er beträgt nur 0,056%.

Zur Prüfung dieses Ergebnisses sei noch eine kurze Diskussion angefügt, welche Linien anderer Elemente mit den als Bleilinien gedeuteten Linien zusammenfallen können¹: Nahezu gleiche Wellenlänge, wie Pb L_{α_1} haben einige im Messing sicher nicht in größerer Menge vertretene Elemente (Os, Hf, Ir, Ta), sowie die zweite Ordnung der K_{α_1} -Linie von Arsen. Im letzteren Fall müßte in der Nähe der fraglichen Linie eine zweite etwas schwächere Linie, nämlich K_{α_2} , sichtbar sein, was nicht der Fall ist. Mit der L_{β_1} -Linie von Blei könnten koinzidieren K_{α_1} von Sn in zweiter Ordnung, eine Möglichkeit, die durch das Fehlen von K_{α_2} ausgeschlossen ist, ferner eine sehr schwache Linie von Wismut und von Thallium. Diese beiden Elemente kommen nicht in Betracht, da ihre stärkeren Linien in dem untersuchten Spektralbereich fehlen. Die L_{γ_1} -Linie von Blei könnte überdeckt sein von Linien des Yttriums, Thalliums und Quecksilbers. Stärkere, im untersuchten Spektralbereich liegende Quecksilber- und Thallium-Linien fehlen, während das Vorkommen von Yttrium in Messing aus chemischen Gründen auszuschließen ist. Die weitere Möglichkeit, die Linie als K_{β_1} von Antimon in zweiter Ordnung zu deuten, scheidet aus, weil die intensiveren K_{α_1} - und K_{α_2} -Linien zweiter Ordnung dieses Elementes auf dem Spektrogramm fehlen.

b) Nachweis von Mangan in einem Sonderstahl.

Stahlpulver auf Kupferantikathode. Haddingröhre und Hadding-spektrograph. Drehbereich 17—20°, Exposition je 15 Minuten. Kupferlinien als Bezugslinien zum Schluß bei feststehendem Kristall exponiert, sonstige Aufnahmebedingungen wie bei a), jedoch Spaltweite 0,1 mm.

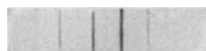


Abb. 83. Nachweis von Mangan in Stählen.

Wie eine Messung des Abstandes von den Kupferlinien unter Benutzung der in Tabelle 17 angegebenen Spektrographenkonstante zeigt, sind die beiden stärksten Linien auf dem Spektrogramm (Abb. 83) die K_{α} - und K_{β} -Linien des Eisens. Die Bestimmung ihres gegenseitigen Abstandes liefert den genauen

¹ Siehe Tab. 27.

Tabelle 24.

Linie Nr.	Intensität	gemessene Wellenlänge in XE	Identifizierung der Linie	tatsächliche Wellenlänge in XE
1	m. (doppelt)	2098	Mn _{$\alpha_1+\alpha_2$}	2099
2	st.	1936	Fe _{$\alpha_1+\alpha_2$}	1934
3	s.	1926	Fe _{α_3}	1923
4	s.	1911	Mn _{β_1}	1906
5	st.	1753 ¹	Fe _{β_1}	1753
6	s.	1743	Fe _{γ_1}	1740,5
7	s.	1656	Ni _{$\alpha_1+\alpha_2$}	1656,5
8	m.	1541	Cu _{$\alpha_1+\alpha_2$}	1539
9	s.	1390	Cu _{β_1}	1389

Wert der Spektrographenkonstante für das Wellenlängengebiet bei 2 Å, nämlich 1 mm = 48,0 XE.

Unter der Lupe ist Linie Nr. 1 deutlich als Doppellinie² mit geringem Intensitätsunterschied der beiden Komponenten (K _{α} -Duplett) zu erkennen. Der Wellenlänge nach kann es entweder K _{α} von Mangan sein oder die zweite Ordnung eines Elementes mit kurzwelligerer K-Strahlung. Wie die Durchsicht der Tabelle 18 zeigt, findet sich aber kein Element, dessen K _{α} die Wellenlänge $\frac{2098}{2} = 1049$ XE hat. Die Eindeutigkeit der Deutung der Linie Nr. 1 als Manganlinie wird durch das Auftreten der K _{β_1} -Linie von Mangan (Linie Nr. 4) erwiesen. Die chemische Analyse ergab 0,29% Mangan, sowie 0,65% Nickel. Die Nickellinie (Nr. 7) liegt außerhalb des eigentlichen Aufnahmebereiches und ist daher nur schwach sichtbar.

Bemerkenswert ist noch an der Aufnahme das Auftreten² der Linie Nr. 3 (Fe _{α_3}), die als Linie der K-Serie nur bei einigen Elementen mit langwelliger Eigenstrahlung beobachtet wird und daher in der schematischen Darstellung des K-Spektrums (Abb. 77) nicht enthalten ist.

c) Nachweis von Eisen in einem Platinkontakt.

Bei einem auf einer Eisenschraube aufgeschweißten Platinkontakt waren beim Gebrauch starke Zerstäubungen aufgetreten und es wurde vermutet, daß beim Aufschweißen eine Verunreinigung der Oberfläche durch flüssiges Eisen erfolgt sei. Das betreffende Stück wurde dem Institute des Verfassers von industrieller Seite zur Röntgenuntersuchung übergeben, nachdem die mikroskopische Untersuchung nach Anschleifen und Ätzen an einigen eng umschriebenen Stellen Veränderungen des Gefüges ergeben hatte, während die chemische Untersuchung keinen sicheren Beweis für die Vermutung einer Eisenverunreinigung erbringen konnte.

¹ Ausgangspunkt der Messung; sämtliche Linien gehören der K-Serie an.

² Auf der Reproduktion nicht mehr erkennbar.

Um eine Beschädigung des Stückes bei der Röntgenspektralanalyse zu vermeiden, wurde auf den Kupferklotz der Antikathode einer Siegbahn-röhre (Abb. 10) ein Gewinde zum Aufschauben einer 1 mm starken Silberplatte eingeschnitten. Silber wurde als Antikathodenmaterial gewählt, weil es leicht eisenfrei zu beschaffen ist. Durch starke Belastung der Röhre wurde absichtlich ein Anstechen des Brennfleckes (Korrosion) hervorge-rufen und dann an dieser Stelle eine Bohrung von 3 mm Durchmesser ange-bracht, welche von innen mit der Platinscheibe der in den Kupferklotz der Antikathode eingeschraubten Kontaktschraube abgedeckt wurde.

Zur Ersparnis an Expositionszeit wurde zunächst der Spektrograph (Seemannspektrograph, Gipskristall, Schneidenmethode 0,2 mm Spalt-weite) auf die Platinlinien eingestellt (Schwenkung von 2—4°); so-



Abb. 84. Nachweis von Eisen in Platin.

dann wurde eine Übersichtsaufnahme von 1—2 Å (Schwenkung von 4—7°) hergestellt. Die erstere Aufnahme ist in Abb. 84 abgebildet. Das K_{α} -Duplett¹ von Silber (äußerste Linie links) ist sehr scharf gezeichnet und deutlich in zwei Linien aufgelöst; im langwelligen Gebiet nimmt die Linienbreite zu. Außer den Platinlinien sind in großer Intensität vertreten Silberlinien in höherer Ordnung, sowie Quecksilberlinien², ferner schwach Iridiumlinien. Auf der zweiten Aufnahme wurde festgestellt, daß die Hauptlinie des Eisens $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$ (1934 XE) zusammenfällt mit der vierten Ordnung der K_{β_2} des Silbers $4 \times 486 = 1944$ XE. Die Frage, ob die beobachtete Linie nur eine Silberlinie ist oder aus einer Überlagerung einer Silber- und einer Eisenlinie besteht, kann durch einen Absorptionsversuch entschieden werden, da die Silberstrahlung sehr viel durchdringungsfähiger ist als die Eisenstrahlung.

Wird ein Längsstreifen der photographischen Platte während der Spektralaufnahme mit 0,085 mm dicker Aluminiumfolie bedeckt, so wird die Spektrallinie von Eisen $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$ auf etwa 10%, die des

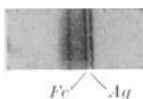


Abb. 85. Nachweis von Eisen in Platin.

Silbers $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$ auf etwa 80% ihrer Intensität an der unbedeckten Stelle der Platte geschwächt. Abb. 85 enthält das Ergebnis dieses Versuches. Um die Eisenlinie genügend stark hervortreten zu lassen, wurde nur um 1° geschwenkt und bei 4 MA, 60000 Volt 4½ Stunden exponiert. Während die K_{β_1} -Linie vierter Ordnung des Silbers kaum merklich durch das Aluminiumfilter geschwächt wird, ist die als Eisenlinie (1934 XE) gedeutete Linie im unteren Teil fast ausgelöscht. Bei Betrachtung mit der Lupe erkennt man, daß ihre

¹ Die Doppellinien sind auf der Reproduktion leider nicht mehr als solche zu erkennen.

² Die Röhre saß unmittelbar auf dem Schliff einer Diffusionspumpe; bei den späteren Aufnahmen wurde ein Kühlgefäß mit Kohlensäureschnee und Äther zwischengeschaltet.

langwellige Kante nicht so stark geschwächt wird, was auf die teilweise Überdeckung mit der β_2 -Silberlinie vierter Ordnung (1944 XE) zurückzuführen ist. Die fragliche Linie besteht also aus einer Überlagerung einer Silber- und einer Eisenlinie, wobei nach der Größe der Schwächung durch 0,085 mm Aluminium beurteilt, die Eisenlinie stark überwiegt. Damit war die Frage der Eisenverunreinigung des Kontaktes zweifelsfrei entschieden.

d) Analyse eines Gemisches seltener Erden.

In einem durch wiederholte fraktionierte Kristallisation hergestellten Samariumpräparat sollten die verschiedenen Bestandteile spektralanalytisch ermittelt werden.

Zur Untersuchung des L-Spektrums diente ein Seemannspektrograph mit Gipskristall (Schneidenmethode, 0,2 mm Spaltweite) und 280 mm Plattenabstand. Die Siegbahnröhre, welche mit einer Messing- oder Kupferantikathode versehen war, wurde mit etwa 50000 Volt betrieben; die gesamte Exposition betrug 24 Milliamperestunden. Da ein Teil des Präparates durch den Aufprall der Kathodenstrahlen und die Wärmeentwicklung zerstäubt und verdampft wurde, mußte während der Expositionsdauer mehrmals Luft eingelassen und nach Einbringen von neuer Substanz frisch evakuiert werden, was durchschnittlich $\frac{1}{4}$ Stunde Zeit beanspruchte.



Abb. 86. Spektralanalyse seltener Erden (L-Spektrum).

Die auf dem Spektrogramm (Abb. 86), das mit einem Schwenkungsbereich¹ von 7—9° aufgenommen wurde, sichtbaren Linien sind mit Intensitätsangabe in Tabelle 25 zusammengestellt.

Aus dem für die Umgebung der Kupferlinien gültigen Wert der Spektrographenkonstante 1 mm = 53,5 XE würde sich für die starke Linie Nr. 19 die Wellenlänge 2203 XE ergeben. Es handelt sich offenbar um die intensivste Linie des Samariums L_{α_1} , deren Wellenlänge nach Tabelle 19 2195 XE beträgt. Der genaue Wert der Spektrographenkonstanten in der Umgebung des Samariums errechnet sich somit aus

$12,4 \text{ mm} = \text{Sa } L_{\alpha_1} - \text{Cu } K_{\alpha_1} = 2195 - 1539 = 656 \text{ XE}$,
also 1 mm = 53,0 XE.

Bei der Identifizierung der einzelnen Linien auf Grund der gemessenen Wellenlängenwerte geht man am besten so vor, daß man zuerst prüft, welche Linien des am stärksten vertretenen Elementes, Samarium, vorkommen. Es finden sich außer der intensivsten Linie L_{α_1} die Linien L_{β_1} , L_{β_2} , L_{β_3} , L_{β_4} , L_{γ_1} , L_{γ_2} , L_{γ_3} und man überzeugt sich leicht an Hand der früheren Angaben über die Intensitäten der L-Linien, daß die

¹ Die Bezugslinien Zn und Cu wurden bei stehendem Kristall unter $5\frac{1}{2}^\circ$ aufgenommen.

Tabelle 25.

Linie Nr.	Intensität	Abstand von CuK $_{\alpha_1+\alpha_2}$ in mm	Wellenlänge gemessen in XE	Identifizierung der Linie	Zugehörige Wellenlänge in XE
1.	m.	4,6	1293	Zn K $_{\beta_1}$	1292,5
2.	m.	2,8	1389	Cu K $_{\beta_1}$	1389
3.	st.	2,0	1432	Zn K $_{\alpha_1+\alpha_2}$	1434
4.	st.	0	—	Cu K $_{\alpha_1+\alpha_2}$	1539
5.	s.	2,15	1654	Sa L $_{\gamma_2+\gamma_3}$	1656 + 1652
6.	s. s.	3,15	1707	Dy L $_{\beta_1}$	1706,5
7.	m.	3,5	1725	Sa L $_{\gamma_1}$	1723
8.	m.	3,85	1745	Gd L $_{\beta_2}$	1742
9.	s. s.	4,4	1774	Tb L $_{\beta_1}$	1773
10.	s.	5,2	1816	Pr L $_{\gamma_4}$ + Gd L $_{\gamma_3}$	1815 + 1811
11.	st.	5,75	1846	Gd L $_{\beta_1+\beta_4}$	1842,5 + 1849
12.	st.	6,35	1879	Sa L $_{\beta_2}$ + Nd L $_{\gamma_1}$	1878 + 1874
13.	s.	6,85	1904	Dy L $_{\alpha_1}$	1904,5
14.	m.	7,4	1933	Fe K $_{\alpha_1+\alpha_2}$	1934
15.	m.	7,85	1957	Sa L $_{\beta_3}$ + Pr L $_{\gamma_1}$ + Ce L $_{\gamma_2}$	1958 + 1957 + 1956
16.	st.	8,6	1995	Sa L $_{\beta_1+\beta_4}$	1993,5 + 1996,5
17.	st.	9,6	2044	Gd L $_{\alpha_1}$ + Ce L $_{\gamma_1}$	2042 + 2044
18.	s.	11,75	2162	Nd L $_{\beta_1+\beta_4}$	2162
19.	st.	12,4	2197	Sa L $_{\alpha_1}$	2195
20.	s. s.	12,55	2205	Sa L $_{\alpha_2}$ + Ce L $_{\beta_2}$	2206 + 2204
21.	s.	15,2	2347	Ce L $_{\beta_1+\beta_4}$	2351 + 2344
22.	m.	15,6	2367	Nd L $_{\alpha_1}$	2365
23.	s.	19,8	2589	Zn K $_{\beta_1}$ (II.)	2585

fehlenden Linien des Samariums alle schwächer sind als die eben aufgezählten. Dann wird die Zugehörigkeit der starken Linie Nr. 17 bestimmt; es ist der Wellenlänge nach die Hauptlinie des Gadoliniums. Bei der Durchsicht der Tabelle 25 auf weitere Gadoliniumlinien werden noch L $_{\beta_1}$, L $_{\beta_2}$, L $_{\beta_3}$, L $_{\beta_4}$ gefunden. Hierauf wird wieder geprüft, ob keine ebenso intensiven Gadoliniumlinien auf der Platte fehlen; die γ -Linien liegen außerhalb des Schwenkbereiches. Auf diese Weise werden alle Zuordnungen der Linien ermittelt und festgestellt, daß das Präparat Samarium und Gadolinium in größeren Mengen, Neodym, Dysprosium, Terbium und Cer in kleineren Mengen enthält. Der Nachweis von Terbium ist unsicher, da nur eine Linie, L $_{\beta_1}$, auftritt, während die intensivere Linie L $_{\beta_1}$ fehlt. Bei Dysprosium sind dagegen die beiden stärksten Linien L $_{\alpha_1}$ und L $_{\beta_1}$ vorhanden. Die stärkste Linie des Cer L $_{\alpha_1}$ fehlt, weil sie außerhalb des Schwenkbereiches liegt. Zur Untersuchung auf Lanthan und Praseodym wurde eine zweite Aufnahme mit Schwenkbereich 9—11° hergestellt und Lanthan, Cer und Praseodym in der Substanz nachgewiesen. Falls auch eine Prüfung auf die seltenen Erden Holmium bis Cassiopeium erforderlich würde, müßte eine dritte Platte mit 6—7° Schwenkbereich aufgenommen werden; im vorliegenden Fall konnte jedoch aus chemischen Gründen hiervon abgesehen werden.

Dieses Beispiel zeigt aufs deutlichste, wie leicht Fehldeutungen von Linien infolge Überdeckungen der äußerst zahlreichen Linien der L-Serie vorkommen können. Eine häufige Fehlerquelle, daß eine Linie, die tatsächlich eine sehr schwache Linie eines Hauptbestandteiles der Substanz ist, als Hauptlinie eines gar nicht in der Substanz enthaltenen Elementes gedeutet wird, läßt sich dadurch vermeiden, daß mit Hilfe einer Wellenlängentabelle für sämtliche in größerer Menge auftretenden Elemente systematisch die Lage jeder Linie auf dem Spektrum nachgesehen wird.

Tabelle 26.

Linie Nr.	Intensität	Abstand von $W K_{\alpha_1}$ in mm	Gemessene Wellenlänge in XE	Identifizierung der Linie	Zugehörige Wellenlänge in XE
1.	s. s.	2,15	179,9	$W K_{\beta_2}$	179,4
2.	s.	1,85	184,7	$W K_{\beta_1}$	184,4
3.	m.	0	—	$W K_{\alpha_1}$	208,8
4.	s.	0,35	213,3	$W K_{\alpha_2}$	213,5
5.	s.	3,4	254	$Gd K_{\beta_1}$	254
6.	s. s.	4,3	266	$Sa K_{\beta_2}$	266
7.	s. s.	4,7	269,7	$Dy K_{\alpha_1}$	269
8.	m.	4,85	273,4	$Sa K_{\beta_1} + Dy K_{\alpha_2}$	273 + 274
9.	s. s.	5,2	279,3	$Tb K_{\alpha_1}$	278
10.	s. s.	5,7	284,6	$Tb K_{\alpha_2}$	283
11.	m.	5,85	286,7	$Gd K_{\alpha_1}$	288
12.	m.	6,2	291,2	$Gd K_{\alpha_2} + Nd K_{\beta_1}$	292,5 + 293
13.	st.	7,4	307,4	$Sa K_{\alpha_1}$	308,5
14.	m.	7,85	312,6	$Sa K_{\alpha_2}$	313
15.	m.	9,1	331,6	$Nd K_{\alpha_1}$	331
16.	s.	9,5	335	$Nd K_{\alpha_2}$	336

Abb. 87 und Tabelle 26 enthalten das Ergebnis einer Analyse desselben Präparates bei Verwendung der Linien der K-Serie. Wie Abb. 87 zeigt, ist das K-Spektrum ärmer an Linien und infolge des charakteristischen Auftretens einer starken Doppellinie leichter zu deuten. Es sind nach Tabelle 26 in dem Präparat enthalten Gadolinium, Samarium, Neodym, und in Spuren Dysprosium und Terbium. Der bei der L-Analyse als unsicher bezeichnete Befund betreffend Terbium, wird durch die K-Analyse bestätigt. Auf einer Kontrollaufnahme mit größerem Schwenkungsbereich wurde noch Lanthan, Cer und Praseodym festgestellt.

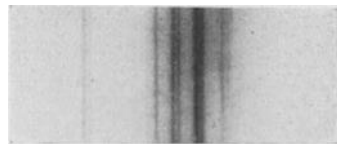


Abb. 87. Spektralanalyse seltener Erden (K-Spektrum). (2fach vergrößert.)

Durch gegenseitige Kontrolle einer L-Analyse und einer K-Analyse läßt sich die Sicherheit des Resultates bei nur spurenweise vorhandenen Elementen außerordentlich steigern. Da die Überdeckungen von Linien in beiden Spektren ganz verschiedener Art sind, so wird eine bei der L-Aufnahme erfolgte Fehldeutung durch die K-Aufnahme aufgedeckt

und umgekehrt. Allerdings stellt eine Aufnahme des K-Spektrums größere technische Anforderungen an die Röntgenröhre und den Stromerzeuger. Die Röhre muß hohe Spannungen aushalten können, bis zu 40 cm Parallelfunkenstrecke (zwischen Spitzenelektroden gemessen). Der Spektralapparat muß für die Untersuchung kurzwelliger Strahlen geeignet sein, also genügenden Strahlenschutz und hinreichendes Auflösungsvermögen besitzen. Die Aufnahme Abb. 87 wurde mit einem Seemannspektrographen (Steinsalzkrystall, Lochkammermethode 0,2 mm Spaltweite) bei 420 mm Plattenabstand hergestellt; 1 mm auf der Platte entspricht einem Wellenlängenunterschied von 13,3 XE. Die Exposition betrug mit einer Siegbahnöhre 30 Milliamperestunden bei 2° Schwenkungsbereich und 30—40 cm Parallelfunkenstrecke. Während der Exposition wurde stündlich neue Substanz auf die Antikathode gegeben.

In wichtigen Fällen ist es immer zu empfehlen, das K- und das L-Spektrum aufzunehmen; besonders gilt dies für Untersuchungen im Gebiet der seltenen Erden, bei denen immer mehrere Elemente mit ganz ähnlichen Linien auftreten. So hat sich z. B. zum Nachweis der zu jener Zeit noch unbekanntten seltenen Erde $Z = 61$ das L-Spektrum wegen der zahlreichen Linienkoinzidenzen als ungeeignet erwiesen, während aus dem K-Spektrum der eindeutige Beweis für die Existenz dieses Elementes in einem von Prof. R. J. Meyer, Berlin, hergestellten Präparate von Dehlinger, Glocker und Kaupp erbracht werden konnte.

Zum Schluß ist eine vom Dozenten A. Hadding in dankenswerter Weise bearbeitete Zusammenstellung von Spektrallinien nahezu gleicher Wellenlänge, die leicht zu Verwechslungen und Fehldeutungen Anlaß geben können, für den praktischen Gebrauch bei Spektralanalysen angefügt (Tabelle 27). Findet sich z. B. auf der Platte eine Spektrallinie mit 494 XE, so wird an Hand der Tabelle 18 die Linie zunächst als K_{β_1} von Ag aufgefaßt werden müssen. Wie nun Tabelle 27 zeigt, könnte diese Linie aber auch die zweite Ordnung von K_{α_1} von Er oder die dritte Ordnung von K_{β_1} von Pt sein; zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten hat man festzustellen, ob die übrigen, teilweise stärkeren K-Linien von Ag oder Er oder Pt auftreten. Im ersten Fall muß sich in der Nähe der Nähe der fraglichen Linie, bei 560 XE. eine Doppelinie ($K_{\alpha_1 + \alpha_2}$) vorfinden, die intensiver ist als die zur Diskussion stehende Linie. Zur Prüfung auf einen Erbium- bzw. Plattingehalt wird eine weitere Spektralaufnahme in dem Gebiet von 100 bis 300 XE angefertigt. Tritt bei 255 XE eine Doppellinie auf, so ist Erbium vorhanden, liegt sie bei 187 XE, so ist Platin vorhanden. Das Auftreten höherer Ordnungen kann häufig auch durch Absorptionsversuche nach Art der oben erwähnten Eisenbestimmung (Beispiel c) nachgewiesen werden.

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen.
 Bearbeitet von Dozent Dr. A. Hadding, Lund.
 K-Serie

Die in der zweiten Spalte bzw. dritten Spalte aufgeführten Spektrallinien haben gleiche oder ähnliche Wellenlängen wie das K_{α} -Dublett bzw. K_{β_1} der in der ersten Spalte enthaltenen Elemente. Fälle von besonders guter Übereinstimmung (± 5 XE) sind durch Fettdruck hervorgehoben.
 Die unter jedem Element in der ersten Spalte stehende Zahl gibt die Wellenlänge der intensivsten Linie (α_1) in XE an.

Element	\leq \geq $\alpha_1 \alpha_2$	\leq \geq β_1
16 S 5361	Mo L α_3 Cs L 2 β_1	Co K 3 α_1
17 Cl 4718	Pb L 4 α_2 Mo L γ_1 Ce L 2 β_1	Nd L 2 α_1 As K 4 α_2
19 K 3734	Cd L β_1 Nb K 5 α_1	W L 3 β_2
20 Ca 3352	Tb L 2 β_2 J K 4 α_1	Pt L 3 β_1 Yb L 2 α_1
21 Sc 3025	Te L β_4 Ta L 2 α_1	Tl L 3 β_1
22 Ti 2743	J L β_2 Cp L 2 β_2	Hf L 2 β_1 U L 3 α_1
23 Va 2498	Ba L β_3 Cs L β_2 Ti K β_2	Ti K β_1 Ge K 2 α_1
24 Cr 2285	La L β_2 Bi L 2 α_1	Th L 3 β_1 Va K β_1
25 Mn 2097	Eu L α_1 As K 2 β_1 Ce L β_9	Pr L β_2 Nd L β_6
26 Fe 1932	Ru K 3 α_1 Th L 2 α_2	Pr L γ_8 Eu L β_4
27 Co 1785	Er L α_2 Tb L β_4 Tb L β_1	Hg L γ_2 Er L α_1
28 Ni 1655	Yb L α_1 Y K 2 α_1 Rb K 2 β_1	Eu L γ_1 Ho L β_4
29 Cu 1537	Ba K 4 α_1 Ta L α_2 Th L 2 β_1	In K 3 α_1 Tb L γ_1
		Ge K 4 α_2 Cs L 2 β_2 Sm L 2 α_1 Sm L 2 γ_1 Cu K 2 α_2 Te L β_1 Sb L γ_2 Ba L α_2 Os L 2 α_1 Ba L α_1 Ba L β_3 Cs L β_2 La L β_2 Cr K α_1, α_2 Ce L β_6 Ir L 2 β_2 Br K 2 α_2 Hg L 2 β_2 Eu L β_1 Th L 2 α_1 Dy L α_2 Sr K 2 α_2 J K 4 α_1 Gd L β_2 Bi L 2 γ_1 Ho L β_3 Cd K 3 α_2 Bi L 2 β_2 Dy L β_2 Cp L α_1 Cs K 4 α_2 U L 2 β_2 Pt L l La K 4 α_1 Cp L β_3 Pr K 4 α_2 Os L α_1

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\sqrt{\lambda}$ $\alpha_1 \alpha_2$		$\sqrt{\lambda}$ β_1	
30 Zn 1432	Yb L β_3	U L 2 β_1	Th L 2 γ_1	W L β_4
	Tb L γ_4	Cp L β_4	Ru K 2 α_1	Au L α_2
32 Ge 1251	Yb L γ_1	W L β_3	Ta L γ_1	W L γ_5
	Ta L β_5	Hg L α_2	La K 3 α_2	Ir L β_8
			Tl L η	Ag K 2 α_2
			Pt L β_1	
33 As 1173	Cp L γ_3	Ba K 3 α_2	Ce K 3 α_1	U L l
	Os L β_2	Hf L γ_1	Ta L γ_4	W L γ_3
	Ir L β_4	Pb L α_1	Bi L η	Au L β_7
	Ta L γ_5	Pd K 2 α_1	Tl L β_6	
34 Se 1102	Ag K 2 α_1	La K 3 α_1	Ir L β_3	Bi L β_6
	Au L β_4	Ir L β_5	Ir L γ_1	Sn K 2 α_2
	Ta L γ_2	Pt L β_2	Pb L β_1	
	W L γ_1			
35 Br 1038	Pr K 3 α_2	As K β_2	Sb K 2 α_1	Bi L β_3
	Au L β_5	Tl L β_4	Pt L γ_2	Au L γ_1
	W L γ_4	In K 2 α_1	Bi L β_5	U L α_2
37 Rb 924	Sb K 2 α_1	Br K β_1	Pb L γ_4	Hg L γ_4
	Bi L β_5	U L α_2	Sb K 2 β_1	Th L β_6
	Br K β_2		Pb L γ_2	
38. Sr 873	J K 2 α_1	Hg L γ_2	Th L β_2	U L β_6
	Au L γ_4	Tl L γ_1	Ba K 2 α_2	Ba K 2 α_1
	Pb L γ_5	Sn K 2 β_1	I K 2 β_2	
39 Y 827	Bi L γ_5	Tl L γ_3	Th L β_3	U L β_4
	Pb L γ_1	Hg L γ_4	La K 2 α_1	
	Sb K 2 α_4	Rb K β_1		
	Th L β_1			
40 Zr 784	Th L β_2	U L β_6	Ce K 2 α_1	U L β_3
	Ba K 2 α_2	Sr K β_1	Cs K 2 β_1	Pr K 2 α_1
	J K 2 β_1			
41 Nb 745	Sr K β_2	Bi L γ_4	Nd K 2 α_2	Th L γ_1
	U L β_2	Th L β_3		
	La K 2 α_2			
42 Mo 708	U L β_1	Ce K 2 α_1	Th L γ_6	Ce K 2 β_1
	Yb K 3 α_1	U L β_3	W K 3 α_1	Sm K 2 α_1
	Cs K 2 β_1	Zr K β_1		
43 Ma 672	Ba K 2 β_1	Pr K 2 α_1	Eu K 2 α_2	U L γ_2
	Th L γ_5	Ir K 4 β_1	Pr K 2 β_1	
	Nd K 2 α_2			
44 Ru 642	Th L γ_1	W K 3 α_2	Gd K 2 α_1	Pt K 3 α_2
			Tb K 2 α_2	Ag K α_2
45 Rh 612	Mo K β_2	Sm K 2 α_1	Tb K 2 α_1	W K 3 β_2
	U L γ_1	Eu K 2 α_2	Dy K 2 α_2	
46 Pd 584	Ir K 3 α_2	Eu K 2 α_1	Ho K 2 α_1	Er K 2 α_2
	U L γ_6	Gd K 2 α_2		
	Nd K 2 β_1			
47 Ag 558	Ru K β_1	Ru K β_2	Er K 2 α_1	Pt K 3 β_1
	Tb K 2 α_1	Pt K 3 α_1		

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$	$\sqrt{\beta_1}$		
62 Sa 308	Pr $K \beta_1$	Ce $K \beta_1$	Dy $K \alpha_1$	Dy $K \alpha_2$
	Ce $K \beta_2$	Au $K 2 \beta_1$	Tb $K \alpha_1$	Il $K \beta_1$
	Au $K 2 \beta_1$	Pt $K 2 \beta_2$		
63 Eu 298	Gd $K \alpha_2$	Nd $K \beta_1$	Ho $K \alpha_1$	U $K 2 \alpha_2$
	Pr $K \beta_2$	Tl $K 2 \beta_1$	Ho $K \alpha_2$	Sa $K \beta_2$
	Pr $K \beta_1$	Sa $K \alpha_1$	Dy $K \alpha_1$	Sa $K \beta_1$
	Ce $K \beta_2$	Au $K 2 \beta_2$		
64 Gd 288	Tb $K \alpha_2$	Bi $K 2 \beta_1$	Tu $K \alpha_2$	Er $K \alpha_1$
	Nd $K \beta_2$	Tl $K 2 \beta_2$	U $K 2 \alpha_1$	Er $K \alpha_2$
	Nd $K \beta_1$	Pb $K 2 \beta_1$	Eu $K \beta_2$	Ho $K \alpha_1$
	Pr $K \beta_2$		U $K 2 \alpha_2$	
65 Tb 278	Dy $K \alpha_2$	Sa $K \beta_1$	Yb $K \alpha_2$	Tu $K \alpha_1$
	Il $K \beta_1$	Pb $K 2 \beta_2$	Gd $K \beta_2$	Tu $K \alpha_2$
	Bi $K 2 \beta_1$	Nd $K \beta_2$	Er $K \alpha_1$	U $K 2 \alpha_1$
	Gd $K \alpha_1$		Gd $K \beta_1$	
66 Dy 269	U $K 2 \alpha_1$	Eu $K \beta_1$	Lu $K \alpha_2$	Yb $K \alpha_1$
	Ho $K \alpha_2$	Sa $K \beta_2$	Tb $K \beta_2$	Yb $K \alpha_2$
	Sa $K \beta_1$	Tb $K \alpha_1$	Tu $K \alpha_1$	
68 Er 252	Tb $K \beta_1$	Gd $K \beta_2$	U $K 2 \beta_2$	Ta $K \alpha_2$
	Tu $K \alpha_2$	Gd $K \beta_1$	Hf $K \alpha_1$	U $K 2 \beta_1$
	U $K 2 \alpha_1$	Eu $K \beta_2$	Hf $K \alpha_2$	Lu $K \alpha_1$
	Ho $K \alpha_1$	U $K 2 \alpha_2$		
69 Tu 244	Dy $K \beta_1$	Tb $K \beta_2$	W $K \alpha_1$	Yb $K \beta_1$
	Yb $K \alpha_2$	Tb $K \beta_1$	W $K \alpha_2$	Ta $K \alpha_1$
	Gd $K \beta_2$	Er $K \alpha_1$	Er $K \beta_2$	U $K 2 \beta_2$
	U $K 2 \alpha_1$	Gd $K \beta_1$	Ta $K \alpha_2$	Hf $K \alpha_1$
			Er $K \beta_1$	U $K 2 \beta_1$
70 Yb 236	Dy $K \beta_2$	Lu $K \alpha_2$	W $K \alpha_1$	W $K \alpha_2$
	Dy $K \beta_1$	Tb $K \beta_2$	Ta $K \alpha_1$	Tu $K \beta_2$
	Tu $K \alpha_1$	Tb $K \beta_1$	Er $K \beta_2$	U $K 2 \beta_1$
	Tu $K \alpha_2$	Gd $K \beta_2$		
72 Hf 222	Ta $K \alpha_1$	Tu $K \beta_1$	Os $K \alpha_1$	Ir $K \alpha_2$
	Er $K \beta_2$	U $K 2 \beta_2$	Lu $K \beta_2$	Os $K \alpha_2$
	Ta $K \alpha_2$	Er $K \beta_1$	Lu $K \beta_1$	Yb $K \beta_2$
	Lu $K \alpha_1$	U $K 2 \beta_1$		
	Dy $K \beta_2$			
73 Ta 215	W $K \alpha_1$	Yb $K \beta_1$	Pt $K \alpha_1$	Au $K \alpha_2$
	W $K \alpha_2$	Tu $K \beta_1$	Pt $K \alpha_2$	Hf $K \beta_2$
	U $K 2 \beta_2$	Er $K \beta_2$	Ir $K \alpha_1$	Ir $K \alpha_2$
	Hf $K \alpha_1$	Er $K \beta_1$	Hf $K \beta_1$	Os $K \alpha_1$
	U $K 2 \beta_1$		Lu $K \beta_2$	
74 W 209	Os $K \alpha_2$	Lu $K \beta_1$	Au $K \alpha_1$	Pt $K \alpha_1$
	Yb $K \beta_2$	Yb $K \beta_1$	Au $K \alpha_2$	Ta $K \beta_2$
	Ta $K \alpha_1$	Tu $K \beta_2$	Pt $K \alpha_2$	Ta $K \beta_1$
	Er $K \beta_2$	U $K 2 \beta_2$	Hf $K \beta_2$	Ir $K \alpha_1$
76 Os 197	Ir $K \alpha_1$	Ir $K \alpha_2$	Pb $K \alpha_1$	Ir $K \beta_1$
	Hf $K \beta_1$	Lu $K \beta_2$	Tl $K \alpha_1$	Pb $K \alpha_2$
	Lu $K \beta_1$	Yb $K \beta_2$	Tl $K \alpha_2$	Au $K \alpha_1$
		W $K \beta_2$		

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\leq \alpha_2$		$\leq \beta_1$	
77 Ir 191	Pt K α_2 Hf K β_2 Os K α_1	Ta K β_1 Hf K β_1 Lu K β_2	Pt K β_1 Bi K α_2 Tl K α_1 Tl K α_2	Pb K α_1 Os K β_2 Pb K α_2 Os K β_1
78 Pt 185	W K β_1 Ta K β_2 Ir K α_1	Au K α_2 Ta K β_1 Hf K β_2	Au K β_1 Pb K α_1 Ir K β_2 Os K β_2 Pb K α_2	Bi K α_1 Bi K α_2 Ir K β_1 Tl K α_1
79 Au 180	W K β_2 Pt K α_1	W K β_1 Ta K β_2	Pt K β_2 Pt K β_1 Bi K α_2	Bi K α_1 Pb K α_1
81 Tl 170	Ir K β_1 Pb K α_2 W K β_2	Os K β_2 Os K β_1	Pb K β_1	Au K β_2
82 Pb 165	Bi K α_1 Ir K β_2 Ir K β_1 Tl K α_1 Tl K α_2	Pt K β_1 Bi K α_2 Os K β_2 Os K β_1	Bi K β_1 Tl K β_1	Tl K β_2
83 Bi 160	Au K β_1 Pt K β_1 Pb K α_1 Pb K α_2	Pt K β_2 Ir K β_2 Ir K β_1	Pb K β_2	Pb K β_1

L-Serie.

Die in der $\left. \begin{matrix} 2. \\ 3. \\ 4. \\ 5. \end{matrix} \right\}$ Spalte aufgeführten Spektral- $\left. \begin{matrix} L \alpha_1 \\ L \beta_1 \\ L \beta_2 \\ L \gamma_1 \end{matrix} \right\}$ linien haben gleiche oder ähnliche Wellenlängen wie die der Elemente in Spalte 1.

Fälle von besonders guter Übereinstimmung der Wellenlängen (± 5 XE) sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Koinzidenzen mit Linien der M-Serie sind nicht berücksichtigt.

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$		$\leq \gamma_1$	
42 Mo 5394	Ir L 4 α_1	J L 2 γ_1	Pr L 2 α_1 La L 2 β_1	Rh L η Pb L 5 β_1	Cl K α_1 Ce L 2 β_1 Hf L 3 α_1	As K 4 α_2 Ag L l
44 Ru 4836	Co K 3 β_1 Cp L 3 α_1	Ir L 4 β_1 Cu K 3 α_1 La L 3 β_2	Sr K 5 α_1 Mo L γ_2	Rh L β_1 Pd L α_1	Cd L η Cu K 3 β_1 Os L 3 α_1 Y K 5 α_2	Hg L 4 β_1 Br K 4 α_2 Cr K 2 β_1
45 Rh 4588	La L 2 β_2 Cr K 2 α_1	Pd L α_2 Pd L α_1	Y K 5 α_1 Hf L 3 β_1	Ag L α_3	Tb L 2 α_1 Tu L 3 γ_1 Pt L 3 α_1	Zr K 5 α_2 Cd L α_3 Ag L β_1

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$	$\leq \gamma_1$
46 Pd 4359	Rh L β_1 Sr K 5 α_1	Ag L α_1 Ag L α_3	Pr L 2 γ_1 Ru L γ_2	Rh L γ_7 Cd L β_1 Nb K 5 α_1 Rb K 4 α_2 W L 3 β_2 Hg L 3 α_1 Te L l
47 Ag 4146	Os L 3 α_1 Cr K 2 β_1 Br K 4 α_1 Pd L β_1 Th M α	Tb L 2 α_1 Rh L γ_1 Th M β Cd L α_3 Pt L 3 α_1 Pb L 4 β_1 Pr L 2 γ_1	Te L l Gd L 2 β_1 Rh L γ_2	Rb K 4 α_1 Ho L 2 α_1 Pd L γ_7 Hf L 3 γ_1 Pb L 3 α_1 Cd L β_2 Fe K 2 β_1 As K 3 α_1 Sr K 4 α_2 Os L 3 β_2
48 Cd 3948	Tb L 2 α_1 Rh L γ_1	K K α_1 W L 3 β_2 Pd L γ_1	As K 3 α_1 Ag L γ_1 Os L 3 β_2 In L β_4	Pb L 3 α_1 Sr K 4 α_2 Fe K 2 β_1 Sn L β_4 In L β_2 Se K 3 α_2 Yb L 2 α_1 Y K 4 α_2 Ni K 2 α_2
49 In 3764	Ge K 3 α_1 Sm L 2 β_2 Nd L 2 γ_1	Er L 2 α_1 Tb L 2 β_1 As K 3 α_2	Sn L β_4 Cd L γ_1 Se K 3 α_2	Yb L 2 α_1 Y K 4 α_2 Ni K 2 α_2 Er L 2 β_1 Th L 4 β_2 J L α_2 Sn L β_{11} As K 3 β_1 Zr K 4 α_2 Sb L β_3
50 Sn 3592	U L 5 β_1 Os L 3 β_1 Co K 2 α_2	Tb L 2 β_2	Sb L β_4 As K 3 β_1 In L γ_1	Er L 2 β_1 Th L 4 β_2 Zr K 4 α_2 Te L β_3 La L l Nb K 4 α_2 Ni K 2 β_1 Sb L β_{11} Cs L η
51 Sb 3432	K K β_1 Sm L 2 γ_1 Bi L 3 α_1	Co K 2 β_1 Cp L 2 α_1 Au L 3 β_2	Se K α_1 Er L 2 β_2 Te L β_3	Tl L 3 β_2 U L 4 β_2 Th L 3 α_1 Ba L η Bi L 3 β_1 Mo K 4 α_2 Cp L 2 β_1
52 Te 3282	Pt L 3 β_2 Sn L β_3 Ho L 2 β_1 W L 3 γ_1	Ca K β_1 Cu K 2 α_1 Tb L 2 γ_1	Cs L α_1 J L β_3	Zn K 2 α_2 Ma K 4 α_2 Ir L 2 α_1 Cd K 5 α_2
53 J 3142	In L γ_1 Sb L β_3 Hg L 3 β_1 Zr K 4 α_1 Hf L 2 α_1	W L 2 α_1 Yb L 2 β_1 U M δ Pb L 3 β_1 Dy L 2 γ_1	Ti K α_2 La L η	Hf L 2 β_1 Cp L 2 β_2 Cs L β_6 Ru K 4 α_2 In K 5 α_2 Ce L α_2 Te L γ_2 Ba L β_1 Ta L 2 β_2
55 Cs 2886	Te L β_2 Zn K 2 α_2 U L 4 β_1	Ga K 2 α_1 La L α_2	Ba L β_3 Ti K β_1 Te L γ_4 Va K α_2	Pb L 3 γ_1 Pr L η Ge K 2 α_1 Y K 3 α_2 Hf L 2 γ_1 Zr K 3 α_1 Sb K 5 α_1 Ce L β_4 Os L 2 β_2 Pd K 4 α_1
56 Ba 2770	Cu K 2 β_1 Os L 2 α_1 Sc K β_1 Rb K 3 α_1	J L γ_1 Ce L α_2 Ta L 2 β_2 W L 2 β_1 Ce L α_1 Au L 2 α_1	Cs L γ_5 La L β_3 Eu L l	Tl L 2 α_1 Nd L η Os L 2 β_1 Te K 5 α_1 Pr L β_4 Cs L γ_{10} Pt L 2 β_1 Nb K 3 α_1 Ag K 4 α_1 Tb L l
57 La 2660	Ga K 2 α_1 Cd K 5 α_1 Cs L β_4 Hf L 2 β_2 Ta L 2 β_1	Pr L α_1	Ir L 2 β_1 Ce L β_3 Cr K α_2	Gd L l Ba L γ_5 Th L 3 β_1 Au L 2 β_2 Mo K 3 α_2 Ba L γ_2 Nd L β_3 Cd K 4 α_1 Eu L α_2 Pr L β_{14}

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$	$\leq \gamma_1$	
58 Ce 2556	Ba L β_1 Ta L $2\beta_2$ W L $2\beta_1$ Zn K $2\alpha_2$ In K $5\alpha_1$ Ba L β_4 Au L $2\alpha_1$	Zr K $3\alpha_1$ As K $2\alpha_2$ Hf L $2\gamma_1$ As K $2\alpha_1$ Pb L $2\alpha_1$ Cs L γ_1 Os L $2\beta_2$	Ba L γ_7 Pr L β_3 Se K $2\alpha_1$ Pt L $2\beta_2$	Y K $3\beta_1$ Sm L α_2 La L γ_5 W L $2\gamma_1$	Os L $2\gamma_1$ Gd L α_1 Nd L β_{14} In K $4\alpha_1$ La L γ_2 Ma K $3\alpha_2$
59 Pr 2458	Sn K $5\alpha_2$ La L β_1 Rh K $4\alpha_1$ Sn K $5\alpha_1$	Ir L $2\beta_2$ Va K β_2 U L $3\beta_2$ Ge K $2\beta_1$ Te K $5\alpha_1$ Nb K $3\alpha_2$ Cs L γ_2	Ba L γ_3 Nd L β_3 As K $2\beta_1$ Zr K $3\beta_1$	Mo K $3\alpha_1$ Eu L α_1 Ce L γ_5	Tb L α_1 Sm L β_3 Ce L γ_2 Tu L l Pb L $2\beta_1$ Sn K $4\alpha_1$ Th L $3\gamma_1$ Ba K $5\alpha_2$
60 Nd 2365	Th L $3\beta_2$ Pb L $2\alpha_2$ Zr K $3\alpha_2$ As K $2\alpha_2$ Hf L $2\gamma_1$ Pd K $4\alpha_2$ Ce L β_1	Au L $2\beta_1$ U L $3\beta_1$	Os L $2\gamma_1$ Gd L α_1 Ma K $3\alpha_2$ Tl L $2\beta_1$	In K $4\alpha_1$ La L γ_3 Ce L γ_7 Cs K $5\alpha_2$	Sm L β_2 Pr L γ_2 Eu L β_6 Sb K $4\alpha_1$ La K $5\alpha_2$ Br K $2\beta_1$
61 II —	Th L $3\beta_1$ Cr K α_1 Bi L $2\alpha_1$ Va K β_1 Ce L β_6 Ta L $2\gamma_1$ Ir L $2\beta_2$	Br K $2\alpha_2$ Cr K β_1 Hg L $2\beta_2$	Pb L $2\beta_1$ Sn K $4\alpha_1$ Th L $3\gamma_1$ Ce L γ_3 Ru K $3\alpha_2$	Sm L β_3 Pr L γ_1 Tm L l Ba K $5\alpha_2$ Fe K α_2	Ce K $5\alpha_2$ Gd L β_6 Nd L γ_2 Er L α_2 Hg L $2\gamma_1$ Te K $4\alpha_1$ Ma K $3\beta_1$ Eu L β_{10} Co K α_2 Tb L β_4
62 Sm 2195	Se K $2\alpha_1$ Ce L β_2 Pt L $2\beta_2$ Ce L β_{10} W L $2\gamma_1$ J K $5\alpha_1$	Ce L γ_2 Tb L α_2 Se K $2\beta_1$	Dy L γ Eu L β_3 Nd L γ_9 La K $5\alpha_2$	Yb L l Pr L γ_{10} Sb K $4\alpha_1$	Tl L $2\gamma_1$ Ta L l Gd L β_7 Ru K $3\beta_1$ J K $4\alpha_1$ Tu L α_1 Dy L β_4
63 Eu 2116	Mo K $3\alpha_1$ Nd L $3\beta_3$ Pr L β_2 As K $2\beta_1$	Fe K α_3 Dy L α_2 Pt L $2\gamma_1$ Th L $2\alpha_1$ Bi L $2\beta_2$ Mn K β_1	Ho L γ U L $2\alpha_1$ Gd L β_3 Ma K $3\beta_1$	Te K $4\alpha_2$ Pr L γ_4 Ce K $5\alpha_2$ Nd L γ_2	Ad L α_1 Sm L γ_2 Ho L β_4 Y K $2\alpha_1$ Gd L γ_5 Tb L β_7 Nd K $5\alpha_2$ Ni K α_1 Rb K $2\beta_1$ Rh K $3\beta_1$
64 Gd 2042	Os L $2\gamma_1$ Ce L γ_1 In K $4\alpha_1$ Nd L β_2	Ho L α_2 Rh K $3\alpha_2$ Au L $2\gamma_1$ Rb K $2\alpha_1$ Ho L α_1 Rh K $3\alpha_1$	Er L γ Sr K $2\alpha_1$ Fe K β_2 Tu L α_2 J K $4\alpha_1$	Pd K $3\alpha_1$ Nd L γ_4 Tb L β_6 Tl L $2\gamma_1$ Sm L γ_9	Sm L γ_4 Cs K $4\alpha_1$ Dy L β_7 Eu L γ_3 Hf L α_2 Cd K $3\alpha_1$ Er L β_4 Gd L γ_9 Th L $2\beta_2$ Zr K $2\alpha_2$

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung).

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$		$\leq \gamma_1$	
65 Tb 1972	Se K 2 β_1	Hg L 2 γ_1	Tu L η	Nd K 5 α_2	Ba K 4 α_1	Cu K α_1
	Ir L 2 γ_1	Co K α_1	Yb L α_2	Dy L β_6	In K 3 α_1	Ta L α_2
	Pb L 2 β_1	Er L α_1	W L l	Ag K 3 α_1	Tu L β_1	Gd L γ_3
	Sm L β_3	Co K α_3	Pb L 2 γ_1		Th L 2 β_1	Hf L η
	Sn K 4 α_1	Pd K 3 α_2			Dy L γ_5	
	Pr L γ_1					
66 Dy 1905	Eu L β_1	Sm L γ_1	Rh K 3 β_1	Yb L η	Er L β_9	Gd L γ_4
	Pt L 2 γ_1		Eu L γ_8	Bi L 2 γ_1	La K 4 α_1	Y K 2 β_1
	Th L 2 α_1		Ho L β_6	Co K β_1	Tb L γ_2	W L α_1
	Bi L 2 β_2		Cp L α_1	Cs K 4 α_2	Yb L β_1	Sn K 3 α_1
	Mn K β_1		Cd K 3 α_2		Ta L η	Gd K 5 α_2
					Tu L β_2	Ho L γ_5
				Au L l		
67 Ho 1841	Au L 2 γ_1	Sm L γ_2	Cp L η	Zr K 2 α_1	Ce K 4 α_1	Nd L γ_4
	Rb K 2 α_1	Tb L β_5	Hf L α_1	Sm K 5 α_2	Cd K 3 β_1	Hg L l
	Gd L β_1	Ni K α	Er L β_6	Sr K 2 β_1	W L η	Mo K 2 α_1
	U L 2 α_2	Rb K 2 β_1	Gd L γ_1	Pd K 3 β_1	Cp L β_6	Dy L γ_3
	Rh K 3 α_1	Ni K α_3	Tb L β_7	Ba K 4 α_2	Tb K 5 α_2	Yb L β_2
					Sb K 3 α_1	Er L γ_5
				Zr K 2 β_1		
68 Er 1780	Hg L 2 γ_1	Gd L γ_1	Hf L η	Ta L α_1	Hf L β_6	Dy L γ_4
	Co K α_1	Eu L γ_3	Dy L γ_5	Eu K 5 α_2	Dy K 5 α_2	Ta L η
	Tb L β_4	Th L 2 β_2	Tu L β_6	U L 2 β_2	Te K 3 α_2	Ho L γ_3
	Tb L β_1	Zr K 2 α_2	Nb K 2 α_2	La K 4 α_2	In K 3 β_1	Ir L α_2
	Nd L γ_3	Hf L α_2			Cp L β_{11}	
69 Tu —	Tl L 2 γ_1	Cu K α_1	W L α_1	Dy L γ_1	Nd K 4 α_1	Ho L γ_4
	Ta L l	In K 3 α_1	Tb L γ_3	Sn K 3 α_1	Bi L l	Er L γ_3
	Sm L γ_1	Cu K α_3	Ta L η	Yb L β_6	J K 3 α_2	Pt L α_1
	Dy L β_4	Ta L α_2	Gd K 5 α_2	Ho L γ_5	Hf L β_7	Ta L β_3
		Tb L γ_1	Au L l		Yb L γ_5	Sn K 3 β_1
		Th L 2 β_1			Th L 2 γ_1	Ho K 5 α_1
	Ta L α_1					
70 Yb 1668	Dy L β_3	Ni K β_2	Ce K 4 α_1	Tb L γ_4	Au L α_1	Er L γ_4
	Tb L β_2	Y K 2 β_1	Cd K 3 β_1	Hg L l	Ta L β_8	Tu L γ_3
	W L l	Tb L γ_2	W L η	Mo K 2 α_1	Mo K 2 β_1	W L β_3
	Pb L 2 γ_1	W L α_1	U L 2 β_3	Cp L β_6	Er K 5 α_1	Sm K 4 α_2
	Y K 2 α_2	Sn K 3 α_1	Ho L γ_1	Dy L γ_3		
	Eu L γ_1	Tb L γ_3	Tb K 5 α_2	Sb K 3 α_1		
	Ni K α_2	Dy L γ_1	Er L γ_5	Zr K 2 β_1		
	Sm L γ_2					
	Tb L β_5					
71 Cp 1616	Bi L 2 γ_1	Zn K α_1	Cu K β_2	Hf L β_1	Tu L γ_4	Sm K 4 α_1
	Dy L β_2	Tb L γ_4	Dy L γ_4	Dy K 5 α_2	Rh K 2 α_1	Yb L γ_3
	Ho L β_3	Mo K 2 α_2	Ho L γ_2	Te K 3 α_2	Tl L α_2	Os L β_4
	Co K β_1	Sb K 3 α_2	Er L γ_1	In K 3 β_1	Hf L γ_5	Cs K 3 α_2
	Cd K 3 α_2	Dy L γ_2	Ir L α_2		Eu K 4 α_2	W L β_{10}
		Hg L l				
		W L η				
		Yb L β_2				
		Ho L γ_1				

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$	$\leq \gamma_1$	
72 Hf 1566	Zr K $2\alpha_1$ Ho L β_2 Sr K $2\beta_1$ Er L β_3	Cu K β_2 Ho L γ_2 Cp L β_2 Te K $3\alpha_2$ Er L γ_1 Ir L α_2	Cp L β_3 Nd K $4\alpha_1$ Ta L β_1 Ho L γ_4 Bi L l	Nb K $2\beta_1$ Ho K $5\alpha_2$ Pt L α_2 Er L γ_2 Tu L γ_1	Yb L γ_4 Os L β_3 Pd K $2\alpha_2$ Ir L β_6 Gd K $4\alpha_2$ Cp L γ_3 As K α_2 Pb L α_1 Ta L γ_5 Ba K $3\alpha_2$
73 Ta 1518	Cu K α_3 In K $3\alpha_1$ Tb L γ_1 Th L β_1 Er L β_2	Nb K $2\beta_1$ Hf L β_2 Pt L α_2 Er L γ_2 Bi L l	W L β_6 Ru K $2\alpha_1$ Zn K β_2 Tu L γ_2	Au L α_2 Er K $5\alpha_2$ Er L γ_4	Ru K $2\beta_1$ Bi L α_1 Cp L γ_4 Pt L β_5 Ir L β_3 Tb K $4\alpha_2$ W L γ_5 Ge K β_1 Ag K $2\alpha_2$ La K $2\alpha_2$
74 W 1473	Ni K β_2 Tb L γ_2 Yb L β_1 Sn K $3\alpha_1$ Dy L γ_1	Au L α_2 Ru K $2\alpha_1$ Ta L β_2 Zn K β_2 Au L α_1 Yb L γ_1	Ge K α_1 Ta L β_3 Hg L α_1 Sm K $4\alpha_1$	Sb K $3\beta_1$ Pt L η Rh K $2\alpha_2$	Ir L β_5 Pt L β_2 Ta L γ_3 Pb L η Ce K $3\alpha_2$ Se K α_1 Hf L γ_4 Dy K $4\alpha_2$ Rh K $2\beta_1$
75 Re 1430	Cp L β_4 U L $2\beta_1$ Zn K α_1 Ce K $4\alpha_1$ Mo K $2\alpha_2$ Sb K $3\alpha_2$ Dy L γ_2 Hg L l W L η	W L β_2 Pt L η Hf L α_1 Hg L β_3 Rh K $2\alpha_2$ Yb L γ_2 U L $2\gamma_1$	Hf L γ_5 Tl L α_1 Yb K $5\alpha_2$ Au L η Te K $3\beta_1$	Eu K $4\alpha_2$ Os L β_6 W L β_9 Cs K $3\alpha_1$	Hg L β_4 Au L β_2 W K $5\alpha_2$ Ta L γ_4 Ho K $4\alpha_2$ Pt L β_{10} Tl L β_6 Ce K $3\alpha_1$ Cd K $2\alpha_1$ U L l W L γ_3 Bi L η As K β_1
76 Os 1388	Cp L β_3 Cu K β_1	Ga K β_1 Tl L α_1 Au L η Pb L α_2 Cs K $3\alpha_1$	Cp L γ_3 As K α_1 Ir L β_6 Gd K $4\alpha_2$ Ba K $3\alpha_2$	Hf L γ_1 Pb L α_1 Ta L γ_5 Pd K $2\alpha_1$ Hg L η Ir L β_8 W L γ_4 Pb L β_6 Tl L β_1	
77 Ir 1349	Hf L β_3 Pb L l Ta L β_4 Ga K α	Os L β_2 Pd K $2\alpha_1$ Ba K $3\alpha_1$ Hg L η Bi L α_2 Ru K $2\beta_2$	Ru K $2\beta_1$ Cp L γ_4 Pt L β_4 Ta L γ_1 W L γ_5 Tl L η La K $3\alpha_2$	Bi L α_1 Os L β_5 Hf L γ_3 Tb K $4\alpha_2$ Ge K β_1 Ag K $2\alpha_2$	Hg L γ_1 Ag K $2\beta_1$ Se K β_1 Sn K $2\alpha_2$ Pb L β_1 Nd K $3\alpha_1$ Bi L β_6 Tl L β_7 Pt L γ_5
78 Pt 1310	Bi L l Er L γ_3 J K $3\alpha_1$ Ta L β_3 Th L $2\gamma_1$ W L β_4	Ir L β_8 Ge K β_1 Tl L η La K $3\alpha_1$ Ag K $2\alpha_1$ Th L l Au L β_6 Ta L γ_6 Se K α_2	U L l Au L β_4 Ta L γ_2 Hf L γ_4 Pb L η	La K $3\alpha_1$ Ir L β_5 Se K α_1 Dy K $4\alpha_2$ Rh K $2\beta_1$	Yb K $4\alpha_2$ Pb L β_7 Ir L γ_3 Au L γ_5 Th L α_1 Bi L β_2 Pt K $5\alpha_2$ Cd K $2\beta_1$ Sb K $2\alpha_2$

Tabelle 27. Linienkoinzidenzen. (Fortsetzung.)

Element	$\leq \alpha_1$	$\leq \beta_1$	$\leq \beta_2$	$\leq \gamma_1$	
79 Au 1274	Ru K 2 α_1 Zn K β_2 W L β_1 Ta L β_8 Yb L γ_1 Mo K 2 β_1	Rh K 2 β_1 Ce K 3 α_2 Pt L β_7 Hg L β_6 Cd K 2 α_2	Dy K 4 α_1 Hg L β_4 Cd K 2 α_1 W L γ_2 Ta L γ_4 As K β_1	Pt L β_5 Ce K 3 α_1 W K 5 α_2 U L l Bi L η	Br K β_1 Sm K 3 α_1 Bi L β_5 W K 5 β_1 Hg L γ_5 Pt L γ_3 Rb K α_1 Pb L β_9 U L α_2
80 Hg 1239	W L β_2 Pt L γ Rh K 2 α_2	As K β_1 Ti L β_6 Au L β_7 Br K α_2 Pd K 2 β_1	W K 5 α_1 Ho K 4 α_1 Au L β_5 Tl L β_4 Er K 4 α_2	As K β_2 Pd K 2 β_1 Br K α_1 In K 2 α_1 W L γ_4	U L α_1 Te K 2 α_1 Bi L β_9 Eu K 3 α_1 In K 2 β_1 Au L γ_3 Tl L γ_5
81 Tl 1205	Ga K β_1 Cs K 3 α_2 Os L β_6 W L β_9 Au L η	Os L γ_1 In K 2 α_1 Pb L β_6 Tl L β_1 Hg L β_7 Nd K 3 α_2	In K 2 α_1 Hg L β_5 Er K 4 α_1	Au L β_2 Nd K 3 α_2 Pb L β_4	Sr K α_1 Sn K 2 β_1 J K 2 α_1 Gd K 3 α_1 Hg L γ_2 Au L γ_4 Pb L γ_5 W K 4 α_2
82 Pb 1173	Cp L γ_3 Ba K 3 α_2 Os L β_3 Hf L γ_1 Ir L β_4 As K α_1 Ta L γ_5 Pd K 2 α_1	Se K β_1 Ag K 2 β_1 Ir L γ_1 Pt L γ_5 Sn K 2 α_1 Tl L β_5 Bi L β_4	Ag K 2 β_1 Pt L γ_5 Ir K 5 α_2 Se K β_2	Ir L γ_1 Sn K 2 α_2 Tl L β_5 Bi L β_4	Bi L γ_5 Hg L γ_4 Sb K 2 β_1 Rb K β_1 Tl L γ_3 W K 4 α_1 Y K α_2 Th L β_6
83 Bi 1142	Ru K 2 β_1 Os L β_5 Pt L β_4 Ir L β_3 Ta L γ_1	Ir L γ_3 Pt L γ_1 Au L γ_5 Th L α_1 Pb L β_5 Cd K 2 β_1 Sb K 2 α_2	Ir L γ_3 Au L γ_5 Pt K 5 α_2 Cd K 2 β_1	Pt L γ_1 Th L α_1 Pb L β_5 Sb K 2 α_2	Rb K β_2 Tl L γ_4 Pb L γ_3 U L η
90 Th 954	Ir L γ_3 Pt L γ_1 Au L γ_5 Bi L β_2 Pb L β_5 Cd K 2 β_1 Sb K 2 α_2	Ba K 2 α_1 J K 2 β_1 Sr K β_2 La K 2 α_2 Nb K α_2	Te K 2 β_1 U L β_6 Pb L γ_4 Sr K β_1	Zr K α_2 Bi L γ_6 Ir K 4 α_2	Nb K β_1 Nb K β_2 W K 2 α_2 Pt K 4 β_1 Ru K α_2
92 U 909	Bi L β_5 Br K β_2 Te K 2 α_2 Au L γ_2	Ce K 2 α_2 Mo K α_2 Zr K β_1	Th L β_5 Th L β_3 Pt K 4 α_1	Bi L γ_4 Nb K α_2 Y K β_1	W K 3 α_2 Rh K α_1 Mo K β_2

14. Quantitative Röntgenspektralanalyse.

Um aus dem Röntgenspektrogramm quantitativ den Gewichtsanteil eines Elementes in einer Substanz zu bestimmen, kann sowohl das Emissionsspektrum als auch das Absorptionsspektrum Verwendung finden. Die Absorptionsanalyse ist in ihren physikalischen Grundlagen leichter zu übersehen wie die Emissionsanalyse; aus technischen Gründen ist sie jedoch in ihrer Anwendung auf die Elemente, die hochatomiger sind als Molybdän, beschränkt. Besonders geeignet sind für die Absorptionsanalyse solche Fälle, in denen ein hochatomiges Element in einem Stoff zu bestimmen ist, welcher sonst nur leichtatomige Elemente enthält. Die Emissionsanalyse hat den Vorzug sich mit noch kleineren Substanzmengen begnügen zu können und liefert beim Vergleich benachbarter Elemente, besonders beim Vorliegen von Verbindungen mit hoher Verdampfungstemperatur im Durchschnitt gute Resultate. Doch ist eine allgemeine Anwendung der Methode nicht ohne besondere Prüfung jedes einzelnen Falles durch eine Kontrollbestimmung an einer Mischung ähnlicher Zusammensetzung möglich, weil sonst erhebliche Fehlbestimmungen zustande kommen können (Coster und Nishina).

A. Emissionsanalyse.

Daß es nicht ohne weiteres gestattet ist, aus der Intensität der Röntgenspektrallinien eines Stoffes Schlüsse zu ziehen in bezug auf das Mengenverhältnis der in ihm enthaltenen Elemente, geht aus den Mineralanalysen von Hadding hervor (Tabelle 28). Die Stärke der Spektrallinien ist dem prozentualen Gehalt der Elemente im Präparat nicht proportional; kleine Mengen liefern noch relativ kräftige Linien.

Tabelle 28. Mengenverhältnis der Elemente im Monazitsand nach Hadding (Werte für Cer = 10 gesetzt).

Element	Chemische Analyse	Röntgenanalyse	Serie, der die betreffende Linie angehört
Cer	10	10	L
Thorium	2	5	L
Blei	0,1	5	L
Eisen	0,1	4	K
Yttrium	0,2	{ 4 7	K L
		(Gadolinium)	

Als Ursache dafür, daß die Linienintensitäten nicht proportional den Gewichtsanteilen der Elemente im Präparat sich verhalten, sind eine Reihe von Faktoren¹ in Betracht zu ziehen (Glocker und Frohnmayer):

¹ Abgesehen von der (bei Kalkspat geringen) Änderung des Reflexionsvermögens des Kristalles mit der Wellenlänge.

1. Unterschiede in dem Strahlungsvermögen der verschiedenen Atomarten.

2. Schwächung der Eigenstrahlung eines Atomes innerhalb des Präparates, sowie unter Umständen Verstärkung der Eigenstrahlung einer Atomart durch die Eigenstrahlung einer anderen in dem Präparat oder im Antikathodenmaterial enthaltenen Atomart.

3. Änderung der Zusammensetzung des Präparates durch Verdampfung einzelner Bestandteile unter der Wirkung der Kathodenstrahlen.

4. Unterschiede in der Empfindlichkeit der photographischen Platte bzw. der Ionisationskammer gegenüber von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, sowie Aufhören der Proportionalität zwischen Schwärzung und Strahlungsintensität bei hohen Schwärzungsgraden.

1. Zunächst ist es ohne weiteres verständlich, daß die Intensitäten von Linien verschiedener Serien z. B. L_{α_1} und K_{α_1} , wegen der verschiedenen Anregungsbedingungen nicht miteinander verglichen werden können. Vergleichbar ist nur die Stärke entsprechender Linien gleicher Serie z. B. L_{α_1} von Cer und L_{α_1} von Gadolinium. Ferner ist zu berücksichtigen daß die Linienintensität mit der Differenz zwischen der Erregungsspannung V_0 der Serie des betreffenden Elementes und der Betriebsspannung V zunimmt. Für L_{α_1} von Cer ist $V_0 = 6540$ Volt, für L_{α_1} von Gadolinium ist $V_0 = 8370$ Volt. Die Intensitäten der beiden Linien verhalten sich dann

$$\begin{aligned} I_{\text{Ce}} : I_{\text{Gd}} &= 3,4 : 1, \text{ wenn } V = 10\,000 \text{ Volt} \\ &= 1,3 : 1, \quad \text{,, } V = 17\,000 \text{ Volt} \\ &= 1,2 : 1, \quad \text{,, } V = 24\,000 \text{ Volt ist.} \end{aligned}$$

Bei weiterer Spannungszunahme nähert sich das Verhältnis immer mehr dem Wert 1:1. Beim Vergleich von Linienintensitäten zweier Elemente wählt man daher die Betriebsspannung ziemlich hoch, mindestens doppelt so groß als die größere der beiden Erregungsspannungen. Handelt es sich zudem noch um einen Vergleich zweier im periodischen System aufeinander folgender Elemente mit geringen Unterschieden der Erregungsspannungen, so kann der Einfluß dieser Fehlerquelle praktisch ausgeschaltet werden.

Die Frage, ob unter sonst gleichen Umständen das Strahlungsvermögen zweier Atomarten gleich ist, bedarf noch einer eingehenden experimentellen Klärung. Für die praktische Spektralanalyse kann nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden, daß benachbarte Elemente gleiches Strahlungsvermögen besitzen. Nach den Untersuchungen von Coster und Nishina, von denen später ausführlicher die Rede sein wird, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß das Strahlungsvermögen¹

¹ d. h. die Intensität der Linien, nicht aber die Lage der Linien.

einer Atomart durch andere auf der Antikathode anwesende Atomarten beeinflusst wird.

2. Die Eigenstrahlung eines Atomes erleidet durch Absorption in den Atomen der darüberliegenden Schichten des Präparates eine Schwächung, die von der Wellenlänge der Eigenstrahlung und von der Art der anderen Atome abhängt. Der Gewichtsanteil eines Elementes mit kurzwelliger Eigenstrahlung wird daher bei Beurteilung der Linienintensität leicht überschätzt. Im gleichen Sinne wirkt die verschiedene Eindringungstiefe der Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit. Atome, zu deren Erregung große Kathodenstrahlgeschwindigkeiten erforderlich sind, können auch noch in tieferen Schichten des Präparates zur Strahlungsemission gebracht werden, während bei den von langsamen Kathodenstrahlen angeregten Atomen hauptsächlich nur die Atome der obersten Schicht Röntgenstrahlen aussenden.

Der theoretisch vorausgesagte Fall, daß beim Vorhandensein zweier chemisch benachbarter Elemente die Eigenstrahlung des einen durch die Eigenstrahlung des anderen Elementes angeregt wird, so daß die Intensitäten der Linien des ersten Elementes verstärkt werden, ist von Günther, Stranski und Wilcke experimentell beobachtet worden:

Bei einer Mischung von Chrom und Kupfer im Verhältnis 46:54, waren die Linien des Chroms, dessen Eigenstrahlung von der des Kupfers angeregt werden kann, intensiver als dem Gewichtsanteil entspricht; das Verhältnis der Linienintensitäten war 60:40. Wurde die gegenseitige Beeinflussung der beiden Atomarten durch Einbetten in Quarzpulver (8 Moleküle SiO_2 auf je 1 Atom Cr und Cu) verhindert, so ergab sich das Verhältnis der Linienintensitäten zu 46,3:53,7, also nahezu übereinstimmend mit den Gewichtsanteilen der Elemente.

In ähnlicher Weise kann die Eigenstrahlung einer Atomart durch die Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials erregt und dadurch verstärkt werden, z. B. Eisen auf einer Kupferantikathode. Für den qualitativen Nachweis von Spuren eines Elementes kann dieser Vorgang benutzt werden, um die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises zu steigern.

Bei quantitativen Bestimmungen läßt sich durch Verwendung einer Antikathode aus Silber¹, falls die Betriebsspannung 25000 Volt nicht überschreitet, oder aus Aluminium ein störender Einfluß der Atome der Antikathode vermeiden.

3. Haben die Verbindungen, in denen die einzelnen Elemente auftreten, verschiedene Verdampfungstemperaturen, so werden die flüchtigeren Bestandteile des Präparates infolge der starken Erwärmung

¹ Silber ist der besseren Wärmeleitung wegen vorzuziehen.

der Antikathode durch den Aufprall der Kathodenstrahlen ins Vakuum verdampfen. Die Zusammensetzung des Präparates ändert sich im Lauf der Exposition; die Intensität der Linien der flüchtigen Bestandteile ist auf dem Spektrogramm geringer als dem Gewichtsanteil im ursprünglichen Präparat entspricht. Die von Stintzing vorgeschlagene Einbettung der zu analysierenden Substanz in hitzebeständige, leichtatomige Stoffe (Graphit, Wasserglas u. a.) vermindert zwar den Einfluß dieser Fehlerquelle, vermag sie jedoch nicht völlig zu beseitigen (Bert-hold). Durch Beschränkung der Stromstärke und Spannung der Röntgenröhre kann ebenfalls das Verdampfen herabgesetzt werden.

4. Bei der Ausmessung der Linienintensitäten mittels Ionisationskammer, kann nach Gleichung (12) aus dem Ionisationsstrom die Intensität der Linie ermittelt werden. Bei einer Bestimmung durch Photometrieren der photographisch aufgenommenen Linien muß die Empfindlichkeit der photographischen Platte gegenüber Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge gemäß Abb. 45 berücksichtigt werden. Langwellige Linien zeigen daher im Spektrum immer eine stärkere Schwärzung als eigentlich ihrer Intensität zukommen würde. Bei der photographischen Vergleichung können die Linienintensitäten von nur spurenweise vorhandenen Elementen leicht dadurch überschätzt werden, daß die als Bezugslinien gewählten, stark geschwärzten Linien der Hauptbestandteile infolge des Schwärzungsgesetzes (Abb. 44) eine der Strahlungsintensität längst nicht mehr proportionale Schwärzung aufweisen. Die photographische Platte ist nicht imstande Intensitätsverhältnisse, die größer als 1:10 sind, richtig wiederzugeben.

Unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Gesichtspunkte und unter Beschränkung des Intensitätsvergleiches auf benachbarte Linien¹ im Spektrum, kann, wie die ausgedehnten Untersuchungen von V. M. Goldschmidt und Thomassen im Gebiet der seltenen Erden zeigen, die quantitative Röntgenspektralanalyse gut brauchbare Ergebnisse liefern. Die seltenen Erden wurden in Form von Oxyden analysiert, die an und für sich schon eine sehr hohe Verdampfungstemperatur haben. An künstlichen Gemischen der reinen Oxyde wurde die Proportionalität zwischen der Intensität der L_{α_1} -Linien und den Gewichtsanteilen der Bestandteile für die Elemente Lanthan bis Samarium nachgeprüft.

Gegenüber der üblichen Bestimmung der Linienintensität photographischer Spektren mit Hilfe eines Mikrophotometers bietet das von Günther und Wilcke angewandte² Verfahren der Kornzählung

¹ Die bei Verwendung von nicht evakuierten Spektrographen erforderliche Korrektion für den Absorptionsverlust der langwelligeren Strahlen ($\lambda > 2 \text{ \AA}$) in der Luft kommt hierbei in Wegfall.

² Die Kornauszählung als Methode der Schwärzungsmessung wurde von Eggert und Noddack in die Photochemie eingeführt.

den Vorteil, daß kleine Schwärzungen besonders gut ausgemessen werden können. Kleine Schwärzungen entstehen schon bei kurzen Expositionszeiten und bei geringer Stromstärke, und bedeuten somit eine erhebliche Verminderung der Gefahr einer Konzentrationsänderung des Präparates durch Verdampfen. Die Platte wird schwach entwickelt und die Zahl der Silberkörner bei 800facher Vergrößerung unter dem Mikroskop gezählt. Am besten meßbar sind Schwärzungen zwischen $S = 0,08$ und $S = 0,27$. Bei größeren Schwärzungen sind häufig mehrere Silberkörner zusammengeballt; derartige Agglomerationen beeinträchtigen stark die Genauigkeit der Zählung. In dem gut meßbaren Schwärzungsbereich können höchstens Intensitätsverhältnisse 1:3 bestimmt werden; um auch Linien mit größeren Intensitätsunterschieden messen zu können, wird die stärkere Linie durch ein Filter bekannter Dicke (Aluminiumfolie) in berechenbarer Weise geschwächt. Für eine Mischung von Eisen- und Kobalt mit der Zusammensetzung 50:50 ergab z. B. die Röntgenanalyse unter Verwendung der Kornzählung 50,5:49,5, also eine recht gute Übereinstimmung.

Nach einem von Coster und Hevesy bei der Entdeckung des Hafniums ausgearbeiteten Verfahren, wird eine bekannte Menge eines benachbarten Elementes — im vorliegenden Fall Tantal — zugesetzt und die Intensität der Tantallinien mit der des Hafniums verglichen. Meistens wird das Verfahren in folgender Form angewandt: Es werden mehrere Mischungen mit verschiedenen Tantalkonzentrationen hergestellt und röntgenspektroskopisch geprüft. Derjenige Tantalzusatz, dessen Spektrallinien gleiche Schwärzung wie die Hafniumlinien aufweisen, ist gleich der gesuchten Menge Hafnium in dem Zirkonoxyd.

Wie von Coster und Nishina festgestellt wurde, ist es für die Linienintensitäten nicht gleichgültig, in welcher chemischen Verbindung das Tantal beigemischt wurde (Tabelle 29). Während die verschiedene Wirkung der beiden Tantaloxycide möglicherweise auf Unterschiede ihrer Verdampfungstemperatur zurückzuführen

sind, ist der Einfluß des Cassiopeumzusatzes bei der dritten Analyse noch völlig ungeklärt. Cassiopeum ist das dem Hafnium im periodischen System vorangehende Element; eine Erregung der Eigenstrahlung des Hafniums oder Tantals durch diesen Zusatz kommt nicht in Frage.

Tabelle 29.

Nr. der Analyse	Zusammensetzung	Intensitätsverhältnis der L_{α_1} -Linie
1	3% TaO ₂	1
	2,7% HfO ₂	1
	94,3% ZrO ₂	—
2	3% Ta ₂ O ₅	1
	2,7% HfO ₂	2,5
	94,3 ZrO ₂	—
3	3% TaO ₂	1
	2,7% HfO ₂	2,5
	7,0% Cp ₂ O ₃	—
	87,3% ZrO ₂	—

In ähnlicher Weise ergab sich beim Zusatz wachsender Mengen von CaSO_4 zu einem Gemisch von SnO und Sb_2O_3 , daß die Sn-Linien im Verhältnis zu den Sb-Linien immer schwächer und schwächer wurden. In diesem Fall ist die Erklärung wohl darin zu suchen, daß durch den Zusatz von CaSO_4 das Wegdampfen des leichter flüchtigen Sb_2O_3 verhindert wird.

Änderungen der Stromstärke und der Spannung (in gewissen Grenzen) sowie der Expositionszeit bewirken keine wesentlichen Änderungen im Verhältnis der Linienintensitäten; die relative Intensität der Spektrallinien ist konstant für eine bestimmte chemische Zusammensetzung, ist aber nicht direkt proportional der chemischen Konzentration der Elemente.

Coster und Nishina benutzen daher zur quantitativen Röntgenspektralanalyse ein abgeändertes, mehr empirisches Verfahren, dessen Anwendungsgebiet auf Mischungen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung beschränkt ist. Soll z. B. in einer Mischung von $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ der Hafniumgehalt festgestellt werden, so sind zunächst verschiedene Mischungen von den reinen Oxyden des Hafniums, des Zirkons und des Tantalos, das als Vergleichssubstanz dient, in bekannten Verhältnissen herzustellen und zu spektroskopieren. Ist der Faktor ermittelt mit dem die Tantalmenge zu multiplizieren ist, um die Hafniummenge zu erhalten, welche gleichstarke Linien liefert z. B. für Ta_2O_5 $\frac{1}{2,5} = 0,4$, so kann bei Hafnium-Zirkonoxydmischungen mit unbekanntem Mischungsverhältnis der Hafniumgehalt aus der Schwärzung der Tantallinien und der Hafniumlinien durch Zusatz von bekannten Mengen von Ta_2O_5 spektroskopisch bestimmt werden. Wenn die dritte Komponente, in diesem Fall Zirkonoxyd, das Linienverhältnis beeinflußt, so sind eine Reihe von Mischungen bekannter Zusammensetzung mit verschiedenem Zirkonoxydgehalt herzustellen zur Ermittlung des Umrechnungsfaktors für die Linienvergleiche von Hf und Ta als Funktion des Zirkonoxydgehaltes. Die Ausführung einer röntgenspektroskopischen Bestimmung des Hafniumgehaltes in einer solchen Mischung hat dann die Kenntnis der übrigen Bestandteile der Mischung und ihrer ungefähren Mengenanteile zur Voraussetzung, was eine außerordentliche Beschränkung in der praktischen Anwendung der Methode bedeutet.

Wenn die Methode auf eine solche, für den Einzelfall ausgearbeitete, empirische Grundlage gestellt wird, können ebensogut an Stelle entsprechender Linien einer Serie z. B. L_{α_1} , auch nicht korrespondierende Linien zum Vergleich herangezogen werden. Dies bringt den Vorteil mit sich, sehr nahe beieinander liegende Linien benutzen zu können. Hevesy und Jantzen verwenden zur Hafniumbestimmung von Mine-

ralien den Vergleich der Intensität von L_{β_1} des Hafnium mit L_{β_2} des in bekannter Menge als Oxyd zugefügten Cassiopeum. Bei 20000 Volt Spannung sind die beiden Linien gleich intensiv, wenn die Menge Cp_2O_3 2,6mal so groß ist als die Menge HfO_2 . Dieses Verhältnis ändert sich nicht wesentlich bei starker Änderung des Zirkonoxidgehaltes. Zur Bestimmung des Zirkongehaltes wurde das Oxyd des Yttriums zugesetzt. Bei Gleichheit der Intensität von L_{α_1} des Zirkonium und L_{β_1} des Yttrium ergibt sich bei 25000 Volt Spannung die Menge ZrO_2 aus der bekannten hinzugefügten Menge Y_2O_3 nach Division mit 2,1. Das Verhältnis ist konstant bei starker Änderung des Gehaltes an HfO_2 . Auf diese Weise konnte der Zirkongehalt von Hafniumpräparaten bis zu Konzentrationen von 0,1% herab mit einer Genauigkeit von 1:10 ermittelt werden.

B. Absorptionsanalyse.

Die Größe des Absorptionssprunges, d. h. das Verhältnis der Intensität des kontinuierlichen Spektrums zu beiden Seiten einer Absorptionskante, ist nach Glocker und Frohnmayer von der durchstrahlten Masse p des betreffenden Elementes in einfacher Weise¹ abhängig:

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-c \cdot p}. \quad (28)$$

p ist die von einem Strahlenbündel von 1 qcm durchsetzte Masse und wird gemessen in gr/qcm.

Die für jedes Element charakteristische Konstante c kann theoretisch aus den Absorptionsgesetzen berechnet werden, sie ist gleich der Differenz der Werte des

Massenabsorptionskoeffizienten beiderseits der Absorptionskante. Direkte ex-

perimentelle Bestimmungen durch Verwendung von absorbierenden Schichten mit bekannter Masse ergaben die in Tabelle 30 enthaltenen Werte. Die Werte für die zwischenliegenden Elemente können durch Interpolation aus der Kurve Abb. 88 erhalten werden.

Die von einem 1 qcm großen Strahlenbündel durchstrahlte Masse P des Stoffes, der das zu bestimmende Element enthält, wird durch Aus-

Tabelle 30.
Zahlenwerte der Konstanten c .

Element	K-Absorptionskante	L_1 -Absorptionskante
42 Mo	69	—
47 Ag	45	—
50 Sn	34	—
51 Sb	31	—
56 Ba	24	—
58 Ce	22,5	—
74 W	8	—
82 Pb	5,7	—
90 Th	3,2	50
92 U	—	45

¹ Die Gl. ist ungültig für die Br- und Ag-Absorptionskante bei photographischer Intensitätsmessung; die für diesen Fall gültige Beziehung ist aus der Arbeit von Glocker und Frohnmayer (S. 373) zu entnehmen.

messen der Oberfläche der Schicht und durch Wägung ermittelt. Der zu untersuchende Stoff kann in beliebiger fester oder flüssiger Form (Pulver, Lösung, Blech) in den Strahlengang gebracht werden.

Bei löslichen Stoffen erfolgt die Röntgenanalyse am besten in flüssiger Form, weil durch Veränderung der Konzentration der Lösung leicht Absorptionssprünge von passender Größe erzeugt werden können. Zu starke Absorption ist wegen der langen Expositionszeiten zu vermeiden; zu kleine Absorptionssprünge andererseits sind auch nicht günstig,

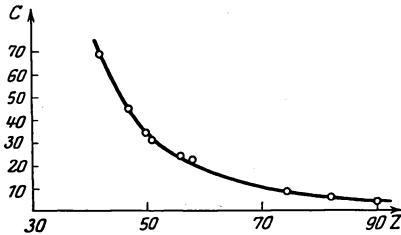


Abb. 88. Abhängigkeit der Konstante von Absorptionsanalysen von der Atomnummer.

weil der Fehler bei der Ausmessung¹ sehr groß ist. Um mit kleinen Substanzmengen auskommen zu können, wird die absorbierende Schicht an der Stelle des kleinsten Strahlungsquerschnittes, hinter dem Spalt des Spektrographen, angebracht. Metallbleche und Glasproben können ohne weitere Zurichtung untersucht werden. Pul-

verförmige Stoffe, die schwerlöslich sind, werden nach vorhergegangener sorgfältiger Pulverisierung mit Graphit vermischt² und in eine Hartgummiküvette eingefüllt, deren Ausdehnung in der Strahlrichtung 5 oder 10 mm beträgt. Ebenfalls in Hartgummiküvetten werden Lösungen untersucht; infolge der Wärmestrahlung der heißen Antikathode von Coolidgegeröhren können durch Verdunstung Konzentrationsänderungen der Lösung auftreten, wenn die Küvette nicht mit einem dicht schließenden Deckel versehen ist. Bei Untersuchungen im langwelligen Spektrum, wie z. B. bei den L_1 -Absorptionskanten, sind sehr dünne Schichten anzuwenden, die dadurch hergestellt werden, daß Lösungen in bekannter Menge von Filterpapierblättern aufgesogen werden.

Bei unbekannter Konzentration eines Elementes in einer Substanz geht man zweckmäßig so vor, daß zunächst eine Aufnahme an einer dünnen Schicht hergestellt und hieraus der ungefähre Gehalt ermittelt wird, dessen Kenntnis die Auswahl einer günstigen Schichtdicke bei einer zweiten Aufnahme zur genauen Bestimmung ermöglicht.

¹ Am günstigsten ist es, wenn $\frac{I_2}{I_1}$ zwischen 0,3 und 0,7 liegt (Begründung bei Glocker und Frohn-mayer).

² Die Zumischung mit leicht strahlendurchlässigem Graphitpulver soll eine gleichmäßigere Verteilung der zu analysierenden Substanz über den durchstrahlten Querschnitt herbeiführen, wenn der Absorption wegen nur eine sehr dünne Schicht der Substanz angewandt werden kann. Bei grobkörnigem Pulver ist das Spektrum häufig fleckig geschwärzt. Dies wird vermieden, wenn die Küvette während der Aufnahme ein- bis zweimal geschüttelt wird, so daß die Körner ihre Lage verändern.

Wie aus Tabelle 31 zu ersehen ist, nimmt die zur Erzeugung eines Absorptionssprunges bestimmter Größe erforderliche Menge einer Substanz mit der Atomzahl des betreffenden Elementes stark zu; bei hochatomigen Elementen ist daher die L_1 -Absorptionskante für die Messung günstiger gelegen als die K-Absorptionskante. Für Elemente mit niederer Atomzahl als Molybdän ist die Absorptionsanalyse nicht geeignet, weil die Expositionszeiten wegen der starken Absorption¹ der Strahlen sehr groß werden.

Tabelle 31. Mindestmenge in mg/qcm zur Erzeugung eines eben noch wahrnehmbaren Absorptionssprunges (Intensitätsunterschied beiderseits der Kante 5%).

Element	K-Absorptionskante	L_1 -Absorptionskante
Mo	0,7	—
Ag	1,1	—
Sn	1,5	—
Sb	1,6	—
Ba	2,1	—
Ce	2,2	—
W	6,3	—
Pb	9,0	—
Th	16,0	1,0
U	—	1,1

Die Größe des Absorptionssprunges ist unabhängig von der an die Röntgenröhre gelegten Spannung, solange diese noch nicht so groß ist, daß Wellenlängen auftreten, die kürzer sind als die Hälfte der Wellenlänge λ_A der Absorptionskante, weil sonst das Intensitätsverhältnis zu

beiden Seiten der Kante durch die Überdeckung der in 2. Ordnung reflektierten kurzwelligen Strahlen gefälscht wird. Der Scheitelwert der Spannung soll höchstens das 1,8fache der nach Gleichung (25) zur Erzeugung der Wellenlänge λ_A erforderlichen Spannung betragen.

Als Strahlungsquelle dienen technische Röntgenröhren mit Wolframantikathoden; in solchen Fällen, in denen eine Spektrallinie des Wolframs in die Nähe der Absorptionskante zu liegen kommt, werden Röhren mit Silber- oder Molybdänantikathoden benutzt.

Die Intensitätsmessung beiderseits der Absorptionskante kann mit Hilfe eines Ionisationsspektrometers oder durch Photometrierung eines photographischen Spektrums erfolgen. Im letzteren Fall ist ein Mikrophotometer erforderlich, das die Schwärzung mikroskopisch kleiner Bereiche zu messen gestattet². Es ist günstig, ein Entwicklungsverfahren³ zu wählen, das einen möglichst weit sich erstreckenden geradlinigen Anstieg der Schwärzungskurve (Abb. 44 b) liefert, weil dann das Schwärzungsverhältnis direkt gleich dem gesuchten Intensitätsverhältnis ist.

¹ Die Absorptionskante rückt mit abnehmender Atomzahl des Elementes immer mehr in das langwellige Gebiet des Spektrums.

² Z. B. Hartmannsches Mikrophotometer (Askaniawerke, vorm. Bamberg, Berlin-Friedenau), Registrierphotometer von Koch-Goos (Krüß, Hamburg).

³ Z. B. Aduroentwicklung Abschnitt 8.

Das Ergebnis der Ausmessung des mit einem großen Seemannspektrographen (0,3 mm Spalt, Lochkamera, Steinsalzkrystall) erhaltenen Spektrogrammes (Abb. 89) ist in Abb. 90 dargestellt. Beiderseits der Absorptionskante wird die Schwärzung an 7 Punkten in Abständen von $\frac{1}{4}$ mm gemessen (Mittelwerte aus je drei Ablesungen beim Hin- und Rückgang des Meßschlittens).

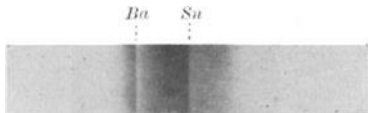


Abb. 89. Absorptionssprung von Zinn und Barium.

Die Schwärzung an der Sprungstelle wird durch Extrapolation gefunden; sie beträgt 0,715 und 0,533. Die Schleierschwärzung der Platte ist 0,18, so daß sich ergibt

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{0,533 - 0,18}{0,715 - 0,18} = 0,66.$$

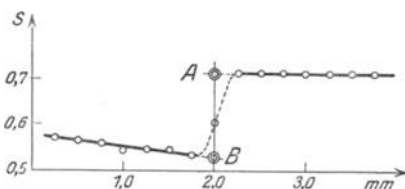


Abb. 90. Photometrisches Ergebnis der Platte
Abb. 89.

Die Schwärzung an der Sprungstelle wird durch Extrapolation ge-

fundenes; sie beträgt 0,715 und 0,533. Die Schleierschwärzung der Platte ist 0,18, so daß sich ergibt

Die Expositionszeit beträgt bei 5 MA Röhrenstromstärke durchschnittlich 2 Stunden. Die Anwendung eines Verstärkungsschirmes ist nicht möglich, weil sonst die Schwärzungskurve keinen geradlinigen Verlauf hat.

Zur Beurteilung der Meßfehler sind in Tabelle 32 einige Bestimmungen an Bariumchloridlösungen verschiedener Konzentration mitgeteilt. Angewandt wurde zur Analyse je 1 ccm der Lösung.

Tabelle 32.

Tatsächlich vorhandene Bariummenge mg/qcm	Spektroskopisch bestimmte Bariummenge mg/qcm
4,5	5,8
6,4	7,7
9,2	9,0
11,2	12,4
15,1	16,9
20,0	19,6
25,2	24,3
36,4	36,6
44,8	44,0

Die Röntgenabsorptionsanalyse erreicht bei sehr kleinen Substanzmengen die gleiche Genauigkeit wie die chemische Analyse. Sie wird mit der chemischen Analyse besonders dann in erfolgreichen Wettbewerb treten können, wenn es sich um die Bestimmung chemisch verwandter Elemente handelt, bei denen die Trennung schwierig und zeitraubend ist. In bezug auf die Form des Präparates ist die Röntgenanalyse im Vorteil, weil häufig das zu analysierende Stück, z. B. eine Glasprobe oder eine

Metallfolie, keinerlei Zertrümmerung und Auflösung zu erfahren braucht. Gegenüber der Emissionsspektroskopie besitzt die Absorptionsanalyse den Vorzug, daß infolge der Verwendung technischer Röntgenröhren eine besondere Wartung während der Aufnahme nicht erforderlich ist.

Die Röntgenabsorptionsanalyse bietet besonders günstige Aussichten, wenn ein höheratomiges Element in Gemeinschaft von niederatomigen Elementen zu bestimmen ist. Beim Vorhandensein stark absorbierender fremder Zusätze wird die Größe des Absorptionsprunges zu klein gefunden z. B. um 5 %, wenn die übrigen Elemente der Substanz 10mal so stark absorbieren wie das zu bestimmende Element. Die Methode liefert also im Falle des Vorhandenseins stark absorbierender fremder Zusätze Mindestwerte für den prozentualen Gehalt des Stoffes an dem betreffenden Element¹. Praktisch ist diese Einschränkung nicht von großer Bedeutung, da Stoffe, welche gleichzeitig mehrere stark absorbierende Elemente enthalten, für die Absorptionsanalyse wegen der sehr langen Expositionszeiten an und für sich ungeeignet sind. Was in den einzelnen Fällen praktisch von der Methode erwartet werden kann, ist am besten aus den folgenden Analysen zu ersehen. Beim Auftreten zweier dicht beieinander liegender Absorptionskanten sind ganz fehlerfreie Kristalle, enge Spalte und ein großer Plattenabstand erforderlich, um ein hinreichend großes Auflösungsvermögen zu erreichen.

a) Bariumbestimmung einer Glassorte.

Von dem 0,9 mm dicken Glas wurde ein 48,0 qcm großes Stück mit der Masse von 10,789 gr vor der Eintrittsöffnung eines Seemannspektrographen befestigt. Die Expositionszeit betrug 90 Minuten bei 24 cm Abstand des Brennflekes der Coolidgeöhre vom Spalt des Spektrographen. (Lochkameramethode, 0,3 mm Spaltweite, Schwenkung um 2° von 230—430 XE.) Die Spannung betrug 55000 Volt, die Stromstärke 5 MA. Durch Photometrierung des Schwärzungssprunges des Barium ($\lambda^A = 331$ XE) ergab sich $\frac{I_2}{I_1} = 0,75$.

Die von 1 qcm Strahlenquerschnitt durchstrahlte Bariummenge ist somit nach Gleichung 28

$$p = \frac{0,288}{c_{\text{Ba}}} = \frac{0,288}{24} = 0,012 \text{ g}$$

und die vom gleichen Strahlenbündel durchstrahlte Glasmenge

$$P = \frac{10,789}{48,0} = 0,220 \text{ g.}$$

Das Glas enthält also $\frac{12}{220} = 5,45$ % Barium, während die chemische Analyse 5,8 % ergab.

¹ Tabelle zur Abschätzung des Fehlers bei Glocker u. Frohn mayer, S. 387.

Der Zeitaufwand für die Röntgenanalyse war wesentlich kleiner, er betrug etwa einschließlich des Photometrierens, aber ausschließlich der Expositionszeit zwei Stunden.

b) Bestimmung des Antimongehaltes eines Silikates.

Das pulverförmige Präparat wurde in eine Hartgummiküvette mit genau parallel gearbeiteten Seitenflächen mit 5 mm Abstand in der Strahlrichtung eingefüllt. Durch Wägung der leeren und gefüllten Küvette und Messung der Höhe der Füllung ergab sich die von 1 qcm Strahlenquerschnitt durchstrahlte Substanzmenge zu $P = 0,542 \text{ g/qcm}$. Die Expositionszeit betrug 3 Stunden bei 5 MA und 40000 Volt.

Aus dem photometrisch gefundenen Intensitätsverhältnis $\frac{I_2}{I_1} = 0,568$ und der Konstante des Antimons $c = 31$ berechnet sich die Antimonmenge zu $p = 0,0185 \text{ g/qcm}$. Der prozentuale Gehalt an Antimon ist somit 3,35 %, während die chemische Analyse den Wert 3,6 % lieferte.

c) Analyse eines Salzgemisches.

Eine Mischung von 0,130 g Ammoniummolybdat, 0,400 g Brechweinstein, 0,625 g Bariumchlorid und 0,525 g Lanthanchlorid wurde in Pulverform nach Zusatz von Holzkohlepulver analysiert. Der Molybdänsprung war auf dem Spektrogramm zu schwach und konnte nicht mehr gemessen werden.

Für das Mengenverhältnis ergab die Röntgenanalyse die Werte

$$\text{Antimon:Barium:Lanthan} = 1:2,25:1,17$$

gegenüber einem Mischungsverhältnis

$$\text{Antimon:Barium:Lanthan} = 1:2,5:1,5.$$

Barium und Lanthan¹ folgen sich unmittelbar im periodischen System und liefern dicht beieinander liegende Absorptionskanten, deren Ausmessung mit erheblichen Fehlern verbunden ist.

d) Bestimmung des Wismutgehaltes einer Legierung.

Die K-Absorptionskante des Wismut liegt bei 140 XE und erfordert zu ihrer Erzeugung eine Mindestspannung von etwa 90000 Volt. Benutzt wurde eine große Coolidgetherapieöhre, die bei 160000 Volt mit 8 MA belastet wurde; die Expositionszeit betrug 3 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Das zu untersuchende Präparat, das in Pulverform angeliefert worden war, wurde nach Vermischung mit Holzkohlepulver in eine Hartgummiküvette bis zu deren oberem Rand eingefüllt. Die innere Stirnfläche der Küvette betrug 1,06 qcm; das Gewicht der eingefüllten

¹ Die Absorption der übrigen Elemente ist 4mal so groß als die des Lanthans, so daß nach den früheren Darlegungen der Absorptionssprung zu klein gemessen wird.

Substanzmenge, ausschließlich des Gewichtes des Kohlepulvers betrug 0,600 g, so daß somit $P = \frac{0,600}{1,06} = 0,566$ g/qcm war.

Der Intensitätssprung im Spektrum ergab sich zu $\frac{I_2}{I_1} = 0,856$. Nach Abb. 88 ist die charakteristische Konstante für Wismut $c_{Bi} = 5,4$. Aus $e^{-5,4p} = 0,856$ wurde die Menge des Wismuths erhalten zu $p = 0,0287$ g/qcm. Der Prozentgehalt der Legierung an Wismut betrug somit $\frac{0,0287}{0,566} = 5,07$ %. Die chemische Analyse ergab den Wert 5,3 %.

Bei einer Legierung gleicher Zusammensetzung, aber mit geringerem Wismutgehalt — 1,1% laut chemischer Analyse — wurde röntgenspektralanalytisch 1,18 % gefunden.

Bei den aufgeführten Beispielen handelt es sich um Fälle, bei denen die chemische Bestimmung recht langwierig ist, so daß die Röntgenabsorptionsanalyse einen großen Gewinn an Zeit bedeutet. Ferner erfordert sie nur sehr kleine Substanzmengen, 12—30 mg, und bietet noch den weiteren Vorteil, daß die analysierte Substanz keinerlei chemische¹ oder physikalische Veränderungen erleidet.

¹ Abgesehen von lichtempfindlichen Lösungen, z. B. AgCl, die sich unter der Röntgenstrahlenwirkung zersetzen.

V. Interferenzmethoden.

15. Überblick über die Methoden der Röntgenstrukturuntersuchung und ihre Anwendungsgebiete.

Die Beobachtung der Beugungswirkung der Röntgenstrahlen an einem Stoff ermöglicht eine Unterscheidung zwischen kristallinen und amorphen Körpern. Während in einem amorphen Stoff die Atome und Moleküle regellos durcheinander liegen, besteht ein Kristall aus einer gesetzmäßigen Anordnung von submikroskopisch kleinen, unter sich genau gleichen Bausteinen (Raumgitteranordnung¹ der Atome bzw. Moleküle). Bei der Anwendung der Röntgenuntersuchung haben sich sehr viele bisher für amorph gehaltene Substanzen durch das Auftreten von Röntgeninterferenzen als kristallin erwiesen; die weit überwiegende Mehrzahl aller chemischen Stoffe ist kristallin. Da nun das Röntgeninterferenzbild eines kristallinen Körpers von der Art der Anordnung der Atome in der Elementarzelle (Baustein) des Gitters abhängt, so bietet das neue Verfahren eine reiche Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und damit die Möglichkeit einer sicheren Unterscheidung zwischen Stoffen verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Kristallaufbaues. Dazu kommt, daß bei den technisch besonders wichtigen metallischen Stoffen ausnahmslos der kristalline Zustand vorherrscht, so daß der Röntgenstrukturuntersuchung nicht nur in rein wissenschaftlicher, sondern auch in technischer Hinsicht ein außerordentlich weites Feld der Anwendung offen steht.

Während die Röntgenspektralanalyse eine Analyse mit Hilfe der Atome ist und unabhängig von der Art der chemischen Verbindung die Anzahl der insgesamt in dem Stoff vorhandenen Atomarten feststellt, geben die Interferenzmethoden beim Vorliegen kristalliner Stoffe Auskunft über die Art der chemischen Bindung, da jedem Element und jeder chemischen Verbindung ein bestimmtes eigentümliches Raumgitter und infolgedessen ein charakteristisches Röntgeninterferenzbild zugeordnet ist. Um z. B. die Frage zu entscheiden, ob eine bestimmte Glassorte kupferhaltig ist, wird eine Röntgenspektralaufnahme angefertigt. Ob nun das Kupfer in amorphem oder kristallinem Zustand als Element, oder als chemische Verbindung auftritt, darüber vermag die Spektralanalyse nichts auszusagen. Aus dem Interferenzbild kann dagegen bei Vorliegen des kristallinen Zustandes entschieden werden, ob das Raumgitter des

¹ Siehe Abschnitt 16.

elementaren Kupfers, des Kupferoxyduls oder sonst einer Kupferverbindung vorliegt. Der Unterschied zwischen Röntgeninterferenzbild und Spektralaufnahme kann etwa in folgender Form ausgedrückt werden: Die Spektralaufnahme ist eine Analyse der Atome, die Interferenzmethode eine Analyse der Moleküle. Das letztgenannte Verfahren ist im Gegensatz zur Spektralanalyse in seiner Anwendung auf kristalline Stoffe beschränkt. (Mindestgröße der Kriställchen etwa 10^{-6} bis 10^{-7} cm.)

Viele in der Technik häufig vorkommende kristalline Körper, wie z. B. die Metalle, bestehen nicht aus einem einzigen großen Kristall, sondern aus einer großen Zahl kleiner Kriställchen, die nach Tamman „Kristallite“ genannt werden. Diese Bezeichnung soll zum Ausdruck bringen, daß ein solches kleines Kriställchen einem idealen Kristall insofern nicht völlig gleicht, als die Ausbildung seiner Begrenzungsflächen durch zufällige Berührung mit dem Nachbarkriställchen beim Wachstum der erstarrenden Schmelze bedingt ist, während beim frei wachsenden Kristall eine für die betreffende Kristallart charakteristische Flächenform entsteht. In Hinsicht auf den inneren Aufbau aus Atomen und das Aussehen des Röntgeninterferenzbildes besteht aber keinerlei Unterschied zwischen einem idealen Kristall und einem Kristallit.

Die Untersuchung der Röntgeninterferenzen eines polykristallinen Körpers, d. h. eines aus einem Haufwerk von Kristallen bestehenden Körpers, kann zu verschiedenen Zwecken vorgenommen werden:

1. Zur Erforschung der Kristallstruktur, d. h. des inneren Aufbaues eines Kristalles aus Atomen.
2. Zur Bestimmung der Kristallitgröße, insbesondere bei submikroskopisch kleinen Kriställchen.
3. Zur Ermittlung der Kristallitlagerung, d. h. der gegenseitigen Anordnung der den Körper bildenden Kriställchen.
4. Zum Nachweis von inneren Spannungen in Kristallen (Gitterdeformationen).

Beim Vorliegen eines Einkristalles, sei es nun ein künstlich hergestellter Metalleinkristall oder ein natürlichgewachsener Kristall, kommt nur das erstgenannte Verfahren in Betracht.

1. Die Art des anzuwendenden Verfahrens richtet sich danach, ob Einzelkristalle oder polykristallines Material zur Verfügung steht. Die Laueaufnahme, die Spektrometerbestimmung und das Drehkristallverfahren benötigen gut ausgebildete Einzelkristalle, deren Mindestgröße beim Drehkristallverfahren am kleinsten sein kann (etwa 1 mm). Für Stoffe in feinkristalliner Form (Kristalldurchmesser 10^{-3} bis 10^{-6} cm) kommt das Debyeverfahren in Betracht. Für Laueaufnahmen wird die aus sehr vielen verschiedenen Wellenlängen bestehende Strahlung einer technischen Röntgenröhre benutzt, während

die übrigen drei Verfahren eine homogene¹ Röntgenstrahlung mit nur einer Wellenlänge erfordern.

In der Auswertung des unmittelbaren Versuchsergebnisses, das in einer Angabe der Richtungen und der Intensitäten der vom untersuchten Stoff ausgehenden Interferenzstrahlen besteht, lassen sich zwei Stufen unterscheiden:

A. Die Benutzung des Interferenzbildes als Identitätsnachweis für einen Stoff.

B. Die Erforschung des Atomaufbaues des Stoffes.

Die Stufe A genügt in den meisten Fällen dem praktischen Bedürfnis. An Hand der bekannten Angaben über die Gitterstruktur von Elementen, Verbindungen und Legierungen (Tabelle 49) wird festgestellt, welchem Element oder welcher Verbindung das vorliegende Interferenzbild zuzuordnen ist. Insbesondere kann auf diese Weise entschieden werden, ob zwei chemisch scheinbar gleiche Stoffe gleich oder verschieden sind. So hat z. B. die Röntgenstrukturuntersuchung für α -Eisen und für β -Eisen das gleiche Interferenzbild geliefert und damit den Nachweis erbracht, daß eine besondere β -Phase des Eisens nicht existiert.

Die Stufe B erfordert wesentlich weitgehendere theoretische Kenntnisse. Aus dem vorliegenden Interferenzbild soll die Atomanordnung in der Elementarzelle, die „Gitterstruktur“ bestimmt werden. Wenngleich diese Aufgabe nicht mehr zum Gebiet der eigentlichen Röntgenmaterialprüfung gehört, so erscheint doch eine kurze Darstellung² deshalb erwünscht, weil die Erforschung des inneren Aufbaues von Kristallen wesentliche Aufschlüsse über grundlegende chemische und metallographische Vorgänge liefert (Art der chemischen Bindung [Valenzen], chemische Verwandtschaft, Wesen der festen Lösungen bei Metallegierungen u. a.).

Gewisse Kenntnisse der Methodik der Kristallstrukturbestimmung sind ferner für die Ausübung des unter A genannten Verfahrens von Vorteil, weil sie die praktische Verwendung der Strukturtabellen für Materialprüfzwecke erleichtern.

2. Die Bestimmung der Kristallgröße beruht auf der verschiedenen Öffnungsweite der Interferenzstrahlenbündel und wird vorzugsweise an Hand von Laue- oder Debyeaufnahmen ausgeübt. Besonders wertvoll ist das Verfahren bei Stoffen, bei denen die Kriställchengröße so klein ist, daß sie mit anderen Methoden nicht mehr sicher festgestellt werden (Kristalldurchmesser kleiner als 10^{-6} cm).

3. Die Ermittlung der Kristallitlagerung durch Aufnahme eines „Faserdiagrammes“ hat für die Materialprüfung erhöhte Bedeutung erlangt durch die Feststellung, daß bei der Kaltbearbeitung der Me-

¹ Betreffs der Erzeugung homogener Strahlen vgl. Abschnitt 6 und 30.

² Die betreffenden Abschnitte sind mit * gekennzeichnet und können unbeschadet des Zusammenhanges der Darstellung ausgelassen werden.

talle eine Gleichorientierung der Kristallite auftritt, welche von wesentlichem Einfluß auf das technologische Verhalten des Materiales ist. Die Bezeichnung „Faserdiagramm“ rührt davon her, daß diese Erscheinung der Gleichrichtung zuerst an den natürlichen Faserstoffen (Zellulose) aufgefunden wurde. Das Faserdiagramm ist eine Abart der Debyeaufnahme.

4. Die Feststellung von inneren Spannungen in Kristallen (Gitterdeformationen) erfolgt durch Beobachtung der Form eines Interferenzfleckes auf einer Laue- oder Drehkristallaufnahme und bietet die Möglichkeit, bei Werkstücken das Vorhandensein innerer Spannungen nachzuweisen und ihre Beseitigung durch geeignete Glühbehandlung zu verfolgen.

16. Kristallographische Grundlagen I.

A. Eigenschaften und Einteilung der Kristalle.

Der bei der Betrachtung unmittelbar erkennbare Unterschied zwischen kristallinen und nichtkristallinen (amorphen) Körpern besteht in der regelmäßigen Gestalt der Kristalle, in der Begrenzung durch Ebenen anstatt durch gekrümmte Flächen. Dazu kommt als weitere wesentliche Verschiedenheit die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften (Lichtbrechung, Wärmeleitung, Festigkeit, Elastizität usw.) von der Richtung. Die Zerreißfestigkeit eines Kupferkristalles beträgt z. B. nach Czochralski senkrecht zur Oktaederfläche 35 kg/qmm, senkrecht zur Würfelfläche nur 15 kg/qmm.

Diese Richtungsabhängigkeit der physikalischen und auch der chemischen Eigenschaften (Lösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit) ist, wie die Röntgenstrukturuntersuchung zeigt, in dem gesetzmäßigen Aufbau der Kristalle aus Atomen begründet. Die Regelmäßigkeit der äußeren Gestalt ist eine unmittelbare Folge der inneren Gesetzmäßigkeit.

Die Kristallographie bedient sich zur Beschreibung der verschiedenen Kristallformen folgenden Verfahrens:

Mit Hilfe eines Goniometers werden die Winkel gemessen, welche die Normalen auf den Kristallflächen miteinander bilden. Auf Grund dieser Winkelmessungen wird die Lage einer Begrenzungsebene eines Kristalles durch die Verhältniszahlen der Abschnitte (Abb. 91) a_0 , b_0 , c_0 auf den drei Achsen eines beliebigen gewählten Achsenkreuzes angegeben.

Die Erfahrung lehrt nun, daß für zwei Flächen eines Kristalles oder einer Kristallart bei Verwendung desselben Achsenkreuzes, die Achsen-

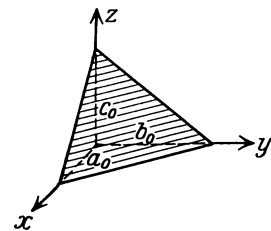


Abb. 91. Ebene mit Achsenkreuz.

abschnitte a_1, b_1, c_1 einer zweiten Fläche zu der der ersten Fläche sich verhalten wie

$$a_1 : b_1 : c_1 = m a_0 : n b_0 : p c_0, \quad (29)$$

wobei m, n, p rationale — zumeist einfache — Zahlen sind (Rationalitätsgesetz). Das Verhältnis $m : n : p$ läßt sich somit immer durch ganze Zahlen ausdrücken.

Hat man für eine Kristallfläche das Verhältnis der Achsenabschnitte $a_0 : b_0 : c_0$ bestimmt, so kann man das Abschnittsverhältnis jeder beliebigen anderen Fläche des Kristalles gemäß Gleichung (29) ableiten. Die Zahlen m, n, p , die für jede Fläche charakteristisch sind, heißen die „Ableitungskoeffizienten“ der Fläche. Man gibt daher nur für eine besonders wichtige Ebene (Grundfläche) das Verhältnis $a_0 : b_0 : c_0$ an, wobei b_0 üblicherweise = 1 gesetzt wird, und für alle übrigen Flächen des Kristalles die Werte m, n, p ; $a_0 : b_0 : c_0$ wird dann „Achsenverhältnis“ der Kristallart genannt.

Eine andere Bezeichnungsweise, nämlich die Angabe der Millerschen Indizes h, k, l bietet mannigfache Vorteile und wird sehr häufig verwendet. Die Indizes werden erhalten aus den reziproken Werten der Ableitungskoeffizienten, wobei noch mit einer geeigneten Zahl multipliziert wird, so daß die Indizes ganzzahlig werden, ohne einen gemeinsamen Teiler zu enthalten. Ein Beispiel mag zur Veranschaulichung dienen!

Bei der Ausmessung eines Topaskristalles werden nach Niggli folgende Achsenabschnitte gefunden:

Fläche I	$a_1 : b_1 : c_1 = 0,5291 : 1 : 0,4770$
„ II	$a_2 : b_2 : c_2 = 0,5286 : 1 : 0,9512$
„ III	$a_3 : b_3 : c_3 = 1,0551 : 1 : 0,6365$
„ IV	$a_4 : b_4 : c_4 = 0,5296 : 1 : \infty$

Die Achsenabschnitte der Flächen II, III und IV ergeben sich aus denen der Fläche I innerhalb der Meßfehler durch Multiplikation mit:

Fläche II	$m = 1$	$n = 1$	$p = 2$,	also $m : n : p = 1 : 1 : 2$
„ III	$m = 2$	$n = 1$	$p = \frac{1}{3}$,	„ $m : n : p = 6 : 3 : 4$
„ IV	$m = 1$	$n = 1$	$p = \infty$,	„ $m : n : p = 1 : 1 : \infty$

Die Millerschen Indizes lauten somit:

Fläche II	$h : k : l = 1 : 1 : \frac{1}{2}$	oder = 2 : 2 : 1
„ III	$h : k : l = \frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$	„ = 2 : 4 : 3
„ IV	$h : k : l = 1 : 1 : \infty$	„ = 1 : 1 : 0.

Würde man für Fläche III schreiben $h : k : l = \frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} = 4 : 8 : 6$, so würden die Zahlen den gemeinsamen Teiler 2 enthalten und man hätte also noch mit 2 zu dividieren, da die Indizes als teilerfremde, ganze Zahlen definiert sind.

Ebenen, deren Indizes sich um einen Zahlenfaktor unterscheiden (2 4 3) bzw. (4 8 6) sind zueinander parallel, wie an Hand der Abb. 91

leicht zu erkennen ist; sie sind in kristallographischer Hinsicht gleichwertig.

Die Indizes sind immer rationale Zahlen und ihr Wert ist unabhängig von äußeren Einflüssen (z. B. Temperaturänderungen), was für das Verhältnis der Achsenabschnitte $a_1 : b_1 : c_1$ im allgemeinen nicht gilt¹; da bei der Ausdehnung des Kristalles die Achsenabschnitte der Kristallflächen sich stetig ändern, so sind diese im allgemeinen irrationale Zahlen.

Die Benutzung der Indizes ermöglicht nun eine sehr einfache Beschreibung der Lage von Kristallebenen. Wird das Achsenkreuz so gewählt, daß die Länge der drei Achsen sich verhalten wie die Achsenabschnitte der Grundfläche, d. h. mißt man auf den drei Achsen mit drei verschiedenen Maßstäben, die sich wie $a_0 : b_0 : c_0$ verhalten, so wird durch die Angabe der Indizes $(h k l)$ die Lage einer Ebene eindeutig bestimmt. Die reziproken Werte von $(h k l)$ sind gleich den Strecken, welche die Ebene auf den Achsen abschneidet. Die Indizes werden in der gleichen Reihenfolge angeschrieben wie die Achsen (h bezieht sich also auf die a -Achse, k auf die b -Achse, l auf die c -Achse).

Eine Ebene mit den Indizes $(0 0 1)$ schneidet auf der a -Achse und auf der b -Achse die Strecke $\frac{1}{0} = \infty$, und auf der c -Achse die Strecke 1 ab. Die Ebene verläuft somit im Abstand 1 parallel zu der a - und b -Achse (Abb. 92). In analoger Weise bedeutet:

$(1 0 0)$ die Ebene parallel zu der b - und c -Achse im Abstand 1
 $(0 1 0)$ „ „ „ „ „ a - „ c -Achse „ „ 1.

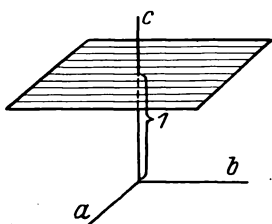


Abb. 92. Ebene (001).

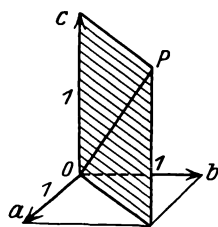


Abb. 93. Ebene (110).

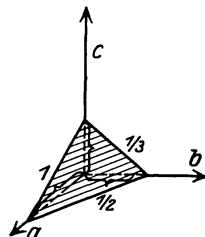


Abb. 94. Ebene (632).

Eine Ebene mit den Indizes $(1 1 0)$ läuft parallel zur c -Achse und schneidet auf der a - und b -Achse die Strecke 1 ab; sie hat die in Abb. 93 gezeichnete Lage, ihre Schnittlinie mit der Koordinatenebene ab halbiert den Winkel zwischen der Achse a und der Achse b . Allgemein gilt: Ist ein Index 0, so ist immer die Ebene der entsprechenden Koordinatenachse parallel.

¹ Mit Ausnahme der Fälle, in denen mehrere Achsen gleichwertig sind (z. B. kubisches System).

In Abb. 94 ist eine Ebene dargestellt, welche die Achsenabschnitte 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ hat. Die Länge der Einheitsstrecke auf jeder Achse ist durch die Länge des Pfeiles angegeben. Die Indizes dieser Ebene lauten:

$$h:k:l = \frac{1}{1}:\frac{1}{\frac{1}{2}}:\frac{1}{\frac{1}{3}} = 6:3:2.$$

Ebenen, die die negativen Äste des Achsenkreuzes schneiden, haben negative Indizes, z. B. $\bar{6}$, $\bar{3}$, $\bar{2}$. Das Minuszeichen wird über der Zahl geschrieben. Die Ebene (hkl) und die Ebene ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) sind zueinander parallel.

Die Indizes stehen in einer einfachen Beziehung zu den Winkeln α' , β' , γ' , welche die Normale auf der Fläche mit den Achsen bildet, es ist:

$$\cos \alpha' : \cos \beta' : \cos \gamma' = h : k : l,$$

Alle Ebenen, die sich in parallelen Kanten schneiden, d. h. zu einer Geraden parallel liegen, werden als Ebenen einer „Zone“ zusammengefaßt¹; die betreffende Gerade heißt „Zonenachse“.

Die Richtung einer Geraden wird angegeben durch das Verhältnis der drei Koordinaten eines beliebigen Punktes auf der Geraden, die man sich parallel verschoben denkt, bis sie durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes geht. Die Koordinaten werden als Bruchteile oder Vielfache der auf den drei Achsen geltenden Maßeinheiten ausgedrückt und ihre Verhältniszahlen durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor so umgeformt, daß sie ganzzahlig werden, ohne einen gemeinsamen Teiler zu enthalten. Diese Verhältniszahlen heißen „Indizes der Geraden“ und werden zur Unterscheidung von den Indizes einer Ebene in eckigen Klammern geschrieben. $[1\ 0\ 0]$ ist z. B. die a -Achse oder eine zur a -Achse parallele Gerade. Die Gerade OP in Abb. 93 hat die Indizes $[1\ 1\ 1]$, da die drei Koordinaten jedes ihrer Punkte, z. B. des Punktes P , sich wie $1:1:1$ verhalten.

Erfahrungsgemäß haben die an Kristallen besonders häufig auftretenden, wichtigen Flächen niedrige Indizes, z. B. $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$ usw., wenn ein geeignetes Achsenkreuz als Bezugssystem zugrunde gelegt wird.

Zur Beschreibung sämtlicher Kristalle erweisen sich nun folgende sechs Achsensysteme (Abb. 95—100) als ausreichend:

Triklin: drei verschieden lange Achsen, die miteinander drei verschiedene Winkel bilden.

Monoklin: drei verschieden lange Achsen, von denen eine auf den beiden anderen senkrecht steht.

Rhombisch: drei verschieden lange Achsen, die miteinander lauter rechte Winkel bilden.

Hexagonal: drei Achsen, von denen zwei gleich lang sind (Nebenachsen), auf der dritten (Hauptachse) senkrecht stehen und unter sich

¹ Zonengesetze siehe Math. Anh. Abschnitt 31.

einen Winkel von 120° bilden, oder¹ vier Achsen, von denen drei gleich lang sind (Nebenachsen), auf der vierten (Hauptachse) senkrecht stehen und unter sich je Winkel von 120° bilden.

Tetragonal: drei aufeinander senkrechte Achsen, von denen zwei gleich lang sind.

Kubisch: drei gleich lange, aufeinander senkrechte Achsen.

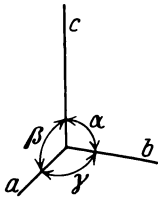


Abb. 95. Triklone Achsen.

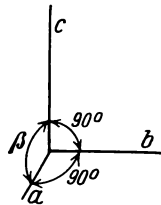


Abb. 96. Monokline Achsen.

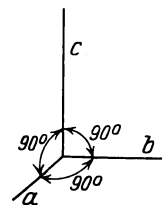


Abb. 97. Rhombische Achsen.

Entsprechend den sechs verschiedenen Achsenkreuzen teilt man die Kristalle in sechs verschiedene Abteilungen oder Kristallsysteme ein mit den Bezeichnungen, kubisches System (auch reguläres System genannt), tetragonales System usw.

Im hexagonalen System lassen sich eine Reihe von Kristallen in besonders einfacher Weise beschreiben, wenn ein rhomboedrisches Achsenkreuz benutzt wird (drei gleich lange Achsen a , die gleiche Winkel α miteinander bilden). Mitunter wird daher als siebentes Kristallsystem das

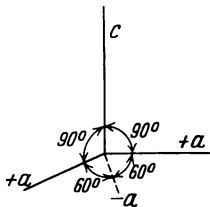


Abb. 98. Hexagonale Achsen.

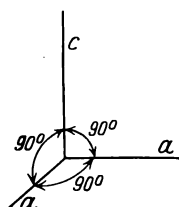


Abb. 99. Tetragonale Achsen.

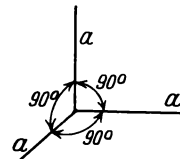


Abb. 100. Kubische Achsen.

„rhomboedrische System“ aufgeführt. Da sich aber auch alle rhomboedrischen Kristalle mit dem hexagonalen Achsenkreuz beschreiben lassen, so spricht man besser von einer rhomboedrischen Unterabteilung des hexagonalen Systems.

Zur Beschreibung eines Kristalles sind je nach der Art des Systems, dem er zuzuordnen ist, verschiedene Bestimmungsstücke erforderlich. Diese

¹ Bei 3gliedriger Indizierung werden die Indizes gleichwertiger Flächen verschieden. Bei 4gliedriger Indizierung wird diese Unannehmlichkeit vermieden. Der 3. Index i ist durch die beiden ersten h und k bedingt; es ist nämlich $h + k + i = 0$, wenn die 3. Nebenachse mit ihrem negativen Ast den Winkel zwischen den beiden anderen Nebenachsen halbiert (Abb. 96).

sind in Tabelle 33 zusammengestellt, wobei noch zu bemerken ist, daß es für die kristallographische Beschreibung nur auf das Verhältnis der Achsenlängen, nicht auf die absolute Größe derselben ankommt.

Tabelle 33.

Kristallsystem	Zahl der Bestimmungsstücke	
	Achsenverhältnisse	Achsenwinkel
triklin	2	3
monoklin	2	1
rhombisch	2	0
hexagonal	1	0
(rhomboedrisch)	0	1
tetragonal	1	0
kubisch	0	0

Eine wichtige Eigenschaft der Kristalle, die gesetzmäßige, durch Symmetrieprinzipien geordnete Wiederholung der Ebenen an ein und demselben Kristall, ist bisher unerwähnt geblieben. Betrachtet man z. B. einen in Würfelform kristallisierenden Körper (Abb. 101),

so erkennt man leicht, daß er durch die Ebene $aa'cc'$ in zwei spiegelbildlich gleiche Teile zerlegt wird; die Ebene $aa'cc'$ heißt Spiegelebene oder Symmetrieebene. Außer Symmetrieebenen sind

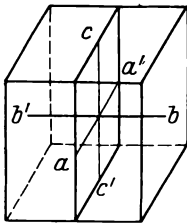


Abb. 101. Würfel mit Symmetrieebene.

besonders wichtig Symmetrieachsen. Der in Abb. 102 dargestellte Kristall ist symmetrisch in bezug auf die Gerade AA' als Drehachse. Man nennt in diesem Fall die Symmetrieachse AA' vierzählig, weil jedesmal nach einer Drehung um den vierten Teil von 360° , also um 90° , zur Drehachse gleich geneigte Ebenen miteinander zur Deckung gelangen, so daß der Kristall für einen Beschauer in jeder der vier Stellungen genau den gleichen Anblick bietet.

Das Vorhandensein einer Symmetrieeigenschaft bedeutet eine Vereinfachung in der Beschreibung kristallographischer Körper. Bei dem in Abb. 102 gezeichneten Kristall ist es z. B. nicht

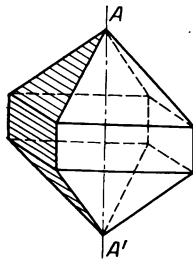


Abb. 102. Kristall mit vierzähliger Symmetrieachse.

nötig, die Lage sämtlicher zwölf Ebenen anzugeben; es genügt die Angabe der Lage der drei schraffiert gezeichneten Ebenen, sowie der Richtung der vierzähligen Symmetrieachse. Die Orientierung der übrigen neun Ebenen ist damit eindeutig bestimmt.

Die durch Symmetrieoperationen zur Deckung miteinander gelangenden Ebenen und Richtungen sind nicht bloß geometrisch, sondern auch physikalisch gleichwertig, d. h. sie zeigen gleiches Verhalten gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen (z. B. Zerreißfestigkeit, Ätzfiguren).

Auf Grund der Symmetrieeigenschaften lassen sich sämtliche Kristalle in 32 Kristallklassen einteilen, von denen 2 dem triklinen, je 3 dem monoklinen und rhombischen, 12 dem hexagonalen,

7 dem tetragonalen und 5 dem kubischen Kristallsystem zuzuordnen sind. Die einem System angehörenden Klassen haben gewisse gemeinsame Symmetrieeigenschaften (z. B. besitzen die Klassen des hexagonalen Systems sechs- oder dreizählige, aber keine vierzähligen Symmetrieachsen).

Holoedrische (Vollflächner) Klasse wird diejenige Klasse jedes Systems genannt, welches die größte Zahl der in dem betreffenden Kristallsystem vorkommenden Symmetrieeigenschaften aufweist. Die übrigen Klassen mit niederer Symmetrie heißen hemiedrische (Halbflächner) bzw. tetartoedrische (Viertelflächner) Klassen, weil infolge der geringeren Zahl von Symmetriebedingungen die Zahl der gleichwertigen Kristallflächen kleiner ist. Im kubischen System entsteht z. B. auf diese Weise durch Wegfall von Symmetrieebenen aus dem Oktaeder mit acht gleichwertigen Flächen ein Tetraeder mit vier gleichwertigen Flächen, von denen jede einer Oktaederfläche parallel liegt.

B. Der innere Aufbau der Kristalle.

Die Gesetzmäßigkeiten der äußeren Gestalt und die Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften lassen darauf schließen, daß der innere Aufbau der Kristalle ein anderer sein muß als der der amorphen Körper. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wurden von Bravais im Anschluß an die von Haüy schon früher entwickelten Vorstellungen über den diskontinuierlichen Aufbau der Kristalle systematische Untersuchungen in bezug auf die mathematisch möglichen Anordnungen der Kristallbausteine angestellt, über deren physikalische Natur (Molekülgruppen, Moleküle, Atome) weder Bravais noch die durch Sohncke, Schönflies und Fedorow vervollkommnete und zum Abschluß gebrachte Strukturtheorie etwas Bestimmtes aussagen konnte. Erst die Röntgenuntersuchung der Kristallstruktur hat gezeigt, daß als Baustein des Kristalles das Atom anzusehen ist.

Das Innere eines Kristalles ist nicht kontinuierlich von Materie erfüllt, sondern besteht aus einzelnen regelmäßig angeordneten, durch Zwischenräume voneinander getrennten Masseteilchen (Atomen), die infolge der Wärmebewegung um eine gewisse Ruhelage herum Schwingungen ausführen. Unter der Atomlage ist im folgenden die Lage des Atomschwerpunktes verstanden, so daß von den Schwingungsbewegungen der Atome zunächst ganz abgesehen werden kann.

Jeden Kristall kann man sich aufgebaut denken durch lückenlose Aneinanderreihung von lauter gleichen, submikroskopisch kleinen Zellen von der Form eines Parallelepipedes, dessen Winkel und Kantenlängen je nach dem Kristallsystem und der Kristallart verschieden sind. Bei der in Abb. 103 gezeichneten einfachen Anordnung, die nur ein

Atom¹ in jeder Zelle enthält, sind nur die Ecken der Parallelepipede mit Atomen besetzt.

Eine regelmäßige räumliche Anordnung von Punkten (Atomen), die durch gesetzmäßige Wiederholung eines bestimmten Volumbereiches, der „Elementarzelle“, erzeugt werden kann, heißt „Raumgitter“. Zur Beschreibung² des Raumgitters muß die Form und Größe der Elementarzelle angegeben werden. Wird die Elementarzelle so gelegt, daß ihre Kanten mit den kristallographischen Achsenrichtungen übereinstimmen, so verhalten sich die Kantenlängen wie die Achsenlängen³ und die Kanten-

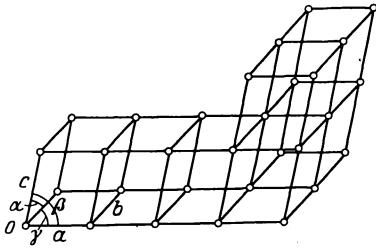


Abb. 103. Triklinen Raumgitter.

winkel sind gleich den Achsenwinkeln. Die Elementarzelle einiger einfacher Raumgitter⁴ mit je einem Atom pro Zelle ist in den Abb. 104 bis 109 gezeichnet. Für kubische Kristalle hat z. B. die Elementarzelle des Gitters die Form eines Würfels, da die drei Kanten gleich lang sind und aufeinander senkrecht stehen.

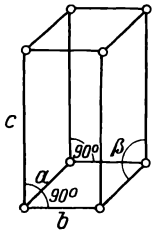


Abb. 104. Monoklines Raumgitter.

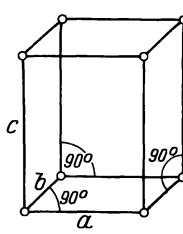


Abb. 105. Rhombisches Raumgitter.

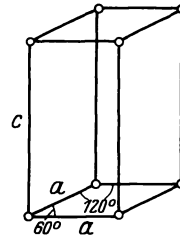


Abb. 106. Hexagonales Raumgitter.

Die bisher besprochenen Raumgitter haben alle die Eigenschaft gemeinsam, daß durch Verschiebung eines beliebig herausgegriffenen

¹ Beim Abzählen der Atome pro Zelle ist zu beachten, daß jedes Atom an den 8 Ecken der Zelle gleichzeitig 8 Zellen angehört, so daß also eine Zelle $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Atom enthält.

² Bei Raumgittern, die mehr als 1 Atom pro Gitterzelle enthalten, ist außerdem die Angabe der Lage der Atome in der Zelle (siehe Abschnitt 23) erforderlich.

³ Die aus kristallographischen Winkelmessungen erhaltenen Achsenverhältnisse können sich unter Umständen von den aus Röntgenaufnahmen gewonnenen Werten der Kantenlängen der Elementarzelle um einen ganzzahligen Faktor unterscheiden (vgl. Abschnitt 22).

⁴ Nicht alle Strukturen der Kristalle der rhomboedrischen Unterabteilung des hexagonalen Systemes lassen sich mit einer rhomboedrischen Gitterzelle (Abb. 107) beschreiben, sondern nur diejenigen, für welche die sogenannte Rhomboederbedingung (Abschnitt 31) erfüllt ist.

Atome in drei bestimmten Richtungen¹ um je eine gegebene Strecke, die in den drei Richtungen verschieden sein kann, die Lage aller übrigen Atome der Reihe nach hergestellt werden können. Diese Gitter sind also

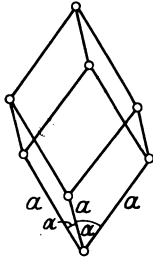


Abb. 107. Rhomboedrisches Raumgitter.

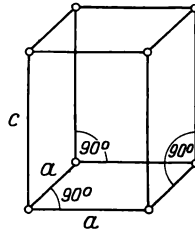


Abb. 108. Tetragonales Raumgitter.

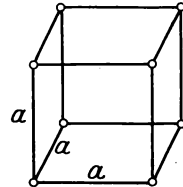


Abb. 109. Kubisches Raumgitter.

eindeutig charakterisiert durch die Angabe der Richtung und Größe der drei Verschiebungen (Translationen)² und werden daher „einfache Translationsgitter“ genannt.

Die Translationsgitter („Bravaisgitter“) sind besonders wichtige Spezialfälle von Raumgitter, weil sich jedes noch so komplizierte Raumgitter auffassen läßt als eine Ineinanderstellung solcher Translationsgitter, von denen jedes mit Atomen von gleicher oder verschiedener Art (chemische Verbindungen) besetzt ist.

Zwei besonders häufige Fälle von Ineinanderstellungen von einfachen Translationsgittern sind das „körperzentriert (manchmal auch ‚raumzentriert‘ oder ‚innenzentriert‘ genannte) kubische“ und das „flächenzentriert kubische“ Raumgitter. Beim körperzentriert kubischen Raumgitter (Abb. 110) ist der zweite Würfel so in den ersten gestellt, daß ein Eckpunkt des zweiten Würfels in die Mitte des ersten Würfels zu liegen kommt. Das flächenzentriert kubische Raumgitter (Abb. 111) entsteht durch Ineinanderfügen von vier einfach kubischen Raumgittern derart, daß je ein Eckpunkt des Würfels des zweiten, dritten und vierten Raumgitters auf die Mitte der Seitenflächen des Würfels des ersten Gitters zu liegen kommt (Punkt II, III und IV in Abb. 111). Da nach den früheren Darlegungen bei einer Verschiebung in den Translations-

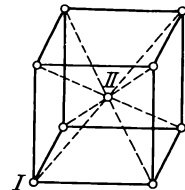


Abb. 110. Kubisch raumzentriertes Raumgitter.

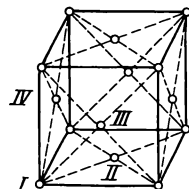


Abb. 111. Kubisch flächenzentriertes Raumgitter.

¹ Damit ein räumliches Gebilde entsteht, ist die Voraussetzung nötig, daß die drei Richtungen nicht in einer Ebene liegen dürfen.

² In den in Abb. 103—109 gezeichneten Raumgittern stimmen die kürzesten Translationen mit den Kanten der Elementarzelle, der Größe und Richtung nach überein.

richtungen um eine Strecke gleich der Kantenlänge¹ des Würfels alle Atomlagen zur Deckung kommen müssen, so folgt, daß auch auf der Hinterfläche, auf der rechten Seitenfläche und der Oberfläche des Würfels je ein Atom des Raumgitters II, III und IV liegen muß. Das flächenzentrierte Raumgitter unterscheidet sich also dadurch vom einfach kubischen (Abb. 109), daß außer den Eckpunkten die Mitten sämtlicher Flächen des Würfels mit Atomen besetzt sind.

Wie kann man nun ein solches Gitter, wie das der Abb. 111, auf einfache Weise beschreiben? Man gibt für eine Gitterzelle die Lage je eines Atomes der vier Raumgitter an und dazu die drei Translationen nach Größe und Richtung. Die vier Atome (I, II, III, IV), welche die Anfangspunkte der vier Gitter bilden, nennt man die „Basis“. Derartige Gitter werden häufig zur Unterscheidung von den einfachen Translationsgittern als „Gitter mit Basis“ bezeichnet. Die Koordinaten für jedes Atom der Basis werden angegeben in Bruchteilen der Translation, das heißt der Kantenlänge der Elementarzelle. Für die Basisatome des flächenzentriert kubischen Gitters (Abb. 111) lauten diese Angaben

I. Atom	0	0	0
II. „	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
III. „	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
IV. „	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Für das körperzentrierte kubische Gitter (Abb. 110) ergibt sich in analoger Weise

I. Atom	0	0	0
II. „	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß die verschiedenen ineinandergestellten Raumgitter von Atomen verschiedener Art besetzt sind. Gerade beim flächenzentriert kubischen Gitter sind die Fälle sehr häufig, bei denen alle vier Raumgitter aus Atomen gleicher Art bestehen (Kupfer, Silber, Aluminium und andere Metalle). Als Beispiel für das körperzentriert kubische Gitter mit nur einer Atomart seien die Metalle Wolfram, Molybdän, Tantal aufgeführt, als Beispiel für Besetzung mit zwei Atomarten das Salz Cäsiumchlorid, sowie Metallverbindungen wie CuZn, AgZn, CuPd. Ein Zn-Atom ist immer in gleichen Abständen umgeben von 8 Cu-Atomen, die die Eckpunkte eines Würfels bilden. Beim Anblick der Abb. 192 kann man den Eindruck gewinnen, als ob mehr Cu-Atome im Raumgitter enthalten seien als Zn-Atome. Der scheinbare Widerspruch mit der chemischen Formel CuZn, die verlangt, daß gleichviel Zn- und Cu-Atome vorkommen, löst sich in folgender Weise: Beim Abzählen der auf eine Zelle entfallenden Anzahl Atome ist zu berücksichtigen, daß jedes Atom an den Eckpunkten gleichzeitig acht Würfeln

¹ S. Anm. 2 auf der vorhergehenden Seite.

besetzt. Man hat z. B. auf der Geraden P_3P_4' eine größere Wegstrecke zurückzulegen, um von einem Atom zum nächsten zu gelangen, als auf der Geraden P_4P_4' .

Allgemein gilt der Satz: Je niedriger die Indizes einer Netzebene sind, desto dichter ist die Besetzung mit Atomen und desto größer ist der Netzebenenabstand. Ein ähnlicher Satz läßt sich auch für Gittergerade, d. h. für beliebige Gerade durch die Atome eines Gitters aussprechen: Je niedriger die Indizes einer Geraden sind, desto dichter ist sie mit Atomen besetzt und desto kürzer ist der Identitätsabstand. Unter dem „Identitätsabstand“ I auf einer Geraden versteht man den kürzesten Abstand translatorisch identischer Atome¹ (z. B. $I = P_3P_3''$ für die Gerade P_3P_3'). Aus der Definition folgt ohne weiteres, daß die Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen die Längen der Kanten der Elementarzelle des Gitters sind.

Die Identitätsabstände sowohl als auch die Netzebenenabstände können mit Hilfe der Röntgenstrahlen direkt zahlenmäßig gemessen werden. Kristallographisch und physikalisch wichtig sind die Ebenen und Richtungen mit niederen Indizes; sie treten häufig² als Begrenzungsflächen bzw. als Kanten bei Kristallen auf. Alle am Kristall sich äußerlich findenden Ebenen sind immer parallel mit irgendwelchen Netzebenen des inneren Aufbaues. Welche Ebenen sich aber als äußere Begrenzungsebenen ausbilden, hängt von den Wachstumsbedingungen des Kristalles ab; so kristallisiert z. B. Alaun im allgemeinen in Form von Würfeln, aus alkalischen Lösungen dagegen in Form von Oktaedern.

Der Netzebenenabstand d kann bei Kenntnis des Kristallsystems aus den Indizes $(h\ k\ l)$ der Netzebenen berechnet werden³. Für den einfachsten Fall, das kubische Gitter (a Kantenlänge der Elementarzelle), lautet diese Beziehung:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (30)$$

17.* Kristallographische Grundlagen II.

A. Symmetriegesetze.

Ein tieferes Eindringen in die Struktur der Kristalle erfordert eine eingehendere Behandlung der Symmetrieprinzipien.

Unter einer „Symmetrioperation“ versteht man eine geometrische Operation (Spiegelung, Drehung usw.), nach deren Ausführung

¹ translatorisch identisch heißen zwei Punkte eines Raumgitters, die durch eine Verschiebung in den Translationsrichtungen des Gitters miteinander zur Deckung kommen.

² z. B. im kubischen System (001) Würfelebene, (111) Oktaederebene; (011) Rhombendodekaederebene usf.

³ Näheres siehe Abschnitt 31.

alle Punkte eines Punktsystems miteinander zur Deckung kommen. Derartige Operationen werden häufig auch als „Deckoperationen“ bezeichnet. In Abb. 113 kommen alle Punkte des Punkthaufens offenbar dann miteinander zur Deckung, wenn die Zeichnung um eine in 0 zur Zeichenebene senkrechte Achse um 180° gedreht wird. Die gezeichnete Anordnung hat also eine durch 0 gehende 2zählige Symmetrieachse.

Die Ausführung einer Deckoperation kann in mannigfacher Weise vor sich gehen: Die hierzu benutzten geometrischen Gebilde (Ebenen, Achsen usw.) nennt man „Symmetrieelemente“.

Beschränkt man sich zunächst auf die äußerlich wahrnehmbaren Symmetrieeigenschaften der Kristalle, so sind folgende Symmetrieelemente in Betracht zu ziehen:

1. Drehungen,
2. Spiegelungen,
3. Symmetriezentrum,
4. Drehung + Spiegelung = Drehspiegelung.

Zur Veranschaulichung der Wirkung der einzelnen Symmetrieelemente sind in den Abb. 114—118 einige einfache Beispiele gezeichnet.

Befindet sich in 0 senkrecht zur Zeichenebene (Abb. 114) eine 3zählige Symmetrieachse, so muß zum Punkt P_1 ein Punkt P_1' und ein Punkt P_1'' vorhanden sein, so daß nach Drehung um je 120° P_1 mit P_1' bzw. mit P_1'' sich deckt. Entsprechendes gilt für den Punkt P_2 .

Das Auftreten einer dreizähligen Symmetrieachse bedingt also, daß zu der Strecke P_1P_2 (z. B. einer Kante des Kristalles) in der gezeichneten Lage eine gleichwertige Strecke z. B. Kristallkante $P_1'P_2'$ (bzw. $P_1''P_2''$) vorhanden ist. Die Lage gleichwertiger Strecken beim Auftreten einer vierzähligen Achse ist aus Abb. 115 zu ersehen. Kristallographisch möglich¹ sind zweizählige, dreizählige, vierzählige und sechszählige Symmetrieachsen, dagegen nicht fünfzählige.

Um die Lage der 8 Punkte in Abb. 115 zu beschreiben, genügt die Angabe der Lage von P_1 und P_2 , sowie der Richtung der vierzähligen Drehachse. Das Vorhandensein einer Symmetrie bedeutet also stets eine wesentliche Vereinfachung in der Beschreibung geometrischer Gebilde. Durch Hinzufügen eines dritten, nicht in der Zeichenebene gelegenen Punktes P_3 lassen sich leicht die

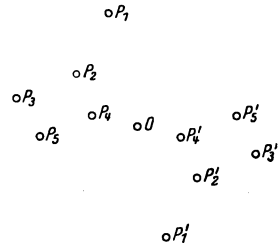


Abb. 113. Punkthaufen mit zwei-zähliger Symmetrieachse.

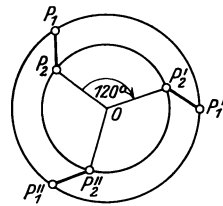


Abb. 114. Dreizählige Symmetrieachse.

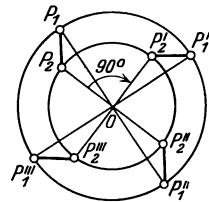


Abb. 115. Vierzählige Symmetrieachse.

¹ Beweis bei Niggli l. c.

Lagen gleichwertiger Ebenen beim Auftreten einer Symmetrieachse ableiten. Die Benennungen und gebräuchlichen Abkürzungszeichen für die Symmetrieachsen sind in Tabelle 34 zusammengestellt.

Tabelle 34. Symmetrieachsen.

Benennung	Deckung erfolgt nach Drehung um je	Zeichen
2-zählige oder digonale Achse	$180^\circ = \frac{360^\circ}{2}$	\diamond
3- „ „ trigonale „	$120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$	\triangle
4- „ „ tetragonale „	$90^\circ = \frac{360^\circ}{4}$	\square
6- „ „ hexagonale „	$60^\circ = \frac{360^\circ}{6}$	\hexagon

Beim Vorhandensein einer Symmetrieebene E (Abb. 116) treten stets zwei spiegelbildlich gleiche Hälften auf; Symmetrieebene ist gleichbedeutend mit Spiegelebene.

Ein Symmetriezentrum Z (Abb. 117) bewirkt, daß auf allen Geraden durch Z , beiderseits von Z in gleichen Abständen, gleichwertige Punkte liegen.

Unter einer Drehspiegelung versteht man die gleichzeitige Ausführung einer Drehung um eine Achse und einer Spiegelung an einer zur

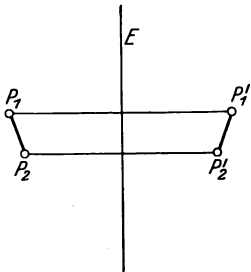


Abb. 116. Symmetrieebene.

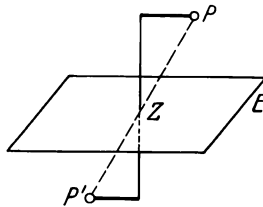


Abb. 117. Symmetriezentrum.

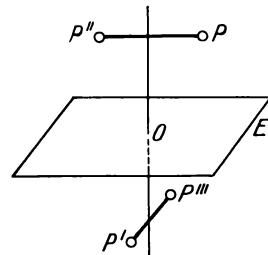


Abb. 118. Vierzählige Drehspiegelachse.

Drehachse senkrechten Symmetrieebene. Als Beispiel zeigt Abb. 118 eine vierzählige Drehspiegelachse. Bei Drehung um 90° um die in O auf der Symmetrieebene E senkrechte Drehachse und Spiegelung an der Ebene E entsteht aus P der Punkt P' , durch Drehung um weitere 90° und Spiegelung an E der Punkt P'' usw., bis nach Drehung um 360° und Spiegelung die Ausgangslage P wieder erreicht ist. Sind vier Punkte so angeordnet, wie in Abb. 118 gezeichnet, so sagt man, daß das Punktsystem eine vierzählige Drehspiegelachse besitze.

Die in Abb. 117 unter Benutzung des Symmetriezentrums abgeleitete Punktlage, kann man sich ebensogut entstanden denken durch eine Drehspiegelung um eine durch Z gehende zweizählige Drehspiegelachse.

Kristallographisch möglich sind nur zweizählige (Symmetriezentrum), vierzählige und sechszählige Drehspiegelachsen, die abgekürzt mit Z bzw. \diamond bzw. \triangle bezeichnet werden.

Durch Kombination der drei Symmetrieelemente (Spiegelung, Drehung und Drehspiegelung) ergeben sich die 32 Symmetrieklassen, in welche sämtliche vorkommenden Kristalle eingeteilt werden können. Bei der Ableitung sämtlicher möglicher Kombinationen, deren Zahl zunächst unabsehbar groß zu sein scheint, geht man so vor, daß man zuerst die einfachsten Gebilde, die nur je ein Symmetrieelement enthalten, z. B. eine zweizählige oder eine dreizählige Achse betrachtet und dann systematisch jedesmal ein weiteres Symmetrieelement hinzufügt. So entsteht z. B. aus Klasse 2, welche als einzige Eigenschaft eine zweizählige Drehachse enthält, die Klasse 16 dadurch, daß senkrecht zu der Drehachse nun noch eine Symmetrieebene angeordnet ist. Die Numerierung der Klassen erfolgt unter dem Gesichtspunkt, daß zuerst die Klassen, die nur Symmetrieachsen, aber keine Symmetrieebenen enthalten, aufgeführt werden (Klasse 1—11), dann die Klassen mit Drehspiegelachsen (Klasse 12—14), und schließlich die Klassen (15—32), die sich aus den Klassen 1—14 beim Hinzufügen von Spiegelebenen ergeben.

Bei einer systematischen Untersuchung der Kombinationsmöglichkeiten von Symmetrieelementen, findet man eine Reihe von Gesetzen, welche die Zahl der möglichen Fälle stark einschränken. Das Auftreten von gleichwertigen Symmetrieachsen ist z. B. nur unter bestimmten Winkeln möglich (60° , 90° , 120° , 180° bei zweizähligen Achsen); ferner bedingen sich gewisse Symmetrieelemente gegenseitig (z. B. ist die Schnittlinie zweier zueinander senkrechter Symmetrieebenen immer eine zweizählige Drehachse).

Betreffs der Einzelheiten der Ableitung und der Angabe der Symmetrieeigenschaften jeder Klasse sei auf die ausgezeichnete Darstellung in Niggli's Lehrbuch der Mineralogie verwiesen.

Die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Klassen, die mit lateinischen Buchstaben bezeichnet werden, sind am besten an Hand einer perspektivischen Zeichnung zu überblicken.

Abb. 119 zeigt die Symmetrieverhältnisse der höchstsymmetrischen (holoedrischen) Klasse des rhombischen Kristallsystems (Klasse 28, Bezeichnung V_h nach Niggli); sie ist dadurch gekennzeichnet, daß drei Symmetrieebenen aufeinander senkrecht stehen, jede der Schnittlinien ist eine zweizählige Symmetrieachse.

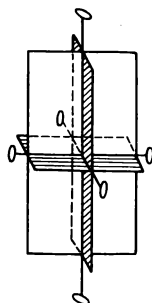


Abb. 119. Symmetrieklasse V_h .

Um sich klar zu machen, was diese Symmetrieeigenschaft für die Ausbildung der Flächen eines in diese Klasse gehörenden Kristalles zu bedeuten hat, denke man sich in Abb. 119 einen Punkt P in beliebiger Lage. Liegt der Punkt auf keiner Symmetrieebene, so gibt es acht gleichwertige Punkte; durch Spiegelung von P an den beiden vertikalen Spiegelebenen entstehen nämlich aus P zunächst vier gleichwertige Punkte, welche dann durch Spiegelung an der horizontalen Ebene verdoppelt werden. Liegt der Punkt auf einer Symmetrieebene, so gibt es nur vier gleichwertige Lagen, liegt er auf zwei Symmetrieebenen gleichzeitig, nämlich auf der Schnittlinie von zwei Ebenen, so gibt es nur zwei gleichwertige Lagen. Die Zahl, welche angibt, wieviel gleichwertige Lagen eines Punktes in einer Klasse möglich sind, heißt man die „Zähligkeit der Punktlage“. In der holoedrischen Klasse des rhombischen Systems ist die allgemeine Lage achtzählig, wobei unter der allgemeinen Lage verstanden wird, daß der Punkt nicht auf einem Symmetrieelement liegt. Die speziellen Lagen, bei denen der Punkt auf einem oder mehreren Symmetrieelementen liegt, heißen Lagen mit 2 bzw. 1 bzw. 0 Freiheitsgraden. Eine Punktlage mit zwei Freiheitsgraden bedeutet, daß als Bedingung nur vorgeschrieben ist, daß der Punkt auf einer bestimmten Ebene liegt, es sind also noch zwei Koordinaten beliebig wählbar. Eine Lage mit zwei Freiheitsgraden ist in dem Beispiel der Abb. 119 die Lage des Punktes auf einer Symmetrieebene, während der Fall, daß der Punkt auf der Schnittlinie der beiden Symmetrieebenen liegt, als Lage mit 1 Freiheitsgrad zu bezeichnen ist, da jetzt nur noch eine Verschiebung in einer Richtung zulässig ist. In entsprechender Weise wird die all-

Tabelle 35. Punktzähligkeiten der allgemeinen Lage in den höchstsymmetrischen Klassen der 6 Kristallsysteme.

triklin	2
monoklin	4
rhombisch	8
hexagonal	24
tetragonal	16
kubisch	48

gemeine Lage eines Punktes dann „Lage mit drei Freiheitsgraden“ genannt, weil der Punkt in drei Richtungen beliebig verschoben werden kann.

Für die holoedrischen Klassen der sechs Kristallsysteme sind die Punktzähligkeiten in der Tabelle 35 zusammengestellt. In den hemi-

edrischen und tetartoedrischen Klassen beträgt die Zähligkeit der geringeren Symmetrie wegen nur die Hälfte bzw. ein Viertel der angegebenen Werte.

Für die Ausbildung der Flächenform eines Kristalles der in Abb. 119 gezeichneten Symmetrieklasse ergeben¹ sich hieraus folgende Schlußfolgerungen: Liegt eine Fläche zu keiner Symmetrieebene parallel,

¹ Ableitung am einfachsten mit Hilfe der „Lagekugel“: Jede Fläche wird ersetzt durch den Schnittpunkt ihrer Normalen mit einer um den Kristallmittelpunkt gelegten Kugeloberfläche.

so müssen stets acht zu den Achsen¹ gleichgeneigte, gleichwertige Flächen auftreten; es entsteht als Kristallform ein geometrisches Gebilde, das Bipyramide genannt wird (Abb. 120). Liegt dagegen eine Kristallfläche parallel zu einer Symmetrieebene, so sind nur vier gleichwertige Flächen vorhanden und es entsteht ein Prisma.

Die flächenreichste Form, die bei rhombischen Kristallen beobachtet wird, ist die Bipyramide mit acht Flächen, während im kubischen System ein regelmäßiges Polyeder mit 48 Flächen (Hexakisoktaeder) vorgefunden wird (vgl. Tab. 35).

Wie ist nun der Zusammenhang zwischen der äußerlich wahrnehmbaren Symmetrie eines Kristalles und der Symmetrie seines inneren Aufbaues aus Atomen? Jeder äußerlich wahrnehmbaren Symmetrieachse entspricht im strukturellen Aufbau eine Parallelschar von Symmetrieachsen, ebenso jeder äußerlich erkennbaren Symmetrieebene eine Parallelschar von Symmetrieebenen der Atomanordnung.

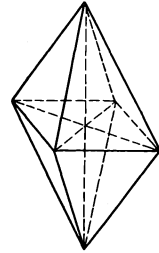


Abb. 120. Rhombische Bipyramide.

Da jedes Raumgitter durch periodische Wiederholung einer einzigen Zelle (Parallelverschiebung in drei Richtungen) erzeugt werden kann, so müssen die Symmetrieelemente sich von Zelle zu Zelle wiederholen. Während bei den äußeren Symmetrieeigenschaften eines Kristalles alle Symmetrieelemente durch einen Punkt gehend gedacht werden konnten, macht es für die Betrachtung der Raumgittersymmetrie, einen Unterschied aus, ob ein Symmetrieelement, z. B. eine Symmetrieebene, durch einen Punkt oder durch seinen Nachbarpunkt hindurchgeht.

Ein Beispiel mag dies klar machen. In Abb. 121 ist eine Netzebene eines Raumgitters gezeichnet, bei der zwei Atomarten als Gitterpunkte auftreten. Bei der gezeichneten Anordnung sind eine Reihe von Symmetrieebenen senkrecht zur Zeichenebene vorhanden, nämlich $P_1P_3\dots$, $P_2P_4\dots$, $P_1P_2\dots$, $P_3P_4\dots$, $O_1O_2\dots$, $O_4O_3\dots$, $P_5P_6\dots$, $P_7P_8\dots$.

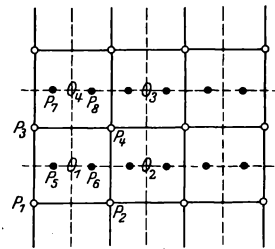


Abb. 121. Symmetrieebenen eines Gitters.

Es ist nicht zulässig eine Symmetrieebene parallel zu sich selber zu verschieben und etwa statt durch O_4 , durch das Nachbaratom P_7 zu legen. Eine solche Lage der Symmetrieebene wäre unvereinbar mit der Lage der Punkte; bei Spiegelung an der Ebene P_5P würde keine Deckung der gezeichneten Punkte eintreten.

Das Beispiel zeigt schon, daß bei einer Betrachtung der möglichen Punktssysteme, nach denen die Atome in einem Kristall angeordnet sein

¹ Im rhombischen System liegen die Achsen so, daß sie parallel zu den Schnittlinien der 3 Symmetrieebenen verlaufen.

können, dadurch, daß Parallelverschiebungen der Symmetrieelemente Unterschiede in der Anordnung ausmachen, eine sehr viel größere Mannigfaltigkeit vorliegen muß als bei den Klassen der Symmetrie der äußeren Kristallform.

Mathematisch läßt sich dieser Sachverhalt so ausdrücken: Bei der Betrachtung der Symmetrie des inneren Aufbaues eines Kristalles sind folgende weiteren Deckoperationen in Betracht zu ziehen:

- Parallelverschiebung,
- Parallelverschiebung + Drehung = Schraubung,
- Parallelverschiebung + Spiegelung = Gleitspiegelung.

Beim Vorhandensein einer „Schraubenachse“ kommt das System zur Deckung, wenn gleichzeitig mit der Drehung in Richtung der Dreh-

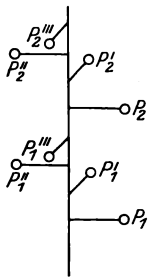


Abb. 122. Links-Schraubenachse.

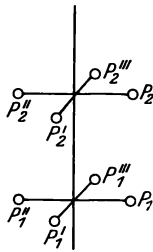


Abb. 123. Drehachse.

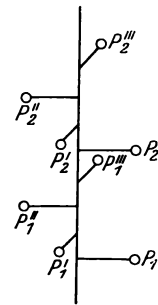


Abb. 124. Rechts-Schraubenachse.

achse eine Parallelverschiebung um einen bestimmten Betrag, in Abb. 122 $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Punkte P_1P_2 erfolgt. So entsteht zunächst aus P_1 der Punkt P_1' , dann nach weiterer Drehung um 90° und Verschiebung um $\frac{1}{4}$ der Strecke P_1P_2 der Punkt P_1'' , sodann in entspre-

chender Weise der Punkt P_1''' und schließlich erfolgt Deckung mit dem Punkt P_2 . Die in Abb. 122 gezeichnete Anordnung besitzt eine vierzählige Schraubenachse mit Linksgewinde, während Abb. 124 eine Schraubenachse mit Rechtsgewinde darstellt. Zum Vergleich ist nochmals eine gewöhnliche vierzählige Drehachse in Abb. 123 gezeichnet.

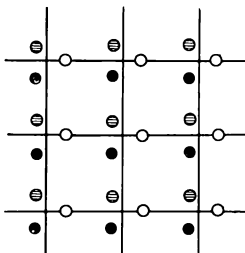


Abb. 125. Gitter mit dreizähliger Schraubenachse.

Die Wirkung einer dreizähligen Schraubenachse ist aus Abb. 125 zu ersehen, in der eine zur Schraubenachse senkrechte Netzebene gezeichnet ist; durch die Kreuzungspunkte der Maschen gehen Parallelscharen von dreizähligen Schraubenachsen. Ist J der Abstand identischer¹ Atome in der Richtung der Achse, so müssen beim Vorhandensein von Schraubenachsen zu den in der Netzebene gelegenen Atomen (helle Kreise), im Abstand $J/3$ oberhalb der Netzebene in der schraffiert gezeichneten Stellung Atome liegen, ferner in der Höhe $\frac{2}{3} J$ in der durch ausgefüllte Kreise bezeichneten Stellung. Kristalle, deren

¹ Def. siehe S. 156.

Struktur Schraubenachsen enthält, zeigen ein eigenartiges optisches Verhalten: von derselben Kristallart, z. B. Quarz, bewirken die einen Exemplare eine Drehung der Polarisationssebene des Lichtes nach rechts, die anderen nach links. Dieses Verhalten ist aus dem Vorhandensein einer links- bzw. rechtsgängigen Schraubenachse der Struktur, die eine spiralförmige Anordnung der Atome bewirkt, ohne weiteres verständlich.

Unter „Gleitspiegelung“ versteht man Spiegelung an einer Symmetrieebene unter gleichzeitiger Verschiebung in einer Richtung parallel zur Symmetrieebene. Senkrecht zur Netzebene eines Raumgitters stehen eine Schar paralleler Gleitspiegelebenen (E in Abb. 126). Der Punkt P_1' entsteht z. B. aus P_1 dadurch, daß P_1 an E gespiegelt und dann parallel zur Spiegelebene um die halbe Maschenweite des Netzgitters verschoben wird.

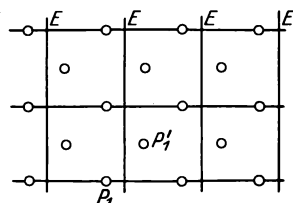


Abb. 126. Gitter mit Gleitspiegelebene.

B. Raumgruppen und Translationsgruppen.

Sämtliche möglichen Anordnungen der Atome in der Elementarzelle eines Raumgitters, „Raumgruppe“ genannt, können systematisch dadurch abgeleitet werden, daß man alle Punktsysteme untersucht, die eines oder mehrere der genannten Symmetrieelemente (Drehung, Spiegelung, Drehspiegelung, Parallelverschiebung, Schraubung, Gleitspiegelung) enthalten, wobei diese Symmetrieelemente solange kombiniert werden, bis keine neuen Anordnungen mehr entstehen. Da wieder, wie früher bei der Ableitung der Symmetrieklassen, durch eine Reihe von Gesetzen die Kombinationsmöglichkeiten eingeschränkt werden, so gibt es im ganzen nur 230 verschiedene Raumgruppen, die von Schönflies und Niggli abgeleitet und beschrieben worden sind.

Raumgruppen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die Achsen gleicher Richtung Schraubenachsen oder Drehungsachsen, die Symmetrieebenen Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen sind, entsprechen ein und derselben der 32 Kristallklassen, da für die äußere Symmetrie der Kristalle zwischen Schraubenachsen und Drehachsen, bzw. zwischen Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen kein Unterschied besteht.

Die zu einer Klasse gehörigen Raumgruppen werden mit demselben Buchstaben bezeichnet, wie die Klasse, und mit einem Index von 1 an numeriert. Zu der in Abb. 119 gezeichneten Symmetrieklasse V_h gehören z. B. 28 Raumgruppen, die mit V_h^1 , V_h^2 bis V_h^{28} bezeichnet werden.

Die Tatsache, daß nur eine endliche Anzahl von Atomanordnungen in Form eines Raumgitters möglich ist und die auf mathematisch-geometrischem Wege gewonnene Kenntnis der Einzelheiten dieser möglichen

Anordnungen, bildet die Grundlage für die Erforschung der Kristallstruktur mittels Röntgenstrahlen.

Bei der Ausführung einer solchen Röntgenanalyse der Struktur ist es für die Bestimmung der Raumgruppe häufig von Nutzen sich daran zu erinnern, daß alle in einer Raumgruppe möglichen Atomanordnungen durch Ineinanderstellung verschiedener Translationsgitter erzeugt werden können. Wie schon Bravais nachgewiesen hat, kann man durch Verschiebung eines Punktes in drei gegebenen Richtungen um bestimmte gegebene Strecken im ganzen 14 verschiedenen Translationsgitter¹ ableiten, die häufig auch als „Translationsgruppen“ bezeichnet werden und deren Kennzeichen aus Tabelle 36 zu ersehen sind². Je nach der Translationsgruppe, auf welche die Atomlagen einer Raumgruppe zurückgeführt werden können, lassen sich die Raumgruppen einer Kristallklasse in verschiedene Abteilungen zusammenfassen. So enthalten z. B. die Raumgruppen V_h^1 bis V_h^{16} ein einfach rhombisches Translationsgitter und sind daher zu beschreiben mit Hilfe der in Abb. 105 dargestellten einfachen rhombischen Elementarzelle mit je 1 Atom an den Eckpunkten. Die Atomlagen der Raumgruppen V_h^{17} bis V_h^{22} sind entstanden durch Ineinanderstellen von einfach flächenzentrierten rhombischen Elementarzellen. Sämtliche Atomlagen der Raumgruppen V_h^{23} und V_h^{24} bilden flächenzentrierte und die der Raumgruppen V_h^{25} bis V_h^{28} raumzentrierte rhombische Translationsgitter. Die Translationsgruppen die mehr als 1 Atom in der Elementarzelle enthalten und die somit als eine Ineinanderstellung mehrerer einfacher Translationsgitter anzusehen sind, sind bei einer Röntgenaufnahme eines Kristalles daran zu erkennen, daß die Reflexionen gewisser Netzebenen fehlen (letzte Spalte der Tabelle). Dies ist ein Spezialfall eines allgemeinen Satzes, wonach bei Ineinanderstellung mehrerer einfacher Translationsgitter keine neuen Reflexionen auftreten, wohl aber beim einfachen Translationsgitter vorhandene Reflexionen ausfallen können.

Bei den raumzentrierten Translationsgruppen fehlen z. B. alle die Reflexionen der Netzebenen mit ungerader Indizessumme (0 0 1), (1 1 1) usw. Soll z. B. bei einem Kristall der Klasse V_h unter den verschiedenen Raumgruppen entschieden werden, so kommen die Raumgruppen V_h^{25} bis V_h^{28} nicht in Betracht, sobald auf dem Röntgenbild sich Reflexionen

¹ Definition des „Translationsgitters“ siehe Abschnitt 16 B.

² Das flächenzentriert kubische Gitter kann als einfaches Translationsgitter aufgefaßt werden, wenn ein Eckpunkt des Würfels als Ausgangspunkt gewählt wird und als Translationen die halben Diagonalen der Seitenflächen angewandt werden. Die entstehende Elementarzelle enthält nur 1 Atom. Um die kubische Symmetrie des Gitters deutlicher zum Ausdruck zu bringen, wählt man aber meistens als Elementarzelle den in Abb. 111 gezeichneten Würfel, der 4 Atome enthält.

Tabelle 36. Die 14 Translationsgruppen¹.

Bezeichnung	Symbol nach Schönflies	Zahl der Atome in der Elementarzelle des Gitters	Koordinaten der translationstypischen Atome	Beschreibung	Charakteristische Auslöschungen von Röntgenreflexen der Netzebenen (hkl)
triklin	T_r	1	(000)	Abb. 103	—
einfach monoklin flächenzentriert	T_m T'_m	1 2	(000) (000, $\frac{1}{2}$, 0)	Abb. 104 wie Abb. 104, jedoch die Mitte der oberen und unteren Fläche mit je 1 Atom besetzt	— wenn $h+k$ eine ungerade Zahl
einfach rhombisch basisflächenzentriert	T_r^2	1	(000)	Abb. 105	—
rhombisch	T'_v	2	(000, $\frac{1}{2}$, 0)	wie Abb. 105, jedoch die Mitte der oberen und unteren Fläche mit je 1 Atom besetzt	wenn $h+k$ eine ungerade Zahl
allseitig flächenzentriert	T''_v	4	(000, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, 0), (0, $\frac{1}{2}$, 0)	wie Abb. 105, jedoch die Mitte sämtlicher 6 Flächen mit je 1 Atom besetzt	wenn h, k, l teils gerade, teils ungerade Zahlen
innenzentriert ⁴	T'''_v	2	(000, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	wie Abb. 105, jedoch noch 1 weiteres Atom im Zentrum des Körpers	wenn $h+k+l$ eine ungerade Zahl
hexagonal rhomboedrisch	T_h T'_{rh}	1 1	(000) (000)	Abb. 106 Abb. 107	— —
einfach tetragonal innenzentriert ⁴	T_t^3 T'_t	1 2	(000) (000, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	Abb. 108 wie Abb. 108, jedoch noch 1 weiteres Atom im Zentrum des Körpers	— wenn $h+k+l$ eine ungerade Zahl
einfach kubisch	T_c	1	(000)	Abb. 109	—
flächenzentriert kubisch	T'_c	4	(000, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	Abb. 111	wenn k, h, l teils gerade, teils ungerade Zahlen
innenzentriert ⁴ kubisch	T''_c	2	(000, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	Abb. 110	wenn $h+k+l$ eine ungerade Zahl

¹ Ausführliche Beschreibung mit Zeichnungen bei Ewald: Handbuch der Physik 24. 219 ff. 1927.

² Andere Bezeichnung T'_o .

³ Andere Bezeichnung T'_t .

⁴ Andere Bezeichnung „körperzentriert“ oder „raumzentriert“.

von Netzebenen mit ungerader Indizessumme finden. Die Kenntnis der Translationsgruppe, die auch auf direktem Wege durch Drehkristallröntgenaufnahmen gewonnen werden kann, erleichtert somit die Auswahl unter den möglichen Raumgruppen¹, deren Zahl sodann auf Grund der für jede Raumgruppe charakteristischen Auslöschungen von Reflexionen weiterhin bis auf eine einzige systematisch² eingeschränkt wird.

18. Debyeaufnahmen (Pulverdiagramme).

A. Allgemeines über Debyeaufnahmen.

Ein von Debye und Scherrer bzw. von Hull nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander angegebenes Verfahren beruht auf der Tatsache, daß nicht bloß ein einzelner großer Kristall, sondern auch eine Anhäufung von kleinen regellos durcheinander liegenden Kriställchen, wie es in jedem Pulver eines kristallinen Stoffes der Fall ist, bei Durchstrahlung mit homogenen Röntgenstrahlen, Anlaß zur Entstehung scharfer Röntgeninterferenzen gibt.

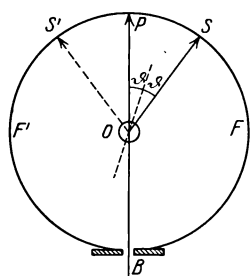


Abb. 127. Entstehung einer Debyeaufnahme.

Das Prinzip des Verfahrens ist aus der schematischen Zeichnung (Abb. 127) zu ersehen. Ein durch die Blende *B* abgegrenztes Strahlenbündel, das nur Strahlen der Wellenlänge λ enthält, trifft bei *O* auf ein mit dem Kristallpulver gefülltes Röhrchen von etwa 1 mm Durchmesser. Nach der früher³ besprochenen Reflexionsauffassung der Röntgenstrahlenbeugung in Kristallen erhält man die Richtung aller möglichen Interferenzstrahlen dadurch, daß man sich die auffallenden Strahlen an den verschiedenen Netzebenen jedes der Kriställchen gespiegelt denkt und dabei beachtet, daß eine Spiegelung nur möglich ist, wenn zwischen dem Inzidenzwinkel ϑ und dem Netzebenenabstand d die Beziehung

$$n\lambda = 2d_n \sin \vartheta \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (31)$$

erfüllt ist.

Jeder Art von Netzebene kommt ein anderes d zu; bei kubischen Kristallen verhalten sich z. B. die Netzebenenabstände der wichtigsten Netzebenen:

$$\text{Würfelebene: Rhombendodekaederebene: Oktaederebene} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

¹ In der in dem Buch von H. Mark: „Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik“, J. A. Barth, Leipzig 1926, enthaltenen, auch einzeln käuflichen Tabelle von P. Rosbaud sind für jede Raumgruppe die Translationsgruppe, die Koordinaten der Atomlagen und die Zähligkeit gleichwertiger Lagen angegeben.

² Näheres siehe Abschnitt 23.

³ Vgl. Abschnitt 7.

Der Netzebenenabstand ein und derselben Netzebenenart, z. B. der Würfebenen, ist bei allen Kriställchen des Pulvers der gleiche, da ja der innere Aufbau aus Atomen bei Kristallen derselben Art der gleiche ist.

Wo liegen nun die Interferenzstrahlen, die z. B. von den Würfebenen (Netzebenenabstand d_0) in erster Ordnung ($n = 1$) erzeugt werden? Nach Gleichung (31) können nur diejenigen Würfebenen reflektieren, die zufällig gerade einen solchen Winkel ϑ mit der Richtung der auffallenden Strahlen bilden, daß $\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2d_0}$ ist.

Alle von den Würfebenen der beliebig gelegenen Kriställchen erzeugten Interferenzstrahlen bilden mit der Primärstrahlrichtung OP einen Winkel 2ϑ (Abb. 127), d. h. sie liegen auf dem Mantel eines Kegels mit der Primärstrahlrichtung als Achse und dem Öffnungswinkel 2ϑ . Dieses Resultat gilt allgemein für jede beliebige Netzebenenart. Legt man nun um O im Abstand von einigen Zentimetern einen kreisförmig gebogenen Film FPP' , so sind die Schnittlinien der Interferenzkegel Kurven vierten Grades, die bei kleinen Öffnungswinkel nahezu Kreisform besitzen und für den Spezialfall $2\vartheta = 90^\circ$ zu einer geraden Linie ausarten. Die auf dem Film nach der Entwicklung sichtbaren geschwärtzten Linien (Abb. 128)¹ werden Debyeringe genannt. Jeder Debyering entspricht also der Reflexion der Wellenlänge λ an einer Netzebenenart. Die Ringe sind gleichmäßig geschwärtzt, wenn die Kriställchen regellos in dem untersuchten Stoff angeordnet sind und wenn die Größe derselben $\frac{1}{100}$ mm nicht überschreitet; bei größeren Kriställchen sind die Linien in einzelne punktförmige Schwärzungen (Abb. 140) aufgelöst. Bei Untersuchung von kaltbearbeiteten Metallen z. B. gezogenen Drähten, zeigen die Debyeringe Stellen besonders großer und besonders kleiner Schwärzung (Abb. 129). Diese, durch eine ganz bestimmte gesetzmäßige Orientierung der Kristalle veranlaßte Erscheinung, wird später in dem Abschnitt „Faserdiagramme“ noch ausführlicher behandelt werden.

Unter dem Durchmesser eines Debyeringes $2r$ versteht man den in der Einfallsebene der Primärstrahlen gemessenen Abstand der beiden zur Primärstrahlrichtung symmetrischen Ringhälften nach dem Ausbreiten des Filmes (Kurvenstück SPS' in Abb. 127).

Ist A der Radius² der Kammer ($A = OS$ in Abb. 127), so berechnet sich der Reflexionswinkel aus dem gemessenen Ringdurchmesser nach der Gleichung

$$2r = 2A \arcsin \frac{\lambda}{2d_0} \quad (32)$$

¹ Expositionszeit 1 Stunde mit Kupferstrahlung, 10 MA, 35 KV. Doneofilm, 80 mm Kammerdurchmesser.

² Die genaue Bestimmung von A erfolgt am besten aus einer Aufnahme einer chemisch reinen Substanz mit bekanntem Gitter, z. B. NaCl. (Betreffs Berechnung der Linienlage aus den Gitterkonstanten siehe Abschnitt 19C).

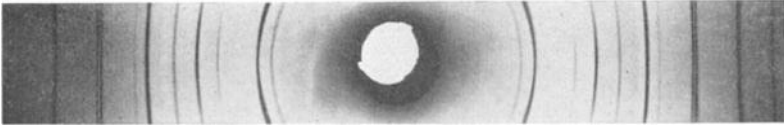
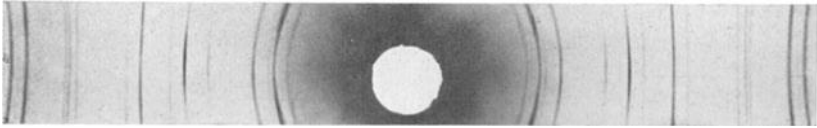
Abb. 128¹. Wolfram (Kupferstrahlung ohne Nickelfilter).

Abb. 129. Aluminium (Kupferstrahlung ohne Nickelfilter).

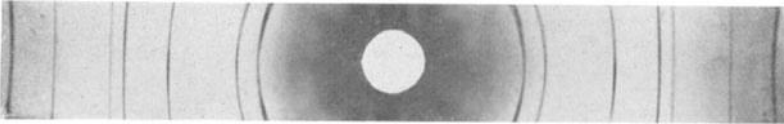


Abb. 130. Aluminium (Kupferstrahlung mit Nickelfilter).

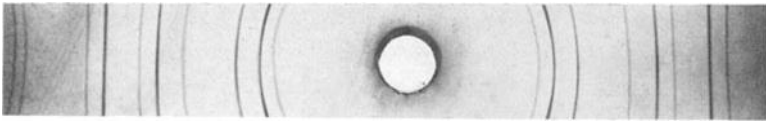


Abb. 131. Kupfer (Kupferstrahlung ohne Nickelfilter).

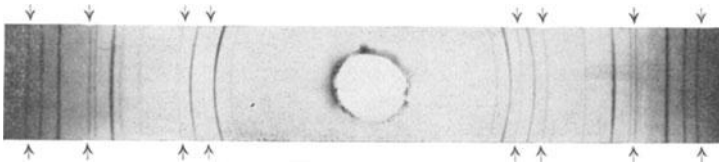


Abb. 132. Kupfer (unreine Strahlung).

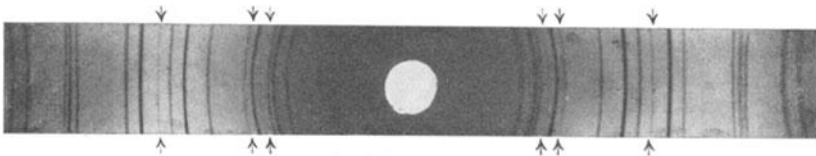


Abb. 133. Aluminium mit Siliziumgehalt.

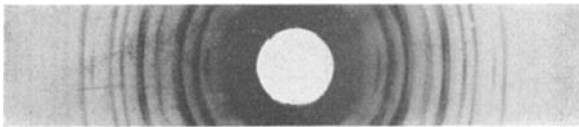


Abb. 134. Aluminium (Molybdänstrahlung).

¹ Abb. 128—134 sind auf $\frac{2}{3}$ verkleinert.

Je größer der Ringdurchmesser, desto größer ist der Reflexionswinkel und desto kleiner ist nach Gleichung (31) der Netzebenenabstand. Da die für das Reflexionsvermögen maßgebende Dichte der Belegung einer Netzebene mit Atomen umgekehrt proportional dem Netzebenenabstand ist, so sind die innersten Debyeringe, mit kleinen Durchmessern, im allgemeinen¹ am stärksten geschwärzt.

Die Lage und Intensität der Ringe ist abhängig von der Kristallstruktur und von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen: Abb. 128 zeigt eine Aufnahme eines raumzentriert kubischen Gitters (Wolfram), Abb. 129 eines flächenzentriert kubischen Gitters (Aluminium). Bei Aufnahmen mit gleichem Gittertypus (Abb. 129 Aluminium bzw. Abb. 131 Kupfer) ist das allgemeine Aussehen der Filme gleich; es sind dieselben Linien vorhanden, aber das ganze Liniensystem der Abb. 131 ist weiter auseinander gezogen². In Abb. 133 ist eine Aufnahme einer Aluminiumlegierung mit 4,7% Silizium dargestellt; die schwachen, mit Pfeilen bezeichneten Ringe rühren vom Siliziumgitter her, wie der Vergleich mit einer Aufnahme von reinem Silizium zeigt. Das Silizium befindet sich also ganz oder teilweise als selbständige Gefügekomponente in der Legierung. Bei näherer Betrachtung zeigen diese Ringe punktförmige Schwärzungen, was auf eine ziemlich grobkristalline Ausscheidung des Siliziums schließen läßt.

Als Strahlungsquelle diente eine Mediaröhre mit Kupferantikathode und Lindemannfenster. Die Strahlung enthält zwei³ intensive Wellenlängen, nämlich K_{α} und K_{β} der Kupfereigenstrahlung mit den Wellenlängen 1,54 Å und 1,39 Å. Um die K_{α} -Wellenlänge wegzuschaffen, wird ein Nickelfilter in den Strahlengang eingeschaltet. Die Absorptionskante des Nickel liegt zwischen K_{α} und K_{β} von Kupferstrahlung, so daß K_{β} sehr viel stärker geschwächt wird als K_{α} . Bei Nickelfilterung bleibt nur die Wellenlänge 1,54 Å übrig, so daß die Hälfte der vorher vorhandenen Ringe wegfällt (Abb. 130 gleiche Aufnahme wie Abb. 129, aber mit Nickelfilter). Wegen der längeren Expositionszeiten⁴ wird die Filterung nur in solchen Fällen angewandt, in denen komplizierte Gitter mit sehr vielen Linien auftreten, oder

¹ Ausnahmen können auftreten bei Gittern mit mehreren Atomen von stark verschiedenem Reflexionsvermögen. (Vgl. Abschnitt 31 „Strukturfaktor“.)

² Sämtliche $\sin \vartheta$ (ϑ Reflexionswinkel an einer Netzebene) von Abb. 129 sind mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren, um die $\sin \vartheta$ der Abb. 131 zu erhalten.

³ Bei Debyeaufnahmen macht sich im allgemeinen (vgl. jedoch Abb. 141) die geringe Wellenlängendifferenz zwischen K_{α_1} und K_{α_2} nicht bemerkbar, so daß zur Berechnung das Mittel der Wellenlängen von K_{α_1} und K_{α_2} , im folgenden als K_{α} bezeichnet, eingesetzt werden darf.

⁴ Näheres siehe Abschnitt 30 (Verdopplung der Expositionszeit bei 1/100 mm Nickel).

schwache Interferenzen eine starke Unterdrückung der kurzwelligen Bremsstrahlung erforderlich machen¹. Häufig können die von K_{β} herührenden Ringe daran erkannt werden, daß ihr $\sin \vartheta$ das 0,9fache eines intensiveren Ringes ist, der von der Reflexion der Wellenlänge K_{α} an der gleichen Netzebenen-schar herrührt.

Verwendet man zu den Aufnahmen eine kürzere Wellenlänge z. B. Molybdänstrahlung ($K_{\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$ und $K_{\beta} = 0,63 \text{ \AA}$) so ziehen sich alle Ringe zusammen, wie der Vergleich einer Aufnahme eines Aluminiumdrahtes mit Molybdänstrahlung Abb. 134 und mit Kupferstrahlung Abb. 129 anschaulich zeigt. Langwellige Strahlungen, wie Eisen- und Kupferstrahlung, sind nach den Erfahrungen des Verfassers zur Herstellung von Debyeaufnahmen wesentlich günstiger. Die einzelnen Ringe folgen sich in größeren Abständen, so daß Ringe von zwei Ebenen mit wenig verschiedenem Netzebenenabstand d_1 und d_2 noch getrennt erscheinen, was für die Strukturbestimmung komplizierter Gitter wichtig ist. Da zur Erregung der langwelligen Kupfer- und Eisenstrahlung niedere Spannungen ausreichen, so tritt die unvermeidliche Bremsstrahlung gegenüber der Eigenstrahlung an Intensität zurück, so daß die Filme klarer bleiben und auch schwache Interferenzen deutlich hervortreten lassen. Außerdem ist die Expositionszeit wegen der erhöhten photographischen Wirksamkeit der langwelligen Strahlen kleiner als bei Molybdänstrahlung die in Amerika fast ausschließlich für Debyeaufnahmen angewandt wird. Außer der genannten technischen Röhre mit Lindemannfenster können die verschiedenen in Abschnitt 3 beschriebenen physikalischen Röhren benutzt werden, die aber während des Betriebes dauernd an der Luftpumpe bleiben müssen.

Von großer Wichtigkeit ist die Reinheit der Strahlung von Eigenstrahlungen anderer Stoffe, die z. B. als Verunreinigung der Antikathode auftreten können. Abb. 131 zeigt die gleiche Aufnahme eines Kupferdrahtes wie Abb. 132, nur mit einer anderen Röhre² hergestellt. Es sind eine Anzahl überzähliger Linien (mit Pfeilen bezeichnet) vorhanden, aus deren Lage gegenüber den normalen Linien des Kupfergitters als erzeugende Wellenlänge $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ (M_0-K_{α} in 2. Ordnung) ermittelt wurde. Auf der Antikathode der Röhre hatte sich nach längerer Betriebszeit infolge Zerstäubung des Molybdänrichtungs-zylinders der Glühkathode ein dünner Molybdänbelag gebildet. Dieser Übelstand läßt sich dadurch beheben, daß der Richtungs-zylinder aus dem gleichen Material hergestellt wird wie die Antikathode (z. B. Nickel). Ein Wolf-

¹ Bei dem im folgenden Abschnitt erwähnten Nachweis der Abscheidung von elementarem Kupfer in Rubinglas waren z. B. bei einer Aufnahme ohne Nickelfilterung keine Debyeringe zu sehen.

² Beide Röhren hatten Kupferantikathoden.

rambelag durch Zerstäubung des Glühdrahtes der Kathode wird bei technischen Röhren selten beobachtet, häufiger dagegen bei selbstgepumpten Glühkathodenröhren, bei denen zeitweise durch Gasausbrüche eine starke Verschlechterung des Vakuums auftritt.

Aus diesem Grunde werden oft Ionenröhren für Debyeaufnahmen empfohlen; aber auch bei Ionenröhren kann bei einer nicht ausreichenden Kühlung der Pumpleitung zwischen Diffusionspumpe und Röhre eine Verunreinigung der Antikathode mit Quecksilber auftreten; die Strahlung enthält dann in merklicher Weise die stärkste L-Linie des Quecksilbers $\lambda_{\alpha} = 1,24 \text{ \AA}$. Außerdem ist mit technischen Elektronenröhren sehr viel angenehmer zu arbeiten, weil die Anschaffung eines Pumpenaggregates und die dauernde Beaufsichtigung während des Betriebes in Wegfall kommt. Von zwei weiteren Ursachen der Entstehung überzähliger Linien, durch Eigenstrahlung des Blendenrohres bzw. des Bromsilbers des Films, wird später bei der Beschreibung der Einrichtung einer Debyekamera noch die Rede sein. Ringe dieser Art können leicht daran erkannt werden, daß ihre Lage auf Aufnahmen von verschiedenen Präparaten mit gleicher Strahlung unverändert bleibt. Das Auftreten überzähliger Linien, die von einer Verunreinigung der Antikathode herühren, kann für die Auswertung eines Debyediagrammes eines unbekanntes Stoffes äußerst verhängnisvoll sein; es ist daher sehr zu empfehlen durch Kontrollaufnahmen mit Substanzen von bekanntem einfachem Gitter (z. B. Aluminium) die Reinheit der benutzten Strahlung von Zeit zu Zeit zu prüfen.

Die für Debyeaufnahmen anzuwendende Strahlung muß so ausgewählt werden, daß eine Erregung der charakteristischen Eigenstrahlung der im Präparat enthaltenen Atomarten vermieden wird, weil sonst der Film von einer gleichmäßigen, kräftigen Schwärzung bedeckt ist, unter der nur noch die stärksten Debyerlinge zu erkennen sind. Eisenpräparate dürfen z. B. nicht mit Kupferstrahlung untersucht werden; man verwendet am besten die Strahlung einer Eisenantikathode. Ist die Primärstrahlung wesentlich kurzwelliger als die Eigenstrahlung des untersuchten Stoffes (z. B. Molybdänstrahlung bei einer Kupferaufnahme), so wird der Film mit einer Aluminiumfolie passender Dicke bedeckt, welche die Primärstrahlung nur wenig, die Eigenstrahlung sehr stark schwächt; 0,2 mm Aluminium schwächen z. B. die Molybdänstrahlung auf 75 %, die Kupfereigenstrahlung auf 5 % ihrer ursprünglichen Intensität. Da jede Röhre außer der Eigenstrahlung der Antikathode auch noch die Bremsstrahlung aussendet, so kann ferner der Fall eintreten, daß die Eigenstrahlung des Präparates durch die kurzwelligen Anteile der Bremsstrahlung der Röhre angeregt wird. Durch Anwendung eines selektiv absorbierenden Filters (Tabelle 3), das die β -Linie und die kurzwellige Bremsstrahlung unter-

drückt¹, kann ein klarer Film erhalten werden; die Spannung an der Röntgenröhre darf hierbei das 1,7fache der zur Erregung der Strahlung der Antikathode erforderlichen Mindestspannung nicht übersteigen.

Eine im Institut des Verfassers gebaute Debyekammer, mit der die abgebildeten Debyeaufnahmen hergestellt wurden, zeigt Abb. 135a. Der innere Durchmesser des Messinggußgehäuses beträgt 80 mm. Der Röntgenfilm wird mit Hilfe zweier gebogener kräftiger Stahlfedern an die mit Nuten versehene Wand angedrückt; gutes Anliegen des Filmes ist die Voraussetzung für eine genaue Ausmessung der Linien. Der

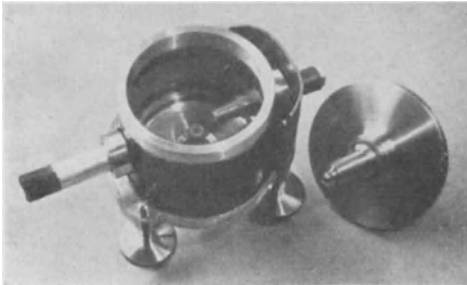


Abb. 135 a. Debyekamera.

Deckel des Gehäuses ist lichtdicht aufgepaßt. Zur Abkürzung der Expositionszeit ist die Verwendung beiderseitig begossener Filme (Schleußner Doneofilm, Agfa Röntgenfilm) zu empfehlen; diese besitzen den weiteren Vorzug beim Trocknen nach dem Entwicklungsprozeß weniger stark zu schrumpfen als die gewöhnlichen, einseitig be-

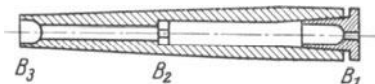


Abb. 135 b. Blendenrohr der Debyekamera.

gossenen Films. Die Längenänderung (0,1—0,2 mm auf 140 mm bei Doneofilms²) ist in den meisten Fällen praktisch zu vernachlässigen. Bei sehr genauen Messungen wird mit Hilfe der einen Feder ein etwa 20 mm breiter, in äquidistanten Abständen mit 1 mm weiten Bohrungen versehener Messingblechstreifen, dessen eine Kante an der oberen Nute der Gehäusewand anliegt, über den oberen Teil des Films geklemmt. Durch die allgemeine zerstreute Strahlung in der Kammer markieren sich die Löcher als feine schwarze Punkte auf dem entwickelten Film und können als Marken für genaue Längenmessung dienen. Bei Kammern, bei denen der Film von außen angelegt wird, wird statt dessen in die Führungsleisten des Filmträgers alle 10 mm eine dreieckige Ausfräsung als Längenmarke angebracht (siehe Abb. 140).

Der Boden der Kammer trägt in der Mitte einen zentrierten Konus zur Befestigung des Kristallstäbchens. Es ist sehr wichtig, daß das Stäbchen genau im Krümmungsmittelpunkt des Filmzylinders sich befindet und daß seine Achse parallel zum Zylindermantel liegt, weil

¹ Vgl. Abschnitt 30. Beispiel c.

² Cork gibt für amerikanische Films eine Kontraktion von 0,6% an.

sonst unsymmetrische Debyediagramme entstehen. Die Justierung erfolgt am einfachsten durch Einspannen des Konus auf einer Drehbank und Neigen bzw. Verschieben des mit Klebwachs befestigten Stäbchens, bis dieses genau in die Drehachse fällt.

Die Zubereitung des Stäbchens kann auf verschiedene Weise erfolgen: bei Metallen und Metallegierungen wird ein Zylinderchen von $\frac{1}{2}$ —1 mm Durchmesser und 5 mm Länge abgedreht oder aus einem dickeren Stück durch Ziehen auf einer Drahtziehbank hergestellt. Kristallpulver füllt man in eine dünnwandige Quarzkapillare oder man stellt aus einer Mischung des Pulvers mit einem Klebemittel (Schellack unter Benutzung von Zigarettenpapier, Zaponlack) ein Stäbchen her. Auspressen der Mischung aus einer zylindrischen Düse kann mitunter auch zum Erfolg führen; jedoch ist zu beachten, daß bei leicht nach einer bestimmten Ebene gleitenden Kristallen wie z. B. Graphit Gleichrichtungseffekte auftreten können, die zu Doppelringen und infolgedessen zu Fehldeutungen Anlaß geben können (Ebert). Da bei der üblichen langwelligen Strahlung hauptsächlich nur die Oberfläche des Präparates Interferenzstrahlen aussendet, so ist das Bestreichen eines feinen Fadens mit dem Kristallpulver (Küstner) häufig zweckmäßiger als das Einfüllen in Quarzkapillaren, deren Wand außerdem Anlaß zu einer allgemeinen diffusen Streustrahlung, besonders in der Umgebung der Primärstrahlung, gibt. Zur Befestigung und zur Zentrierung des Fadens dient das Ansatzröhrchen an dem Deckel der Kammer.

Um genau symmetrische, gleichmäßig geschwärmte Ringe zu erhalten, wird das Stäbchen während der Exposition langsam gedreht und nötigenfalls gehoben und gesenkt, weil sonst bei grobkristallinem Pulver einzelne punktförmige Schwärmungen an Stelle der gleichmäßig geschwärmten Ringe auftreten.

Bei der Konstruktion des Blendenrohres muß die Entstehung von Sekundärstrahlung an den Rändern der Blende möglichst vermieden werden. Man verwendet ein Material, das im technischen Röntgengebiet frei von Eigenstrahlung ist und gibt der dem Kristallstäbchen zugekehrten Öffnung B_3 des Blendenrohres (Abb. 135 b) eine solche Form, daß am Rand der eigentlichen Blendenöffnung etwa entstehende Interferenzstrahlen, welche Debyeringe auf dem Film erzeugen würden, nur innerhalb eines sehr engen Winkelbereiches auf den Film auftreffen können; die Umgebung des Primärstrahles ist auf dem Film aus verschiedenen Gründen für die Auswertung sowieso nicht zu gebrauchen. Das Blendenrohr besteht aus Duraluminium, das außen mit 1 mm Bleiblech umkleidet ist. Das sich selbst zentrierende Rohr ist konisch in die Kammerwand eingepaßt und kann leicht gegen ein Rohr mit größeren oder mit spaltförmigen Blenden ausgewechselt werden. Die Öffnungen B_1 und B_2 haben 1 mm und 1,5 mm Durchmesser und sind bei Ver-

wendung von kurzwelligerer Strahlung als Kupfer- oder Eisenstrahlung auf der der Röntgenröhre zugekehrten Seite mit 1 mm dickem Blei hinterlegt, wobei die Bohrung im Blei ein wenig größer sein soll als die im Aluminium. Werden bei Aufnahmen von einfachen Gittern, wie Steinsalz, Aluminium, Kupfer usw. schleierige Filme erhalten, so liegt die Ursache meist in einer unzuweckmäßigen Konstruktion des Blendenrohres.

An der Auftreffstelle der Primärstrahlung wird der Film zweckmäßig vor der Aufnahme mit einer Stanze durchlocht, damit die Primärstrahlung ungehindert hindurchpassieren und durch das rückwärtige, mit Aluminium innen ausgefütterte Ansatzrohr (Abb. 135 b) die Kammer verlassen kann, so daß die Entstehung einer den Film verschleiern den Sekundärstrahlung ausgeschlossen ist. Beim Auftreffen der Primärstrahlung auf den Film, würden die zahlreichen kristallinen Bromsilberkörner der photographischen Schicht außerdem Interferenzstrahlen erzeugen, die in der Umgebung von *B* (Abb. 127) kräftige Debyeringe hervorrufen.

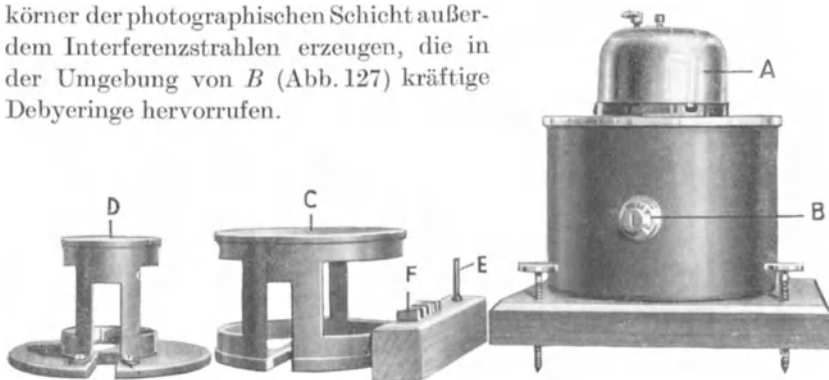


Abb. 136. Debyekamera nach Lehmann. *A* Uhrwerk, *C* und *D* Filmhalter.

Das hintere Ansatzrohr dient gleichzeitig zur Einstellung der Kammer auf die Antikathode der Röntgenröhre mit Hilfe eines Leuchtschirmes; der Schatten des Kristallstäbchens muß mitten durch die hell erleuchtete Kreisfläche hindurchgehen. Durch Drehen und Verschieben der Kammer wird auf maximale Helligkeit eingestellt.

Zur Erleichterung der Einstellung wurde von Lehmann eine Kammer¹ mit „Schwenkblende“ konstruiert; durch eine einfache Drehbewegung kann für die Einstellung eine große, für die Aufnahme eine kleine Öffnung als Blende eingeschaltet werden. Die Kammer (Abb. 136) ist mit Uhrwerksantrieb versehen; auswechselbare Einsätze zur Filmbefestigung (*C* und *D*) ermöglichen Aufnahmen in zwei verschiedenen Abständen.

¹ Hersteller: Röntgenröhrenfabrik C. H. F. Müller, Hamburg.

Die Grundlage für die Auswertung einer Debyeaufnahme bildet eine möglichst genaue Ausmessung der Ringdurchmesser mittels Glasstab oder Komparator¹.

Zur Ermittlung der wahren Ringdurchmesser ist eine Korrektion² anzubringen, die durch die Absorption der Strahlung im Stäbchen verursacht ist: „Absorptionskorrektion“. Bei langwelliger Strahlung, wie Kupferstrahlung oder Eisenstrahlung, ist die Absorption so groß, daß meist nur die Oberfläche des Kristallstäbchens Interferenzstrahlen aussendet. Es sei die Öffnungsweite eines Interferenzstrahlenbündels AB (Abb. 137) bei einem stark absorbierenden Stoff, dann ist sie bei einem weniger absorbierenden Stoff, bei dem auch im Innern des Stäbchens Interferenzstrahlen in merklicher Intensität erzeugt werden, größer, etwa $= AC$. AB und AC ist die Breite der Linien auf dem Film. Bei der Messung des Ringdurchmessers von Mitte zu Mitte der Linien ergibt sich im zweiten Fall infolge der Verbreiterung der Linien nach innen ein zu kleiner Wert.

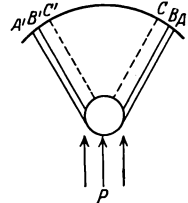


Abb. 137. Absorptionskorrektion.

Für die Absorptionskorrektion, die vom Winkel ϑ , von der Absorption und dem Durchmesser 2ρ des Kristallstäbchens abhängt, sind verschiedene Formeln angegeben worden, die z. B. bei der Auswertung einer Silberaufnahme praktisch übereinstimmende Werte lieferten:

1. Messung des Abstandes der Außenkanten der Linien $2r_a$ (Abstand AA' in Abb. 137)

$$2r_{\text{Korr.}} = 2r_a - 2\rho \quad (\text{Hadding}). \quad (33)$$

2. Messung des Abstandes der Linienmitten $2r_0$

$$2r_{\text{Korr.}} = 2r_0 - \rho(1 \pm \cos 2\vartheta) \quad (\text{Hadding}). \quad (34)$$

+ für $2\vartheta < 90^\circ$ - für $2\vartheta > 90^\circ$

3. Messung der inneren Kanten der Linien $2r_i$ (Abstand CC' in Abb. 137)

$$2r_{\text{Korr.}} = 2r_i - 2\varepsilon\rho \cos 2\vartheta \quad (\text{Ott}). \quad (35)$$

Der Faktor ε nimmt mit der Absorption der untersuchten Substanz zu und liegt zwischen 0,6 und 1,0.

Das Korrektionsglied wird 0 für $2\vartheta = 90^\circ$.

In allen Fällen, in denen die Genauigkeit der rechnerischen Bestimmung der Absorptionskorrektion nicht ausreicht, wird die wahre Linienlage experimentell durch Zumischung einer Substanz von bekanntem einfachem Gitterbau (Steinsalz, chemisch reines Silber, Diamantpulver)

¹ Schlittenverschiebung mit Mikrometerschraube und mikroskopische Beobachtung.

² Das im Absatz B besprochene Bohlinverfahren bedarf keiner Absorptionskorrektion.

bestimmt (Davey, Ott). Auf dem Film erscheinen dann die Ringe des zu untersuchenden Stoffes und die der Bezugssubstanz. Die Fälschung der gemessenen Ringdurchmesser ist für beide Ringsysteme dieselbe, da die Absorption im Stäbchen für die Interferenzstrahlen beider Gitter dieselbe ist. Die wahre Linienlage kann für die Ringe der Bezugssubstanz aus den Angaben der Strukturtabellen berechnet werden; der Vergleich mit den gemessenen Ringdurchmessern liefert für jeden Winkel die Größe der Absorptionskorrektion. Diese Methode hat den Vorteil auch Fehler infolge unsymmetrischer Stellung des Stäbchens, schlechten Anliegens des Films an der Kammerwand, Schrumpfen des Films beim Trocknen usw. zu eliminieren, da ja die Bezugslinien in gleicher Weise in ihrer Lage verändert werden. Das Verfahren eignet sich daher besonders zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten.

Aus Abb. 137 ist noch zu ersehen, daß die Linienbreite auf Debye-filmen im allgemeinen kleiner ist als die Stäbchenbreite und zwar um so

mehr, je stärker das Präparat absorbiert. Vorausgesetzt ist dabei, daß das Primärstrahlenbündel breiter ist als das Stäbchen. Bei Aluminiumaufnahmen mit Kupferstrahlung beträgt die Linienbreite etwa $\frac{1}{3}$ mm bei einem Stäbchendurchmesser von 1 mm.

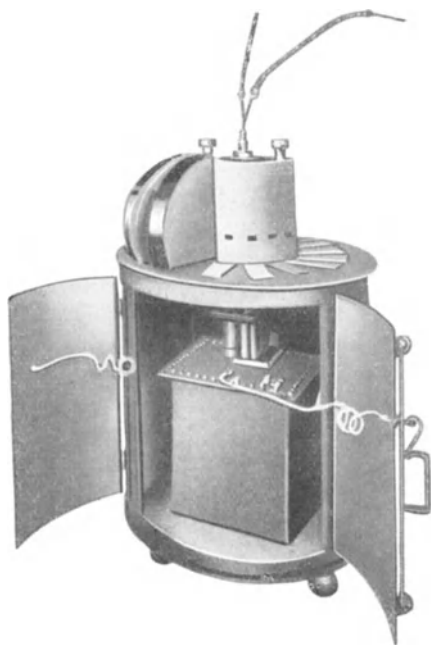


Abb. 138¹. Debyeapparatur nach Davey.

B. Debyeapparaturen für besondere Zwecke.

Die verschiedenen Ausführungsformen der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Debyeapparatur verfolgen entweder die Absicht durch gleichzeitige Herstellung mehrerer Aufnahmen die Betriebskosten zu vermindern oder durch Steigerung des Auflösungsvermögens Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten zu ermöglichen. Hier

gehören auch die Spezialkonstruktionen zur Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Ein typischer Vertreter der ersten Art ist die von Davey für die amerikanische Industrie ausgebildete Apparatur (Abb. 138) zur gleich-

¹ Aus Ewald, Handbuch der Physik Bd. 24.

zeitigen Herstellung von 15 Debyediagrammen. Die einzelnen sektorförmigen Debyekammern, die nur einen Winkelbereich von 90° umfassen, sind rings um eine auf dem Deckel des Transformators angebrachte Röntgenröhre mit Molybdänantikathode angeordnet. Dem Vorzug dieser Anordnung durch äußerste Ausnutzung der Röntgenröhre die Betriebskosten zu verbilligen, steht der Nachteil gegenüber, daß mit Molybdänstrahlung keine solch klaren Bilder mit weit getrennten Ringen erhalten werden können wie mit Kupferstrahlung. Eine Übertragung dieses Anordnungsprinzipes auf Kupferstrahlung ist aber aus glastechnischen Gründen zur Zeit noch nicht möglich; die mit Rücksicht auf die starke Absorption der Kupferstrahlung erforderlichen Fenster an der Röhre aus besonders durchlässigem Lindemannglas gestatten nur die Abnahme zweier Strahlenbündel, so daß höchstens zwei Aufnahmen gleichzeitig gemacht werden können.

Um eine ungefähre Orientierung über die Kosten einer Debyeaufnahme zu geben, ist folgendes Berechnungsbeispiel angeführt; wie man sieht, entstehen die Hauptkosten durch Abnutzung der Röntgenröhre.

Herstellungskosten¹ für zwei Debyeaufnahmen mit Kupferstrahlung bei Verwendung einer technischen Elektronenröhre mit zwei Lindemannfenstern:

Röhrenabnutzung: Exposition ² 2 Stunden (10 MA 35 KV) .	1.25 RM.
Anschaffungspreis 500 RM.	
Lebensdauer durchschnittlich 800 Stunden.	
Stromkosten: 4 Kilowattstunden zu 10 Pf.	— .40 RM.
Photographisches Material, Film und Entwickler	— .35 RM.
	2.— RM.
Somit für eine Aufnahme	1.— RM.

Bei Aufnahmen von Gittern mit sehr schwachen Interferenzen, eventuell unter Benutzung eines selektiv absorbierenden Filters, kann die Expositionszeit bis zu 10 Stunden betragen, so daß maximal das 5fache der angegebenen Sätze in Rechnung zu nehmen ist.

Um den Nachteil des geringen Auflösungsvermögens bei Molybdänstrahlung zu beheben, wird von Hull eine Debyekammer von besonders großem Radius (27 cm) benutzt; die Expositionszeit beträgt bei 30 MA 30000 Volt etwa 15 Stunden. Auch³ im Hinblick auf die Betriebskosten ist es zweckmäßiger die Steigerung des Auflösungsvermögens nicht durch Vergrößerung der Kammerdimensionen, sondern durch Verwendung

¹ Hierzu kommt noch die Amortisation des Röntgenapparates (10% von 3000.— RM. pro Jahr), die bei 200 Betriebsstunden monatlich 7 Pf. pro Aufnahme beträgt.

² Bei Metalldrähten oder Metallstäbchen (*Al, Ag, Cu*) genügt 1 Stunde vollauf.

³ Betr. der anderen Gründe s. S. 170.

langwelliger Strahlung zu erreichen. Die ausschließliche Verwendung von Molybdänröhren in Amerika ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Lindemannglas dort nicht hinreichend bekannt ist.

Zum Nachweis geringer Unterschiede in den Gitterkonstanten zweier Substanzen — ein bei der Untersuchung von Mischkristallen und Legierungen häufiger Fall —, werden Debyeringe mit großen Ablenkungswinkeln 2ϑ benutzt, da das Auflösungsvermögen, d. h. der Abstand zweier Ringe auf dem Film, für eine gegebene prozentuale

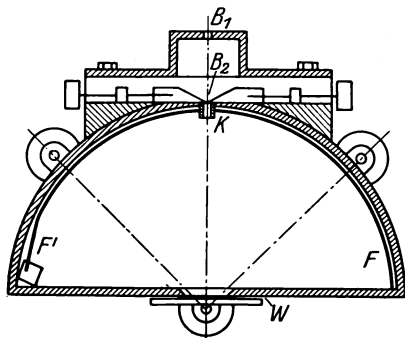


Abb. 139. Debyekamera nach Dehlinger.

Änderung der Gitterkonstanten oder der Wellenlänge bei Annäherung von 2ϑ an den Wert 180° stark zunimmt. Diese Tatsache macht sich dadurch bemerkbar, daß bei großen Winkeln sämtliche Debyeringe in Doppelringe, deren Komponenten mit wachsendem Winkel ϑ immer weiter auseinanderrücken (Abb. 141 und Tabelle 37), aufgespalten sind; die Reflexion der nahezu gleichen Wellenlängen der Kupferstrahlung $K_{\alpha_2} = 1,541 \text{ \AA}$ und

$K_{\alpha_1} = 1,537 \text{ \AA}$ an ein und derselben Netzebene liefern getrennte Interferenzstrahlenbündel. Ist $\Delta\lambda$ der Wellenlängenunterschied zwischen K_{α_1} und K_{α_2} und λ die mittlere Wellenlänge von K_{α_1} und K_{α_2} , so ist¹ für eine Debyekammer mit Radius A mm die Entfernung zwischen den beiden Komponenten eines Doppelringes

$$\Delta r = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 2A \cdot \operatorname{tg} \vartheta \text{ mm}, \quad (36)$$

somit für Kupferstrahlung

$$\Delta r = 0,0048A \cdot \operatorname{tg} \vartheta \text{ mm}. \quad (37)$$

Tabelle 37. Gegenseitiger Abstand Δr in Millimeter der den beiden Wellenlängendes K_{α} -Dublettes von Kupferstrahlungentsprechenden Ringe (Kammerradius $A = 40$ mm) für verschiedene Ablenkungswinkel 2ϑ der Interferenzstrahlen.

$2\vartheta = 90$	120	150	160	170	174	Grad
$\Delta r = 0,2$	0,3	0,7	1,1	2,2	3,6	mm.

Westgren und Phragmen verwenden zu Präzisionsbestimmungen eine durch einen Anschlag fixierte, in der Debyekammer schräg aufgestellte photographische Platte, auf welcher der Winkelbereich von etwa 120 — 140° zur Abbildung gelangt. Die beiden zu vergleichenden Substanzen werden nacheinander auf die beiden Hälften der

¹ Erhalten durch Differenzierung der Gl. (31) und (32).

Platte exponiert. Bei 0,2 mm Spaltweite der Eintrittsblende der Kammer sind die beiden Linien von K_{α_2} und K_{α_1} um etwa 0,5 mm voneinander getrennt.

Ein noch größeres Auflösungsvermögen läßt sich gemäß Gleichung 36 durch Ausdehnung des Beobachtungsbereiches auf die unmittelbare Nachbarschaft des einfallenden Strahles erzielen; ein Zuwachs von einigen Grad bedeutet schon eine gewaltige Steigerung des Auflösungs-

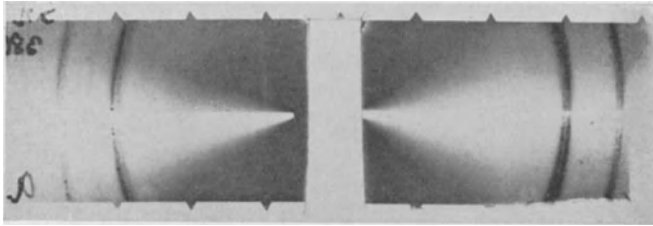


Abb. 140. Aufnahme mit der Kamera Abb. 137.

vermögens. Auf diesem Prinzip beruht eine auf Anregung des Verfassers von U. Dehlinger konstruierte Kammer (Abb. 139). Der Eintrittskanal K der Primärstrahlen ist möglichst schmal und besitzt dünne Wände aus einem stark absorbierenden Material (Platin). Der verstellbare Spalt B_2 aus Wolfram befindet sich außerhalb der Kammer, um mit dem Film FF' möglichst nahe an die Primärstrahlrichtung herankommen zu können. Das Präparat wird als Blech oder in Form eines ebenen Belages auf einer Glasplatte von außen gegen die Öffnung W

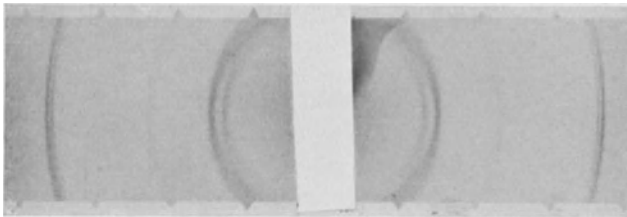


Abb. 141. Aufnahme mit der Kamera Abb. 139.

angedrückt. Ein eingelegter Zwischenboden aus Aluminium ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme der zwei zu vergleichenden Substanzen, deren Ringsysteme auf der oberen bzw. unteren Hälfte des Filmes sich abbilden¹ (Abb. 140). Bei 47 mm Kammerradius beträgt die größte Trennung zweier von K_{α_2} und K_{α_1} der Kupferstrahlung erzeugten Linien etwa 2,0 mm bei 0,7 mm Linienbreite ($2\vartheta = 163^\circ$). Die Breite der Linien

¹ Expositionszeit 2 Stunden bei Kupferstrahlung, 10 MA, 35 KV, Doneofilm. Die zackenförmigen Ausbuchtungen der Schwärzung am Rand des Filmes sind Längenmarken zur genauen Ausmessung der Linienabstände.

nimmt mit Annäherung von 2ϑ an den Wert 180° ebenfalls zu, da die Primärstrahlung nicht aus exakt parallelen Strahlen besteht; die Interferenzstrahlen enthalten infolgedessen Strahlen eines gewissen Winkelbereiches $\Delta\vartheta$ und einem bestimmten $\Delta\vartheta$ entspricht ein um so größeres Δr auf der Platte, je größer ϑ ist. Die beiden Wellenlängen des K-Dublettes der Kupferstrahlung unterscheiden sich um 0,25%; die entsprechenden Linien sind auf dem Film 2,0 mm voneinander entfernt. Da zwei Linien noch als getrennt erkannt werden können, wenn der Linienabstand mindestens die Hälfte der Linienbreite beträgt, so ist bei einer Linienbreite von 0,7 mm ein Wellenlängenunterschied von 0,04% eben¹ noch auf dem Film nachweisbar. Bei der Untersuchung zweier Gitter mit wenig verschiedenen Gitterkonstanten unter der Benutzung der gleichen Wellenlänge können also mit der Apparatur noch Unterschiede in den Gitterkonstanten bis zu 0,04% herab nachgewiesen werden; dies bedeutet z. B. beim Kupfer, dessen Gitterkonstante 3,610 Å ist, eine Nachweisbarkeit von Änderungen der dritten Stelle nach dem Komma um 1—2 Einheiten. Von der technischen Bedeutung dieses Verfahrens wird später noch die Rede sein.

Die Grenze des Auflösungsvermögens ist bei den verschiedenen Stoffen verschieden; nicht bei allen Gittern finden sich nämlich in unmittelbarer Nähe des Winkels $2\vartheta = 180^\circ$ genügend intensive Interferenzstrahlen. Durch Verwendung von Nickel- oder Eisenstrahlung an Stelle von Kupferstrahlung lassen sich manchmal ungünstig gelegene Ringe in dieses günstige Gebiet verschieben. Manche Stoffe, besonders kalt bearbeitete Metalle, liefern aus später² zu erörternden Gründen keine scharfen Linien, was die Genauigkeit der Ausmessung stark beeinträchtigt.

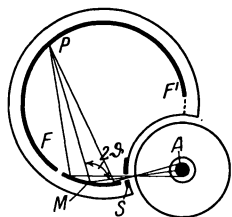


Abb. 142. Seemann-Bohlin-Verfahren.

Das Seemann-Bohlin'sche fokussierende Verfahren, dessen Prinzip aus der schematischen Zeichnung (Abb. 142) ersichtlich ist, besitzt eine Reihe von Vorzügen: 1. hohe Lichtstärke, 2. großes Auflösungsvermögen; 3. direkte Meßbarkeit der Linienlage ohne Korrektionsformeln.

Das zylindrisch gebogene Präparat M (Metallblech oder Kristallpulverbelag auf Zelluloid), der Spalt S (Spaltweite $1/10$ — $1/20$ mm) und

¹ Nämlich $\frac{0,35}{2,0} \cdot 0,25\%$.

² Vgl. Abschnitt 29.

der Film FF' liegen auf der Peripherie eines Kreises. Wie sich geometrisch leicht ableiten läßt, werden dann alle unter dem Winkel ϑ nach der Braggschen Reflexionsbedingung an einem beliebigen Punkt von M reflektierten Strahlen nach einem Punkt P vereinigt. Dies gilt streng nur für Strahlen, die senkrecht zur Längsachse des Spaltes eintreten; der Spalt darf nicht zu hoch sein, weil sonst die Linien oben und unten besenartige Verbreiterungen aufweisen. Der Abstand der Antikathode A vom Spalt S soll so klein als möglich sein. Die kurze Fokusbildungsdistanz AS sowie die große reflektierende Oberfläche des Präparates (100 bis 200 qmm) bedingen die hohe Lichtstärke der Anordnung, die bei technischen Elektronenröhren allerdings nicht voll ausgenutzt werden kann, da die Antikathode nicht nahe genug an den Spalt herangebracht werden kann. Die Expositionsdauer beträgt nur etwa ein Viertel der Zeit einer gewöhnlichen Debyeaufnahme.

Die Lage der äußeren scharf begrenzten Kanten der Linien ist von der Eindringungstiefe der Strahlen im Präparat nicht abhängig und ermöglicht somit eine von jeder Absorptionskorrektur freie, direkte Messung der wahren Linienabstände; die inneren Kanten sind dagegen unscharf begrenzt. Ist r der Abstand einer Linie vom Spalt ($r = SMFP$ in Abb. 142), A der Radius des Filmzylinders, so ergibt sich der Ablenkungswinkel 2ϑ aus der Gleichung

$$\text{arc } 2\vartheta = \frac{r}{2A}. \quad (38)$$

Durch Differenzierung dieser Gleichung, sowie der Reflexionsgleichung ergibt sich das Auflösungsvermögen doppelt so groß als bei einer gewöhnlichen Debyekammer mit gleichem Radius A , nämlich

$$\Delta r = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 4A \cdot \text{tg } \vartheta. \quad (39)$$

Die Linienabstände werden nicht von dem schwer zugänglichen Spalt, sondern von einer auf jeden Film gedruckten Schwärzungsmarke aus gemessen. Ein in der Kammer quer zum Film angebrachter scharfkantiger Metallstab erzeugt auf dem Film eine helle Querlinie, deren Abstand vom Spalt ein für allemal genau bestimmt wird, und zwar am besten aus einer Aufnahme eines einfachen, bekannten Gitters, z. B. Steinsalz.

Das Verfahren besitzt den Nachteil, daß nur ein bestimmtes Winkelgebiet, dessen Ausdehnung von dem Abstand des Spaltes vom Präparat abhängt, mit einer Kammer aufgenommen werden kann. So verwenden z. B. Westgren und Phragmen für Metalluntersuchungen drei Bohlin-kammern mit einem Winkelbereich von $33\text{—}61^\circ$ bzw. von $58\text{—}118^\circ$ bzw. von $95\text{—}162^\circ$.

Als Beispiel einer Aufnahme ist in Abb. 143 eine Aluminiumaufnahme mit einer im Institute des Verfassers gebauten Kammer (Radius $A =$

40 mm, benutzbarer Winkelbereich 50—120°) dargestellt. Die äußerste Linie besteht aus einer teilweisen Überdeckung zweier Linien, die von der Reflexion der beiden Komponenten des K_{α} -Dublettes der Kupferstrahlung ($K_{\alpha_2} = 1,541 \text{ \AA}$ und $K_{\alpha_1} = 1,537 \text{ \AA}$) herrühren. Der Abstand der äußeren Kanten der Linien beträgt 0,6 mm und entspricht einem Unterschied in der Wellenlänge bzw. in der Gitterkonstante von 0,24%.

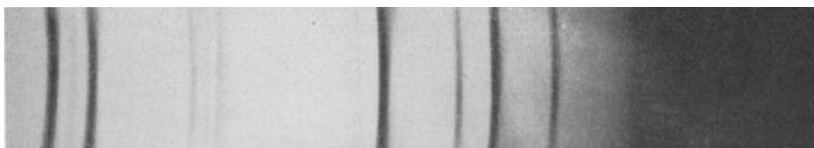


Abb. 143. Aufnahme nach Seemann-Bohlin.

Für Vakuumarbeiten und zur Untersuchung von Metalldrähten bei hohen Temperaturen sowie von verflüssigten Gasen bei tiefen Temperaturen sind von Schleede bzw. Westgren und Phragmen, bzw. Keesom, Simon und Mark Spezialkammern ausgebildet worden, betreffs deren Einzelheiten auf die Originalliteratur verwiesen wird.

19. Auswertung von Debyeaufnahmen I.

A. Technische Anwendungen.

Im Gegensatz zu dem Röntgenspektrum ist bei Debyeaufnahmen ein unmittelbarer Schluß aus der Lage der Röntgeninterferenzen auf die chemische bzw. kristallographische Natur des untersuchten Stoffes nicht möglich. Während im ersten Fall das Auftreten einer oder mehrerer Linien an einer bestimmten Stelle des Spektrums ein charakteristisches Zeichen für das Vorhandensein einer Atomart darstellt, ist der Zusammenhang zwischen dem Liniensystem eines Debyefilmes und der kristallinen Struktur des Stoffes (Anordnung der Atome im Raumgitter) ein wesentlich komplizierterer.

Es gibt nun eine ganze Anzahl von Fällen, in denen die Debyeaufnahme mit Erfolg technisch angewandt werden kann, ohne daß auf die Einzelheiten der Gitterstruktur eingegangen werden muß. An erster Stelle steht die praktisch wichtige Frage, ob eine Substanz amorph oder kristallin ist, deren Beantwortung direkt aus dem Debyefilm abzulesen ist: der Stoff ist kristallin, wenn Debyeringe auftreten, dagegen amorph, wenn keine Ringe bei guter¹ Aufnahmetechnik sichtbar sind. Als Beispiel² sei eine Röntgenuntersuchung der von

¹ Aufnahme mit selektiv absorbierendem Filter zur Unterdrückung der Bremsstrahlung, und hinreichend lange Expositionszeit.

² Sämtliche Röntgenaufnahmen dieses und der folgenden Beispiele wurden im Röntgenlaboratorium an der Techn. Hochschule Stuttgart hergestellt.

Simon und Schmidt hergestellten Oxydhydrate des Eisens angeführt. Das Oxydhydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 14,5 \text{H}_2\text{O}$, erwies sich durch das völlige Fehlen von Röntgeninterferenzen als amorph, während das durch Glühen bei 360°C hieraus gewonnene wasserfreie Oxyd sehr deutliche Debyeringe lieferte und somit eine submikroskopisch¹ feine kristalline Struktur zeigte.

Die Entscheidung, ob die Kristallstruktur zweier Stoffe², die möglicherweise die gleiche chemische Zusammensetzung haben können, gleich oder verschieden ist, ist ebenfalls unmittelbar aus der Debyeaufnahme zu entnehmen; Gleichheit ist dann vorhanden, wenn die Linien auf den beiden Filmen beim Übereinanderlegen sich decken, wobei vorausgesetzt ist, daß die Aufnahmen in der gleichen Kamera und mit der gleichen Strahlung hergestellt werden. So konnte z. B. Stollenwerk die zahlreichen Widersprüche in der Literatur über die Löslichkeit des Monocalciumphosphates, das als Düngemittel wichtig ist, durch die Aufdeckung einer Umwandlung beim Erhitzen zwischen 110 und 150°C lösen. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung zeigen verschieden stark geglühte Präparate verschiedene Lage der Debyeringe; es handelt sich also um den Fall einer Isomerie, um Verschiedenheit der stofflichen Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung. Die Röntgenstrukturuntersuchung ist überhaupt eine ganz hervorragend geeignete Methode zur Auffindung und Bestätigung von isomeren Verbindungen.

Für den Nachweis der Existenz neuer chemischer Verbindungen ist das Röntgenverfahren häufig von entscheidender Bedeutung. In der Literatur der Eisenoxyde wird von manchen Forschern die Anschauung vertreten, daß zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 ein weiteres Oxyd existiere. Die Röntgenuntersuchung eines durch Glühbehandlung teilweise abgebauten Fe_2O_3 mit der Zusammensetzung $\text{FeO}_{1,39}$ liefert auf der Debyeaufnahme in nahezu gleicher Stärke das Liniensystem des Fe_2O_3 und³ des Fe_3O_4 ; das Präparat $\text{FeO}_{1,39}$ ist also ein mechanisches Gemenge von nahezu gleichen Teilen von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Wenn ein Zwischenoxyd existieren würde, hätte ein neues Gitter und damit eine neue Linienlage auf dem Debyefilm sich einstellen müssen. Ferner zeigt das Auftreten der Gitter der reinen Oxyde, daß keine festen Lösungen der beiden Oxyde miteinander vorkommen; sonst hätten sich die Ringabstände der reinen Fe_2O_3 - bzw. Fe_3O_4 -Gitter unter Beibehaltung des allgemeinen Aussehens ein wenig ändern müssen. Der Abbau des Oxydes geht somit so vor sich, daß ein immer größerer Mengenanteil des Fe_2O_3 in Fe_3O_4 verwandelt wird. Weitere Beispiele zu der Frage des

¹ Mikroskopisch war keinerlei kristalline Struktur erkennbar.

² Betreffs Untersuchung von Umwandlungspunkten bei Fe, Ni usw. siehe Abschnitt 24 (Beschreibung von Kristallstrukturen).

³ Zum Vergleich wurde von reinem Fe_2O_3 und Fe_3O_4 je eine Aufnahme hergestellt.

Existenznachweises von Verbindungen finden sich in dem Abschnitt 25 (Metallegierungen).

In der technischen Chemie treten häufig Fälle auf, in denen die chemische Identifizierung eines ausgeschiedenen Stoffes nicht ohne weiteres möglich ist. Bei starker Erhitzung von Gläsern tritt eine „Entglasung“ ein und es scheiden sich feine Kriställchen ab, deren chemische Zusammensetzung nur auf dem Wege der Röntgenstrukturuntersuchung erkennbar ist. So wurde z. B. von Dietzel bei der Entglasung von Spiegelglas die Ausscheidung von Tridymit (SiO_2) und Wollastonit ($\beta\text{-CaSiO}_3$) aus dem Auftreten der entsprechenden Debye-Linien nachgewiesen. Ferner konnte die umstrittene Frage, ob die rote Farbe des Kupferrubinglases durch eine kristalline Abscheidung von elementarem Kupfer oder von Kupferoxydul zustande kommt, durch Debyeaufnahmen zugunsten der ersteren Anschauung entschieden werden (Riedel). In einer Glasur eines elektrischen Isolationskörpers traten grünliche Verfärbungen im Laufe der Benutzung, offenbar als Folge starker Erwärmung, auf; gleichzeitig wurde die Oberfläche schwach leitend. Es wurde vermutet, daß das in der Glasur enthaltene Bleioxyd in metallisches Blei zerfalle und daß das letztere sich amorph oder kristallin ausscheide, ein chemischer Nachweis war aber nicht zu erbringen. Auf der Debyeaufnahme traten schwache Linien auf, die mit Hilfe einer Aufnahme von reinem Blei als Bleilinen identifiziert werden konnten; es handelte sich also tatsächlich um eine Ausscheidung von elementarem Blei in feinkristalliner Form. Auf Grund dieser Feststellung konnte durch Abänderung des Herstellungsverfahrens dieser Übelstand beseitigt werden.

In der Legierungskunde steht häufig die Frage zur Entscheidung, ob ein bestimmter Bestandteil als selbständige Gefügekomponente, das heißt in mechanischer Mischung, oder in fester Lösung auftritt. Im ersten Fall findet sich auf dem Debyefilm das Liniensystem des betreffenden Stoffes (vgl. Abb. 133). Als weiteres Beispiel sei genannt der Nachweis von Eisenoxyden in einem Magnetstahl, dessen Magnetisierbarkeit anormal klein war.

B. Ermittlung der Reflexionswinkel.

Während in allen diesen Fällen das Resultat ohne Rechnung aus der Aufnahme zu gewinnen ist, erlangt das Verfahren seine volle Leistungsfähigkeit, insbesondere als Methode der Kristallstrukturbestimmung, erst durch eine mathematische Auswertung des Versuchsergebnisses. Die Kenntnis der Beziehungen zwischen der Kristallstruktur eines Stoffes und dem Aussehen der Debyeaufnahme ist auch für technische Untersuchungen der oben erwähnten Art von Wert, weil sie die Berechnung der Lage der Debyeringe an Hand einer Gitterstrukturtafel ermöglicht und die Anfertigung von Vergleichsaufnahmen erspart.

Um das Ergebnis einer Debyeaufnahme in einer von den Dimensionen der Kammer und der Wellenlänge der benutzten Strahlung unabhängigen Form darzustellen, hat man aus den Ringradien die Reflexionswinkel ϑ nach Gleichung 31 zu berechnen. Wie sich später zeigen wird, steht die Größe $\sin^2 \vartheta$ in einer besonders einfachen Beziehung zur Gitterstruktur, so daß statt ϑ besser $\sin^2 \vartheta$ angegeben wird.

Es ist zweckmäßig für eine Kammer von bekanntem Radius $\sin^2 \vartheta$ als Funktion von r zu berechnen (Gleichung 31 und 32) und in großem Maßstab aufzutragen, so daß der Übergang von dem Ringradius r zum Reflexionswinkel ϑ graphisch ausgeführt werden kann (Abb. 144). An den gemessenen Ringradien ist vorher die früher besprochene Absorptionskorrektur anzubringen.

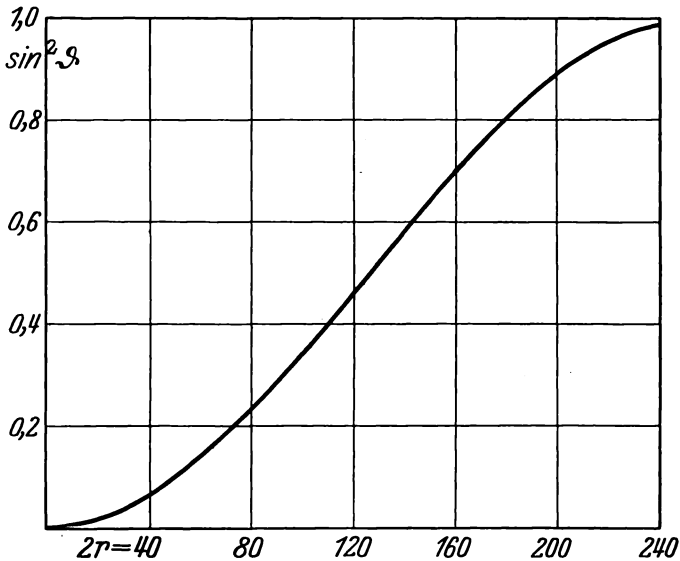


Abb. 144. Bestimmung der Reflexionswinkel aus den Ringradien für einen Kammerdurchmesser $2A = 80,7$ mm.

Als Beispiel einer Auswertung ist in Tabelle 38 die Berechnung einer Silberaufnahme angegeben. Spalte 1 enthält die Reihenfolge der Linien, vom Primärstrahl an gerechnet, Spalte 2 die ungefähren Intensitäten nach roher Schätzung der Schwärzung mit dem Auge. Aus den gemessenen Ringdurchmessern (Spalte 3) ergeben sich zunächst die korrigierten Ringdurchmesser (Spalte 4) und hieraus die Werte für $\sin^2 \vartheta$ (Spalte 5). Zur Ausscheidung der von der $K\beta$ -Linie der Kupferstrahlung erzeugte Ringe wird nachgesehen, zu welchen schwachen Linien sich

$^1 \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} \right)^2 = 1,23$. Betr. der Möglichkeit der Überdeckung durch eine Reflexion der α -Linie an einer anderen Netzebene vgl. S. 238.

Tabelle 38. Auswertung einer Debyeaufnahme von Silberdraht 0,9 mm \odot .
Kupferstrahlung ohne Nickelfilter, also $\lambda_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\beta} = 1,389 \text{ \AA}$.
Kammerdurchmesser $2A = 80,7 \text{ mm}$.

Messung der Linienlage auf dem Film			Berechnung der Linienlage aus der bekannten Gitterstruktur			Berechnung der Linienintensität		
Reihenfolge der Linien	Intensität geschätzt ¹	Ringdurchmesser in mm gemessen ² korrigiert ³	$\sin^2 \vartheta$ beobachtet	Reflektierende Netzebene	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	H. ⁴	L. ⁵	Intensität
1. = 2. (β)	s.	49,0	0,085	(1 1 1) β	0,087	—	—	—
2.	st.	54,6	0,105	(1 1 1)	0,107	8	16,4	130
3. = 4. (β)	s.	57,4	0,114	(0 0 2) β	0,116	—	—	—
4.	m.	63,2	0,142	(0 0 2)	0,142	6	11,5	67
5. = 6. (β)	s.	82,0	0,233	(0 2 2) β	0,232	—	—	—
6.	st.	91,7	0,286	(0 2 2)	0,285	12	4,9	59
7. = 9. (β)	s.	97,8	0,320	(1 1 3) β	0,319	—	—	—
8. = 10. (β)	s. s.	102,7	0,349	(2 2 2) β	0,348	—	—	—
9.	st.	109,8	0,393	(1 1 3)	0,392	24	3,4	82
10.	m.	115,8	0,428	(2 2 2)	0,428	8	3,2	25
11. = 13. (β)	s. s.	121,9	0,463	(0 0 4) β	0,464	—	—	—
12. = 15. (β)	s.	135,8	0,551	(3 1 3) β	0,552	—	—	—
13.	s.	138,7	0,568	(0 0 4)	0,570	6	2,7	16
14. = 17. (β)	s.	140,7	0,578	(0 2 4) β	0,580	—	—	—
15.	st.	156,8	0,678	(3 1 3)	0,677	24	2,6	62
16. = 19. (β)	s.	160,3	0,695	(2 2 4) β	0,697	—	—	—
17.	st.	162,8	0,710	(0 2 4)	0,712	24	3,1	74
18.	st.	191,2	0,854	(2 2 4)	0,855	24	4,6	110

¹ st. = stark, m. = mittel, s. = schwach, s. s. = sehr schwach.

² Messung der Linienmitten.

³ Korrektion nach Hadding, Gl. 34.

⁴ Häufigkeitsfaktor der Ebenen, Definition S. 193 u. Tabelle 40.

⁵ Lorentzfaktor, Definition s. S. 195 u. 196.

starke Linien finden, deren $\sin^2 \vartheta$ 1,23 mal¹ größer ist. So ist der Ring Nr. 3 die Reflexion von λ_β an der gleichen Netzebene, die durch Reflexion von λ_α den Ring Nr. 4 hervorruft. Die Ausscheidung der β -Linien läßt sich nicht immer auf solch einfache Weise durchführen. In zweifelhaften Fällen wird eine zweite Aufnahme nötig, bei der durch Benutzung eines selektiv absorbierenden Filters die Wellenlänge λ_β unterdrückt wird. Es fehlen dann die Linien Nr. 1, 3, 5, 7, 8 usw. Damit ist das erste Stadium der Auswertung zum Abschluß gebracht. Das zweite Stadium, das sich mit der Erschließung der Kristallstruktur aus den gewonnenen Daten der Debyeaufnahme befaßt, soll im Abschnitt 20 ausführlich behandelt werden. Hier interessiert vor allem noch die oben erwähnte Frage, wie aus der bekannten Gitterstruktur von Elementen und Verbindungen die Lage der Linien auf einer Debyeaufnahme berechnet werden kann.

C. Berechnung der Lage und Intensität von Debyeringen aus den Angaben der Strukturtablelle.

Der Netzebenenabstand d in einem beliebigen Gitter steht in einer einfachen Beziehung zu den Indizes $(h k l)$ der betreffenden Netzebene; die Form der Gleichung ist in den verschiedenen Kristallsystemen verschieden; am einfachsten ist sie im kubischen System. Im allgemeinsten Fall, bei einem triklinen Raumgitter lautet sie

$$\frac{1}{d^2} = f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 h k + f_5 k l + f_6 h l, \quad (40)$$

wobei f_1, f_2 usw. Funktionen der Achsenlänge und der Achsenwinkel sind. Man nennt die Gleichung 40 die „quadratische Form“ eines Gitters. Eine Zusammenstellung der quadratischen Formen für die verschiedenen Kristallsysteme findet sich im Abschnitt 31, wobei auch die Definitionsgleichungen der Funktionen f_1, f_2 usw. angeführt sind. Bei den Gittern mit rechtwinkligen Achsen (rhombisches, tetragonales und kubisches System) kommen die Glieder mit den Produkten hk usw. in Wegfall. Da beim tetragonalen System zwei Achsen, beim kubischen System alle drei Achsen kristallographisch gleichwertig sind, so besitzen zwei Indizes bzw. drei Indizes den gleichen Faktor, also

$$\frac{1}{d^2} = f_1 (h^2 + k^2) + f_2 l^2 \text{ (tetragonal)}, \quad (41)$$

$$\frac{1}{d^2} = f_1 (h^2 + k^2 + l^2) \text{ (kubisch)}. \quad (42)$$

Aus Gleichung 31 und 40 ergibt sich für den Reflexionswinkel ϑ einer Strahlung mit der Wellenlänge λ an der Netzebene $(h k l)$ eine Beziehung, die im allgemeinsten Fall lautet, wenn $n = 1$ gesetzt wird

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} (f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 h k + f_5 k l + f_6 h l). \quad (43)$$

Statt mit der Ordnungszahl n der Gleichung 31 zu rechnen, ist es einfacher, die drei Indizes einer Netzebene mit 2, 3 . . . zu multiplizieren, was rechnerisch dasselbe bedeutet. Die Reflexion zweiter Ordnung an der Netzebene (001) wird dann mit (002) bezeichnet; kristallographisch ist die Fläche (001) und (002) identisch, da ja das Verhältnis der Achsenabschnitte, durch das die Lage einer Fläche bestimmt wird, durch Multiplikation mit einem gemeinsamen Faktor nicht geändert wird. Der Netzebenenabstand von (002) ist dagegen nach Gleichung 40 nur halb so groß als von (001) und erfordert den doppelten $\sin \mathcal{D}_{(001)}$ bei einer Reflexion; dasselbe ergibt sich aus Gleichung 31 für eine Reflexion zweiter Ordnung ($n = 2$) an der Netzebene (001). Im folgenden wird also die Gleichung 31 immer in der vereinfachten Form

$$\lambda = 2d \sin \mathcal{D}$$

benutzt werden; Reflexionen zweiter und höherer Ordnung werden dann durch Verdoppelung usw. der drei Indizes einer Netzebene berücksichtigt.

Einige praktisch wichtige Spezialfälle der Gleichung 43 lauten: (a, b, c Länge der Kanten der Elementarzelle des Gitters, α, β, γ Winkel zwischen den Kanten)

$$\sin^2 \mathcal{D} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \text{ (kubisch),} \quad (44)$$

$$\sin^2 \mathcal{D} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right) \text{ (tetragonal),} \quad (45)$$

$$\sin^2 \mathcal{D} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \text{ (rhombisch),} \quad (46)$$

$$\sin^2 \mathcal{D} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right] \text{ (hexag.)} \quad (47)$$

Die Form der Gleichung für die übrigen Achsensysteme ist aus den Angaben in Abschnitt 31 leicht zu erhalten.

In der Strukturtafel auf S. 254ff. ist an der Spitze jedes Kristallsystemes die zur Berechnung des Reflexionswinkels erforderliche Gleichung nochmals aufgeführt.

Man findet nun sämtliche möglichen Reflexionen eines Gitters dadurch, daß man in die dem betreffenden Kristallsystem zugehörige Form der Gleichung 43 der Reihe nach für h, k, l , mit 0 beginnend, einfache ganze Zahlen einsetzt. Beim kubischen Gitter (Gleichung 44) ergibt sich bei einer Vertauschung der Zahlenwerte für h, k und l der gleiche Wert für $\sin^2 \mathcal{D}$; die Reflexion an den Netzebenen (100), (010) und (001) liefern auf der Debyeaufnahme einen Ring. Beim tetragonalen Gitter können nach Gleichung 45 h und k vertauscht werden, ohne daß sich der Reflexionswinkel ändert; (100) und (010) erzeugen einen gemeinsamen Ring, während (001) nunmehr für sich einen besonderen Debyering liefert. Beim rhombischen Gitter ist nach Gleichung 46

keine Vertauschung der Indizes statthaft; $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$ liefern drei getrennte Ringe. Hieraus folgt, daß wegen des Zusammenfallens der Reflexionen mehrerer Netzebenen im kubischen Gitter relativ wenige, aber sehr intensive Linien auftreten müssen. Das Aussehen einer Debyeaufnahme eines kubischen und eines rhombischen Kristalles¹ ist in Abb. 145 schematisch gezeichnet.

Drei Berechnungsbeispiele für die Lage von Debyerinnen bei Aufnahmen mit Kupferstrahlung und Nickelfilter ($\lambda = 1,539\text{ \AA}$) in einer Kammer mit einem Filmdurchmesser $2\text{ \AA} = 80,7\text{ mm}$ sind in Tabelle 39 enthalten. Die reflektierenden Netzebenen sind in der Reihenfolge zunehmender Reflexionswinkel aufgeführt. Beispiel I ist ein kubischer Kristall mit der Kantenlänge $a = 4,0\text{ \AA}$ der Elementarzelle (Abb. 109), Beispiel II ein tetragonaler Kristall mit den Kantenlängen $a = 4,0\text{ \AA}$ und $c = 2,686\text{ \AA}$ (Abb. 108), Beispiel III ein hexagonaler Kristall mit den Kantenlängen $a = 4,0\text{ \AA}$ und $c = 6,532\text{ \AA}$ (Abb. 106).

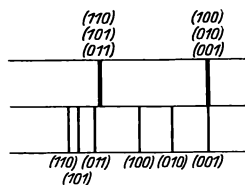


Abb. 145. Debyelinienensysteme eines kubischen und eines rhombischen Gitters (schematisch).

Aus der dritten Spalte von I. können leicht die Reflexionswinkel für sämtliche kubische Kristalle berechnet werden. Für Steinsalz (NaCl) z. B. ist nach der Strukturtablette $a = 5,628\text{ \AA}$. Um die $\sin^2\vartheta$ für einen Steinsalzkristall zu erhalten, hat man nur die in Spalte 3 angegebenen Werte von $\sin^2\vartheta$ mit $\left(\frac{4,0}{5,628}\right)$ zu multiplizieren. Bei den nicht kubischen Gittern ist eine solche einfache Berechnung durch Multiplikation der $\sin^2\vartheta$ mit einem Faktor nicht möglich, weil der Reflexionswinkel zwei (a und c) oder mehr ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) Unbekannte enthält (vgl. Beispiel II und III).

Es ist zu beachten, daß die aus der quadratischen Form Gleichung 43 abgeleiteten Reflexionen die möglichen Reflexionen² eines Gitters des betreffenden Kristallsystemes sind. Ob alle diese Reflexionen tatsächlich vorkommen und welche davon fehlen, hängt von der Anordnung der Atome in der Elementarzelle des Gitters ab. Neue Reflexionen außer den von der quadratischen Form gelieferten können aber bei noch so komplizierten Gittern nicht auftreten. Um also an Hand einer Gitterstrukturtablette die Linienlage einer Debyeaufnahme zu berechnen, müssen zunächst die möglichen Reflexionen aus der quadratischen Form des betreffenden Kristallsystemes abgeleitet werden, wie in Tabelle 39 für drei Beispiele näher ausgeführt ist. Der zweite Schritt besteht darin, aus der in der Strukturtablette angegebenen Lage der Atome in der Elementar-

¹ Beide haben rechtwinklige Achsen, welche bei kubischen Kristallen (Gl. 44) gleich lang, bei rhombischen Kristallen (Gl. 46) verschieden lang sind.

² Alle diese Reflexionen treten auf beim einfachsten Vertreter des betreffenden Gittertypus, bei einer Zelle, die nur 1 Atom enthält (vgl. Abb. 104—109).

zelle des Gitters zu berechnen, welche der möglichen Reflexionen fehlen. Den Zusammenhang zwischen den Atomlagen, deren Koordinaten in Bruchteilen der Kantenlänge der Elementarzelle angegeben werden, und der Intensität der Interferenzen der Netzebenen vermittelt der sogenannte Strukturfaktor Σ , welcher dem Phasenunterschied¹ der von den einzelnen Atomen gebeugten Strahlen, deren Gesamtheit das Interferenzstrahlenbündel bildet, Rechnung trägt. Enthält z. B. eine Gitterzelle zwei Atome gleicher Art mit den Koordinaten m, n, p und m', n', p' , so ist die Intensität des Interferenzstrahles von der Netzebene (h, k, l) proportional mit $|\Sigma|^2$, wobei

$$\Sigma = e^{2\pi i(mh + nk + pl)} + e^{2\pi i(m'h + n'k + p'l)} \text{ ist.} \quad (48)$$

Liegt z. B. das eine Atom in der Ecke der Zelle, das andere in der Mitte der Zelle (Abb. 110), so lauten die Koordinaten $(0\ 0\ 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und es ist

$$\Sigma = 1 + e^{\pi i(h+k+l)}. \quad (49)$$

Dies ist der Strukturfaktor eines körperzentrierten Gitters.

Entweder ist $h+k+l$ eine gerade Zahl, dann wird $\Sigma = 2$,
oder ist $h+k+l$ eine ungerade Zahl, dann wird $\Sigma = 0$.

Es fehlen also bei einem körperzentrierten Gitter sämtliche Reflexionen von Netzebenen, deren Indizessumme eine ungerade Zahl ist.

Dies gilt ganz allgemein, unabhängig davon, ob es sich um ein kubisches, tetragonales, rhombisches usw. Gitter handelt.

Bei einem flächenzentrierten Gitter (Abb. 111), bei dem außer den Eckpunkten die Mitte der Seitenflächen mit einem Atom besetzt sind, haben die vier Atome folgende Koordinaten

$$(0\ 0\ 0), \quad (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), \quad (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}), \quad (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}),$$

so daß sich ergibt

$$\Sigma = 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}. \quad (50)$$

Es sind zwei Fälle möglich; entweder sind alle drei Indizes ($h\ k\ l$) einer Netzebene gerade Zahlen oder alle ungerade Zahlen, dann ist $\Sigma = 4$. Sind die Indizes aber gemischt, das heißt teils gerade, teils ungerade Zahlen, dann ist $\Sigma = 0$.

Ein flächenzentriertes Gitter ist also immer dadurch charakterisiert, daß die Reflexionen der Netzebenen mit gemischten Indizes fehlen. Dies sind im Fall des Beispiels I in Tabelle 39 folgende Netzebenen:

$$(0\ 0\ 1) \ (0\ 1\ 1) \ (0\ 1\ 2) \ (1\ 1\ 2) \ (1\ 2\ 2) \ (0\ 0\ 3) \ (0\ 1\ 3) \ (0\ 2\ 3) \text{ usw.}$$

Vorhanden sind die Interferenzen von

$$(1\ 1\ 1) \ (0\ 0\ 2) \ (0\ 2\ 2) \ (1\ 1\ 3) \ (2\ 2\ 2) \ (0\ 0\ 4) \text{ usw.}$$

¹ Vgl. Abschnitt 7.

Sind in einem Gitter verschiedene Atomarten vertreten, so ist ein besonderes Reflexionsvermögen für jede Atomart anzusetzen. Das Reflexionsvermögen wächst mit der Atomnummer, das heißt mit der Zahl der Elektronen im Atom (Tabelle 7).

Die einzelnen Glieder des Strukturfaktors sind jeweils mit der Atomnummer der betreffenden Atomart zu multiplizieren.

Enthält z. B. ein Gitter in der Zelle ein Silberatom an der Ecke und ein Zinkatom in der Mitte der Zelle, so sind die Koordinaten

$$\text{Ag } (0 \ 0 \ 0), \quad \text{Zn } \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$$

und

$$\Sigma = \text{Ag} + \text{Zn } e^{\pi i(h+k+l)},$$

wenn mit Ag und Zn die Atomnummern abgekürzt bezeichnet werden.

$$\text{Es ist } \begin{cases} \Sigma = \text{Ag} + \text{Zn} \text{ für } h+k+l = \text{gerade Zahl,} \\ \Sigma = \text{Ag} - \text{Zn} \text{ für } h+k+l = \text{ungerade Zahl.} \end{cases}$$

Die Atomnummern von Ag und Zn sind 47 und 30, so daß also im Fall des Gegeneinanderwirkens beider Atomarten der Strukturfaktor nicht = 0 wird; von den sämtlichen nach der quadratischen Form möglichen Linien fehlt keine einzige. Nur sind einige Linien, nämlich diejenigen von Netzebenen mit einer ungeraden Indizessumme, ziemlich schwach.

Verschiedene praktische wichtige Fälle des Strukturfaktors sind im Abschnitt 31 durchgerechnet; in den übrigen Fällen kann der Strukturfaktor unter Benutzung der in der Strukturtablelle für jedes Gitter angegebenen Atomlagen auf Grund der Gleichung 48 berechnet werden.

Um bei technischen Aufnahmen diese unter Umständen langwierigen Berechnungen zu sparen, sind in der Strukturtablelle bei jedem Gitter einige Netzebenen angegeben¹, deren Reflexionen immer vorkommen und niemals durch den Strukturfaktor ausgelöscht werden können.

Es handle sich z. B. um den Nachweis von Cu₂O in einem Präparat; dann müssen auf der Debyeaufnahme nach Gruppe K. 7. der Strukturtablelle sicher die Reflexionen der Netzebenen (0 1 1), (1 1 2), (0 2 2) auftreten. Es ist $\alpha = 4,26 \text{ \AA}$. Die $\sin^2 \vartheta$ der Reflexionen dieser Netzebenen bei einer Aufnahme mit einem Kammerdurchmesser $2A = 80,7 \text{ mm}$ und Kupferstrahlung $\lambda_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$ ergeben sich aus Beispiele I der Tabelle 39 in folgender Weise

$$\begin{array}{ll} (0 \ 1 \ 1) & 0,074 \cdot \left(\frac{4,0}{4,26}\right)^2 = 0,065 \\ (1 \ 1 \ 2) & 0,222 \cdot \left(\frac{4,0}{4,26}\right)^2 = 0,196 \\ (0 \ 2 \ 2) & 0,296 \cdot \left(\frac{4,0}{4,26}\right)^2 = 0,261. \end{array}$$

¹ Nach einer Zusammenstellung von Dr.-Ing. Dehlinger; Tab. 49.

Mit Hilfe der graphischen Darstellung $\sin^2\vartheta = f(r)$ (Abb. 145) erhält man die zugehörigen Ringdurchmesser auf dem Film, nämlich

41 mm, 74 mm, 86 mm.

Das Auftreten dieser¹ Debyeringe ist entscheidend für den Nachweis von Cu_2O .

Zum Schluß sei noch kurz die Berechnung der Linienlage der in Tabelle 38 ausgewerteten Debyeaufnahme von Silber angegeben. Für Ag ist $a = 4,076 \text{ \AA}$. Aus Gleichung 43a werden durch Einsetzen von einfachen ganzen Zahlen für h, k, l die $\sin^2\vartheta$ für sämtliche möglichen Netzebenen berechnet und sodann, da Silber ein flächenzentriertes Gitter besitzt (K. 2 der Strukturtablelle), alle Netzebenen mit gemischten Indizes weggelassen. Die so berechneten Werte für $\sin^2\vartheta$ sind in der siebenten Spalte der Tabelle 38 angegeben; wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den aus dem Film unmittelbar erhaltenen Werten (5. Spalte) eine recht gute.

Die sechste Spalte enthält die Indizes der reflektierenden Netzebenen, wobei die Reflexionen der β -Linie der Kupferstrahlung besonders bezeichnet sind.

Um einen Überblick über die zu erwartenden Intensitäten der Debyeringe zu bekommen, hat man für die Intensität eines Interferenzstrahles I_0 folgende Formel anzuwenden²:

$$I_0 \text{ prop. } H \cdot W \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \left| \sum \right|^2. \quad (51)$$

Die einzelnen Faktoren in dieser Gleichung haben folgende Bedeutung: Je mehr kristallographisch gleichwertige Ebenen zu einem bestimmten Indextripel ($h k l$) gehören, desto größer ist die Zahl der Fälle, in denen sich Ebenen ($h k l$) in Reflexionsstellung befinden können. Es gibt z. B. beim Würfel (0 0 1) sechs gleichwertige Flächen, beim Oktaeder (1 1 1) acht, beim Rhombendodekaeder (0 1 1) zwölf. Bei regelloser Orientierung der Kriställchen im Pulver können also doppelt soviel (0 1 1) Ebenen reflektieren als (0 0 1) Ebenen. Der „Häufigkeitsfaktor H “, dessen Größe für die verschiedenen Kristallklassen in Tabelle 40 angegeben ist, gibt die Zahl gleichwertiger³ Ebenen einer Ebenenart an. Für alle nicht besonders aufgeführten Ebenen ist der für die allgemeine Form ($h k l$) angegebene Wert einzusetzen⁴. Bei Berechnung der Linienintensität von bekannten Kristallstrukturen ist die Kristallklasse aus der Struk-

¹ Bei einer linienreichen Aufnahme, bei der möglicherweise diese 3 Linien überdeckt sein können, ist die Berechnung weiterer Cu_2O -Ringe erforderlich.

² Betreffs des Einflusses des „Atomfaktors“ vgl. Abschnitt 21 (Schluß).

³ Gleichwertig in bezug auf die Röntgenstrahlenreflexion; betr. des Unterschiedes zwischen der Zahl H und der Anzahl der kristallographisch gleichwertigen Ebenen einer Form siehe Wyckoff, Buch S. 199.

⁴ Beispiele für die Anwendung der Tab. 40: Kubisches System, Klasse O (0 0 1) 6, (0 0 2) 6, (0 0 3) 6 usf.; (1 1 0) 8, (2 2 0) 8, (3 3 0) 8 usf. Ferner (2 2 1) 24, (1 1 3) 24, (1 2 4) 48, (3 2 5) 48.

Tabelle 40. Häufigkeitsfaktor der Netzebenen bei Debyeaufnahmen. Die für (hkl) angegebene Zahl von Flächen gilt für alle die Netzebenen, deren Indizes nicht besonders aufgeführt sind.

Kristallsystem	Kristallklassen (Bezeichnung nach Niggli)	Indizes	Zahl gleichwertiger Flächen
Triklin	C1, Ci	(hkl)	2
Monoklin	Cs, C2, C2h	(hkl)	4
		$(hk0)$	2
		(001)	2
Rhombisch	C2v, V, V _h	(hkl)	8
		$(0k0)$, $(h0l)$, $(hk0)$	4
		(100) , (010) , (001)	2
Hexagonal	C3h, C6, C6h	(hkl)	12
		$(hk0)$	6
		(001)	2
	D3h, C6v, D6, D6h	(hkl)	24
		$(hk0)$, $(h\bar{h}l)$, $(h\bar{h}\bar{l})$	12
		(110) , $(1\bar{1}0)$ (001)	6 2
Rhomboedrisch (Hexag. Koord.)	C3, C3i	(hkl)	6
		(001)	2
	C3v, D3, D3d	(hkl)	12
		(110) , $(h\bar{h}l)$ (001)	6 2
	Tetragonal	S4, C4, C4h	(hkl)
$(hk0)$			4
(001)			2
Vd, C4v, D4, D4h		(hkl)	16
		$(hk0)$, $(0k0)$, $(h\bar{h}l)$ (100) , (110) (001)	8 4 2
Kubisch	T, Th	(hkl)	24
		$(0kl)$	12
		(111)	8
		(100)	6
	Td, O, Oh	(hkl)	48
		$(0kl)$, $(h\bar{h}l)$ (110)	24 12
		(111)	8
		(100)	6

turtabelle zu ersehen; das Zeichen für die Raumgruppe stimmt nach Weglassung der oben angeschriebenen Zahl mit dem Zeichen der Kristallklasse überein.

Der „Debyesche Wärmefaktor“ W trägt dem Umstand Rechnung, daß die Atome im Gitter nicht einen festen Platz einnehmen, son-

dern infolge der Wärmebewegung um eine Ruhelage hin- und herschwingen; die Netzebenen erscheinen hierdurch bei der Reflexion „aufgeraut“ und das Reflexionsvermögen ist schlechter als bei unbewegten Atomen. Die Intensität eines Interferenzstrahles nimmt exponentiell ab mit zunehmender Temperatur T , mit zunehmendem Beugungswinkel 2ϑ und mit abnehmender Wellenlänge λ . Es gilt

$$W = e^{-\frac{\alpha T}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta}, \quad (52)$$

wobei α eine für jeden Stoff charakteristische, aus der Theorie der spezifischen Wärmen berechenbare Konstante ist. Die Größe W ist zur Zeit in den wenigsten Fällen einer genauen Rechnung zugänglich und wird daher meistens vernachlässigt. In dem Maße, in dem mit steigender Temperatur die Interferenzstrahlung abnimmt, wächst die allgemeine zerstreute Strahlung, die eine kontinuierliche Schwärzung auf dem Film hervorruft. Die wichtigste praktische Folge der Wärmebewegung besteht darin, daß die Debyeringe mit wachsendem Winkel ϑ an Intensität verlieren.

Eine Reflexion einer Röntgenstrahlung an einer Netzebene erfolgt erfahrungsgemäß auch noch für Strahlen, die unter einem Winkel auftreffen, der sich um einen sehr kleinen Betrag von dem von der Bragg'schen Reflexionsgleichung geforderten Winkel ϑ unterscheidet. Das „Ansprechungsvermögen“ einer Netzebene gegenüber solchen Strahlen ist indirekt proportional mit $\sin^2 \vartheta \cos \vartheta$ (Lorentzfaktor für Debyeaufnahmen). Interferenzstrahlen, die um etwa 110° gegenüber der Primärstrahlrichtung abgelenkt sind, haben eine besonders kleine Intensität, weil die Kurve $\frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ für $2\vartheta = 109^\circ$ ein Minimum besitzt.

Das „Streuvermögen eines Atomes“ ist nach den verschiedenen Richtungen nicht gleich groß, was bei der Berechnung der Intensität von Interferenzstrahlen zu berücksichtigen ist, da ja diese nichts anderes sind als eine in bestimmten Richtungen verstärkte zerstreute Strahlung. Unter sehr vereinfachenden Annahmen kann man die Verschiedenheit der Streuung eines Atomes nach den verschiedenen Richtungen proportional mit $1 + \cos^2 2\vartheta$ ansetzen (Polarisationsfaktor). Wie die neuere Forschung zeigt, ist die Änderung des Streuvermögens mit dem Winkel ϑ für Atome mit verschiedener Elektronenzahl verschieden; bei leichten Atomen erfolgt die Abnahme rascher¹. Allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten liegen jedoch zur Zeit noch nicht vor.

Die Bedeutung des Strukturfaktors Σ wurde bereits oben² besprochen.

¹ Vgl. Abschnitt 21 (Schluß).

² S. 191.

Als Beispiel der Berechnung der Linienintensität einer Debyeaufnahme sei wieder die in Tabelle 38 ausgewertete Silberaufnahme gewählt unter Auslassung der von λ_{β} erzeugten Linien. Der Strukturfaktor ist, wie oben erwähnt, für ein flächenzentriertes Gitter entweder 0 oder 4, so daß für sämtliche auf dem Film vorhandene Linien der Strukturfaktor gleich ist und nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Häufigkeitsfaktor H wird nach Tabelle 40 berechnet; er ist in Spalte 8 der Tabelle 38 eingetragen; Spalte 9 enthält die Zahlenwerte für $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ und die letzte Spalte das Resultat der Intensitätsberechnung, das qualitativ mit den aus der Schwärzung der Linien direkt ermittelten Intensitäten (Spalte 2) gut übereinstimmt¹. Der Wärmefaktor ist nicht berücksichtigt.

20.* Auswertung von Debyeaufnahmen II (Strukturbestimmungen).

A. Bezifferung von Debyeaufnahmen.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Debyeaufnahme bildet die Erforschung der Kristallstruktur einer Substanz. Im Interesse der Verständlichkeit der Darstellung mögen zunächst einige Bemerkungen allgemeinerer Art vorausgeschickt werden.

Unter der „Kristallstruktur“ versteht man, wie schon früher erwähnt wurde, die gesetzmäßige Anordnung der Atome eines kristallinen Stoffes in Form eines „Raumgitters“. Jedes Raumgitter läßt sich in eine große Zahl unter sich völlig identischer Volumelemente („Elementarzellen“) zerlegen, welche die Form von Parallelepipeden besitzen. Um ein Raumgitter zu beschreiben ist notwendig

1. die Angabe der Größe und Form der Elementarzelle des Gitters (Länge der drei Kanten des Parallelepipedes und der Winkel zwischen den Kanten) und der Zahl der Atome in der Zelle;

2. die Angabe der Lage der Atome in der Gitterzelle (ausgedrückt in Bruchteilen der Kantenlänge).

Zu dieser Bestimmung stehen aus dem Röntgeninterferenzbild Angaben zweierlei Art zur Verfügung, nämlich

1. die geometrische Lage der Interferenzen (Reflexionswinkel der verschiedenen Netzebenen),

2. die Intensität der Interferenzen (Schwärzung der Interferenzflecke).

Zur Bestimmung der Gitterzelle, dem ersten Schritt der Strukturbestimmung, reichen die unter 1. genannten geometrischen Daten in Verbindung mit einer Dichtebestimmung aus. Die Heranziehung der

¹ Die innersten Linien auf dem Film sind häufig durch erhöhte Absorption der Strahlung im Pärparat geschwächt.

Intensitäten wird erst beim zweiten Schritt bei der Bestimmung der Atomlagen in der Gitterzelle erforderlich.

Die Bestimmung der Gitterzelle ist gleichbedeutend mit der Bestimmung des Kristallsystemes (kubisch, tetragonal, hexagonal usw.); wie früher gezeigt wurde, stimmen nämlich die Richtungen der Kanten der Gitterzelle und die Kantenwinkel überein mit den Achsenrichtungen und Achsenwinkeln der sechs Kristallsysteme. Mathematisch bedeutet

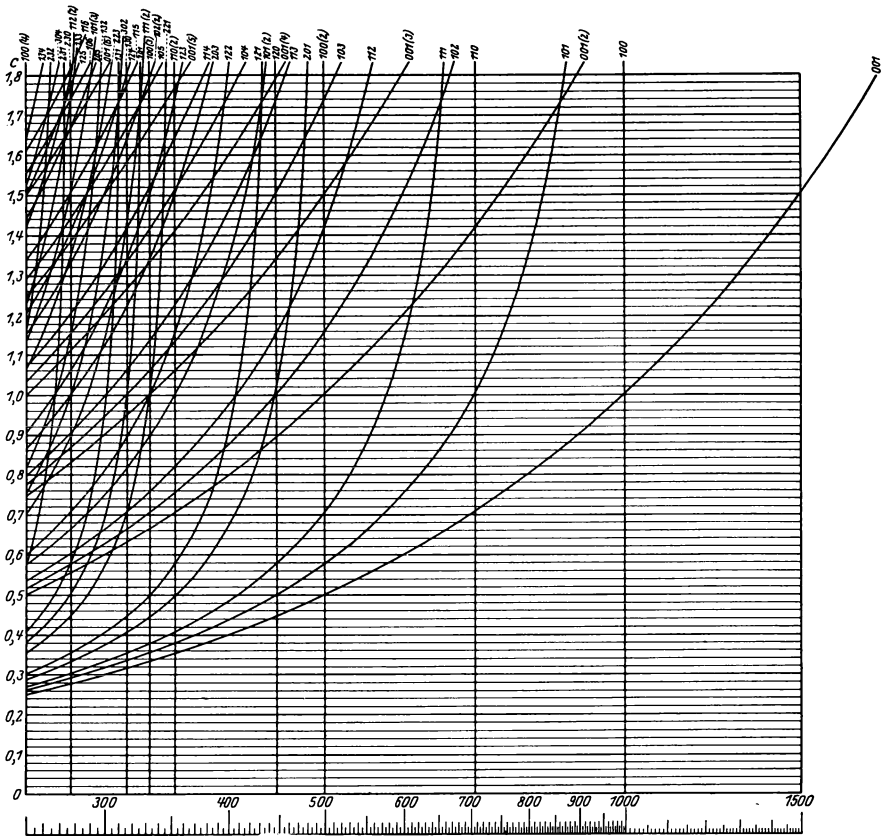


Abb. 146. Hullsche Kurven: tetragonal.

diese Aufgabe die Ermittlung der Koeffizienten $f_1, f_2 \dots$ in der quadratischen Form Gleichung (43):

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} (f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 hk + f_5 kl + f_6 hl). \quad (53)$$

Bekannt ist bei der Debyeaufnahme die Wellenlänge λ und der Reflexionswinkel ϑ für jeden Debyering. Dagegen sind die Indizes der Netzebenen, welche einen Debyering erzeugen, nicht bekannt. Sicher ist nur, daß h, k, l ganze, meist einfache Zahlen sind.

Von Johnsen und Töplitz, sowie von Runge sind mathematische Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe angegeben worden. Kleine Fehler in der Bestimmung der Winkel ϑ und das Fehlen¹ einzelner Linien auf dem Film, was bei komplizierteren Gittern durch das Zusammenwirken der verschiedenen Atome in der Zelle häufig vorkommen kann, machen das Verfahren unsicher und beeinträchtigen stark die praktische Anwendung, so daß von einer näheren Besprechung² abgesehen wird.

Mit dem graphischen Verfahren von Hull und Davey können die Koeffizienten $f_1, f_2 \dots$ ermittelt werden für quadratische

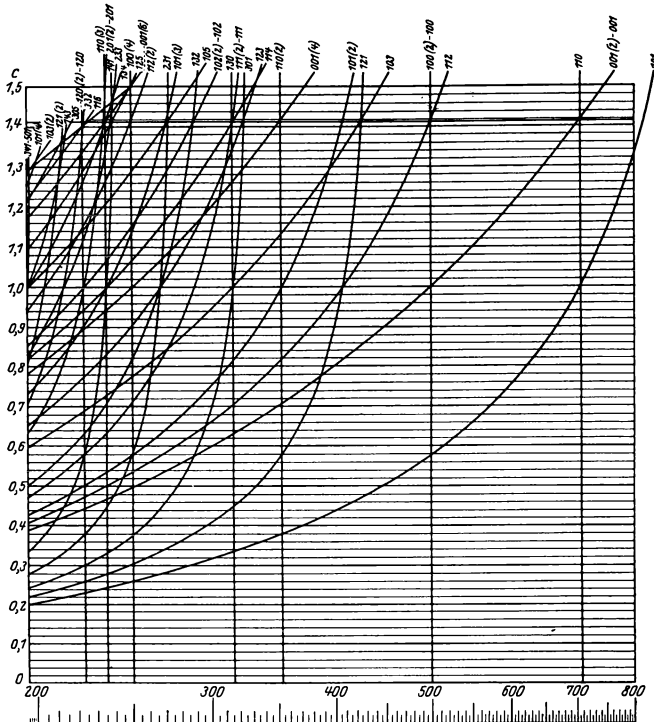


Abb. 147. Hullsche Kurven: raumzentriert tetragonal.

Formen mit nicht mehr als zwei Koeffizienten, also für das kubische, tetragonale und hexagonale System (einschließlich seiner rhomboedrischen Unterabteilung). Der Hullschen Bestimmung liegt folgender Gedanke zugrunde: Die Verhältnisse der Netzebenenabstände, welche den Verhältnissen der $\sin \vartheta$ umgekehrt proportional sind, hängen bei quadratischen Formen mit zwei Koeffizienten nur von einer Un-

¹ Die quadratische Form liefert sämtliche überhaupt möglichen Linien (vgl. Abschnitt 19C).

² Näheres siehe bei Ewald: „Kristalle und Röntgenstrahlen“, S. 260.

bekanntem $\frac{f_2}{f_1}$ ab; z. B. ist für das tetragonale System nach Gleichung (41).

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \frac{h_2^2 + k_2^2 + f_2/f_1 \cdot l_2^2}{h_1^2 + k_1^2 + f_2/f_1 \cdot l_1^2}. \tag{54}$$

Man zeichnet sich z. B. ein für allemal für ein einfaches tetragonales Gitter die Netzebenenabstände der wichtigsten Netzebenen, wie sie durch Einsetzen einfacher ganzer Zahlen in Gleichung (43b) erhalten werden, in Abhängigkeit von dem Verhältnis¹ f_2/f_1 auf, wobei als

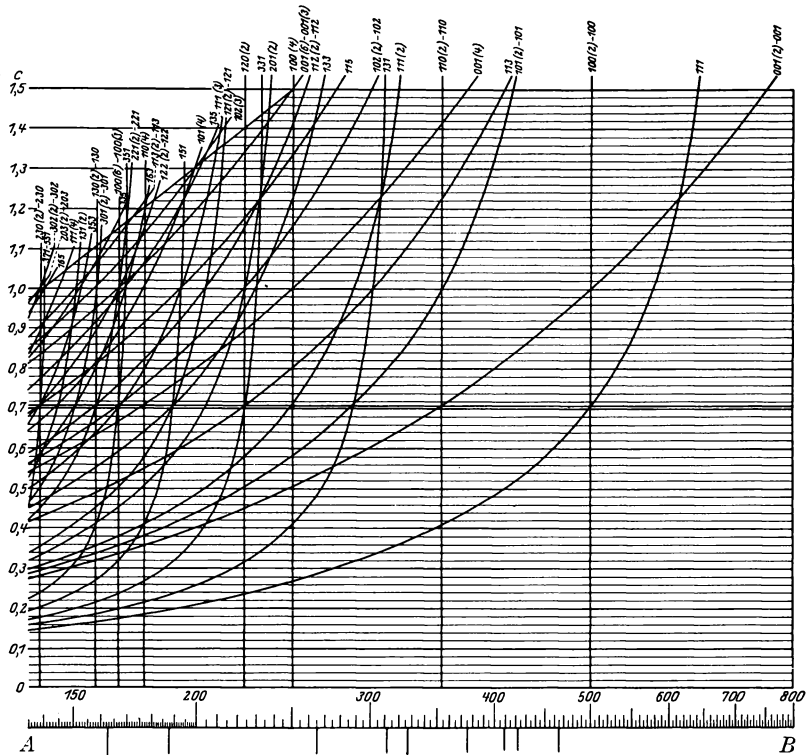


Abb. 148. Hullsche Kurven: flächenzentriert tetragonal.

Abszissenmaßstab nicht d , sondern $\lg d$ gewählt wird. Dann berechnet man aus der Debyeaufnahme die Verhältnisse der den einzelnen Ringen entsprechenden Netzebenenabstände $d_1, d_2 \dots$. Die Aufgabe lautet nun, an Hand der Hullschen Kurven (Abb. 146—150) eine Horizontallinie zu finden, auf der die Verhältnisse $d_1:d_2:d_3 \dots$ übereinstimmen mit den aus dem Film erhaltenen Verhältnissen $d_1:d_2:d_3 \dots$. Als Beispiel für die Ausführung der Bestimmung sei die in Tabelle 38 enthaltene Debyeauf-

¹ Vgl. Gleichung (43) mit Gleichung (44): $\frac{f_2}{f_1} = \frac{a^2}{c^2}$ beim tetragonalen Gitter.

nahme eines Silberdrahtes gewählt und es sei angenommen, daß das Gitter des Silbers noch nicht bekannt sei. Da das Verhältnis der Sinus der Reflexionswinkel zweier Netzebenen gleich dem Verhältnis der

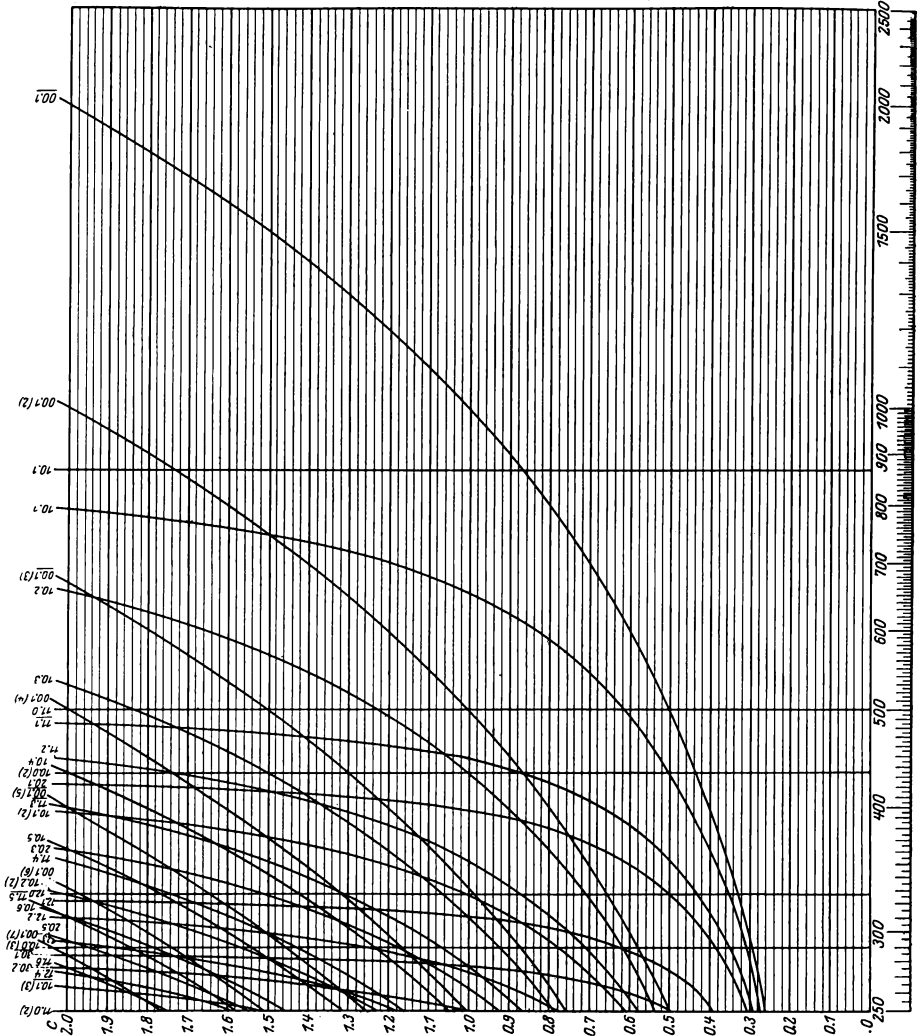


Abb. 149. Hüllische Kurven: hexagonal.

Netzebenenabstände ist, können direkt die $\sin \vartheta$ verwandt werden, ohne daß eine zahlenmäßige Berechnung der $d_1, d_2 \dots$ nötig wird.

Nach Tabelle 38 ergeben sich für die von λ_α erzeugten Linien auf dem Film folgende Reflexionswinkel

Nr.	2	4	6	8	9	10	13	15	17
$\sin \vartheta$	0,324	0,376	0,533	0,626	0,655	0,755	0,822	0,845	0,925.

$\sin \vartheta$ umgekehrt proportional ist dem Verhältnis der Netzebenenabstände, die als Abszisse aufgetragen sind. Man verschiebt nun den Papierstreifen solange über das Kurvenblatt, und zwar stets parallel zur Abszissenachse, bis eine Stelle gefunden ist, an der die Strichabstände mit den Kurvenabständen sich decken. Im Fall des Silbers ergibt sich Deckung für ein flächenzentriert-tetragonales Gitter (Abb. 148) mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Dies ist aber ein Gitter, bei dem alle drei Achsen senkrecht aufeinanderstehen und gleichlang sind, also ein kubisches Gitter. Silber hat also ein flächenzentriert-kubisches Gitter. Die Indizes der jeden Debyering erzeugenden Netzebenen können aus dem Kurvenblatt ohne weitere Rechnung abgelesen werden; z. B. erhält Linie Nr. 2 die Indizes (1 1 1), Nr. 4 (0 0 2) usw.¹.

Es ergibt sich die gleiche Indizierung der Linien, wie sie früher auf andere Weise berechnet und in Tabelle 38 (sechste Spalte) eingetragen wurde.

Die Größe der Kantenlänge a der Gitterzelle wird aus den beobachteten Werten $\sin^2 \vartheta$ und den nunmehr bekannten Indizes unter Benutzung der Gleichung (43a) erhalten. Um die erreichbare Genauigkeit der Bestimmung von a zu zeigen, ist das Beispiel der Silberaufnahme (Tabelle 38) in Tabelle 41 ausgerechnet. Ringe in unmittelbarer Umgebung des Primärstrahles unterliegen einer besonders großen Absorptionskorrektur und eignen sich nicht für genaue Messungen.

Tabelle 41. Bestimmung der Gitterkonstante a eines kubischen Kristalles (Silber) aus einer Debyeaufnahme nach erfolgter Indizierung der Ringe, unter Weglassung der von λ_β erzeugten Ringe.

Linie Nr.	Indizes	$\sin^2 \vartheta$	a in Ångström
2	(1 1 1)	0,105	4,114
4	(0 0 2)	0,142	4,076
6	(0 2 2)	0,286	4,069
9	(1 1 3)	0,393	4,071
10	(2 2 2)	0,428	4,076
13	(0 0 4)	0,568	4,083
15	(3 1 3)	0,678	4,079
17	(0 2 4)	0,710	4,079
18	(2 2 4)	0,854	4,078

Mittelwert nach Ausscheidung des ersten ungenauen Wertes 4,076₄

Der erhaltene Mittelwert 4,076 stimmt genau überein mit dem von anderer Seite bestimmten in der Gitterstrukturtablelle enthaltenen Wert. Die bei reinen Metallen häufigen Abweichungen der von ver-

¹ Bei Hull als (001) 2, das heißt (001) in zweiter Ordnung bezeichnet.

schiedenen Beobachtern erhaltenen Werte¹ rühren von geringen Verunreinigungen des Materiales her; diese gehen mit dem Metall feste Lösungen ein und erhöhen oder vermindern die Gitterkonstante. Beim Silber ist besonders ein geringer Gehalt von Eisen und Kupfer schwer zu vermeiden. Die besprochene Aufnahme wurde an einem von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in dankenswerter Weise besonders hergestellten, sehr reinen Silber gewonnen, das außer Spuren von Kupfer nur noch 0,005% Eisen enthielt. Wie sich rechnerisch zeigen läßt, kann dadurch die Gitterkonstante des Silbers in der dritten Stelle nach dem Komma noch nicht beeinflußt werden.

Die Zahl der Atome N pro Gitterzelle ergibt sich durch die Überlegung, daß die Gesamtmasse der Atome pro Zelle dividiert durch das Volumen der Zelle V gleich der Dichte ρ des Kristalles sein muß; die Masse eines Atomes ist gleich dem Atomgewicht² A mal Masse des Wasserstoffatoms $m_H = 1,650 \cdot 10^{-24}$ g. Es ist somit

$$\rho = \frac{NAm_H}{V}. \quad (55)$$

Formeln für die Berechnung des Volumens der Gitterzelle sind im Abschnitt 31 aufgeführt. Für das kubische System ist $V = a^3$. Für die Silberaufnahme — (Dichte des Silbers $\rho = 10,5$) — berechnet sich die Zahl der Atome pro Zelle

$$N = \frac{10,5 \cdot (4,076 \cdot 10^{-8})^3}{107,88 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} = 3,99, \text{ also rund } 4, \quad (56)$$

wie es für ein flächenzentriertes Gitter sein muß.

Bei Stoffen von bekannter Kristallstruktur kann bei Schwierigkeiten mit der gewöhnlichen Dichtebestimmung die Debyeaufnahme zur genauen Ermittlung der Dichte herangezogen werden. Während z. B. in der Literatur für Sb_2O_4 eine Dichte von 4,07 angegeben ist, ergab die Auswertung der im Abschnitt 24 besprochenen Röntgenaufnahme 7,5. Simon und Mitarbeiter konnten, veranlaßt durch den Röntgenbefund, zeigen, daß nach langdauerndem Glühen und Ausführung der Dichtebestimmung im Vakuum die Dichte von 6,0 an mit der Glühzeit ansteigt und schließlich den Wert 7,5 erreicht, wenn die gesamte Menge des Stoffes vom kolloidalen in den kristallinen Zustand übergeführt ist.

Es ist von Wichtigkeit zu beachten, daß häufig mehr Schnittpunkte auf den Hullschen Diagrammen vorhanden sind als Striche auf dem Papierstreifen, d. h. daß einzelne Linien auf dem Film fehlen. Würde man z. B. mit dem in Abb. 148 gezeichneten Streifen in Abb. 146 (ein-

¹ Für Silber liegen die Werte für a zwischen 4,076 und 4,080 Å.

² Sind Atome verschiedener Art in der Zelle enthalten, so ist das mittlere Atomgewicht einzusetzen (Beispiel NaCl $A = \frac{23,0 + 35,5}{2} = 29,25$).

faches tetragonales Gitter) eingehen, so würden sich sämtliche Striche mit Kurvenabständen für $\frac{c}{a} = 1$ zur Deckung bringen lassen, aber es würden sich an der Stelle der Kurvenschnittpunkte (0 0 1), (1 0 0), (1 0 1), (1 1 0), (1 0 2), (1 1 2) usw. keine Striche auf dem Streifen vorfinden. Der Befund lautet dann: das Gitter ist der Spezialfall $\frac{c}{a} = 1$ eines tetragonalen Gitters mit drei gleichen Achsen, also ein kubisches Gitter. Eine große Zahl der möglichen Linien fehlt; es kann also kein einfaches kubisches Gitter sein. Sieht man nach, welche Gesetzmäßigkeit die ausfallenden Linien beherrscht, so findet man, daß alle Indizes, die gemischt sind, fehlen; dies ist aber das Kennzeichen eines flächenzentrierten Gitters. Man kommt also auf diesem Wege zum gleichen Resultat, daß Silber ein flächenzentriert-kubisches Gitter besitzt. Nur ist die Benutzung der graphischen Darstellung für ein flächenzentriertes Gitter (Abb. 148) einfacher und sicherer, weil viel weniger Linien mit den Streifen zu vergleichen sind.

Wie die Kurvenbilder zeigen, häufen sich die Linienabstände mit höheren Indizes so sehr, daß eine sichere Bestimmung nicht mehr möglich ist. Von entscheidender Bedeutung ist die Lage der Linien mit niederen Indizes, die den innersten Debyeringen entsprechen. Man muß daher allen Nachdruck darauf legen, diese Linien auf dem Film genau vermessen zu können; möglichst langwellige Strahlung ist wegen der Zunahme der Ringdurchmesser mit der Wellenlänge von großem Vorteil. Bei Molybdänstrahlung fallen dagegen häufig die ersten Ringe mit dem überstrahlten Primärfleck zusammen.

In den Abb. 146—148 sind Hullsche Kurven¹ für ein einfaches tetragonales Gitter, für ein körperzentriert-tetragonales Gitter und für ein flächenzentriert-tetragonales Gitter für die Achsenverhältnisse $\frac{c}{a} = 0$ bis 1,5 reproduziert. Für $\frac{c}{a} = 1$ ergibt sich, wie erwähnt, als Spezialfall ein einfach kubisches bzw. körperzentriert-kubisches bzw. flächenzentriert-kubisches Gitter. Abb. 149 enthält die Darstellung eines einfachen hexagonalen Gitters; die Indizes der Linien, welche bei einer häufigen Abart des hexagonalen Gitters, der sogenannten hexagonalen dichtesten Kugelpackung (vgl. Abschnitt 31) fehlen (z. B. 0 0 1, 0 0 3, 1 1 1), sind unterstrichen, so daß die Feststellung, ob eine dichteste Kugelpackung vorliegt, ohne weiteres an Hand dieser Kurven möglich ist. In Abb. 150 ist sodann noch ein Kurvenbild eines hexagonalen Gitters aufgeführt, daß sich mit rhomboedrigen Koordinaten be-

¹ Weitere Kurvenbilder für das hexagonale System für $\frac{c}{a} = 1,8$ bis 3,6, für die hexagonale dichteste Kugelpackung für $\frac{c}{a} = 0$ bis 5,4, für rhomboedrische Gitter für $\frac{c}{a} = 0$ bis 1,8 finden sich in der Originalarbeit von Hull und Davey.

schreiben läßt, d. h. dessen Elementarzelle am einfachsten als Rhomboeder aufgefaßt wird. Die angegebenen Koordinaten sind hexagonale Koordinaten; der Zusammenhang zwischen hexagonalen und rhomboedrischen Koordinaten ist aus den Formeln im Abschnitt 31 zu entnehmen.

Falsche Indizierungen können leicht dadurch zustande kommen, daß Verunreinigungen des Präparates mit anderen Stoffen ebenfalls Debyeringe liefern. Das Präparat muß entweder chemisch rein sein oder es muß seine chemische Zusammensetzung genau bekannt sein; die Linien der Verunreinigungen können dann aus der Gitterstrukturtabelle berechnet und bei der Auswertung des Debyefilmes abgesondert werden.

B. Bestimmung der Kristallstruktur aus¹ Debyeaufnahmen.

Beim Fehlen sonstiger kristallographischer Angaben ist eine Bestimmung des Kristallsystemes aus Debyeaufnahmen allein, nur beim kubischen, tetragonalen und hexagonalen System möglich, weil die bei den übrigen Kristallsystemen in großer Zahl auftretenden Linien sich teilweise auf dem Debyefilm überdecken und eine genaue Indizierung unmöglich machen. Auch bei tetragonalen und hexagonalen Kristallen können bei gewissen Achsenverhältnissen die Linien so dicht aufeinander rücken, daß eine sichere Bestimmung aus den Hullschen Kurven nicht mehr möglich ist. Dies ist besonders¹ bei Gittern mit großer Gitterzelle der Fall; die innersten Linien auf dem Debyefilm fallen in die stark geschwärzte Umgebung des Primärstrahles und sind schlecht zu erkennen und auszumessen. Bei einer Aufnahme von CaCN_2 konnte z. B. das Debyediagramm ebensogut mit einer tetragonalen als auch mit einer hexagonal-rhomboedrischen Struktur in den Hullschen Kurven zur Deckung gebracht werden; die Entscheidung gelang erst auf Grund eines mikroskopisch-kristallographischen Befundes über die Kristallform. Es ist daher sehr zu empfehlen, bei allen nicht kubischen Kristallen zu versuchen, größere Kristalle zu züchten (Mindestgröße etwa $\frac{1}{2}$ mm) und eine Drehkristallaufnahme herzustellen.

Für kubische Kristalle gibt es eine einfache Kontrolle der Indizierung einer Debyeaufnahme; nach Ausscheidung der β -Linien muß für alle Linien die Beziehung gelten [vgl. Gleichung (43a)]

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} = \text{const.} \quad (57)$$

¹ Unter Umständen kann auch der Strukturfaktor so beschaffen sein, daß die für die Durchführung der Indizierung wichtigen, innersten Linien stark geschwächt sind oder ganz fehlen.

Zum zweiten Teil der Strukturbestimmung, Ermittlung der Lage der Atome in der Gitterzelle, ist die Auswertung der Intensität der Debyelinien erforderlich. Wie im Abschnitt 19C gezeigt worden ist, kann der Einfluß der Atomlagen auf die beobachtete Linienintensität I mathematisch durch den Strukturfaktor Σ dargestellt werden. Es sind nun zunächst die Wirkung der übrigen früher genannten Faktoren (Häufigkeitsfaktor H der Ebenen [Tabelle 40], Lorentzfaktor usw.) auf die Linienintensität zu berechnen; die nach Gleichung (51) unter Weglassung des nur ungenau berechenbaren Wärmefaktors W berechneten Intensitäten

$$I_{\text{kor.}} = \frac{I \cdot \sin^2 \vartheta \cos \vartheta}{H \cdot (1 + \cos^2 2\vartheta)}. \quad (58)$$

hängen dann nur noch vom Strukturfaktor ab.

Die Aufgabe lautet nun, solche Atomlagen in der Gitterzelle ausfindig zu machen, daß für die verschiedenen Linien auf dem Film

$$I_{\text{kor.}} \text{ prop. } |\Sigma|^2$$

ist, wobei für jede Atomanordnung der Strukturfaktor für alle Ebenen aus den bekannten Indizes derselben ausgerechnet werden muß.

Eine systematische Lösung der Aufgabe, eine solche Atomanordnung in der Gitterzelle aufzusuchen, daß die beobachteten Intensitäten mit den theoretisch dieser Atomlage entsprechenden übereinstimmen, ist mit Hilfe der in Abschnitt 23 besprochenen Raumgruppentheorie möglich. Für jede Raumgruppe ist aus Tabellen zu entnehmen, welche Interferenzlinien nicht auftreten können, also ausgelöscht sind. Durch Benutzung solcher Auslöschungskriterien wird zunächst die Raumgruppe ermittelt und dann unter den in der betreffenden Raumgruppe möglichen Atomgruppierungen entschieden, wobei noch die Zahl der in jeder Raumgruppe vorhandenen gleichwertigen Gitterpunkte in Betracht zu ziehen ist. Daß die Aufgabe überhaupt eine endliche, beschränkte Zahl von Lösungen hat, ist in der Symmetrie der Raumgitter begründet. Zu einer vollständigen Raumgruppendifkussion reicht das Material einer Debyeaufnahme im allgemeinen nicht aus, da Ebenen mit gleichem Netzebenenabstand d , die einen Ring liefern, verschiedene Struktur faktoren besitzen können¹, so daß die beobachtete Linienintensität von mehreren Struktur faktoren abhängt. Wenn größere Kriställchen vorliegen, ist zur Bestimmung der Raumgruppe eine Drehkristallaufnahme oder eine Lauaufnahme anzufertigen. Sind keine größeren Kristalle

¹ Dies ist um so mehr der Fall, je geringer die Kristallsymmetrie ist; schon bei kubischen Kristallen, die nicht der höchstsymmetrischen (holoedrischen) Klasse des kubischen Systemes angehören, treten für die Netzebenenart (hkl) mit Abstand d zwei Werte für Σ auf, mit Ausnahme des Falles, daß alle drei Indizes gleich sind oder daß einer oder zwei Null werden.

zur Verfügung, so wird die Strukturbestimmung nach Ermittlung der Größe und Form der Gitterzelle (Bestimmung des Kristallsystemes) abgebrochen werden müssen.

21. Laueaufnahmen.

A. Herstellung von Laueaufnahmen.

Zur Aufnahme eines Lauebildes wird ein einzelner Kristall mit einer Röntgenstrahlung durchstrahlt, die eine große Zahl verschiedener Wellenlängen enthält. Würde man den Kristall, wie bei einer Debyeaufnahme, mit einer homogenen Strahlung von einer Wellenlänge λ durchstrahlen, so könnte leicht der Fall eintreten, daß keine einzige Netzebene des Kristalles mit der Primärstrahlrichtung gerade einen solchen Winkel ϑ bildet, daß eine Reflexion der Wellenlänge λ [Gleichung (31)] erfolgen kann. Um möglichst verschiedene Wellenlängen dem Kristall darzubieten, wird daher die Bremsstrahlung und nicht die Eigenstrahlung der Röntgenröhre benutzt. Der Einfachheit halber werden meist gewöhnliche technische Glühkathodenröhren als Strahlungsquelle verwendet.

Das Prinzip einer Laueapparatur wurde schon im Abschnitt 7 besprochen. Ihre drei wesentlichen Bestandteile sind: die Blenden zur Herstellung eines möglichst parallelen Röntgenstrahlenbündels, der Kristallträger mit geeigneten Drehvorrichtungen zur Veränderung der Kristallorientierung gegenüber der Strahlrichtung und die Haltevorrichtung für die photographische Platte.

Eine für technische Zwecke gut geeignete Laueapparatur¹, die auch zur Herstellung von Faserdiagrammen (Abschnitt 27) benutzt werden kann, ist in Abb. 151—153 abgebildet. Um zur Abkürzung der Expositionszeit möglichst nahe an die Röntgenröhre herangehen zu können, ohne einen Überschlag der Hochspannung befürchten zu müssen,

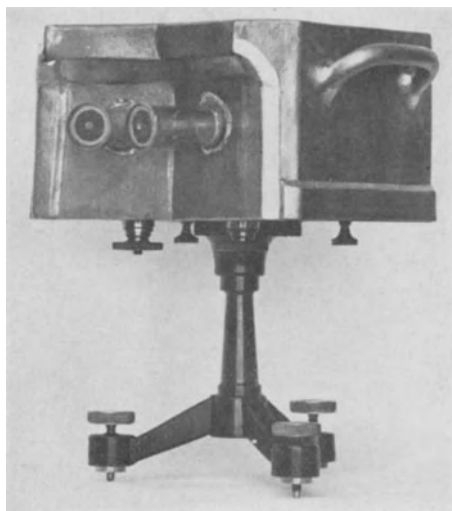


Abb. 151. Technische Laueapparatur.

¹ Die Apparatur wurde im Röntgenlaboratorium an der Techn. Hochschule in Stuttgart hergestellt. Abstand Antikathode — Kristall 17,5 cm, Durchmesser der engsten Blenden 1,2 mm.

wurde als Material der Blendenrohre nicht Blei sondern Bleiglas gewählt. Die dem Kristall zugekehrte Blendenöffnung ist weiter aufgebohrt als die vordere Blende, um eine störende Sekundärstrahlung

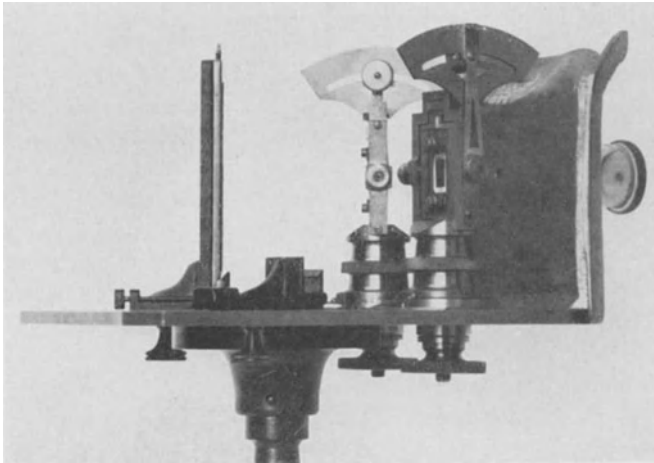


Abb. 152. Technische Laueapparatur.

der Blendenränder zu vermeiden. Bei sehr lang dauernden Expositionen, z. B. bei Aufnahmen von Metallblechen, wird in den Kristallträger hinter das Präparat noch eine dritte etwas größere Blende ein-

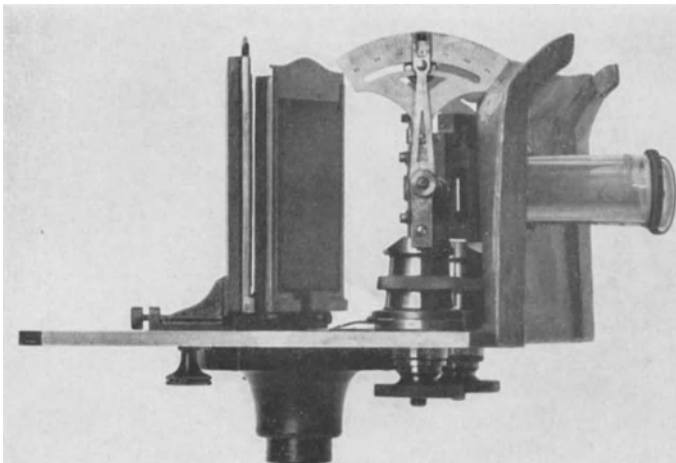


Abb. 153. Technische Laueapparatur.

gelegt. Die Einzelteile des Kristallträgers sind aus Abb. 152 u. 153 zu ersehen. Ein Messingrahmen ist drehbar um eine horizontale und um eine vertikale Achse. Die Drehwinkel können auf etwa $1/2^\circ$ genau auf zwei

Skalen abgelesen werden. Im Innern des drehbaren Rahmens befindet sich als Träger der Kristallplatte¹ ein zweites, kleineres Rähmchen, das in zwei zueinander senkrechten Richtungen mit Hilfe einer Schlittenführung verschoben werden kann. Die photographische Kassette, deren Vorderwand aus Pappe besteht, kann nur in einer bestimmten Lage an die Haltevorrichtung angelegt werden und ist damit genau senkrecht zur Strahlrichtung eingestellt. Der Plattenträger kann in beliebiger Entfernung² vom Kristall, stets senkrecht zum Primärstrahl, festgeklemt werden. Der übliche Abstand der Platte vom Kristall beträgt 4—5 cm.

Zur Abschirmung von störenden Sekundärstrahlungen wird die Apparatur während der Exposition mit einem Kasten von 3 mm Bleiblech bedeckt. Außerdem befindet sich an der Röntgenröhre ein Bleigummienschutz, der die Bestrahlung des unteren Teiles der Apparatur verhindert.

Um die Röntgenröhre möglichst auszunutzen und die Kosten einer Aufnahme zu vermindern, sind auf einer Apparatur zwei Strahlengänge für Doppelaufnahmen angebracht. Eine zweite gleichgebaute Apparatur wird auf der Rückseite der Röhre aufgestellt, so daß gleichzeitig vier Aufnahmen gemacht werden können. Erforderlich ist hierzu eine Röntgenröhre mit horizontaler Antikathodenfläche (z. B. eine Mediaröhre). Die beiden Laueapparaturen werden auf zwei schief gestellten Grundbrettchen mit verstellbarer Neigung (schematische Seitenansicht Abb. 154) angebracht. Die Stellschrauben

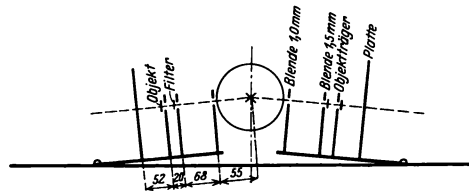


Abb. 154. Einrichtung zur gleichzeitigen Herstellung von vier Laueaufnahmen.

an den Apparaturen und Grundbrettchen dienen dazu, die vier Strahlengänge auf den Brennfleck der Röntgenröhre einzustellen, was zunächst optisch (Durchblick durch die Blendenkanäle auf die durch Heizen des Glühdrahtes erhellte Antikathode) und dann röntgenographisch (Beobachtung der Helligkeit eines an die Stelle des Kristalles gesetzten Leuchtschirmes und sodann Exposition von Platten zwecks Prüfung auf gleichmäßige Schwärzung des kreisrunden Primärfleckes) vorgenommen wird.

Für mineralogische Zwecke werden die Laueapparaturen meistens nach Art eines Goniometers, wie es für kristallographische Winkel-

¹ Spaltstück, Schliff, Metalleinkristall in Blechform usf., Dicke der Kristallplatte $\frac{1}{10}$ bis 2 mm, je nach der Absorption; es gilt optimale Dicke $D_0 = \frac{1}{\mu}$ (μ Absorptionskoeffizient). Bei kleinen, unregelmäßig begrenzten Kristallen wird zweckmäßiger der in Abschnitt 22 beschriebene Drehkristallapparat benutzt.

² Die Entfernung muß genau gemessen werden können. Am genauesten ist die Bestimmung aus einer Laueaufnahme eines Kristalles mit bekannter Struktur.

messungen Verwendung findet, gebaut. Außer einer Verbesserung der Ablesegenauigkeit ergibt sich der Vorteil, daß dadurch die Orientierung des Kristalles nach bestimmten, äußerlich wahrnehmbaren Kristallflächen erleichtert wird. Die Justierung¹ des Kristalles erfolgt zunächst optisch in der üblichen Weise auf dem Goniometer. Sodann wird das Goniometer in eine bestimmte, ein- für allemal fixierte Stellung vor die Röntgenröhre gebracht oder es wird der Goniometerkopf abgenommen

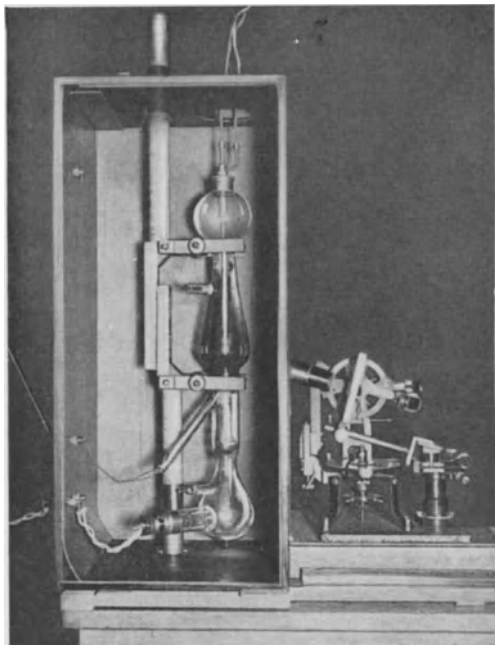


Abb. 155². Laueapparat nach Rinne.

und auf der mit einer Nut versehenen Achse einer Lauekamera aufgesetzt, die dann in der besprochenen Weise auf den Brennfleck eingestellt wird. Das letztere ist besonders üblich bei den später zu besprechenden Drehkristallapparaten.

Als Beispiel einer Anordnung, bei der das Goniometer einen Teil der Röntgenapparatur bildet, ist in Abb. 155 eine Laueapparat von Rinne abgebildet. Die Röntgenröhre befindet sich in einem allseitig geschlossenen Schutzkasten, um den herum gleichzeitig drei Goniometer angeordnet werden können. Die

Blendenrohre sind am Röhrengehäuse angebracht. Als Kristallträger dient ein freistehendes, zweikreisiges Theodolitgoniometer.

Als Maßstab für die erforderliche Exposition wird die Zahl der Milliampèreminuten (Expositionszeit \times Röhrenstromstärke) angegeben. Diese Zahl hängt ab von dem Abstand des Kristalles vom Brennfleck und von der Brennfleckgröße, vom Querschnitt des Strahlenbündels, von dem Reflexionsvermögen der Kristallart, von der Röhrenspannung und von der photographischen Technik. Kubische

¹ Bei gut reflektierenden Kristallen kann auch die Einstellung direkt unter Beobachtung der Interferenzpunkte mittels Leuchtschirmes vorgenommen werden (Mark).

² Die Abb. 155, 157 a/b, 165, 175 sind mit freundlicher Genehmigung des Verf. dem Buch Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin: Julius Springer 1923 entnommen.

Kristalle mit leichtatomigen Bestandteilen, wie z. B. Steinsalz, liefern schon in kurzer Zeit punktreiche Lauebilder. Von erheblichem Einfluß ist die Blendenweite; die Steinsalzaufnahmen in Abb. 36 wurden mit 1,8 mm Blendenweite in 150 MA-Minuten hergestellt, während die Zinkblendeaufnahmen (Abb. 157) bei 0,7 mm Blendenöffnung und etwa gleicher Betriebsweise der Röntgenröhre¹ 1500 MA-Minuten erforderte. Dabei ist aber noch zu berücksichtigen, daß Zinkblende die Strahlen stärker absorbiert und daß bei der gewählten Durchstrahlungsrichtung der Zinkblendekristalle dicht mit Atomen besetzte, gut reflektierende Netzebenen nicht zur Reflexion gelangen.

Da bei der scharfen Ausblendung des Strahlenbündels nur ein kleiner Teil des Brennflecks ausgenutzt wird, ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Expositionszeit um so kürzer, je kleiner der Brennfleck ist; besonders gut geeignet sind daher Röhren mit punktförmigem oder strichförmigem Brennfleck. Mit Rücksicht auf die Auswertung der Bilder werden höhere Spannungen als 50 bis 60 KV im allgemeinen nicht angewandt². Durch Benutzung von beiderseitig mit Emulsion begossenen Röntgenfilmen kann die Expositionszeit auf nahezu die Hälfte herabgesetzt werden. In noch stärkerem Maße (etwa 1:4) verkürzend wirkt³ ein auf die Schichtseite der Platte aufgelegter Verstärkungsschirm; infolge der starken Überstrahlung des Primärflecks (Abb. 156 Lauebild von Topas) werden häufig in der Mitte des Bildes gelegene Interferenzpunkte zugedeckt. Dieser Übelstand läßt sich dadurch vermeiden, daß an der Auftreffstelle des Primärstrahles auf der Vorderwand der photographischen Kassette unter Beobachtung mit dem Leuchtschirm eine Bleischeibe aufgeklebt wird.

Da die Verstärkungswirkung des Schirmes sich mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ändert⁴, so sind die Schwärzungen der Interferenzflecke auf Aufnahmen mit Verstärkungsschirm unter sich verschieden gegenüber einer Aufnahme ohne Verstärkungsschirm. Interferenzpunkte, die von langwelligeren Strahlen erzeugt werden, fehlen auf der photographischen Platte⁵ wegen der starken Absorption in der Schicht des Verstärkungsschirmes bzw. in der Glasplatte. Man wird daher lieber die etwas längere Expositionszeit in Kauf nehmen und auf den Gebrauch eines Verstärkungsschirmes verzichten. Die Mindest-

¹ Gashaltige Röhre etwa 100 KV, 5 MA. Entfernung des Kristalles vom Brennfleck 30 cm.

² Soll die Aufnahme nur zur Bestimmung der Kristallsymmetrie dienen, so können auch höhere Spannungen als 60 KV angewandt werden.

³ Bei den langdauernden Expositionen ist der Verstärkungsfaktor wesentlich kleiner als bei den medizinischen Aufnahmen.

⁴ Vgl. Abb. 48.

⁵ Dies gilt nicht für Aufnahmen auf Films, wenn die Durchstrahlung in der Richtung Film-Verstärkungsschirm erfolgt.

expositionszeit für eine gute Laueaufnahme mit einer Glühkathodenröhre (10 MA Strom, 60 KV Spannung) beträgt bei 1 mm Blendenöffnung und bei Verwendung beiderseitig begossener Films ohne Verstärkungsschirm etwa 15 bis 30 Minuten.

Das Aussehen eines Lauebildes ist von der Lage und Besetzung der Netzebenen des Kristalles, sowie von der spektralen Zusammensetzung der Strahlung abhängig; es ändert sich daher mit der Kristallorientierung gegenüber der Primärstrahlrichtung und mit der Kristallstruktur. Änderungen der Strahlungsqualität, hervorgerufen durch

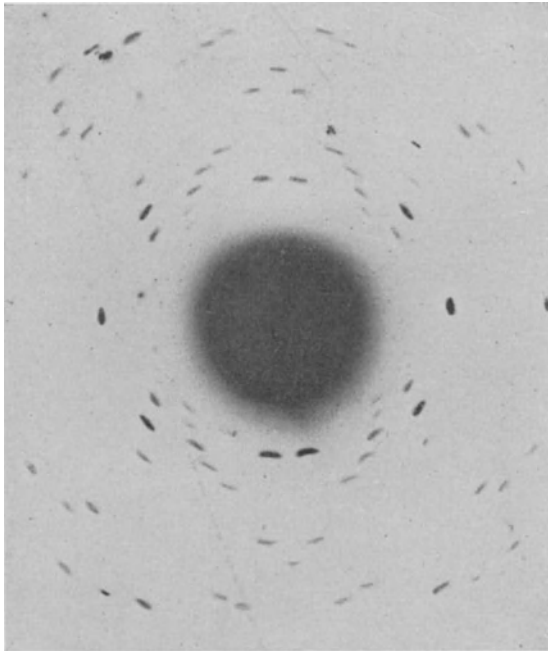


Abb. 156. Topas. (Natürliche Größe.)

Spannungsänderungen, sind von geringerem Einfluß; wie an Hand der Abb. 7 leicht zu erkennen ist, wird das Intensitätsverhältnis der einzelnen Interferenzpunkte etwas abgeändert und bei Spannungserhöhung treten neue, von kurzwelliger Strahlung erzeugte Punkte auf dem Bild auf. Die Erregung der Eigenstrahlung der Antikathode (Abb. 8) ist unerwünscht, weil dadurch einigen Punkten auf dem Bild eine besonders große Intensität verliehen wird, die bei Kristallstrukturbestimmungen zu Fehlschlüssen in bezug auf das Reflexionsvermögen und die Dichte der Besetzung der betreffenden Netzebenen Anlaß geben kann. Bei Verwendung von Glühkathodenröhren mit Wolframantikathoden wird die Eigenstrahlung (K.-Serie) erst von Spannungen von etwa 70 KV an aufwärts erregt.

In welcher grundlegender Weise die Punktlage auf einem Lauebild bei einer anderen Kristallorientierung abgeändert wird, zeigt ein Vergleich zweier Aufnahmen eines kubischen Zinkblendekristalles. Bei Durchstrahlung in Richtung einer Würfelkante ergibt sich das Bild in Abb. 157a, zu jedem Punkt finden sich in symmetrischer Lage zum Primärfleck weitere Punkte, deren Anordnung durch die Symmetrie des Kristalles bedingt ist (vgl. die schematische Zeichnung Abb. 159b). Dreht man z. B. das Lauebild um eine im Primärfleck zur Bildebene

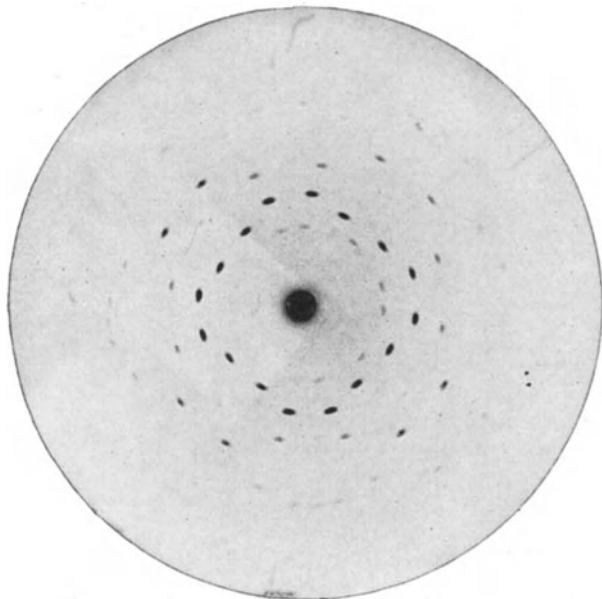


Abb. 157a. Zinkblende (in Richtung einer Würfelkante durchstrahlt), (nach Laue, Friedrich und Knipping).

senkrechte Achse, so gelangen sämtliche Interferenzpunkte jedesmal nach einer Drehung um 90° miteinander zur Deckung, im ganzen also viermal bei einer Umdrehung. Die Richtung der Würfelkante ist eine „vierzählige“ Symmetrieachse¹. Wird derselbe Kristall aber so orientiert, daß die Röntgenstrahlen ihn in Richtung einer Raumdiagonale des Würfels, also senkrecht zu einer Oktaederfläche, durchsetzen, so entsteht ein Lauebild (Abb. 157b), dessen Punkte nach einer Drehung um je 120° , also dreimal bei einer ganzen Umdrehung, zur Deckung gelangen; die Durchstrahlung erfolgt in Richtung einer „dreizähligen Symmetrieachse“. Ganz allgemein gilt, daß das Lauebild die gleiche Symmetrie aufweist wie die kristallographische Symmetrie der Durch-

¹ Definition in Abschnitt 16.

strahlungsrichtung¹. Die Laueaufnahme findet eine wichtige Anwendung zur Bestimmung der Kristallsymmetrie, deren Kenntnis dann die Einordnung eines Kristalles in die sechs Kristallsysteme ermöglicht.

Jedes Lauebild zeigt weiter folgende Gesetzmäßigkeiten: Alle Netzebenen, die einer und derselben kristallographischen Zone angehören, liefern Interferenzpunkte, die auf Ellipsen liegen. Solche Zonenellipsen sind auf den Aufnahmen Abb. 36a und 36b deutlich zu erkennen. Die große, nahezu kreisförmige Ellipse ist der geometrische Ort für alle Ebenen, die der Zone $[100]$ angehören, deren Indizes also von der Form $(0\ m\ n)$ sind, wobei m und n beliebige ganze Zahlen bedeuten (Abb. 158) (Abb. 36a mit eingeschriebenen Indizes). Ferner gilt noch die aus der Bragg'schen Reflexionsgleichung folgende Beziehung, daß

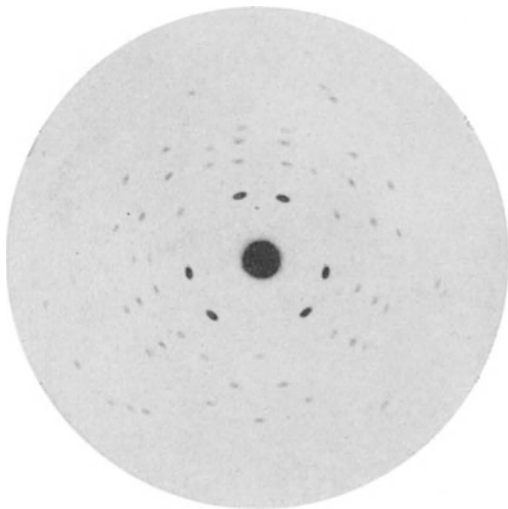


Abb. 157 b. Zinkblende (in Richtung einer Würfeldiagonale durchstrahlt), (nach Laue, Friedrich und Knipping).

alle Punkte, die durch eine Reflexion der Wellenlänge λ entstehen, auf einem Kreis um den Primärfleck herumliegen. So haben z. B. alle die achtfachen Punkte auf dem Bild Abb. 157a mit gleichem Abstand vom Primärfleck die gleiche Wellenlänge.

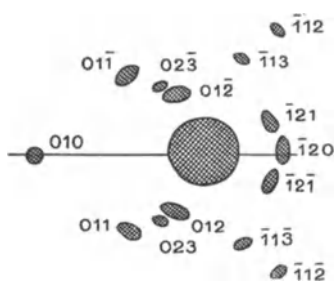


Abb. 158. Indizierung der Abb. 36 a.

Diese Gesetzmäßigkeiten sind wichtig für die Auswertung des Lauebildes für Kristallstrukturbestimmungen. Der erste Schritt hierbei besteht in der „Indizierung des Bildes“, d. h. in der Ermittlung der Indizes der jeden Punkt erzeugenden Netzebene. Im Gegensatz zu der Debyeaufnahme ist die Wellenlänge, die von jeder Netzebene reflektiert wird, nicht zahlenmäßig bekannt. Die

Auswertung des Lauebildes liefert außer den Indizes der reflektierenden Netzebene nur das Verhältnis der Wellenlänge und der Gitterkonstante, z. B. der Würfelkantenlänge. Aus diesem Grunde ist das Laueverfahren

¹ Ausnahme: Das Fehlen oder Vorhandensein eines Symmetriezentrums einer Kristallstruktur ist aus dem Lauebild nicht zu erkennen.

zur Bestimmung unbekannter Kristallstrukturen mehr und mehr durch das auf direkterem Wege vorgehende Drehkristallverfahren verdrängt worden. Dagegen leistet es wertvolle Dienste zur Kontrolle einer mit anderen Methoden bestimmten Struktur, da auf den Laueaufnahmen sehr viele verschiedene Netzebenen zur Wirkung gelangen.

B.* Bestimmung der Kristallsymmetrie aus dem Lauebild.

Von den 32 verschiedenen Symmetrieklassen der Kristallographie lassen sich mit Hilfe des Lauebildes elf verschiedene Gruppen unterscheiden. Da für die Reflexion der Röntgenstrahlen eine Netzebene mit den Indizes $(h\ k\ l)$ und $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$ gleichwertig ist und ein und denselben Reflexpunkt auf der Platte liefert, so kann das Fehlen oder Vorhandensein eines Symmetriezentrums auf der Laueaufnahme nicht zum Ausdruck kommen. Alle Kristallklassen, die sich nur durch ein Symmetriezentrum unterscheiden, liefern daher gleiche Lauebilder. Welche Symmetrie das Lauebild bei Kristallen der verschiedenen Klassen zeigt, geht aus Tabelle 42 hervor. Die auf einer Horizontalreihe stehenden Klassen können auf Grund der Symmetrie einer Laueaufnahme nicht voneinander unterschieden werden. Betreffs der Beschreibung der Symmetrieeigenschaften der einzelnen Klassen wird auf die ausgezeichnete Darstellung in Niggli's Lehrbuch der Mineralogie¹⁾ verwiesen.

Tabelle 42. Symmetrie des Lauebildes nach Wyckoff.
Bezeichnung der Symmetrieklassen nach Niggli.

Kristallsystem	Kristallklasse	Symmetrie des Lauebildes
Triklin	C_1, C_i	C_i
Monoklin	C_2, C_2h	C_2h
Rhombisch	C_2v, V, V_h	V_h
Hexagonal	C_3h, C_6, C_6h	C_6h
„	D_3h, C_6v, D_6, D_6h	D_6h
„ } rhomboedr.	C_3, C_{3i}	C_{3i}
„ } Unterabt.	C_{3v}, D_3, D_{3d}	D_{3d}
Tetragonal	S_4, C_4, C_{4h}	C_{4h}
„	V_d, C_{4v}, D_4, D_{4h}	D_{4h}
Kubisch	T, T_h	T_h
„	T_d, O, O_h	O_h

Um den praktischen Gebrauch der Tabelle zu erläutern, seien einige Beispiele angeführt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Klassen treten am deutlichsten hervor, wenn die Durchstrahlung in Richtungen von besonders hoher Symmetrie (z.B. in Richtung der kristallographischen Achsen) erfolgt. Bei genügend gut ausgebildeten Kristallen kann die Lage der Achsen durch Winkelmessung der Kristallflächen mit Hilfe eines Goniometers festgestellt werden. Ist dies nicht möglich, so sind

¹ Bd. I, S. 37ff. Berlin: Gebr. Bornträger 1924.

mehrere Laueaufnahmen in verschiedenen Richtungen erforderlich, um die Richtungen der höchsten an dem Kristall vorkommenden Symmetrie aufzufinden.

Einige typische Punktlagen auf Lauebildern bei Durchstrahlung in Richtung einer kristallographischen Achse sind in den Abb. 159 bis 163 dargestellt. Gezeichnet ist ein Punkt und die ihm durch die Symmetrie

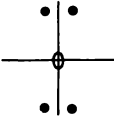


Abb. 159 a. Kubisch: T_h . (Durchstrahlung in Richtung einer der drei kristallographischen Achsen.)

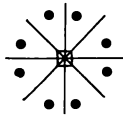


Abb. 159 b. Kubisch: O_h . (Durchstrahlung in Richtung einer der drei kristallographischen Achsen.)

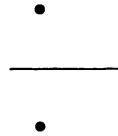


Abb. 160 a. Tetragonal: C_{4h} . (Durchstrahlung in Richtung einer Nebenachse.)

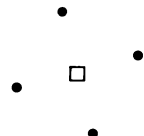


Abb. 160 b. Tetragonal: C_{4h} . (Durchstrahlung in Richtung der Hauptachse.)

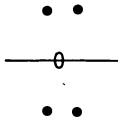


Abb. 160 c. Tetragonal: D_{4h} . (Durchstrahlung in Richtung einer Nebenachse.)

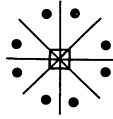


Abb. 160 d. Tetragonal: D_{4h} . (Durchstrahlung in Richtung der Hauptachse.)

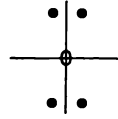


Abb. 161. Rhombisch (Durchstrahlung in Richtung einer der drei kristallographischen Achsen).

des Bildes zugeordneten Punkte. Auf der Bildebene senkrecht stehende Symmetrieebenen sind durch ausgezogene Linien angegeben; die Zähligkeit der Drehachsen ist mit den früher besprochenen Symbolen (Tabelle 34) bezeichnet. Auf der Laueaufnahme eines rhombischen Kristalles (Topas, Abb. 156) müssen sich bei Durchstrahlung in Richtung einer kristallographischen Achse im allgemeinen stets vier nach



Abb. 162 a. Hexagonal: C_{6h} . (Durchstrahlung in Richtung der Hauptachse.)

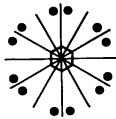


Abb. 162 b. Hexagonal: D_{6h} . (Durchstrahlung in Richtung der Hauptachse.)



Abb. 163 a. Rhomboedrisch: C_{3i} . (Durchstrahlung in Richtung der dreizähligen Symmetrieachse.)

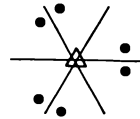


Abb. 163 b. Rhomboedrisch: D_{3d} . (Durchstrahlung in Richtung der dreizähligen Symmetrieachse.)

Art der Abb. 161 gegeneinander gelegene Punkte vorfinden. Denkt man sich einen Punkt zuerst an der horizontalen Symmetrieebene gespiegelt, so sind nunmehr zwei Punkte vorhanden, die durch Spiegelung an der vertikalen Symmetrieebene schließlich vier Punkte liefern. Wie ohne weiteres einzusehen ist, entsteht aus einem Punkt, der auf der Horizontalen oder Vertikalen liegt, nur ein weiterer Punkt.

In manchen Fällen kann durch eine einzige Laueaufnahme die Zugehörigkeit eines Kristalles zu einem bestimmten Kristallsystem eindeutig festgestellt werden. Erhält man z. B. ein Bild wie Abb. 162 b, so kann nur das hexagonale System in Frage kommen. In anderen Fällen können mehrere Aufnahmen in verschiedenen Richtungen notwendig werden. Ein Bild mit einem achtfachen Punkt (Abb. 159 b) kann sowohl bei kubischen als auch bei tetragonalen Kristallen vorkommen. Bei einer zweiten Aufnahme in einer der beiden anderen kristallographischen Achsen müssen sich aber Unterschiede ergeben: bei kubischen Kristallen sind die drei Achsen gleichwertig und in allen drei Achsen wird das Bild (Abb. 159 b) erhalten. Bei tetragonalen Kristallen wird dagegen in Richtung der beiden anderen Achsen ein neues Bild (Abb. 160 c) sich einstellen.

C.* Bezifferung des Lauebildes.

Die Ermittlung der Indizes der reflektierenden Netzebenen erfolgt meist auf graphischem Wege unter Benutzung der in der Kristallographie üblichen Projektionsverfahren¹, von denen die „gnomonische“ Projektion den Vorzug besitzt, daß die Interferenzpunkte aller zur gleichen Zone gehörigen Netzebenen auf der Projektionszeichnung auf geraden Linien liegen. Ist die Projektionsebene senkrecht auf einer kristallographischen Achse, so können immer die Indizes der Netzebenen unmittelbar aus der gnomonischen Projektion abgelesen werden. Die Durchstrahlungsrichtung von Laueaufnahmen wird daher vorzugsweise so gewählt, daß sie parallel einer kristallographischen Achse verläuft.

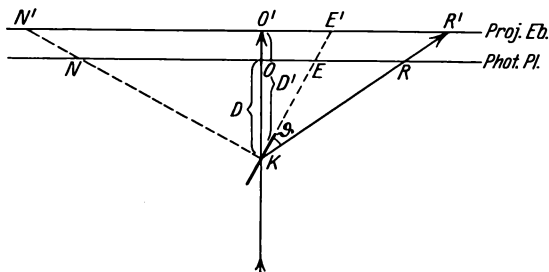


Abb. 164. Gnomonische Projektion.

Durch Reflexion des in der Pfeilrichtung auf die Netzebene K (Abb. 164) auffallenden Röntgenstrahlenbündels entsteht der reflektierte Strahl KR , der die photographische Platte in R trifft. N ist der Schnittpunkt der Platte mit der Normalen KN der reflektierenden Netzebene.

Wird zunächst der Einfachheit halber angenommen, daß die Projektionsebene mit der photographischen Platte identisch ist, so ist der Punkt N die gnomonische Projektion des Interferenzpunktes R . Ist der Abstand (D') der Projektionsebene vom Kristall ein anderer als der (D) der photographischen Platte, so ergibt sich aus Abb. 164 folgende Be-

¹ Näheres über „stereographische“ Projektion bei Niggli l. c. S. 97 und Wyckoff: The structure of crystals, S. 119ff. New York 1924.

ziehung zwischen dem auf der Platte meßbaren Abstand OR des Interferenzpunktes vom Primärfleck und dem gesuchten Abstand $O'N'$ des gnomonischen Punktes von der Mitte der Projektionszeichnung

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{OR}{D} \quad (59)$$

$$O'N' = D' \operatorname{ctg} \vartheta. \quad (60)$$

D muß genau gemessen werden¹, D' kann beliebig gewählt werden und wird meistens = 5 cm gesetzt (Wyckoff), weil dann die Punkte des Lauebildes und die gnomonischen Punkte in einer Zeichnung ohne Überdeckung eingetragen werden können (vgl. Abb. 166).

Der Übergang von OR zu $O'N'$ wird mit Hilfe einer aus den Gleichungen (59) und (60) für einen bestimmten Platten- und Projektionsabstand berechneten Tabelle bzw. Kurve ausgeführt.

Wie man sieht, entsprechen die äußersten Punkte der gnomonischen Projektion den innersten Lauepunkten.

Zur Umzeichnung des Lauebildes wird auf einer Pause oder einem photographischen Abzug mit einem durch den Primärfleck gelegten Maßstab der Abstand

Tabelle 43. Gnomonische Projektion.
Plattenabstand $D = 3,5$ cm.

I. Abstand der Projektionsebene $D' = 3,5$ cm,
II. „ „ „ „ $D' = 5,0$ cm.

Abstand des Lauepunktes vom Primärfleck in cm	Abstand des gnomonischen Punktes vom Mittelpunkt in cm	
	I.	II.
1,0	24,9	35,5
1,5	17,0	24,3
2,0	13,2	19,0
2,5	10,9	15,5
3,0	9,5	13,5
4,0	7,9	11,2
6,0	6,1	8,7
8,0	5,3	7,6

eines Interferenzpunktes vom Primärfleck gemessen und die aus Tabelle 43 zugehörige Strecke nach der entgegengesetzten Richtung vom Primärfleck aus abgetragen. Sehr bequem ist die Verwendung eines gnomonischen Lineals nach Wyckoff (Abb. 165), das mit einer Stecknadel um den Primärfleck drehbar auf dem Lauebild befestigt wird. Auf der einen Seite wird der Abstand des Interferenzpunktes

in Graden des Reflexionswinkels ϑ abgelesen und dann auf der anderen Seite für den betreffenden Wert von ϑ sogleich der gesuchte Abstand des gnomonischen Punktes erhalten.

Als Beispiel einer gnomonischen Projektion ist in Abb. 166 die Laueaufnahme eines rhombischen Kristalles (Topas) dargestellt ($D = D' = 6,5$ cm). Der Maßstab der Zeichnung ist aus Gründen der Raumersparnis gegenüber dem Maßstab des Lauebildes auf $1/2$ verkürzt. Verfährt man bei der Umzeichnung in der oben angegebenen Weise,

¹ Entweder durch Messung mit dem Maßstab oder durch eine Doppelaufnahme auf zwei Platten mit verschiedenen Abständen und Messung der Abstandsdifferenz. (Ewald, Handbuch d. Physik 24, 307. 1926.)

so erhält man eine große Zahl von gnomonischen Punkten (Kreisringe in Abb. 166), durch welche sich leicht äquidistante parallele Gerade ziehen lassen. Um die Zuordnung der Lauepunkte und der gnomonischen

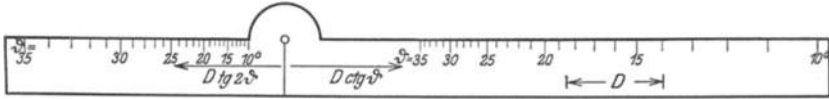


Abb. 165. Gnomonisches Lineal nach Wyckoff.

Punkte deutlicher zum Ausdruck, zu bringen sind besonders intensive Interferenzpunkte auf dem Röntgenbild durch große Kreise in der Projektionszeichnung hervorgehoben.

Bei der Bezifferung wird nun so vorgegangen, daß den beiden geraden Linien durch den Mittelpunkt der Index $h = 0$ und $k = 0$ zugeteilt

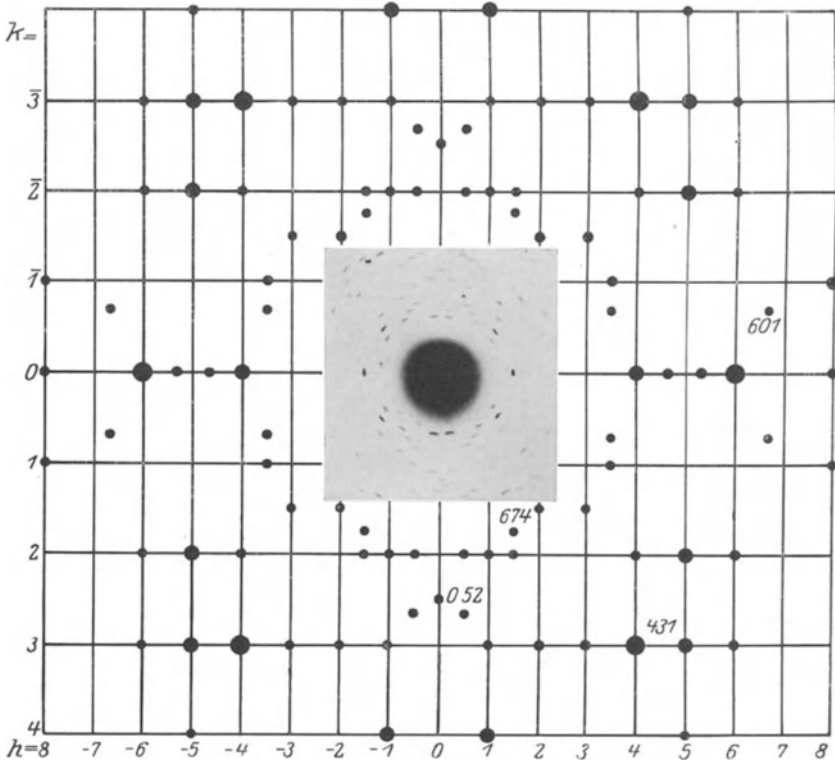


Abb. 166. Gnomonische Projektion der Topas-Aufnahme. (Abb. 156.)

wird. Von Gerade zu Gerade wächst der Index um eine Einheit. Die beiden ersten Indizes jedes Punktes können dann unmittelbar aus der Zeichnung abgelesen werden; als dritter Index ist stets 1 hinzu-

fügen. Für die Indizes der Punkte, die nicht auf den Schnittpunkten der Geraden liegen, ergeben sich gebrochene Zahlen, die durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor ganzzahlig gemacht werden können; z. B. lauten die Indizes für den mit 674 bezeichneten Punkt zunächst $1\frac{1}{2}$ $1\frac{3}{4}$ 1, also $\frac{6}{4}$ $\frac{7}{4}$ $\frac{4}{4}$ oder 6 7 4. Die Durchstrahlung des Topaskristalls erfolgte in Richtung einer kristallographischen Achse; die aus der Projektion entnommenen Indizes sind somit direkt die üblichen kristallographischen Indizes der reflektierenden Netzebenen.

Die gnomonische Projektion gibt ferner Auskunft über die Größe des Achsenverhältnisses bei tetragonalen, rhombischen und hexagonalen Kristallen bzw. über die Größe des Rhomboederwinkels bei rhomboedrigen Kristallen. Die Form der Maschen des gnomonischen Netzes und die Größe der Maschen bezogen auf die Achsenlängen a , b , c des Kristalles (bzw. den Rhomboederwinkel) ist für einige praktisch besonders häufige Fälle in Tabelle 44 zusammengestellt¹.

Tabelle 44. Grundformen des gnomonischen Netzes von Lauebildern.
Abstand der Projektionsebene = D cm.
Länge der kristallographischen Achsen a , b , c ; Rhomboederwinkel α .

Kristallsystem	Durchstrahlungsrichtung ²	Grundform des gnomonischen Netzes	Seitenlänge
Kubisch	Eine der 3 kristallographischen Achsen (vierzählige Achse)	Quadrat ³	D
„	Würfelraumdiagonale (dreizählige Achse)	gleichseitiges Dreieck	$\sqrt{6} \cdot D$
tetragonal	c -Achse (Hauptachse)	Quadrat ³	$D \cdot \frac{c}{a}$
„	a -Achse (eine der beiden Nebenachsen)	Rechteck ³	D und $D \cdot \frac{a}{c}$
rhombisch	c -Achse	Rechteck ³	$D \cdot \frac{c}{a}$ und $D \cdot \frac{c}{b}$
„	b -Achse	Rechteck ³	$D \cdot \frac{b}{a}$ und $D \cdot \frac{b}{c}$
„	a -Achse	Rechteck ³	$D \cdot \frac{a}{b}$ und $D \cdot \frac{a}{c}$
hexagonal ⁴ (gewöhnliche hexagonale Koordinaten)	c -Achse (Hauptachse)	Rhombus ³ (aus zwei gleichseitigen Dreiecken bestehend)	$\frac{2}{\sqrt{3}} D \cdot \frac{c}{a}$
rhomboedrisch (rhomboedrische Koordinaten)	dreizählige Achse	gleichseitiges Dreieck	$6 D \sqrt{\frac{1}{4 \sin^2 \alpha/2} - \frac{1}{3}}$

¹ Zahlreiche Beispiele gnomonischer Projektionen bei Wyckoff, l. c., S. 128 ff.

² In allen in der Tabelle aufgeführten Fällen lieferte die Netzteilung direkt die kristallographischen Indizes der Netzebenen.

³ Die Nulllinie der Netzteilung geht durch den Primärfleck.

⁴ Einschließlich der rhomboedrischen Unterabteilung.

der Bezifferung fortgefahren. Zu den sechs intensivsten Punkten des Lauebildes in der Mitte der Zeichnung sind die Verbindungslinien mit den zugehörigen gnomonischen Punkten gestrichelt eingezeichnet. Die Ermittlung der Indizes erfolgt in ähnlicher Weise wie oben, nur mit dem Unterschied, daß nunmehr alle drei Indizes aus der Zeichnung zu entnehmen sind. Für den Punkt P ergibt sich z. B. als Indizes $\frac{5}{3} \frac{5}{3} 1$, also $5\bar{5}3$.

Die Bezifferung von Lauebildern mit beliebiger Durchstrahlungsrichtung ist wesentlich umständlicher. Das gnomonische Netz besteht dann aus geraden Linien, die miteinander schiefe Winkel bilden. Um die kristallographischen Indizes der Netzebenen bestimmen zu können, muß zuerst mit Hilfe eines Hiltonschen Netzes¹ die Projektionsebene so weit gedreht werden, daß sie auf einer kristallographischen Achse senkrecht steht.

D.* Bestimmung der Größe der reflektierten Wellenlängen.

Nach Durchführung der Bezifferung eines Lauebildes sind die Millerschen Indizes jeder reflektierenden Netzebene bekannt; nicht bekannt ist dagegen die Größe der reflektierten Wellenlänge und damit die Ordnung der Reflexion. Die Braggsche Reflexionsgleichung [Gleichung (31)] läßt sich unter Berücksichtigung der Beziehung² zwischen dem Netzebenenabstand d und der Größe der Elementarzelle des Gitters ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) sowie den Indizes h, k, l der betreffenden Netzebene in der Form anschreiben

$$n\lambda = 2 \sin \mathcal{J} \cdot F(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l), \quad (61)$$

wobei $n = 1, 2, 3 \dots$ sein kann.

Der Winkel \mathcal{J} kann aus der Aufnahme für jeden Punkt berechnet werden; ist A der möglichst genau zu messende Abstand der Platte vom Kristall und r die Entfernung eines Interferenzpunktes vom Primärfleck auf der Platte, so gilt

$$\operatorname{tg} 2 \mathcal{J} = \frac{r}{A}. \quad (62)$$

Als Unbekannte bleiben dann noch übrig die Wellenlänge λ und die Ordnungszahl n der Reflexion. Die Ermittlung der Wellenlänge kann auf direktem oder indirektem Wege erfolgen.

Bei der direkten Wellenlängenbestimmung nach dem Verfahren von Clark und Duane wird die Spannung V der Röntgenröhre bis zum Verschwinden eines Lauepunktes erniedrigt; aus dem gemessenen Wert V berechnet sich die Wellenlänge λ , welche den Lauepunkt erzeugt, aus der Gleichung (2). Das Verfahren erfordert sehr erhebliche experimentelle Mittel (ganz konstante Gleichspannungsquelle und genaue

¹ Näheres bei Wyckoff, l. c., S. 134ff.

² Abschnitt 31.

Hochspannungsmeßeinrichtungen) und kommt praktisch nicht in Betracht. Durch Einschaltung von selektiv absorbierenden Schirmen, wie Barium und Zinn, kann ferner nach Ewald der wirksame Wellenlängenbereich stark eingeschränkt werden (für Zinnfilter z. B. von 0,42 bis 0,48 Å), so daß auf einer zweiten Laueaufnahme unter Benutzung eines solchen Filters nur einzelne Punkte auftreten, deren Wellenlängen in dem angegebenen Bereich liegen müssen und damit bekannt sind. Die Grenze 0,48₅ ergibt sich durch den Empfindlichkeitssprung der photographischen Platte (Abb. 45); kürzere Wellenlängen üben eine doppelt so starke photographische Wirkung aus, so daß auf Laueaufnahmen nur selten größere Wellenlängen als 0,48₅ Å auftreten.

Im allgemeinen wird man aber den indirekten Weg der Wellenlängenbestimmung vorziehen und zuerst mit Hilfe des Drehkristallverfahrens die Größe der Elementarzelle bestimmen. Die Laueaufnahme dient dann nur zur Untersuchung der feineren Einzelheiten einer in großen Umrisen schon bekannten Struktur. Eine Bestimmung der Grundzelle aus dem Lauebild ist nur auf sehr umständliche Weise möglich, so daß die Kombination mit der Drehkristallmethode eine erhebliche Abkürzung des Verfahrens bedeutet. Ist die Form und Größe der Grundzelle aus Drehkristallaufnahmen bekannt, d. h. ist das Kristallsystem und die Kantenlängen a , b , c , sowie die Kantenwinkel α , β , γ bekannt, so wird aus der quadratischen Form [Gleichung (43a) usf.] und den aus der Bezifferung des Lauebildes erhaltenen Indizes ($h k l$) nach Gleichung (61) für jeden Lauepunkt das Produkt $n \cdot \lambda$ berechnet und die Ordnungszahl n so gewählt, daß λ in den Bereich¹ der in der Primärstrahlung enthaltenen Wellenlängen λ_{\max} bis λ_{\min} hineinfällt. Als Kontrolle für die Richtigkeit der der Berechnung zugrunde gelegten Elementarzelle kann die Tatsache dienen, daß für alle Punkte $n \cdot \lambda$ für $n = 1$ größer sein muß als die kürzeste Wellenlänge λ_{\min} der Primärstrahlung. Durch entsprechende Bemessung der Röntgenröhrenspannung ist ferner dafür zu sorgen, daß λ_{\max} der Primärstrahlung kleiner ist als $2 \lambda_{\min}$, damit nicht von einer Netzebene gleichzeitig zwei verschiedene Wellenlängen in verschiedener Ordnung (z. B. 0,4 Å in erster und 0,2 Å in zweiter Ordnung) reflektiert werden können. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten durch den Silbersprung bedingten Grenze der Strahlung bei 0,48₅ Å ergibt sich die zulässige kürzeste Wellenlänge $\lambda_{\min} = 0,25$ Å, was einer Spannung von etwa 50 KV entspricht. Wegen der sehr geringen Intensität der Wellenlängen in der Nähe von λ_{\min} kann im allgemeinen mit der Spannung etwas höher gegangen werden, bis zu etwa 60 KV.

¹ Bestimmt aus einer Spektralaufnahme der Primärstrahlung.

Als Grundlage der Strukturbestimmung wird nun ein Verzeichnis der auf dem Lauebild vorkommenden reflektierenden Ebenen unter Angabe der Ordnungszahl angefertigt. Die Ordnung der Reflexion wird am einfachsten durch entsprechende Multiplikation der Indizes zum Ausdruck gebracht; (222) bedeutet z. B. die Reflexion zweiter Ordnung, (3 3 3) die dritter Ordnung an der Netzebene mit den Millerschen Indizes (1 1 1). Dabei ist es von Wichtigkeit festzustellen, welche an und für sich möglichen¹ Reflexionen auf der Platte fehlen. Eine übersichtliche Darstellung der vorhandenen und der nicht vorhandenen Reflexionen liefert das „Indexfeld“ von Groß. Das Fehlen von Reflexionen bildet die Grundlage für die Ermittlung der Raumgruppe (vgl. Abschnitt 23) und muß daher auf das sorgfältigste experimentell gesichert sein.

Bei der später zu besprechenden Bestimmung der Atomlagen in der Elementarzelle des Gitters muß unter Umständen auch von der Verschiedenheit der Intensität der Lauepunkte Gebrauch gemacht werden. Dabei sind eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, welche eine nicht durch die Gitterstruktur bedingte Intensitätsverschiedenheit veranlassen können. Wegen der Absorption der Strahlen im Kristall ist ein Vergleich nur solcher reflektierter Strahlen gestattet, die ungefähr gleiche Strecken im Kristall bis zu ihrem Austritt zurückgelegt haben z. B. bei Kristallplatten und senkrechter Durchstrahlung Strahlen mit ungefähr gleichem Winkel ϑ . Ferner ist zu beachten, daß die einzelnen Wellenlängen in der Primärstrahlung in verschiedener Intensität vorhanden sind und auf die photographische Platte verschieden stark einwirken.

Für die Abhängigkeit der Intensität I_0 eines Interferenzstrahles ergibt sich nach Abzug dieser Korrekturen die folgende Beziehung

$$I_0 \text{ prop. } W \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta} \cdot \left| \sum \right|^2, \quad (63)$$

wobei W den Debyeschen Wärmefaktor Gleichung (52) und Σ den Strukturfaktor bedeutet.

Für ideale Kristalle gilt bei allseitiger Umhüllung mit dem Primärstrahlenbündel die von Ewald abgeleitete Beziehung:

$$\begin{aligned} I_0 \text{ prop. } W \cdot \text{ctg } \vartheta \left| \Sigma \right| & \text{ für } \vartheta < 45^\circ, \\ I_0 \text{ prop. } W \cdot \text{tg } \vartheta \left| \Sigma \right| & \text{ für } \vartheta > 45^\circ. \end{aligned} \quad (64)$$

¹ Die reflektierten Wellenlängen müssen in der Primärstrahlung vorkommen können, also zwischen λ_{\max} und λ_{\min} liegen; die Beugungswinkel 2ϑ dürfen nicht zu klein sein (überstrahlte Umgebung des Primärfleckes) und nicht zu groß (endliche Ausdehnung der Platte); die Reflexionen werden ferner um so schwächer, je höher die Indizes der Ebenen sind, so daß hochindizierte Ebenen aus diesem Grunde auf dem Bilde fehlen können.

Der Gültigkeitsbereich der beiden Formeln hängt wesentlich von der Güte des Kristalles ab. Bei Mosaikkristallen, wie z. B. Steinsalz, die aus sehr vielen, kleinen idealen Kristallen bestehen, die geringe Verdrehungen und Verschiebungen gegeneinander aufweisen, ist die Ewaldsche Formel nicht anwendbar. Andererseits ist auch die Gleichung (63) nicht allgemein gültig, so daß noch eine gewisse Unsicherheit besteht. Bei Strukturbestimmungen wird man zunächst möglichst solche Vergleiche von Netzebenen vermeiden, bei denen die Frage der Proportionalität der Intensität mit $|\Sigma|$ oder mit $|\Sigma|^2$ von ausschlaggebender Bedeutung ist. Eigentlich ist der rechten Seite der Gleichung (63) und (64) noch ein Faktor anzufügen, der der Änderung des Streuvermögens der einzelnen Atomarten mit dem Winkel ϑ Rechnung trägt. Über den Verlauf dieser Atomfaktoren ist bis jetzt nur wenig Zuverlässiges bekannt; sicher scheint zu sein, daß das Streuvermögen der schweren Atome mit dem Winkel ϑ viel langsamer abnimmt als das der leichten Atome (Hartree). Die Kenntnis dieser Tatsache kann bei Strukturbestimmungen dazu benutzt werden, um die Lage der schweren Atome eines Kristalles, z. B. *Cu* in *CuO* aus den Interferenzen mit großen Ablenkungswinkeln, an deren Erzeugung nur diese schweren Atome beteiligt sind, zu ermitteln.

22. Drehkristallverfahren und Spektrometerverfahren.

A. Aufnahme von Drehdiagrammen.

Wird ein einzelner Kristall mit Röntgenstrahlen von nur einer Wellenlänge λ bestrahlt, so wird im allgemeinen keine einzige Reflexion stattfinden, weil keine der Netzebenen mit dem Primärstrahl gerade den zur Reflexion der Wellenlänge nach Gleichung (31) erforderlichen Winkel ϑ bildet. Bei dem Drehkristallverfahren nach Seemann, Polanyi, Schiebold, Weißenberg u. a. wird der Kristall gegenüber dem einfallenden Strahlenbündel während der Exposition gedreht, so daß der Winkel ϑ für jede Netzebene eine Reihe von Werten annimmt; damit wird die Zahl der Reflexionsmöglichkeiten wesentlich vergrößert. Bei den zur Drehachse parallelen Netzebenen durchläuft ϑ alle Werte zwischen 0 und 90°, so daß, abgesehen von dem seltenen Fall, das λ größer als $2d$ ist, immer eine Reflexion erfolgen muß.

Dreht man um eine mit Atomen dicht besetzte Gitterrichtung (Gerade mit niederen Indizes) und fängt man die reflektierten Strahlen auf einem zylindrischen Film, dessen Mantellinie parallel zur Drehachse verläuft, auf, so liegen die Reflexe nach dem Ausbreiten des Films auf parallelen Geraden, die nach Polanyi „Schichtlinien“ genannt werden. (Abb. 168 und 169, Drehdiagramm von einem tetragonalen Harnstoffkristall bei Drehung um die $[001]$ Richtung bzw. $[110]$)

Richtung¹.) Die Abstände der Schichtlinien stehen in einer einfachen Beziehung zu den Abständen strukturell gleichwertiger Atome (Identitätsabstände²) auf den zur Drehachse parallelen Gittergeraden und ermöglichen eine einfache Bestimmung der Indizes von physikalisch wichtigen Richtungen in einem Kristall mit bekannter Struktur (z. B. Gleitrichtungen in einem mechanisch beanspruchten Metalleinkristall). Die große praktische Bedeutung der Schichtlinienbeziehung liegt aber vor allem darin, daß sie eine direkte Messung der Kantenlänge der Elementarzelle eines Gitters gestattet. Drehdiagramme um verschiedene

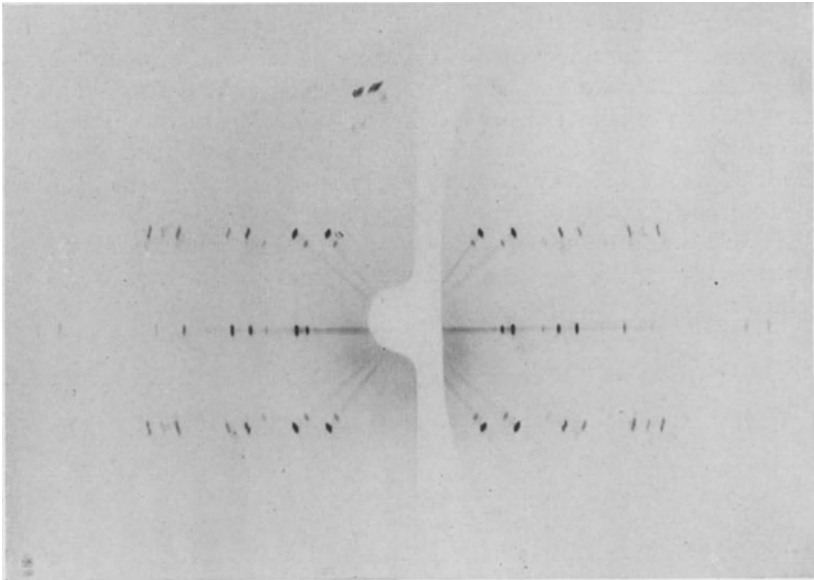


Abb. 168. Drehdiagramm von Harnstoff um $[0\ 0\ 1]$. ($0,62 \times$ natürliche Größe.)

passend ausgewählte Richtungen können ferner bei Strukturbestimmungen zur Ermittlung der Translationsgruppe eines Gitters verwendet werden.

Die Anwendung der Schichtlinienbeziehung erfordert keine Kenntnis der Indizes der reflektierenden Netzebenen; sollen dagegen weitere für die Strukturbestimmung wichtige Schlüsse über die Art und Stärke der Reflexionen gewonnen werden, so muß die jedem Interferenzpunkt entsprechende Netzebene durch das später zu besprechende Bezifferungsverfahren ermittelt werden.

¹ Die Längsachse der nadelförmigen Kriställchen ist die $[0\ 0\ 1]$ Richtung, die Normale auf den gut ausgebildeten, seitlichen Kristallflächen ist eine $[1\ 1\ 0]$ Richtung; Expositionszeit 4 Stunden, Kupferstrahlung, 40 KV, 10 MA, Doneofilm. ² Def. siehe S. 156.

Ein im Institute des Verfassers erprobte Apparatur für Drehkristallaufnahmen ist in Abb. 170 abgebildet. Auf einer Mes-

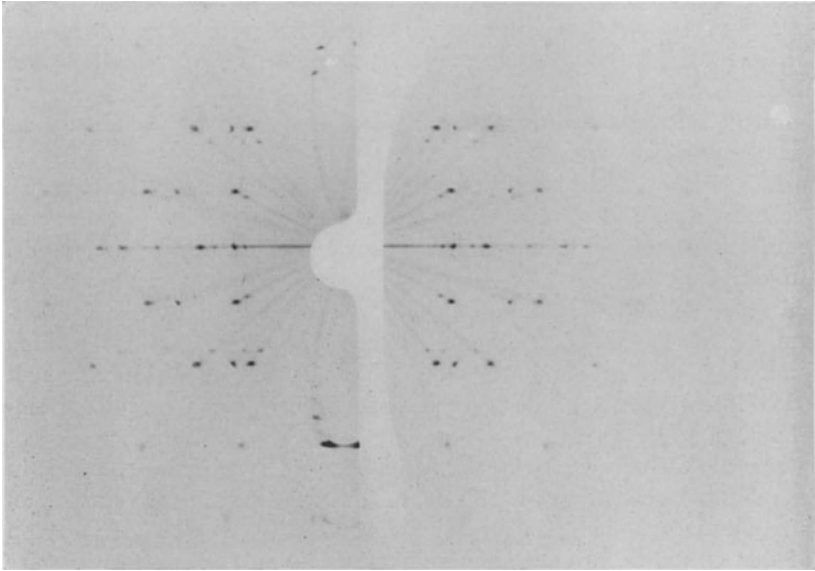


Abb. 169. Drehdiagramm von Harnstoff um $[110]$. ($0,62 \times$ natürliche Größe.)

singrundplatte mit Stellschrauben befindet sich der Träger für das Blendenrohr und die Führung der vertikalen Drehachse. Diese trägt

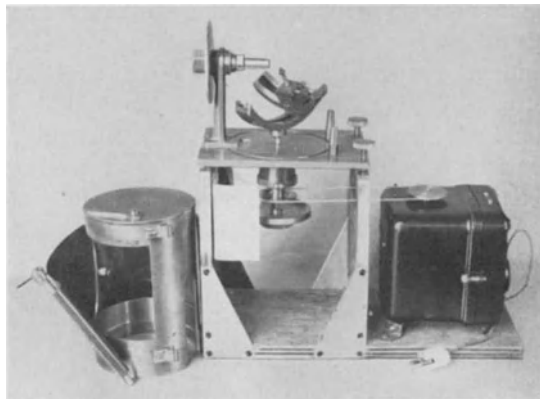


Abb. 170. Drehkristallapparat.

oben zwei zueinander senkrechte Kreisbögen mit Gradteilung, auf denen ein kleiner Support¹ mit einem Stift zum Aufkitten des Kri-

¹ Der Support besteht aus zwei zueinander senkrechten Schlitten.

stalles¹ verschiebbar angebracht ist. Die Kreisbögen umfassen einen Winkelbereich von $\pm 50^\circ$ und gewährleisten eine weitgehende Schwenkmöglichkeit des Kristalles ohne Behinderung der Drehbewegung um volle 360° . Um die beim Verschieben des Kristalles auf den Führungen auftretenden Höhenunterschiede gegenüber der Primärstrahlrichtung zu kompensieren, kann die Drehachse mit einer unter der Platte angebrachten Kuppelung um den entsprechenden Betrag gehoben oder gesenkt werden.

Der Filmhalter hat die Form einer Büchse (auf dem Bilde links vorn). Der Film wird von außen gegen die Messingführungen gelegt und mit dem Bronzeband mit Hilfe einer Spannvorrichtung lichtdicht angepreßt. Auf der Innenseite ist der Messingträger mit schwarzem Papier verschlossen, so daß die Büchse nach erfolgter Füllung in der Dunkelkammer im Tageslicht über den Drehkristallapparat gestülpt werden kann. Zur eindeutigen Festlegung des Filmabstandes² (119 mm vom Kristalldrehpunkt) ist eine gut passende Nute in die Grundplatte eingefräst.

Für die Einstellung kleiner Kriställchen³ ist es vorteilhaft zuerst in einer äußerlich sichtbaren Richtung, z. B. einer Kristallkante eine Laueaufnahme zu machen. Zu diesem Zweck wird über die beiden Zapfen auf der Grundplatte eine auf der Vorderseite mit schwarzem Papier verschlossene photographische Plattenkassette gesteckt und der Apparat unter Weglassung der Filmbüchse durch eine Bleihaube abgeschirmt. Aus der Symmetrie des Lauebildes kann, unter Umständen mit Hilfe weiterer Laueaufnahmen in anderen Richtungen, die Lage der kristallographischen Achsen festgestellt werden. Die Drehkristallaufnahmen werden dann unmittelbar angeschlossen. Die großen Kreisbögen ermöglichen nämlich Aufnahmen in einer zur ersten Durchstrahlungsrichtung senkrechten Richtung ohne Abnahme und Neuorientierung des Kristalles. Zum Antrieb der Drehachse dient ein kleiner, nach Art eines elektrischen Zählers gebauter, stark übersetzter⁴ Motor (sog. Reklamemotor), dessen Stromverbrauch bei 220 Volt Spannung nur 0,03 Amp. beträgt. Soll nur um einen gewissen Winkelbereich φ statt um 360° gedreht werden (Schwenkmethode), so werden auf die Seilscheibe des Motors zwei 15 cm lange radiale Hebel so aufgesetzt,

¹ Genaue Zentrierung des Kristalles erfolgt am besten durch Beobachtung mit einem Binokularmikroskop bei langsamer Drehung des Kristalles (Mark).

² Der größere Durchmesser von 119 mm gegenüber dem üblichen Durchmesser von 57 mm hat sich sehr gut bewährt.

³ Bei gut reflektierenden Kristallen kann die Orientierung des Kristalles durch Beobachtung der Interferenzflecken auf einem Leuchtschirm vorgenommen werden (Mark); optische Einstellung mittels Fernrohrs wird, soweit möglich, in erster Linie angewandt.

⁴ In 2 Minuten dreht sich der Kristall einmal um 360° .

daß sie den Winkel φ miteinander bilden. Je nach der Stellung der Hebel wird eine Quecksilberwippe nach rechts oder links gedrückt und damit die Stromrichtung des Motors umgesteuert¹.

Wenn auf eine ganz gleichförmige Drehbewegung des Kristalles großer Wert gelegt wird, z. B. bei Verwertung der Intensitäten der Reflexe zur Strukturbestimmung, so sind herzförmige Übersetzungsscheiben², wie sie z. B. an den Seemannspektrographen angebracht sind, zu verwenden. Die genaue Form eines Drehherzes ist von Friauf kürzlich mathematisch berechnet worden.

Auch in gewöhnlichen Debye-Kammern können Drehkristallaufnahmen gemacht werden, wenn die Orientierung des Kristalles vorher auf einem Goniometer vorgenommen wird, dessen Kopf mittels einer Führungsnut auf die Achse der Debye-Kammer nur in einer ganz bestimmten Stellung aufgesetzt werden kann. Eine bequeme Justiervorrichtung für solche Aufnahmen ist von Hermann angegeben worden.

Als Strahlungsquelle für Drehkristallaufnahmen werden die gleichen Röhren benutzt wie für Debye-Aufnahmen, vorzugsweise Kupfer- oder Molybdänstrahlung. Die Einschaltung eines selektiv absorbierenden Filters ist in den meisten Fällen entbehrlich, da die β -Linien von den α -Linien auf dem Bilde im allgemeinen leicht zu unterscheiden sind; die von der β -Linie erzeugten Schichtlinien sind wesentlich schwächer und folgen sich in kürzeren Abständen (Abb. 168).

Für Drehkristallaufnahmen können sehr kleine Kriställchen (Nadeln von 1 mm Länge und 0,1 mm Durchmesser, Blättchen von 0,1 mm Dicke) verwendet werden; eine untere Grenze für die Kristallgröße ist nur durch die Schwierigkeit der Justierung gegeben. Zu große Kristalle sind andererseits auch nicht günstig; die Größe der Interferenzflecken nimmt mit dem Querschnitt des Kristalles in der zum reflektierten Strahl senkrechten Ebene zu, wenn die Blende so groß ist, daß das Primärstrahlenbündel den Kristall allseitig umhüllt.

Eine genaue Messung der Schichtlinien erfordert scharf begrenzte, nicht zu große Punkte auf dem Film: Die Kristalle müssen fehlerfrei sein und frei von Einschlüssen und inneren Spannungen, weil sonst die Reflexpunkte „zerfasert“ sind, d. h. unregelmäßig berandet und in sich ungleichmäßig geschwärzt. Das Primärstrahlenbündel muß aus möglichst parallelen Strahlen bestehen; die Blenden dürfen daher nicht zu groß sein. Günstig sind spaltförmige Blenden, etwa $0,5 \times 1$ mm, deren längere Seite senkrecht zur Drehachse gestellt wird, damit die Ausdeh-

¹ Eine andere Antriebsvorrichtung mit zwei Kammrädern siehe bei Schiebold: „Zusammenfassender Bericht über die Drehkristallmethode“. Fortschr. d. Mineralogie 11, 125. 1927.

² Näheres siehe bei Schiebold, l. c. S. 127. Dort finden sich auch eingehende Beschreibungen der verschiedenen Typen von Drehkristallapparaturen.

nung der Flecken senkrecht zu den Schichtlinien möglichst klein wird. Wichtig ist ferner eine genaue Justierung¹ des Kristalles auf der Drehachse; Bruchteile eines Grades können schon von merklichem Einfluß sein. Stimmt die gewünschte niederindizierte Richtung mit der Drehachse nicht genau überein, so liefern Ebenen, deren Reflexe bei richtiger Einstellung auf ein- und derselben Schichtlinie liegen würden, je einen Punkt oberhalb und unterhalb der Schichtlinie und zwar ist die Abweichung um so größer, je weiter die Reflexe vom Primärfleck entfernt sind. An den äußersten Punkten des Bildes ist daher diese „Aufspaltung“ der Schichtlinien am stärksten ausgeprägt².

B. Schichtlinienbeziehung.

Bei Drehung um eine mit Atomen dicht besetzte Gitterrichtung sind wie schon erwähnt wurde, die Interferenzflecken der Drehdiagramme in deutlich erkennbarer Weise auf „Schichtlinien“ angeordnet, welche bei Aufnahmen auf einer zur Primärstrahlrichtung senkrechten photographischen Platte die Form von Hyperbeln, bei Aufnahmen auf einem zur Drehachse parallelen zylindrischen Film die Form von geraden Linien annehmen (vgl. die schematischen Zeichnungen Abb. 171 und

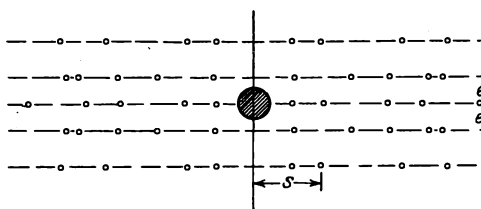


Abb. 171. Drehdiagramm schematisch (zylindrischer Film).

172). Die Entstehung der Schichtlinien kann man sich nach Ewald am einfachsten dadurch klar machen, daß man sich das gesamte Raumgitter aufgebaut denkt aus lauter parallelen, mit Beugungszentren (Atomen) in regelmäßigen Abständen besetzten Geraden (linearen Gittern). Die Interferenzstrahlen einer solchen Geraden³ liegen auf Kegeln, deren Achse mit der Richtung der Geraden zusammenfällt, und deren Schnittlinien mit einem zur Richtung der Geraden parallelen Film⁴ gerade Linien sind, nämlich eben die Schichtlinien. Daß auf den Schichtlinien nur an einzelnen Stellen Interferenzstrahlen auf den Film auftreffen, ist durch das Zusammenwirken der von den verschiedenen parallelen Gittergeraden

¹ Zunächst optisch und dann durch Leuchtschirmbeobachtung, sowie durch Laueaufnahmen. Bei Kristallen mit äußerlich schlecht ausgebildeten Kanten und Flächen kann das Einstellungsverfahren einen erheblichen Aufwand an Zeit und Mühe beanspruchen.

² Die äußersten Punkte der Nulllinie des Bildes Abb. 168 zeigen diese Erscheinung in geringem Grade.

³ Vgl. Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen, Abb. 32 (Interferenzkegel eines linearen Gitters).

⁴ Nach dem Ausbreiten des Filmes.

gebeugten Strahlen verschiedener Phase zu erklären; aus der Gesamtheit der bei einem linearen Gitter vorhandenen gebeugten Strahlen fällt beim dreidimensionalen Raumgitter eine große Zahl weg.

Der Abstand e_1, e_2, \dots der Schichtlinien wird gemessen von der horizontalen Mittellinie („Nulllinie“ oder „Äquator“ genannt), welche das Drehdiagramm in zwei symmetrische Hälften zerlegt. Auf der Nulllinie liegen die Reflexe aller der zur Drehrichtung parallelen Netzebenen¹.

Ist die Primärstrahlrichtung senkrecht zur Drehachse, so ergibt sich aus dem Radius A des Filmzylinders und aus dem Abstand e_n der n -ten Schichtlinie von der Nulllinie der „Schichtwinkel“ μ_n

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{A}, \tag{65}$$

dessen geometrische Bedeutung aus Abb. 173 zu ersehen ist; μ_1 ist z. B. der Winkelabstand zwischen dem Primärstrahl und der Verbindungsgeraden von dem Kristallmittelpunkt K zum

Mittelpunkt der ersten Schichtlinie O_1 , wobei unter Mittelpunkt der Schnitt der Schichtlinie mit der Ebene durch die Drehachse KD und die Primärstrahlrichtung KO verstanden wird. O ist der Durchstoßpunkt des Primärstrahles mit dem Film. R ist ein Interferenzpunkt auf der zweiten Schichtlinie, der zur Darstellung des später benötigten Hilfswinkels α eingezeichnet ist.

Der Abstand gleichwertiger Gitterpunkte (Atome) in Richtung der Drehachse, der „Identitätsabstand“², ist dann, wie sich aus den oben angeführten Vorstellungen über die Entstehung der Schichtlinien leicht ableiten läßt,

$$I = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu_n}, \tag{66}$$

wobei n die Nummer der Schichtlinie und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bedeutet.

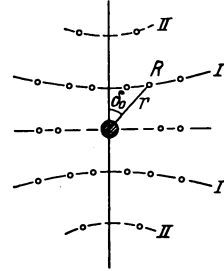


Abb. 172. Drehdiagramm schematisch (photographische Platte).

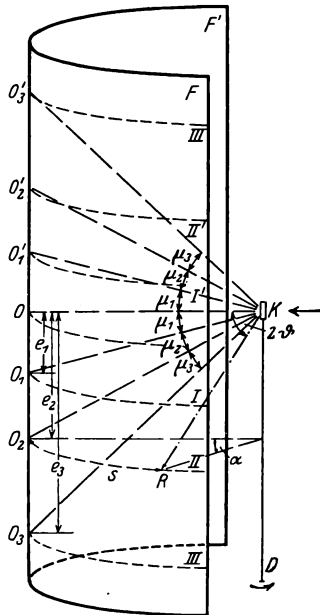


Abb. 173. Entstehung der Schichtlinien.

¹ Die zur Drehrichtung parallelen Netzebenen haben die Drehrichtung als Zonenachse; die Indizes h, k, l dieser Netzebenen müssen daher (Abschnitt 31) der Gleichung gehorchen $hu + kv + lw = 0$, wenn die Indizes der Drehrichtung $[u, v, w]$ sind.

² Def. vgl. 16. Kristallographische Grundlagen.

Beim Abzählen der Schichtlinien ist zu beachten, daß einzelne Schichtlinien infolge der besonderen Eigentümlichkeiten des betreffenden Gitters fehlen können. Damit sich Schichtlinien, die nur aus schwachen Reflexen bestehen, der Beobachtung nicht entziehen, müssen Drehkristallaufnahmen recht kräftig exponiert werden. Der Nachweis solcher schwacher Schichtlinien kann nämlich für eine Strukturbestimmung von entscheidender Bedeutung sein.

Als Beispiel sei die Aufnahme in Abb. 169 ausgewertet:

Kupferstrahlung $\lambda_\alpha = 1,54 \text{ \AA}$, Filmdurchmesser $2A = 118,8 \text{ mm}$.

I. Schichtlinie

$$2e_1 = 23,25 \text{ mm} \quad \mu_1 = 11^\circ 5' \quad I = \frac{1 \cdot 1,54}{0,192} = 8,01_5 \text{ \AA}.$$

II. Schichtlinie

$$2e_2 = 49,5 \text{ mm} \quad \mu_2 = 22^\circ 37' \quad I = \frac{2 \cdot 1,54}{0,385} = 8,01 \text{ \AA}.$$

III. Schichtlinie

$$2e_3 = 84,5 \text{ mm} \quad \mu_3 = 35^\circ 26' \quad I = \frac{3 \cdot 1,54}{0,580} = 7,97 \text{ \AA}.$$

Es ergibt sich im Mittel $I = 8,0 \text{ \AA}$.

Auf dem Bilde ist neben jeder Schichtlinie eine zweite, schwächere zu sehen, deren Abstand ein wenig kleiner ist. Wie die Ausrechnung zeigt, handelt es sich um Reflexe, die von der β -Linie der zur Aufnahme verwendeten Kupferstrahlung erzeugt werden.

In ähnlicher Weise ergibt sich für die Aufnahme in Abb. 168 der Identitätsabstand in Richtung der Drehachse zu $I = 4,72 \text{ \AA}$. Da die Drehung um die c -Achse (tetragonale Hauptachse) erfolgte, so bedeutet dieser Befund, daß die zur c -Achse parallele Kante der Elementarzelle des Gitters eine Länge von $4,72 \text{ \AA}$ hat.

Durch eine weitere Drehaufnahme um die Richtung der a -Achse wird die Länge der beiden anderen Kanten der Elementarzelle zu $a = 5,63 \text{ \AA}$ gefunden. Da im tetragonalen Kristallsystem¹ die drei Achsen aufeinander senkrecht stehen, so sind auch die Winkel zwischen den Kanten der Elementarzelle Winkel von 90° . Es ist somit die Elementarzelle des Gitters nach Größe und Form nunmehr bekannt.

Der Reflexionswinkel ϑ einer Netzebene wird aus dem Abstand s (Abb. 171 u. 173) des zugehörigen Reflexes von der zu den Schichtlinien senkrechten Geraden durch den Primärfleck (vertikale Mittellinie) folgendermaßen erhalten:

$$\cos 2\vartheta = \cos \mu \cos \alpha, \quad (67)$$

wobei $\quad \quad \quad \text{arc } \alpha = \frac{s}{A} \text{ ist.} \quad (68)$

¹ Die Zugehörigkeit zu einem der sechs Kristallsysteme ist für sehr viele Kristalle in dem fünfbändigen Werk von P. Groth „Chemische Kristallographie“ angegeben. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der Winkel zwischen den Kristallflächen.

Bei der Auswertung von Schichtliniendiagrammen auf einer zur Strahlrichtung senkrechten Platte ist zu messen (Abb. 172):

der Zentralabstand r des Reflexes vom Primärfleck,

der Winkel δ_0 des betreffenden Radius mit der vertikalen Mittellinie des Bildes.

Ist die Drehachse senkrecht zur Primärstrahlrichtung und ist der Plattenabstand vom Kristall A , so gilt für einen Reflexpunkt auf der n -ten Schichtlinie

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{r}{A} \quad (69)$$

und
$$I = \frac{n\lambda}{\sin 2\vartheta \cos \delta_0}. \quad (70)$$

Je größer der Abstand I gleichwertiger Gitterpunkte in Richtung der Drehachse ist, desto näher rücken die Schichtlinien zusammen (Gl. 66). Bei Gittern mit sehr großer Elementarzelle, also großem I in Richtung der Kanten der Zelle, sind die Schichtlinienabstände sehr klein und nur ungenau meßbar; in diesem Falle wird man möglichst langwellige Strahlen, etwa Eisenstrahlung, anwenden, da die Schichtlinienabstände mit der Wellenlänge (vgl. Gleichung 65 und 66) zunehmen. Dreht man um Richtungen mit hohen kristallographischen Indizes, also um solche Richtungen, die im Gitter nur schwach besetzt sind¹, so erhält man außerordentlich dicht beieinanderliegende Schichtlinien, auf deren jeder nur einige wenige Interferenzpunkte liegen. Das Durchziehen von geraden Linien ist mit einer gewissen Willkür verbunden, da sich die einzelnen Schichtlinien nicht mehr deutlich genug abheben. Gut ausgeprägte Schichtliniendiagramme entstehen also nur bei Drehung um Richtungen mit niederen Indizes; dies sind aber gerade die kristallographisch besonders häufigen und für die Bestimmung der Struktur wichtigen Richtungen (äußerlich sichtbare Kanten des Kristalles, Richtung der kristallographischen Achsen usw.), so daß diese Eigenschaft der Schichtlinienaufnahmen keine Beschränkung ihrer praktischen Brauchbarkeit bedeutet.

Die Meßgenauigkeit für I beträgt bei guten Schichtlinienaufnahmen etwa 1%. Ist eine größere Genauigkeit erforderlich, so sind spektrometrische Bestimmungen (Genauigkeit 0,1%) oder Debyeaufnahmen des pulverisierten Kristalles in einer Präzisionskamera (unter Zumischung eines Stoffes mit bekanntem Gitter) zur Ergänzung heranzuziehen.

In manchen Fällen, z. B. bei nadelförmigen Kristallen, bei denen nur in einer Richtung Drehaufnahmen erhalten werden können, ist es zweckmäßig, die Aufnahme unter Schiefstellung der Achse gegenüber der Primärstrahlrichtung (Winkel β) zu wiederholen, um bei passender

¹ Betreffend des Zusammenhanges zwischen der Dichte der Besetzung und der Größe der Indizes siehe Abschnitt 16 (Kristallographische Grundlagen).

Wahl des Winkels β die wichtige zur Drehachse senkrechte Ebene zur Reflexion zu bringen; der betreffende Reflex liegt dann auf der vertikalen Mittellinie des Bildes.

Für den allgemeinen Fall, daß die Drehachse mit der Primärstrahlrichtung einen schiefen Winkel β bildet, lauten die früher angegebenen Formeln zur Auswertung von Schichtlinienbildern

1. Filmaufnahmen (Filmmantel parallel Drehachse)

$$I = \frac{n\lambda}{\sin\mu_n + \cos\beta}. \quad (71)$$

2. Plattenaufnahmen (Platte senkrecht zur Primärstrahlrichtung)

$$I = \frac{n\lambda}{\sin 2\vartheta \cos \delta \sin \beta + 2 \cos \beta \sin^2 \gamma}. \quad (72)$$

wobei zu beachten ist, daß nunmehr δ für die obere und untere Plattenhälfte verschieden ist¹.

C. Technische Anwendung von Drehdiagrammen.

Bei der technischen Anwendung von Drehkristallaufnahmen kann es sich handeln

1. um die Identifizierung von Kristallen,
2. um die kristallographische Bestimmung physikalisch wichtiger Richtungen an Kristallen.

Soll z. B. bei einer Messingschmelze mit einer an der Grenze des α - und β -Gebietes liegenden Kupferkonzentration festgestellt werden, ob die aus der abgekühlten Schmelze sich abscheidenden Kristalle α - oder β -Kristalle sind, so wird ein gut ausgebildeter Kristall ausgewählt und nach seinen kristallographischen Achsen auf dem Drehkristallapparat orientiert. Die Schichtlinienabstände liefern die Kantenlänge der Elementarzelle und der Vergleich mit den Angaben der Strukturtablette (Tab. 49) ermöglicht die Entscheidung, ob ein α - oder β -Kristall vorliegt. Im allgemeinen wird man diese Aufgabe der Identifizierung von Kristallen, abgesehen von dem Fall, daß eine Zertrümmerung des Kristalles nicht tunlich ist, einfacher mit dem Debyeverfahren lösen, bei dem die Einstellungsschwierigkeiten weit geringer sind als bei dem Drehkristallverfahren.

Bei der zweiten der oben genannten Aufgaben dagegen kann das Drehkristallverfahren durch keine andere Methode ersetzt werden. Bei der Untersuchung der Deformation von Metalleinkristallen ist es z. B. von Wichtigkeit zu erfahren, nach welchen kristallographischen Richtungen die Gleitung der einzelnen Kristallamellen vor sich geht. Zu diesem Zweck wird der Kristall auf dem Drehkristallapparat so justiert, daß die mikroskopisch wahrnehmbare und in geeigneter Weise ange-

¹ Vgl. auch Abschnitt 27 (Faserdiagramme).

zeichnete Gleitrichtung mit der Drehachse der Aufnahme zusammenfällt. Da die Struktur des Kristalles bekannt ist oder auf anderem Wege ermittelt werden kann, so können aus der Größe des aus dem Schichtlinienabstand erhaltenen Identitätsabstandes I in der Gleitrichtung die kristallographischen Indizes der Gleitrichtung berechnet werden. Die Ausführung der Rechnung zeigt folgendes Beispiel eines Wolframkristalldrahtes¹, bei dem festgestellt werden sollte, welche kristallographische Richtung die Drahtachse ist (Polanyi-Weißenberg). Die Drehkristallaufnahme ergibt die Richtung der Drahtachse einen Identitätsabstand $I = 4,43 \text{ \AA}$. Wolfram kristallisiert in einem raumzentriert kubischen Gitter mit der Würfelkante $a = 3,18 \text{ \AA}$. Es verhält sich somit $I : a = 1,4 : 1$. Sind h, k, l die gesuchten Indizes der Drehrichtung, so muß also gelten² $h^2 + k^2 + l^2 : 1^2 = 1,4^2 : 1^2 = 2 : 1$. Die Summe der Quadrate der Indizes muß also gleich 2 sein. Dies ist nur möglich, wenn ein Index 0 ist und die beiden anderen 1 sind. Die Drahtachse ist also die kristallographische Richtung mit den Indizes³ $[0\ 1\ 1]$, d. h. die Normale auf einer Rhombendodekaederebene. Das Ergebnis kann auch so formuliert werden: der Kristall liegt so im Draht, daß eine Rhombendodekaederebene senkrecht zur Drahtachse steht.

D.* Verwendung des Drehkristallverfahrens zur Strukturbestimmung.

Die Schichtlinienbeziehung allein liefert ohne eine Ermittlung der Indizes der reflektierenden Netzebenen Aufschluß über die Größe der Elementarzelle des Gitters und über die Art der Translationsgruppe. Durch drei Drehdiagramme um die drei kristallographischen Achsen, deren Lage aus der Gestalt des Kristalles durch goniometrische Winkelmessungen bzw. bei schlecht ausgebildeten Kristallflächen aus der Symmetrie der besonders hierzu angefertigten Lauebilder bestimmt werden kann, ergibt sich unmittelbar in Ängströmeinheiten die Größe des Identitätsabstandes I auf den Achsen, d. h. also die Länge der drei Kanten der Elementarzelle des Gitters und damit die Konstanten der quadratischen Form (Gl. 43), da die Winkel zwischen den Kanten durch Bestimmung der Winkel der drei Drehrichtungen mit Hilfe der Kreisteilungen des Drehkristallapparates ermittelt werden können. Das röntgenographisch gefundene Verhältnis der Kantenlängen $a : b : c$ kann sich von dem kristallographisch durch Winkelmessungen erhaltenen

¹ Der Draht wurde sehr stark gezogen, so daß alle seine Kristallite (siehe Abschnitt 27) sich parallel zur Drehachse eingestellt haben und gleiche Drehdiagramme liefern, wie ein Einkristalldraht.

² Indizes der Würfelkante $[0\ 0\ 1]$, Formel für I siehe Abschnitt 31, Abs. 6.

³ Wegen der Gleichwertigkeit der drei Indizes im kubischen System könnte ebensogut $[1\ 1\ 0]$ oder $[1\ 0\ 1]$ geschrieben werden.

Achsenverhältnis $a' : b' : c'$ noch dadurch unterscheiden¹, daß ein oder zwei Glieder mit einer kleinen ganzen Zahl zu multiplizieren bzw. zu dividieren sind.

Zur Bestimmung der Translationsgruppe² sind weitere Drehkristallaufnahmen erforderlich. Um z. B. bei einem kubischen Gitter zu entscheiden, ob die einfach kubische, die flächenzentriert kubische oder die innenzentriert kubische Translationsgruppe vorliegt, werden zwei Drehdiagramme mit der Raumdiagonale $[1\ 1\ 1]$ bzw. der Würfel-flächendiagonale $[1\ 1\ 0]$ als Drehrichtung angefertigt. Wie aus Abb. 109 bis 111 ohne weiteres hervorgeht³ verhalten sich die Identitätsabstände folgendermaßen:

$$\begin{aligned} I_{[100]} : I_{[110]} : I_{[111]} &= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} \text{ einfach kubisches Gitter,} \\ &= 1 : \frac{\sqrt{2}}{2} : \sqrt{3} \text{ flächenzentriertes „} \quad (73) \\ &= 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ innenzentriertes „} \end{aligned}$$

Die Zahl und Richtungen der zur eindeutigen Bestimmung einer Translationsgruppe in den verschiedenen Kristallsystemen erforderlichen Drehdiagramme sind von Schiebold⁴ tabellarisch zusammengestellt worden.

Beispiel: Bei dem rhombisch kristallisierenden Schwefel ergibt sich aus sechs Drehkristallaufnahmen nach Mark und Wigner

$$\begin{aligned} I_{[100]} &= a = 10,61 \text{ \AA}, \quad I_{[010]} = b = 12,87 \text{ \AA}, \quad I_{[001]} = c = 24,56 \text{ \AA}. \\ I_{[101]} &= 13,22 \text{ \AA}, \quad I_{[011]} = 13,93 \text{ \AA}, \quad I_{[110]} = 8,35 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Nach den Formeln in Abschnitt 31, Abs. 6 berechnet sich für eine einfach rhombische Translationsgruppe

$$\begin{aligned} I_{[101]} &= \sqrt{1 \cdot 10,61^2 + 1 \cdot 24,56^2} = 26,6 \text{ \AA}, \\ I_{[011]} &= \sqrt{1 \cdot 12,87^2 + 1 \cdot 24,56^2} = 27,7 \text{ \AA}, \\ I_{[1\bar{1}0]} &= \sqrt{1 \cdot 10,61^2 + 1 \cdot 12,87^2} = 16,7 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

also doppelt so groß als die experimentellen Werte.

Es ist daraus zu schließen, daß auf den Flächendiagonalen der gemessenen Zelle der Abstand aufeinanderfolgender gleichwertiger Atome

¹ Bei dem rhombisch kristallisierenden Triphenylmethan ergibt sich aus den Drehkristallaufnahmen nach Mark und Weißenberg

$$a = 15,16 \text{ \AA}, \quad b = 26,25 \text{ \AA}, \quad c = 7,66 \text{ \AA}, \quad \text{also } a : b : c = 0,576 : 1 : 0,292.$$

Das kristallographische Achsenverhältnis lautet aber $a' : b' : c' = 0,572 : 1 : 0,586$. Es ist somit c' zu halbieren.

² Siehe Tabelle 36.

³ Vgl. hierzu auch Abschnitt 31, Abs. 6.

⁴ Fortschr. d. Mineralogie **11**, 258. 1927.

nur halb so groß ist wie bei einer einfach rhombischen Zelle; es liegt also beim Schwefel eine allseitig flächenzentrierte Zelle¹ vor.

Daß die Kenntnis der Translationsgruppe die Auswahl unter den für die betreffende Kristallstruktur in Betracht kommenden Raumgruppen sehr erleichtert, wurde schon früher erwähnt².

In diesem Zusammenhang erscheint der Hinweis angebracht, daß der Identitätsabstand I in einer Richtung und der Netzebenenabstand d der auf dieser Richtung senkrecht stehenden Netzebenenchar im allgemeinen nicht gleich ist. Es kann z. B. der Fall eintreten, daß jede zweite Netzebene der Netzebenenchar mit Atomen anderer Art besetzt ist; dann ist $I = 2d$. Allgemein gilt: $I = n \cdot d$, wobei $n = 1, 2, 3$ usw. sein kann. Vergleicht man ferner Abb. 122 (Schraubenachse) mit Abb. 123 (Drehachse), so kann man durch die gezeichneten Punktanordnungen senkrecht zur Achse parallele Ebenen mit dem Abstand $d = P_1P_2$ bei Abb. 123 und $d = \frac{P_1P_2}{4}$ bei Abb. 122 hindurchlegen: Der Identitätsabstand ist aber in beiden Fällen derselbe $I = P_1P_2$. Von dieser Tatsache der Verschiedenheit von Netzebenenabstand und Identitätsabstand wird bei Kristallstrukturbestimmungen Gebrauch gemacht, um das Vorhandensein von Schraubenachsen bei einer Struktur nachzuweisen.

Bei der Bezifferung einer Drehkristallaufnahme zur Ermittlung der Indizes der reflektierenden Netzebenen ergibt sich dadurch eine Vereinfachung, daß bei Drehung um eine kristallographische Achse ein Index, nämlich der auf diese Achse bezogene, bekannt ist. Er hat für die Punkte auf der Schichtlinie den Wert 0 und nimmt von Schichtlinie zu Schichtlinie um 1 zu³. (Vgl. Abb. 174, Harnstoff bei Drehung um die c -Achse.)

In den meisten Fällen der Bezifferung eines Drehdiagrammes ist aus Aufnahmen mit verschiedenen Drehrichtungen die Größe der Elementarzelle des Gitters bekannt. Da die Wellenlänge ebenfalls bekannt ist, so können aus der quadratischen Form (Gl. 43ff.) sämtliche möglichen Reflexionswinkel berechnet werden, indem man der Reihe nach einfache ganze Zahlen für h, k, l einsetzt. Aus der Vermessung des Drehdiagrammes ergeben sich andererseits nach Gleichung (67) und (68) die Winkel der reflektierenden Netzebenen.

In der Reihe der aus der quadratischen Form berechneten $\sin^2 \vartheta$ wird nun der Wert ausgesucht, der mit einem aus dem Bild ermittelten $\sin^2 \vartheta$ übereinstimmt. Die zur Berechnung des ersteren Wertes ver-

¹ Außer den acht Ecken der Zelle sind noch die Mitten der sechs Flächen mit je 1 Atom besetzt.

² Abschnitt 17 (Kristallographische Grundlagen II).

³ Bei Drehung um eine Flächendiagonale $[1\ 1\ 0]$ gilt für die Indizes der Punkte auf der n -ten Schichtlinie das Gesetz $h+k=n$, bei Drehung um eine Raumdiagonale $[1\ 1\ 1]$ $h+k+l=n$.

wendeten Zahlen für h , k , l sind dann die Indizes der betreffenden Netzebene.

Zur Erläuterung des Rechenverfahrens sei im folgenden die Bezifferung der in Abb. 168 abgebildeten Harnstoffaufnahme im einzelnen durchgeführt:

Aus kristallographischen Messungen ist bekannt, daß Harnstoffkristalle zum tetragonalen System gehören. Die Länge¹ der Kanten der tetragonalen Gitterzelle $a = 5,65_6$ Å und $c = 4,71_8$ Å wurde durch zwei Drehaufnahmen um $[1\ 0\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$ bestimmt². Die zur Aufnahme benutzte Kupferstrahlung enthält neben der intensiven Wellenlänge $\lambda_\alpha = 1,54$ Å die schwächere Wellenlänge $\lambda_\beta = 1,39$ Å. Es werden nun zunächst die Abstände s der Reflexe von der vertikalen Mittelinie des Bildes gemessen (Tabelle 45) und hieraus nach Gleichung (67) und (68) $\sin^2 \vartheta$ für jeden Reflex berechnet (3. Spalte der Tabelle).

Nun müssen diejenigen Reflexe ausgesondert werden, die nicht von λ_α herrühren. Da $\left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}\right)^2 = 1,23$ ist, so sind die β -Reflexe daran zu erkennen, daß sich zu jedem Punkt ein intensiverer Punkt mit einem 1,23mal größeren $\sin^2 \vartheta$ vorfindet. Dabei muß die Möglichkeit offen gelassen werden, daß ein auf solche Weise als β -Reflex nachgewiesener Punkt noch von dem Reflex der α -Linie einer anderen Netzebene überlagert sein kann, was sich erst nach erfolgter Bezifferung des Bildes feststellen läßt. In Tabelle 45 sind die von β -Linien herrührenden Punkte besonders bezeichnet. Bei stark exponierten Aufnahmen können auch noch schwache Punkte auftreten, die von Verunreinigungen des Antikathodenmaterials (bei Elektronenröhren meist Wolfram- und Molybdänbelag infolge Zerstäubung des Glühfadens bzw. des Richtungszyinders der Kathode) herrühren. Es sind dies immer Punkte, die einer Reflexion an den am stärksten reflektierenden Netzebenen (in Tabelle 45 $[1\ 1\ 0]$ und $[2\ 1\ 0]$) entsprechen. Die betreffenden $\sin^2 \vartheta$ verhalten sich zu dem $\sin^2 \vartheta$ der Reflexion von λ_α (Kupferstrahlung) wie

1 : 1,085 (stärkste Linie der Wolfram-L-Strahlung),

1 : 1,17 (stärkste Linie der Molybdän-K-Strahlung in zweiter Ordnung).

Für beide Fälle finden sich Beispiele in der Tabelle 45 (zweiter bzw. sechster Punkt auf der Nulllinie).

Aus der quadratischen Form eines tetragonalen Gitters (Gl. 45)

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

¹ Diese Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit von 1% mit den Werten $a = 5,63$ Å und $c = 4,70$ Å der Harnstoffstrukturbestimmung von Mark und Weissenberg überein.

² Es ist $\frac{c}{a} = 0,834$ in guter Übereinstimmung mit dem kristallographisch ermittelten Achsenverhältnis 0,833.

Tabelle 45. Bezifferung einer Drehkristallaufnahme von Harnstoff (Abb. 168).

Tetragonaler Kristall $a = 5,65_6 \text{ \AA}$ $c = 4,71_8 \text{ \AA}$ (aus Schichtlinienabständen zweier Aufnahmen um [100] und [001] ermittelt).

Kupferstrahlung $\lambda_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$.

Filmdurchmesser $2 A = 188,8 \text{ mm}$.

Drehachse parallel c -Achse, also parallel [001].

Nulllinie: $\mu_0 = 0$.

2 s	Intensität	$\sin^2 \vartheta$ aus dem Film	$\sin^2 \vartheta$ aus der quadrati- schen Form	Indizes	Bemerkungen
41,3	m.	0,030	—	—	β -Linie von (110)
44,0	s. s.	0,034	—	—	$W L_{\alpha_1}$ -Linie von (110)
46,0	st.	0,037	0,037	(110)	
58,9	s.	0,060	—	—	β -Linie von (200)
65,5	m.	0,074	0,074	(200)	{ Überdeckung mit der β -Linie von (210)
70,0	s. s.	0,080	—	—	{ Mo. K_{α_1} -Linie II. Ord- nung von (210)
73,3	st.	0,093	0,093	(210)	
84,2	s.	0,121	—	—	β -Linie von (220)
93,8	m.	0,148	0,148	(220)	
105,6	s.	0,184	0,185	(310)	
121,8	s.	0,241	0,241	(320)	
130,6	s. s.	0,273	—	—	β -Linie von (330)
139,5	s. s.	0,308	—	—	β -Linie von (420)
146,3	m.	0,335	0,334	(330)	
155,7	m.	0,371	0,371	(420)	

1. Schichtlinie: $\mu_1 = 19^\circ 3'$. $\cos \mu_1 = 0,945_2$.

2 s	Intensität	$\sin^2 \vartheta$ aus dem Film	$\sin^2 \vartheta$ aus der quadrati- schen Form	Indizes	Bemerkungen
33	st.	0,045 ₆	0,045	(101)	
47	st.	0,064	0,063 ₈	(111)	
67	m.	0,101	0,101	(201)	
75,5	s.	0,120	0,119	(211)	
96,8	m.	0,176	0,175	(221)	
103,3	s.	0,195	0,193	(301)	
109	m.	0,213	0,212	(311)	
141	s. s.	0,323	0,323	(401)	
150	s. s.	0,357	0,360	(331)	
161	s. s.	0,399	0,397	(421)	

2. Schichtlinie: $\mu_2 = 40^\circ 44'$ $\cos \mu_2 = 0,757_7$.

2 s	Intensität	$\sin^2 \vartheta$ aus dem Film	$\sin^2 \vartheta$ aus der quadrati- schen Form	Indizes	Bemerkungen
16	m.	0,125	0,125	(102)	
40	s.	0,142	0,144	(112)	
77	s.	0,198	0,199	(212)	
102	s.	0,253	0,255	(222)	

ergeben sich mit den oben angegebenen Zahlenwerten für α , c und λ , sämtliche möglichen Reflexe auf der Nulllinie ($l = 0$) aus

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2) = 0,0185_3 (h^2 + k^2), \quad (74)$$

wenn für h und k der Reihe nach einfache ganze Zahlen eingesetzt werden (Tabelle 46).

Tabelle 46. Mögliche Reflexe auf der Nulllinie ($l = 0$).

h k	$h^2 + k^2$	$\sin^2 \vartheta$	h k	$h^2 + k^2$	$\sin^2 \vartheta$
1 0	1	0,0185	3 1	10	0,1853
1 1	2	0,0370	3 2	13	0,241
2 0	4	0,0741	4 0	16	0,296
2 1	5	0,0926	4 1	17	0,315
2 2	8	0,1482	3 3	18	0,334
3 0	9	0,1665	4 2	20	0,371

Durch den Vergleich der Spalte 3 dieser Tabelle mit der 3. Spalte der Tabelle 45 werden die Indizes der Reflexe auf dem Bild ermittelt: es findet sich z. B. ein Punkt mit $\sin^2 \vartheta = 0,0370$; ihm ist gemäß Tabelle 46 die Netzebene mit den Indizes (1 1 0) zuzuordnen usw. Es fehlen auf dem Bild Reflexe für $\sin^2 \vartheta = 0,0185$, $0,1665$, $0,296$, $0,315$, also Reflexe der Netzebenen mit den Indizes (1 0 0), (3 0 0), (4 0 0), (4 1 0). Für Strukturbestimmungen ist es wichtig, sich die fehlenden Reflexe besonders anzumerken.

In gleicher Weise wird bei der Berechnung der ersten Schichtlinie ($l = 1$) verfahren; die quadratische Form lautet hierfür

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} \right) = 0,0185_3 (h^2 + k^2 + 1,43_7). \quad (75)$$

Es zeigt sich, daß auf der Aufnahme die Reflexe der Netzebenen (3 2 1) und (4 1 1) fehlen. Für die auf dem Bild vorhandenen Punkte sind die aus der quadratischen Form berechneten Werte für $\sin^2 \vartheta$ in Spalte 4 und die zugehörigen Indizes in Spalte 5 der Tabelle 45 angegeben.

Für die Berechnung der Reflexe der zweiten Schichtlinie ($l = 2$) ergibt sich in analoger Weise die Gleichung

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + 4 \cdot \frac{a^2}{c^2} \right) = 0,0185_3 (h^2 + k^2 + 5,74_8). \quad (76)$$

Das Ergebnis der Bezifferung des Drehdiagrammes ist in Abb. 174 schematisch dargestellt; die beiden Bildhälften sind zur Vertikallinie symmetrisch.

Ist bei einer Kristalluntersuchung infolge der Form des Kristalles z. B. Nadelform, nur eine Drehkristallaufnahme um eine Richtung möglich, so kann die Kantenlänge der Elementarzelle nur in einer Richtung direkt bestimmt werden. Die anderen beiden Kantenlängen können aus der Bezifferung des Bildes erhalten werden, die nunmehr in ähn-

licher Weise durchzuführen ist wie die Bezifferung einer Debyeaufnahme. Nur ist die Aufgabe dadurch erleichtert, daß einer der drei Indizes aus der Nummer der Schichtlinie bereits bekannt ist.

Zur Erläuterung des Bezifferungsverfahrens bei unvollständig bekannter Größe der Elementarzelle sei angenommen, daß von einem Harnstoffkristall nur eine einzige Drehaufnahme um die *c*-Achse, welche die Längsachse der nadelförmigen Kriställchen ist, hergestellt werden könne und daß das in Abb. 168 dargestellte Drehdiagramm ohne weitere Hilfsmittel zu beziffern sei. Bekannt ist nur aus kristallographischen Messungen die Zugehörigkeit zum tetragonalen Kristallsystem.



Abb. 174. Indizierung des Drehdiagramms von Harnstoff (Abb. 168).

Zunächst wird aus der Schichtlinienbeziehung in der früher besprochenen Weise der Identitätsabstand in der Richtung der *c*-Achse und damit die eine Kante der Elementarzelle des Gitters zu $c = 4,72 \text{ \AA}$ bestimmt.

Für die Reflexe der Nulllinie lautet nach Gleichung (43b) die quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2). \tag{77}$$

Bekannt ist die Wellenlänge λ und $\sin^2 \vartheta$, dessen Ermittlung aus der Vermessung des Diagrammes oben (Gl. 67 u. 68) besprochen wurde. Es müssen sich nun die $\sin^2 \vartheta$ verhalten wie die Summe der Quadrate zweier einfacher ganzer Zahlen h und k . Die Zahlenwerte für $h^2 + k^2$ sind bis zur Zahl 20 in Tabelle 46 zusammengestellt. Die Reihe der experimentell gefundenen $\sin^2 \vartheta$ lautet (Spalte 3 der Tabelle 45)

0,037 0,074 0,093 0,148 0,184 0,241 0,335 0,371.

Man setzt probeweise den ersten Wert = 1 und erhält die Reihe

1 2 2,5 4 5 6,5 9 10.

Damit alle Werte ganzzahlig werden, ist mit 2 zu multiplizieren

2 4 5 8 10 13 18 20.

Wie der Vergleich mit Tabelle 46 zeigt, lassen sich alle diese Zahlen als Summe der Quadrate zweier ganzer Zahlen darstellen. Die zugehörigen Zahlen für h und k sind aus Spalte 1 der Tabelle 46 unmittelbar

bar zu entnehmen, so daß die Indizes der betreffenden Netzebenen lauten: (1 1 0) (2 0 0) (2 1 0) (2 2 0) (3 1 0) (3 2 0) (3 3 0) (4 2 0)¹.

Nun kann die Länge a der anderen Kante der tetragonalen Gitterzelle berechnet werden aus irgendeinem der Werte $\sin^2 \vartheta$, z. B. aus dem Wert $\sin^2 \vartheta = 0,148$ der Netzebene (2 2 0). Die Gleichung (77) lautet dann ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

$$0,148 = \frac{1,54^2 \cdot 8}{4 \cdot a^2}, \quad (78)$$

hieraus $a = 5,66 \text{ \AA}$.

Als Mittelwert aus sämtlichen acht Netzebenen der Nulllinie ergibt sich $a = 5,65_6 \text{ \AA}$.

Die Ermittlung der Indizes der Reflexe auf der ersten und zweiten Schichtlinie erfolgt, wie in dem früher besprochenen Fall, durch Berechnung sämtlicher möglicher Reflexe mit Hilfe der nunmehr zahlenmäßig bekannten Werte für a und c .

Dieses Verfahren der Bezifferung der Drehkristallaufnahme ohne vollständige Kenntnis der Kantenlängen der Elementarzelle des Gitters liefert unsichere Resultate, wenn sich nur Punkte mit hohen Indizes auf dem Film vorfinden. Dann ist die Meßgenauigkeit oft nicht ausreichend um zu entscheiden, ob sich z. B. zwei $\sin^2 \vartheta$ wie 1:36 oder wie 1:37 verhalten. Im ersten Fall würde die Indizierung (6 0 0), im zweiten Fall (6 1 0) lauten. Beim monoklinen und triklinen Kristallsystem, bei dem noch ein oder mehrere Achsenwinkel als Unbekannte in der quadratischen Form auftreten, ist eine solche Bezifferung durch Ausprobieren nicht durchführbar.

Für die Feststellung der Zahl und Art der reflektierenden Netzebenen bei Strukturbestimmungen besitzt die Drehkristallaufnahme dem Lauebild gegenüber den wesentlichen Vorzug, daß bei verschiedenen Drehdiagrammen die Reflexe ein und derselben Netzebene an verschiedenen Stellen auftreten, wodurch die Sicherheit des Nachweises eines schwachen Reflexes stark erhöht wird. Insbesondere liefern Netzebenen, deren Reflexe auf einem Drehdiagramm zusammenfallen, auf einem Diagramm mit anderer Drehrichtung deutlich getrennte Interferenzpunkte. Handelt es sich darum an Hand einer Drehkristallauf-

¹ Die $\sin^2 \vartheta$ lassen sich noch durch eine zweite Reihe von Quadratsummen zweier einfacher ganzer Zahlen darstellen, nämlich

$$4 \quad 8 \quad 10 \quad 16 \quad 20 \quad 26 \quad 36 \quad 40.$$

Die Indizes der Netzebenen lauten dann

$$(2 \ 0 \ 0) \ (2 \ 2 \ 0) \ (3 \ 1 \ 0) \ (4 \ 0 \ 0) \ (4 \ 2 \ 0) \ (5 \ 1 \ 0) \ (6 \ 0 \ 0) \ (6 \ 2 \ 0).$$

Als Kantenlänge a ergibt sich ein Wert $a' = a\sqrt{2}$. Diese Elementarzelle geht aus der oben verwendeten durch Drehung von 45° um die a -Achse hervor. Sie ist doppelt so groß wie die alte Zelle. Bei allen tetragonalen Gittern kann sowohl die eine als auch die andere dieser beiden Elementarzellen zur Beschreibung verwandt werden.

nahme zu entscheiden, welche Netzebenenreflexionen auftreten und welche fehlen, so ist es besser nur um etwa 30° hin- und herzudrehen statt um 360° , weil dadurch die Zahl der Überdeckungsmöglichkeiten von Reflexen vermindert wird (Schiebold).

Als Ergebnis der Bezifferung eines Drehdiagrammes wird ein Verzeichnis der Indizes der auftretenden Reflexe mit Angabe ihrer aus der Schwärzung auf dem Film geschätzten Intensität angelegt; diese „Statistik der Netzebenenreflexe“ bildet die Grundlage für die im Abschnitt 23 zu besprechende Raumgruppenbestimmung.

Bei der Verwertung der Intensität der Reflexe auf Drehdiagrammen ist die aus dem Film erhaltene Intensität zunächst mit einem Faktor τ zu multiplizieren, welcher dem Umstand Rechnung trägt, daß die Netzebenen je nach ihrer Neigung gegenüber der Drehrichtung bei der stetigen Drehung des Kristalles verschieden lange Zeit sich in reflexionsfähiger Stellung befinden; nach Mark bzw. Ott ist

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \mu}{\sin 2\vartheta}\right)^2}}, \quad (79)$$

wobei μ der Schichtlinienwinkel und ϑ der Reflexionswinkel ist.

Der Lorentzfaktor und Polarisationsfaktor lautet für Einkristalle bei Bestrahlung mit monochromatischer¹ Röntgenstrahlung

$$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}. \quad (80)$$

Die Intensität I_0 eines Reflexes läßt sich bei Drehkristallaufnahmen somit in folgender Weise berechnen

$$I_0 \text{ prop. } H' \cdot W \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \left| \sum \right|^2. \quad (81)$$

Der Debyesche Wärmefaktor W wird meist praktisch vernachlässigt. Der Strukturfaktor Σ kann für jede Netzebene aus den Indizes berechnet werden, sobald die Kristallstruktur bekannt ist.

Die Häufigkeitszahl H' berücksichtigt die Verstärkung eines Reflexes durch Überlagerung der Reflexionen mehrerer gleichwertiger Netzebenen. Im Gegensatz zu Debyeaufnahmen, bei denen die Häufigkeitszahl H einfach gleich der Gesamtzahl der in jedem Kristallsystem vorhandenen gleichwertigen Netzebenen ist, hängt H' noch von der Wahl der Drehrichtung ab².

Zur Überdeckung gelangen diejenigen Ebenen (h, k, l), die gleichen Netzebenenabstand d besitzen und zur Drehrichtung gleich geneigt sind. Im kubischen System liefern, z. B.³ bei Drehung um die $[1\ 1\ 0]$ Richtung

¹ D. h. nur eine Wellenlänge enthaltend.

² Näheres bei Schiebold: Fortschr. d. Mineralogie 11, 185. 1927.

³ Betr. Berechnung von d und von ψ (Neigungswinkel der Netzebenen-normale gegenüber der Drehachse) siehe Abschnitt 31.

4 (1 1 1)-Ebenen und 8 (1 1 0)-Ebenen je einen Reflex. Es ist also in diesem Fall $H'_{(111)}:H'_{(110)} = 4:8 = 1:2$, während das Verhältnis der Gesamtzahl der gleichwertigen Ebenen derselben Art $H_{(111)}:H_{(110)} = 8:12 = 1:1,5$ ist.

Inwieweit die für „Mosaikkristalle“ abgeleitete Gleichung (81) praktische Gültigkeit besitzt und in welchen Fällen ihre Ersetzung durch die aus der dynamischen Theorie¹ gewonnenen Beziehungen notwendig wird, läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen. Mit Rücksicht auf diese Unklarheit über die Gültigkeit der Intensitätsgesetze, ist es empfehlenswert bei Strukturbestimmungen sich auf die Verwertung der größten Intensitätsunterschiede zu beschränken.

E. Spektrometerverfahren.

Das Spektrometerverfahren hat viel Ähnlichkeit mit dem Drehkristallverfahren, ist aber historisch älter. Eine natürliche oder durch Abschleifen zugerichtete Kristallplatte wird nach Art der Abb. 38 gegenüber einem einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlenbündel langsam hin- und hergedreht; die Winkel und die Intensitäten der Reflexionen verschiedener Ordnung an der zur Plattenebene parallelen Netzebenenschar werden photographisch oder mittels Ionisationskammer beobachtet. Als Prinzip der spektrometrischen Anordnung wird bei Bragg die Fokussierungsmethode (Spaltblende und Schlitz der Ionisationskammer haben gleichen Abstand vom Kristall), bei Mark und Schiebold die Seemannsche Schneidenmethode verwendet.

Durch die Einführung des Drehkristallverfahrens ist das Spektrometerverfahren verdrängt und auf die Lösung von Spezialaufgaben beschränkt worden, wie z. B. möglichst genaue Bestimmung eines Netzebenenabstandes zwecks Präzisionsmessung einer Achsenlänge, Messung der Intensitäten der Reflexionen verschiedener Ordnung einer für die Strukturbestimmung besonders wichtigen Netzebenenschar u. a.

Das Ionisationsspektrometer wird zweifellos dann eine größere praktische Bedeutung erlangen, wenn einmal die genaue Kenntnis der Intensitätsgesetze der Röntgenreflexion die exakte Auswertung von Intensitätsunterschieden bei der Strukturbestimmung ermöglichen wird.

Als Beispiel eines Ionisationsspektrometers ist in Abb. 175 das Bragg'sche Spektrometer abgebildet. Durch das Spaltsystem S_1 und S_2 fallen die Röntgenstrahlen auf den Kristall C , der ebenso wie die Ionisationskammer I auf einer vertikalen Achse drehbar ist. Die Stellung des Kristalles und der Kammer wird auf einem horizontalen Teilkreis abgelesen. Bei E befindet sich ein Goldblattelektroskop zur Messung des Ionisationsstromes. Da die Intensität der reflektierten Strahlen

¹ Vgl. Gleichung (64).

sehr gering ist, wird zur Verstärkung der Ionisation an Stelle der Luft ein Gas benutzt, das stärker absorbiert als Luft z. B., Jodmethyl. Der Nachteil dieser Gase, die Isolationsmaterialien (Bernstein u. a.) anzugreifen, kann durch eine Füllung der Kammer mit Argon vermieden werden (Mark). Zum Aufsuchen der Reflexionsstellung des Kristalles wird der Kristall langsam um den Winkel ϑ und gleichzeitig die Kammer um 2ϑ gedreht. Zur Messung der Intensität des reflektierten Strahlenbündels wird der Kristall festgeklemmt und die Kammer von 2ϑ aus nach beiden Seiten mit gleichmäßiger Geschwindigkeit soweit geschwenkt, bis keine Strahlung in die Kammer mehr eintritt. Die ge-

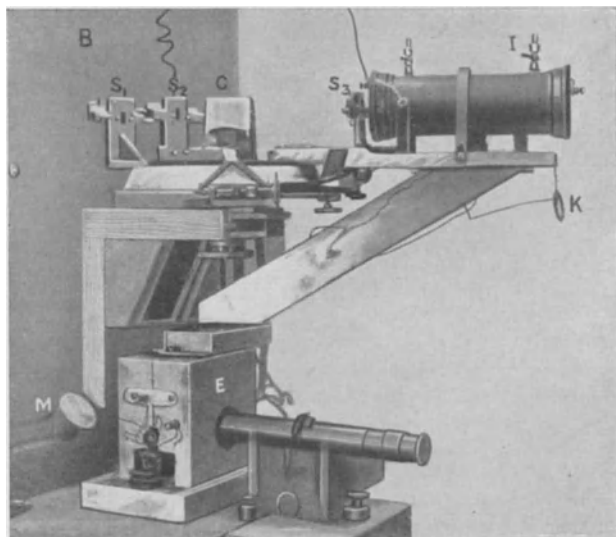


Abb. 175. Braggsches Ionisationsspektrometer nach Ewald.

samte während der Schwenkung gemessene Ionisation ist ein Maß für die Intensität des reflektierten Strahles.

Ein Ionisationsspektrometer für Präzisionsmessungen „Theodolit-röntgengoniometer“ (Ablesegenauigkeit $\frac{1}{6}$ Bogensekunde) ist von Mark¹ angegeben worden. Das Instrument ist mit zwei zueinander senkrechten Teilkreisen nach Art eines Theodolitgoniometers ausgerüstet und erlaubt die röntgenometrische Vermessung der Winkel zwischen beliebigen Netzebenen ohne Neujustierung des Kristalles.

Bei dem „Weißenbergschen Röntgengoniometer“ wird der zur Aufnahme der reflektierten Strahlen bestimmte Film parallel zur Drehachse zwangsläufig mit der Kristalldrehung verschoben, um die Stellung des Kristalles im Augenblick der Reflexion bestimmen zu

¹ Mark: Buch, S. 185.

können. Durch eine als Parallelkreis ausgebildete verstellbare Schlitzblende vor dem Film wird erreicht, daß nur die Reflexe einer Schichtlinie auf dem Film abgebildet werden. Betreffend der Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens wird auf die Originalarbeiten von Weißenberg und Böhm verwiesen.

23.* Die Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen.

A. Überblick über den Gang einer Strukturbestimmung.

Die einzelnen Schritte bei einer Bestimmung des Atomaufbaues eines Kristalles seien noch einmal¹ kurz aufgezählt:

1.) Ermittlung der Größe und Form der Elementarzelle: Messung der Identitätsabstände auf den Achsen und der Achsenwinkel aus Drehkristallaufnahmen, Lauebildern, Debyeaufnahmen, Spektrometermessungen.

2.) Berechnung der Zahl der Atome in der Elementarzelle aus der chemischen Formel, der Dichte und den aus 1. bekannten Achsen und Achsenwinkeln.

3.) Bestimmung der Translationsgruppe aus Drehkristallaufnahmen um verschiedene nicht mit den Kristallachsen zusammenfallende Richtungen.

4.) Bestimmung der Kristallsymmetrie in Richtung der Achsen aus dem Lauebild zur Kontrolle des aus 1.) ermittelten Kristallsystems.

5.) Auswahl der mit den Röntgeninterferenzbildern verträglichen Raumgruppe:

A. Beschränkung auf die Raumgruppen, welche der betreffenden Kristallklasse angehören, falls aus kristallographischen Messungen (Winkelmessungen, Ätzfiguren usw.) die Kristallklasse sicher bekannt ist.

B. Beschränkung auf die Raumgruppen, in denen die aus 3.) bekannte Translationsgruppe vorkommt.

C. Auswahl der in Betracht kommenden Raumgruppen auf Grund der Zähligkeit der darin möglichen Atomlagen und Ausscheidung der Klassen mit zu niedriger Zähligkeit.

D. Weitere Auswahl unter den noch verbleibenden Raumgruppen auf Grund der für jede Raumgruppe charakteristischen Auslöschungen von Reflexionen.

6.) Bestimmung der mit den Röntgeninterferenzen verträglichen Atomlagen in der Raumgruppe:

A. aus der Zähligkeit der Atomlagen,

¹ Vgl. Abschnitt 20 (Auswertung von Debyeaufnahmen II).

B. aus der Intensität der Röntgeninterferenzen durch Berechnung des Strukturfaktors,

C. aus chemischen Gesichtspunkten (Atomradien, Eigensymmetrie des Moleküls u. a.).

Bei den Bestimmungen 1.)—5.) C. werden nur die geometrischen Daten des Röntgenbildes, die Lage der Reflexe, verwendet, während bei 5.) D. die größten und bei 6.) auch die kleinen Unterschiede in der Intensität der Reflexe herangezogen werden.

Bei einfachen Gittern können die Schritte 3.) und 4.) (direkte Bestimmung der Translationsgruppe und der Kristallsymmetrie) übersprungen werden.

Bei feinkristallinem pulverförmigem Material ist eine Ausführung der Bestimmungen 3.) und 4.) prinzipiell unmöglich. Als einziges Röntgenverfahren ist in diesem praktisch so häufigen Fall das Debyeverfahren anwendbar, das nur bei einfachen Gittern eine vollständige Strukturbestimmung gestattet, um so mehr als kristallographische Hilfsmittel, wie die Kenntnis der Kristallklasse, infolge des Mangels an genügend großen, gut ausgebildeten Kristallen nicht zur Verfügung stehen. Obgleich die Kenntnis der Kristallklasse die Durchführung einer Strukturbestimmung sehr erleichtert, so lehrt doch die Erfahrung, daß eine Strukturbestimmung um so sicherer ist, je weniger nicht röntgenmäßige Daten (siehe 5.) A. und 6.) C. dabei benutzt werden.

Bei hemiedrischen Kristallen ist z. B. für die Einreihung in eine bestimmte Kristallklasse meist entscheidend die Form der Ätzfiguren beim Anätzen gewisser Kristallflächen; wie neuere Arbeiten von Hettich und Nehmitz zeigen, sind die hierfür maßgebenden Gesetzmäßigkeiten noch nicht restlos geklärt, so daß die auf kristallographischem Wege gewonnene Kenntnis der Kristallklasse möglichst nicht, keinesfalls aber in entscheidender Weise bei einer Röntgenstrukturuntersuchung herangezogen werden sollte.

Eine Verwendung der unter 6.) C. aufgeführten chemischen Gesichtspunkte läßt sich in manchen Fällen z. B. bei organischen Kristallen nicht umgehen, muß aber soweit als möglich unterbleiben, damit aus rein röntgenmäßig durchgeführten Strukturbestimmungen genügend Versuchsergebnisse zur Prüfung der kristalchemischen Gesetze (Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und chemischer Natur, Gesetz der Konstanz der Atomradien u. a.) gesammelt werden können. Werden aber diese noch nicht hinreichend experimentell gesicherten Gesetzmäßigkeiten schon jetzt in entscheidender Weise zu Strukturbestimmungen verwendet, so ist erstens die Richtigkeit der Strukturbestimmung in Frage gestellt und zweitens die Möglichkeit einer Prüfung dieser Gesetze an Tatsachenmaterial genommen.

Bei der bisherigen Besprechung der verschiedenen Röntgenmethoden (Debyeverfahren, Laueverfahren, Drehkristallverfahren) wurde der Gang einer Strukturanalyse jeweils soweit geführt, daß die Elementarzelle des Gitters und die Zahl der Atome pro Zelle, sowie die Translationsgruppe bekannt war und daß an Hand der Aufnahmen eine Statistik der reflektierenden Netzebenen vorlag. Es handelt sich nunmehr darum aus diesen Daten die Raumgruppe und die Atomlagen in der Raumgruppe zu bestimmen. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wird der Gang dieser Bestimmung an Hand eines praktischen Beispiels erläutert werden.

B. Beispiel für die Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen.

Von einer chemischen Verbindung von der Formel AB_2 mit dem Molekulargewicht $M = 64$ und der Dichte $\rho = 2,22$ liegen einzelne kleinere Kriställchen vor, an denen würfflächenartige Ebenen äußerlich zu erkennen sind.

Von einem pulverisierten Kristall wird eine Debyeaufnahme hergestellt, deren Bezifferung in der früher beschriebenen Weise die quadratische Form eines kubischen Gitters mit der Kantenlänge $a = 5,73 \text{ \AA}$ ergibt.

Eine Drehkristallaufnahme um die äußerlich wahrnehmbare Schnittkante zweier als Würfflächen angesehenen Ebenen liefert für den Identitätsabstand in der Drehrichtung $I = 5,70 \text{ \AA}$ und beweist, daß die Drehachse tatsächlich eine Würfelkante ist. Mit Hilfe dieser nunmehr bekannten Richtung wird der Kristall so justiert, daß eine (011) Richtung in die Drehachse fällt. Für das Verhältnis der Identitätsabstände ergibt sich aus der Aufnahme $I_{[001]} : I_{[011]} = 11 : 15 = 1 : \sqrt{2}$ genähert. Die flächenzentrierte Translationsgruppe kommt somit¹ nicht in Betracht. Eine Drehung um eine $[111]$ Richtung zur Prüfung auf das Vorhandensein der raumzentrierten Translationsgruppe war wegen der äußeren Gestalt der Kriställchen nicht leicht ausführbar und wurde unterlassen, da die Frage auf andere Weise entschieden werden konnte: Bei einer raumzentrierten Translationsgruppe dürfen nach Tabelle 36 Reflexe von Ebenen, deren Indizessumme $h + k + l$ eine ungerade Zahl ist, nicht auftreten. Nun finden sich aber auf der Debyeaufnahme und auf den bezifferten Drehdiagrammen eine ganze Reihe solcher Reflexe, nämlich (111) , (221) , (311) , (331) , (333) . Der Befund der Drehkristallaufnahme, daß eine flächenzentrierte Translationsgruppe nicht in Betracht kommt, kann dadurch kontrolliert werden, daß die bei flächenzentrierten Gittern immer fehlenden Reflexionen von Ebenen mit

¹ Vgl. Abschnitt 31.

gemischten Indizes (Indizes teils gerade, teils ungerade) auf den Röntgenaufnahmen vorkommen z. B. (2 1 1), (2 2 1), (3 1 0), (3 2 1) usw.

Es ist somit hinreichend sicher gestellt, daß eine einfach kubische Translationsgruppe vorliegt. Man sieht nun in einer Raumgruppentabelle (Wyckoff, Mark-Rosbaud, Niggli) nach, in welchen kubischen Raumgruppen die einfach kubische Translationsgruppe auftritt und findet folgende Raumgruppen:

$$T^1 T^4 T_h^1 T_h^2 T_h^3 T_d^1 T_d^4 O^1 O^2 O^3 O^7 O_h^1 O_h^2 O_h^3 O_h^4. \quad (82)$$

Für jede Raumgruppe ist nun das Fehlen der Reflexionen gewisser Netzebenen charakteristisch („Auslöschungskriterien“). Nach Mark-Rosbaud ist für die Raumgruppe T_h^3 und O_h^2 charakteristisch die Auslöschung der Reflexionen ($h k 0$), wenn h ungerade ist. Wie Tabelle 47 lehrt, treten solche Reflexe auf, nämlich (3 1 0), (5 1 0). Die beiden Raumgruppen kommen also nicht in Betracht.

Tabelle 47. Verzeichnis der auf den Aufnahmen beobachteten Reflexe.

1 1 1	3 1 0	3 3 0	4 2 2
2 0 0	3 1 1	3 3 1	5 1 0
2 1 1	2 2 2	4 2 0	3 3 3
2 2 0	3 2 1	4 2 1	6 0 0
2 2 1	4 0 0	3 3 2	6 0 2

Durch Verwertung der in den Raumgruppentabellen angegebenen Auslöschungskriterien,

sowie auf Grund der Tatsache, daß die ungeraden Ordnungen der Würfebenen, nämlich (300), (500) auf den Aufnahmen fehlen, lassen sich die möglichen Raumgruppen bis auf folgende einschränken:

$$T^4 T_h^2 O^2 O_h^4. \quad (83)$$

Nun ergibt sich aus der Dichte, dem Molekulargewicht und der Kantenlänge des Elementarwürfels nach Gleichung (55) die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle zu $N=3,97$, also rund 4.

Es sind also vier Moleküle der Verbindung AB_2 in der Gitterzelle enthalten. Wenn die beiden Atome der Sorte B unter sich für den Kristallaufbau gleichwertig sind, was bis zu einem gewissen Grade aus dem chemischen Verhalten der Verbindung geschlossen werden kann, so sind in der Zelle vier Atome der Sorte A und acht Atome der Sorte B unterzubringen. In den Raumgruppentabellen ist nachzusehen, wo achtzählige und vierzählige Lagen auftreten. Dies ist in den Raumgruppen T_h^2 , O^2 , O_h^4 der Fall. Es sind vorhanden zwei vierzählige Lagen ohne Freiheitsgrad¹ und eine achtzählige Lage mit einem Freiheitsgrad. Dies bedeutet, daß im ersteren Fall die Lage der Atome sofort aus der Tabelle zahlenmäßig entnommen werden kann, während im letzteren Fall von der Lage der Atome nur bekannt ist, daß sie auf

¹ Betreffs „Freiheitsgrad“ siehe Abschnitt 17 (Kristallographische Grundlagen II).

einer bestimmten Geraden liegen müssen. Wo sie auf dieser Geraden liegen, kann erst durch Ermittlung des unbekanntenen „Parameters“, welcher den Abstand vom Eckpunkt der Zelle angibt, aus der Berechnung der Intensitäten der Reflexe, erschlossen werden.

Um nun ganz hypothesenfrei vorzugehen, muß auch die Frage geprüft werden, welche Raumgruppen in Betracht kommen, wenn die zwei Atome der Sorte B in der Verbindung AB_2 strukturell nicht gleichwertig sind. Dann sind in einer Zelle unterzubringen vier Atome der Sorte A und zweimal vier Atome der Sorte B . Es ist also eine Raumgruppe zu suchen mit mindestens drei vierzähligen Lagen. Von den unter (83) genannten, kommt nur eine in Betracht, nämlich T^4 .

Die Überlegungen, welche dazu führen diese Raumgruppe als nicht zutreffend auszuschließen, werden zum Schluß der Untersuchung nachgeholt werden.

Aus den Tabellen von Niggli bzw. von Mark-Rosbaud ergibt sich nun, daß die Koordinaten der oben genannten zwei vierzähligen Lagen und der achtzähligen Lage in allen drei Raumgruppen T_h^2 , O^2 , O_h^4 zufällig dieselben sind; für andere Lagen von höherer Zähligkeit besteht eine solche Übereinstimmung nicht. Die Koordinaten der Atomlagen lauten für die vier Atome der Atomsorte A

$$\text{entweder Lage I} \quad \begin{array}{cccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} & \frac{4}{4} \end{array}$$

oder Lage II, wie Lage I, aber zu jeder Koordinate $\frac{1}{2}$ hinzugezählt.

Für die acht Atome der Atomsorte B

$$\text{Lage III} \left\{ \begin{array}{cccc} p & p & p & p & \bar{p} & \bar{p} & \bar{p} & \bar{p} & p & p & p & p \\ \bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} & \bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} & \bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} & \bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} + \frac{1}{2}\bar{p} & p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p & p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p & p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p & p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}p \end{array} \right.$$

Um zwischen der Lage I und II unterscheiden und den Zahlwert von p bestimmen zu können, muß der Strukturfaktor nach Abschnitt 31 berechnet und die nach Gleichung (51) erhaltenen Intensitäten der Reflexe mit dem Röntgenbild verglichen werden.

Für die Lage I ist, wenn A die Zahl der Elektronen eines Atomes der Sorte A bedeutet (Elektronenzahl = Ordnungszahl des betreffenden Elementes im periodischen System):

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= A \left(e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)} \right) \\ &= A \cdot e^{\frac{\pi i}{2}h+k+l} \cdot \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right). \end{aligned} \quad (84)$$

Der Ausdruck in der Klammer ist der Strukturfaktor eines flächenzentrierten Gitters, er wird 0, wenn die Indizes h , k , l gemischt sind, d. h. teils gerade, teils ungerade sind, und 4, wenn alle Indizes gerade oder ungerade sind.

Es wird der erste Faktor $+1$, wenn die Summe $h+k+l$ eine durch 4 teilbare Zahl ist bzw. -1 , wenn die Summe $h+k+l$ bei Teilung durch 4 den Rest 2 gibt. In allen übrigen Fällen ist er $\pm i$.

Es ist also

$\Sigma_I = 0$ wenn die Indizes gemischt sind.

$\Sigma_I = \pm 4A$, wenn $\left\{ \begin{array}{l} h+k+l = 4n \\ \text{bzw. } h+k+l = 4n+2 \end{array} \right.$ ist, $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

$\Sigma_I = \pm 4iA$ in allen übrigen Fällen.

Schreibt man in entsprechender Weise den Strukturfaktor der Atome B an, so erhält man nach einigen Umformungen, wenn B die Zahl der Elektronen in 1 Atom der Sorte B bedeutet.

$$\left. \begin{array}{l} \Sigma_{III} = 8B \cos 2\pi ph \cos 2\pi pk \cos 2\pi pl \text{ wenn } h+k+l = 2m \\ \text{bzw. } \Sigma_{III} = -8iB \sin 2\pi ph \sin 2\pi pk \sin 2\pi pl \text{ ,, } h+k+l = 2m+1 \end{array} \right\} m = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Die gesamte Beugungswirkung aller im Elementarwürfel enthaltenen Atome erhält man durch Addition von Σ_I und Σ_{II} . Es wird dann, wenn $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ ist,

$$\left. \begin{array}{l} \Sigma = \Sigma_I + \Sigma_2 = (-1)^n \cdot 4A + 8B \cos 2\pi ph \cos 2\pi pk \cos 2\pi pl, \\ \text{bzw. } = 4A e^{\pi i \frac{(h+k+l)}{2}} - 8iB \sin 2\pi ph \sin 2\pi pk \sin 2\pi pl, \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{wenn } h+k+l = 2n \\ \text{wenn } h+k+l = 2n+1. \end{array} \quad (85)$$

Zur Bestimmung des Parameters p im zweiten Glied müssen die Intensitäten solcher Reflexe herangezogen werden, für welche das erste Glied (Wirkung der A -Atome) 0 wird. Dies ist nach früherem der Fall für alle Reflexe mit gemischten Indizes. Unter den in Betracht kommenden Linien werden zwei solche ausgewählt, welche große Intensitätsunterschiede bei möglichst gleichem Reflexionswinkel ϑ aufweisen. Der Einfluß des nur ungenau berechenbaren Lorentz- und Debye-faktors auf die Intensitätsunterschiede zweier Reflexe kann offenbar um so eher vernachlässigt werden, je weniger die beiden Winkel ϑ voneinander verschieden sind.

Für einen solchen Vergleich günstig sind die Linien (3 3 2) und (4 2 1), von denen die erste auf dem Röntgenbild sehr stark vorkommt, während die zweite völlig fehlt.

Es muß also p einen solchen Wert bekommen, daß

$$\Sigma_{(421)} = \text{groß}, \quad \Sigma_{(332)} = 0 \text{ wird.}$$

Die beiden Strukturfaktoren wurden für verschiedene Werte von p ausgerechnet und als Funktion von p (Abszisse) in Abb. 176 eingetragen.

Wie man sieht, muß p einen Wert von $\pm \frac{1}{10}$ haben. Die Bestimmung des

Vorzeichens erfolgt aus der Berechnung des Strukturfaktors für einige Linien, bei denen auch die *A*-Atome mitwirken. Es ergibt sich $p = -\frac{1}{10}$.

Zur Kontrolle der Struktur wird für diesen Wert von p die Intensität sämtlicher Linien auf der Debyeaufnahme nach Gleichung (51) ausgerechnet und mit der beobachteten Intensität verglichen. Die Übereinstimmung ist qualitativ befriedigend, eine exakt quantitative Prüfung ist wegen der

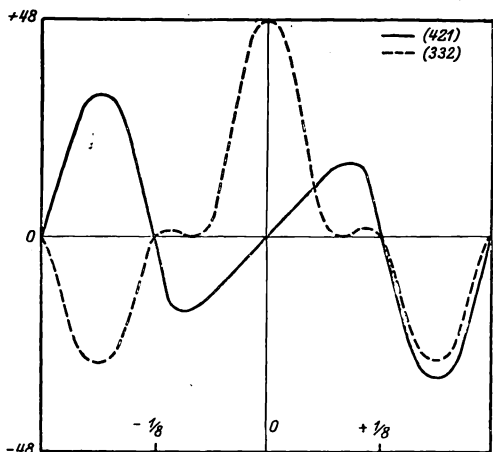


Abb. 176. Parameterbestimmung.

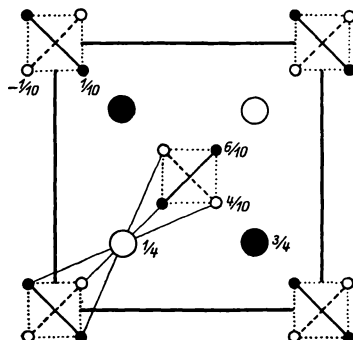


Abb. 177. Atomlagen (schematisch).

wiederholt erwähnten Unsicherheit der Intensitätsgesetze nicht durchführbar. Für einige Linien ist der Wert des Strukturfaktors in Tabelle 48 angegeben.

Tabelle 48.

$$p = -\frac{1}{10}, \quad A = 40, \quad B = 12.$$

Indizes	(400)	(300)	(331)	(420)	(421)	(332)	(422)	(510)	(333)
Strukturfaktor . . .	40	4	54	92	16	1	75	39	120

Die aus den Koordinaten der Lage I und II sich ergebende Atomordnung ist in Abb.177 gezeichnet und zwar projiziert auf eine Würfelsebene, die angeschriebenen Zahlen geben den Höhenabstand des betreffenden Atomes von der Würfebene an. Die großen Kreise bedeuten die *A*-Atome, die kleinen Kreise die *B*-Atome.

Die Berechnung auf Grund der Lage II liefert als Parameterwert $p = \frac{1}{2} - \frac{1}{10}$ und ergibt die gleiche Atomanordnung.

Es ist noch der Beweis nachzuholen, warum die Raumgruppe T^4 mit ihren vierzähligen Lagen mit je einem Freiheitsgrad ausgeschlossen werden kann. Sämtliche Linien mit den Indizes $(h k 0)$, wobei h gerade, k ungerade ist, fehlen auf den Filmen. Es lassen sich, wie die Berechnung zeigt, keine solchen Zahlenwerte für die drei Parameter angeben, daß der Strukturfaktor für sämtliche Linien Null wird.

Bei der Bestimmung von Strukturen mit mehreren Parametern sind zur Zeit sicher nur die Fälle lösbar, in denen jeder Parameter für sich allein bestimmbar ist, aus Linien, in denen nur je ein Parameter auftritt.

Bei jeder Strukturbestimmung ist die Frage zu prüfen, ob die zugrunde gelegte Elementarzelle die einzig mögliche ist und ob etwa durch Vergrößerung derselben neue Atomlagen in Betracht kommen können. Eine ausführliche Behandlung dieser für die Eindeutigkeit einer Strukturbestimmung wichtigen Frage findet sich bei Ewald¹ und Wyckoff². In dem Fall des besprochenen Beispielles ergibt sich bei Vergrößerung der Zelle dieselbe Struktur.

24. Beschreibung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer chemischer Stoffe und Grundzüge der Kristallchemie.

A. Beschreibung von Kristallstrukturen.

Für den praktischen Gebrauch bei Röntgenmaterialprüfungen sind die bisher erforschten Kristallstrukturen in Tabelle 49 (Elemente und anorganische Verbindungen) und Tabelle 50 (organische Verbindungen) zusammengestellt. Die Metallegierungen sind in einer besonderen dem Abschnitt 25 beigefügten Tabelle 52 vereinigt.

Die Tabelle 49 zerfällt in zwei Teile; den ersten Teil bildet ein alphabetisches, nach den chemischen Symbolen angeordnetes Verzeichnis, aus dem die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Strukturtyp, der dann im zweiten Teil näher beschrieben ist, ersehen werden kann. Zuerst sind die kubischen, mit K bezeichneten Strukturen aufgeführt, dann die tetragonalen (T), die rhombischen (R) und die hexagonalen (H). Die Bestimmungen der monoklinen und triklinen Strukturen sind teils unsicher, teils unvollständig, so daß von ihrer Beschreibung abgesehen wurde.

An der Spitze jedes Kristallsystemes ist die quadratische Form der zu dem System gehörigen Gitter angegeben, um eine Berechnung der Linienlage bei Debyeaufnahmen zu erleichtern. Da ein Teil der von der quadratischen Form gelieferten Linien durch den Strukturfaktor ausfallen kann, sind unter der Bezeichnung CR bei jedem Gittertyp die Indizes von drei Linien aufgeführt³, die bei dem betreffenden Gitter immer vorhanden sind. Diese Angaben ermöglichen eine rasche Identifizierung von chemischen Stoffen aus Debyeaufnahmen ohne eine Ausrechnung des mitunter recht komplizierten Strukturfaktors.

¹ Ewald: Handbuch der Physik. **24**, S. 311 ff.

² Wyckoff, S. 205 ff.

³ Die Ermittlung dieser Linien wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dr.-Ing. U. Dehlinger besorgt. (CR = Charakteristische Röntgenlinien.)

Tabelle 49.

Kristallstrukturen von Elementen und anorganischen Verbindungen.
 I. Teil: Alphabetisches Verzeichnis.

1		2		3	
Ag	K 2	Ca(NO ₃) ₂	K 13	CuPd	K 3
AgBr	K 5	CaO	K 5	Cu ₂ S	K 6
AgCl	K 5	Ca(OH) ₂	H 2	Cu ₂ Se	K 6
AgJ	K 4 H 3	CaS	K 5	CuZn	K 3
Ag ₂ O	K 7	CaSO ₄	R 2		
MoO ₄ Ag ₂	K 10	CaSe	K 5	Fe	K 1 K 2
AgZn	K 3			Fe ₃ C	R 3
		Cd	H 1	FeCO ₃	H 8
Al	K 2	Cd(CN) ₄ K ₂	K 10	FeCuS ₂	T 6
Al ₂ Cu	T —	CdF ₂	K 6	FeF ₂	T 4
AlCu ₃	K 2	CdJ ₂	H 2	FeNH ₄ (SO ₄) ₂	K 15
AlN	H 3	CdO	K 5	FeO	K 5
AlNi	K 3	Cd(OH) ₂	H 2	Fe ₂ O ₃	H 7
Al ₂ O ₃	H 7	CdS	H 3 K 4	Fe ₃ O ₄	K 10
AlSb	K 4	CdTe	K 4	FeS	H 4
KAl(SO ₄) ₂	K 15			FeS ₂	K 9
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	K 15	Ce	K 2 H 1	FeSe	H 4
MgO ₄ Al ₂	K 10	CeO ₂	K 6	FeSi	K —
				FeSi ₂	T —
As	H 10	Co	K 2 H 1	Fe ₃ Si	K 2
As ₂ O ₃	K 12	CoAsS	K 9	Ge	K 4
		CoF ₂	T 4		
Au	K 2	CoO	K 5	Hf	H 1
AuCu	T 2	CoS	H 4		
AuCu ₃	K 2			Hg	—
AuZn	K 3	Cr	K 1	Hg ₂ Br ₂	T 8
		Cr ₂ O ₃	H 7	Hg(CN) ₄ K ₂	K 10
Ba	—	KCr(SO ₄) ₂	K 15	Hg ₂ Cl ₂	T 8
BaF ₂	K 6			Hg ₂ J ₂	T 8
Ba(NO ₃) ₂	K 13	Cs	—	HgS	K 4 H 11
BaO	K 5	CsBr	K 3	HgSe	K 4
BaS	K 5	CsBr ₂ J	R 3	HgTe	K 4
BaSO ₄	R 1	CsCl	K 3		
BaSe	K 5	CsF	K 5	Jn	T 2
		CsJ	K 3		
Be	H 1	CsJ ₃	R 3	Jr	K 2
BeO	H 3	CsJCl ₂	H 9	JrO ₂	T 4
		Cs ₂ SO ₄	R 3		
Bi	H 10			K	K 1
BiTl	K 3	Cu	K 2	KAl(SO ₄) ₂	K 15
		CuAl ₂	T —	KBr	K 5
C	K 4 H 4	CuAu	T 2	KCl	K 5
CFe ₃	R 3	Cu ₃ Au	K 2	KCN	K 9
CO ₂	K 9	CuBr	K 4	KCNO	T 7
CSi	K 4 H 6	CuCl	K 4	KCr(SO ₄) ₂	K 15
		CuFeS ₂	T 6	KF	K 5
Ca	K 2	CuJ	K 4	KHF ₂	T 7
CaC ₂	K 7	CuO	Tr ¹	KJ	K 5
CaCO ₃	H 8 R 3	Cu ₂ O	K 7	KN ₃	T 7
CaF ₂	K 6			K ₂ SO ₄	R 3
CaMg(CO ₃) ₂	H 8				

¹ Tr = Triklin.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

4		5		6	
Li	K 1	NH ₄ F	H 3	Ru	H 1
LiBr	K 5	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	K 15	RuO ₂	T 4
LiCl	K 5	NH ₄ J	K 5	S	R 3
LiF	K 5	(NH ₄) ₂ SO ₄	R 3	Sb	H 10
LiH	K 5	Ni	K 2	SbAl	K 4
LiJ	K 5	NiAl	K 3	Sb ₂ O ₃	K 12
Li ₂ O	K 6	NiAs	H 4	SbTl	K 3
Li ₂ S	K 6	NiAsS	K 9	Se	H 11
Mg	H 1	NiF ₂	T 4	Si	K 4
MgCO ₃	H 8	Ni(NiH ₃) ₆ Br ₂	K 11	SiC	H 6 K 4
MgCa(CO ₃) ₂	H 8	Ni(NiH ₃) ₆ Cl ₂	K 11	SiF ₆ (NH ₄) ₂	K 11
MgF ₂	T 4	Ni(NiH ₃) ₆ J ₂	K 11	SiFe	K —
MgO	K 5	NiO	K 5	Si ₂ Fe	T —
Mg(OH) ₂	H 2	Ni(OH) ₂	H 2	SiFe ₃	K 2
MgO ₄ Al ₂	K 10	NiS	H 4	SiO ₂	K 8 H 12
Mg ₂ Pb	K 6	NiSb	H 4	Sn	K 4 T 1
MgS	K 5	NiSbS	K 9	SnCl ₆ K ₂	K 11
MgSe	K 5	NiSe	H 4	SnCl ₆ (NH ₄) ₂	K 11
Mg ₂ Si	K 6	Os	H 1	SnO	T 3
Mg ₂ Sn	K 6	OsO ₂	T 4	SnO ₂	T 4
Mn	K 16 T 2	P	H 10	Sr	—
MnCO ₃	H 8	PH ₄ J	T 3	SrCl ₂	K 6
MnF ₂	T 4	Pb	K 2	SrF ₂	K 6
MnO	K 5	PbF ₂	K 6	Sr(NO ₃) ₂	K 13
MnO ₂	T 4	Pb(NO ₃) ₂	K 13	SrO	K 5
Mn(OH) ₂	H 2	PbO	T 3	SrS	K 5
MnS	K 5	PbO ₂	T 4	SrSO ₄	R 1
MnS ₂	K 9	PbS	K 5	SrSe	K 5
Mo	K 1	PbSO ₄	R 1	SrTe	K 5
MoO ₂	T 4	PbSe	K 5	Ta	K 1
MoO ₄ Ag ₂	K 10	PbTe	K 5	TaC	K 5
MoS ₂	H 5	Pd	K 2	Te	H 11
Na	K 1	PdCl ₄ K ₂	T 9	TeO ₂	T 4
NaBr	K 5	PdCl ₄ (NH ₄) ₂	T 9	Th	K 2
NaBrO ₃	K 14	PdCu	K 3	ThO ₂	K 6
NaCl	K 5	Pt	K 2	Ti	H 1
NaClO ₃	K 14	PtAs ₂	K 9	TiC	K 5
NaF	K 5	PtCl ₄ K ₂	T 9	TiN	K 5
NaHF ₂	H 9	PtCl ₆ K ₂	K 11	TiO ₂	T 4 T 5
NaJ	K 5	PtCl ₆ (NH ₄) ₂	K 11	Ti ₂ O ₃	H 7
NaN ₃	H 9	Rb	—	Tl	H 1
NaNO ₃	H 8	RbBr	K 5	TlBi	K 3
Nb	—	RbCl	K 5	TlBr	K 3
NbC	K 5	RbF	K 3	TlCl	K 3
NbN	K 5	RbJ	K 5	TlSb	K 3
NbO ₂	T 4	Rh	K 2		
NH ₄	—	Rh ₂ O ₃	H 7		
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	K 15				
NH ₄ Br	K 3 K 5				
NH ₄ Cl	K 3 K 5				

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

7		8			9	
U	—	Zn	H 1	Zr	H 1	
UO ₂	K 6	ZnAg	K 3	ZrC	K 5	
V	K 1	ZnAu	K 3	ZrN	K 5	
VC	K 5	Zn(CN ₄)K ₂	K 10	ZrO ₂	K 6	
VN	K 5	ZnCO ₃	H 8	ZrS ₂	H 2	
VO ₂	T 4	ZnCu	K 3	ZrSe ₂	H 2	
V ₂ O ₃	H 7	ZnF ₂	T 4	ZrSiO ₄	T 4	
W	K 1	ZnO	H 3			
WO ₂	T 4	ZnS	K 4 H 3			
		ZnSe	K 4			

II. Teil: Beschreibung der Gittertypen.

Angegeben ist die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle, deren Größe (Kantenlängen a, b, c in Ångström und Kantenwinkel α, β, γ) und die Koordinaten der Atomlagen, ausgedrückt in Bruchteilen der Kantenlänge.

An der Spitze jedes Kristallsystemes ist die Gleichung zur Berechnung des Reflexionswinkels ϑ der Strahlung mit der Wellenlänge λ bei Reflexion an der Netzebene mit den Indizes h, k, l aufgeführt.

Eine in dankenswerter Weise von Herrn Dr.-Ing. Dehlinger bearbeitete Zusammenstellung von Netzebenen, die bei dem betreffenden Gitter immer Reflexionen liefern, ist bei jedem Gittertypus mit dem Kennzeichen CR (= Charakteristische Reflexionen) angegeben.

I. Kubische Gitter.

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

K. 1. Körperzentriert-kubisches Gitter.

2 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Raumgruppen: $O_h^2, O_h^3, O_h^4, O_h^6$.

CR: (0 1 1), (0 0 2), (1 1 2).

	Cr	α -Fe	β -Fe ¹	K ²	Li	Mo	Na	Ta	V	W
a	2,88	2,87	2,93	5,20	3,50	3,14	4,30	3,27	3,04	3,15

¹ Bei 1425° C. ² Bei -150° C.

K. 2. Flächenzentriert-kubisches Gitter.

4 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0), $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$. Raumgruppen: O_h^4, O_h^5 .

CR: (1 1 1), (0 0 2), (0 2 2).

	Ag	Al	Au	Ca	β -Ce ¹	β -Co	Cu	γ -Fe ²	Fe ₃ Si	Ir	Ni	Pb	Pd	Pt	Rh	Th
a	4,08	4,04	4,07	5,56	5,12	3,55	3,60	3,63	—	3,82	3,52	4,92	3,86	3,91	3,82	5,04

Verwandt ist Cu₃Au, hergestellt durch langes Tempern bei langsamer Abkühlung, $a = 3,75$ Å. Anfangspunkte der Teilgitter Au (0 0 0), Cu $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$.

¹ Elektrolytisch hergestellt. ² Bei 1100° C.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

K. 3. Cäsiumchlorid-Typus. CsCl.

1 Molekül in der Zelle.

2 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$,

Raumgruppe O_h^1 .

d. h. die beiden Gitter sind gegeneinander in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke $\frac{1}{2}$ verschoben.

CR: (0 1 1), (0 0 2), (1 1 2).

	AgZn	AuZn	CsBr	CsCl	CsJ	CuPd	CuZn	NH ₄ Br	NH ₄ Cl	NiAl	RbF	TlBi	TlBr	TlCl	TlSb
<i>a</i>	3,16	3,15	4,29	4,11	4,56	2,99	2,95	3,99	3,86	2,82	3,66	3,98	3,97	3,84	3,84

K. 4. Zinkblende-Typus. ZnS.

Raumgruppe T_d^2

4 Moleküle in der Zelle.

(für Diamant O_h^1).

2 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$,

d. h. die beiden Gitter sind gegeneinander in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke $\frac{1}{2}$ verschoben.

CR: (1 1 1), (0 2 2), (3 1 1).

	β -AgJ	AlSb	C ¹	CSi ²	β -CdS	CdTe	CuBr	CuCl	CuJ	Ge
<i>a</i>	6,49	6,13	3,56	4,37	5,82	6,44	5,75	5,40	6,10	5,63

	HgS ³	HgSe	HgTe	Si	Sn ⁴	ZnS ⁵	ZnSe
<i>a</i>	5,85	6,07	6,36	5,43	6,46	5,43	5,61

¹ Diamant. ² „Amorph“. ³ Metacinnabarit (schwarz). ⁴ Graues Zinn, stabil unterhalb 18° C. ⁵ Zinkblende.

K. 5. Steinsalz-Typus. NaCl.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppen: O_h^1, O_h^2 .

2 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$,

d. h. die beiden Gitter sind gegeneinander in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke $\frac{1}{2}$ verschoben.

CR: (0 0 2), (0 2 2), (2 2 2).

	AgBr	AgCl	BaO	BaS	BaSe	CaO	CaS	CaSe	CdO	CoO
<i>a</i>	5,78	5,54	5,50	6,35	6,62	4,79	5,68	5,91	4,72	4,24

	α -CsF	FeO	KBr	KCl	KF	KJ	LiBr	LiCl	LiF	LiH
<i>a</i>	6,01	4,29	6,57	6,28	5,33	7,05	5,49	5,13	4,14	4,10

	LiJ	MgO	MgS	MgSe	MnO	MnS	NaBr	NaCl ¹	NaF	NaJ
<i>a</i>	6,06	4,20	5,08	5,43	4,40	5,21	5,94	5,6280	4,62	6,46

¹ Bezugsnormale für alle Wellenlängenmessungen der Röntgenspektroskopie. Natürlicher mitteldeutscher Steinsalzkristall. Für chemisch reines kristallisiertes NaCl ist $a = 5,626 \text{ \AA}$ (Goldschmidt).

Tabelle 49. (Fortsetzung.)
 CR: (0 0 2), (0 2 2), (2 2 2). (Fortsetzung.)

	NbC	NbN	β -NH ₄ Br ¹	β -NH ₄ Cl ¹	NH ₄ J	NiO	PbS	PbSe	PbTe	
<i>a</i>	4,40	4,41	6,90	6,53	7,20	4,17	5,91	6,16	6,34	
	RbBr	RbCl	RbJ	SrO	SrS	SrSe	SrTe	TaC	TiC	TiN
<i>a</i>	6,84	6,53	7,31	5,10	5,87	6,23	6,48	4,49	4,60	4,40
	VC	VN	ZrC	ZrN						
<i>a</i>	4,30	4,28	4,76	4,63						

¹ Bei 250° C.

K. 6. Flußspat-Typus. CaF₂.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^5 .

3 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten

Ca (0 0 0) und F ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$).

Die 2 F-Gitter sind gegenüber dem Ca-Gitter in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke $+\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{1}{4}$ verschoben.

CR: (1 1 1), (0 2 2), (0 0 4).

	BaF ₂	CaF ₂	CdF ₂	CeO ₂	Cu ₂ S	Cu ₂ Se	Li ₂ O	Li ₂ S	Mg ₂ Pb	Mg ₂ Si
<i>a</i>	6,20	5,46	5,40	5,41	5,59	5,75	4,61	5,70	6,75	6,39
	Mg ₂ Sn	β -PbF ₂	SrCl ₂	SrF ₂	ThO ₂	UO ₂	ZrO ₂			
<i>a</i>	6,78	5,93	7,00	5,86	5,61	5,47	5,08			

K. 7. Cuprit-Typus. Cu₂O.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^4 .

Ein körperzentriertes O-Gitter und ein flächenzentriertes Cu-Gitter sind in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke $\frac{1}{4}$ gegeneinander verschoben; also Anfangspunkte (0 0 0) bzw. ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$).

CR: (0 1 1), (1 1 2), (0 2 2).

	Ag ₂ O	Cu ₂ O
<i>a</i>	4,69	4,26

Verwandt ist das CaC₂-Gitter; der Platz eines O-Atomes im Cupritgitter wird nunmehr vom Schwerpunkt eines aus 4 C-Atomen bestehenden Tetraeders eingenommen, an die Stelle der Cu-Atome treten Ca-Atome.

CR: (0 0 2), (0 2 2), (4 2 0).

	CaC ₂
<i>a</i>	5,73

Das CaC₂-Gitter enthält außerdem 1 Parameter $p = -\frac{1}{10}$.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

K. 8. Christobalit-Typus. SiO₂.

8 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^7 .

2 flächenzentrierte Si-Gitter mit den Anfangspunkten (0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und 4 flächenzentrierte O-Gitter mit den Anfangspunkten

$$(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}), (\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}), (\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}), (\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}).$$

$$\text{CR: } (1\ 1\ 1), (0\ 2\ 2), (2\ 2\ 2).$$

	SiO ₂ (β-Christobalit)
<i>a</i>	7,12

K. 9. Pyrit-Typus. FeS₂.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe T_h^6 .

Das flächenzentrierte Gitter der Fe-Atome hat den Anfangspunkt (0 0 0). Die 8 S-Gitter haben die Anfangspunkte

$$\pm \begin{pmatrix} p & p & p \\ p + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - p & \bar{p} \\ \bar{p} & p + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - p \\ \frac{1}{2} - p & \bar{p} & p + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

und enthalten 1 Parameter.

$$\text{CR für I: } (1\ 1\ 1), (0\ 1\ 2), (1\ 1\ 2).$$

$$\text{CR für II, III, IV: } (1\ 1\ 1), (0\ 0\ 2), (0\ 2\ 2).$$

	CO ₂ (fest)	FeS ₂	MnS ₂ ¹	PtAs ₂
<i>a</i>	5,62	5,38	—	5,92
<i>p</i>	0,11	0,39	0,40	0,39
	I	II	III	IV

¹ Hauerit.

Verwandt ist das KCN-Gitter, (CN) tritt an die Stelle der S₂-Gruppe.

Raumgruppe T_4 .

$$\text{CR: } (0\ 0\ 2), (0\ 2\ 2), (2\ 2\ 2).$$

	KCN	Co(AsS)	Ni(AsS)	Ni(SbS)
<i>a</i>	6,55	5,65	5,63	5,91
<i>p</i>	0,45	—	—	—

K. 10. Spinell-Typus. (MgO₄)Al₂.

8 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^7 .

Sämtliche Atomgitter flächenzentriert; Anfangspunkte

$$\text{Mg } (0\ 0\ 0) \text{ und } (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}), \quad \text{Al } (\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}), (\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8}), (\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}), (\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}),$$

$$\text{O } (p\ p\ p), (p\ \bar{p}\ \bar{p}), (\bar{p}\ p\ \bar{p}), (\bar{p}\ \bar{p}\ p),$$

ferner 4 Werte aus den eben angeschriebenen ableitbar, wenn überall $-p$ geschrieben und $\frac{1}{2}$ addiert wird, also $(\frac{1}{2} - p\ \frac{1}{2} - p\ \frac{1}{2} - p)$ usw.

$$\text{CR: } (0\ 0\ 4), (0\ 4\ 4), (0\ 0\ 8).$$

	(MgO ₄)Al ₂	(MoO ₄)Ag ₂	Fe ₃ O ₄ ¹
<i>a</i>	8,07	9,26	8,37
<i>p</i>	0,37	0,37	0,37

¹ Magnetit.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

Verwandt sind folgende Strukturen mit 2 Parametern:

	Cd(CN ₄)K ₂	Hg(CN ₄)K ₂	Zn(CN ₄)K ₂
<i>a</i>	12,84	12,76	12,54
<i>p_C</i>	0,34	0,34	0,34
<i>p_N</i>	0,40	0,40	0,40

K. 11. Kaliumplatinchlorid-Typus. (PtCl₆)K₂.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^2 .

Sämtliche Atomgitter flächenzentriert; Anfangspunkte

Pt (0 0 0), K ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) und ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$), Cl $\pm(p\ 0\ 0)$, $\pm(0\ p\ 0)$, $\pm(0\ 0\ p)$.

CR: (0 2 2), (0 4 4), (4 4 4).

	Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	Ni(NH ₃) ₆ Br ₂	Ni(NH ₃) ₆ J ₂	(PtCl ₆)K ₂
<i>a</i>	10,09	10,48	11,01	9,7
<i>p</i>	0,24	0,24	0,24	0,16

	(PtCl ₆)(NH ₄) ₂	SiF ₆ (NH ₄) ₂	(SnCl ₆)K ₂	(SnCl ₆)(NH ₄) ₂
<i>a</i>	9,84	8,38	9,96	10,05
<i>p</i>	0,23	0,21	0,25	0,25

K. 12. Arsenrioxyd-Typus. As₂O₃.

16 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe O_h^2 .

Sämtliche Atomgitter flächenzentriert; Einzelheiten dieser dem Diamantgitter ähnlichen Struktur mit 2 Parametern siehe bei Ewald.

CR: (2 2 2), (0 0 4), (0 4 4).

	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
<i>a</i>	11,06	11,14

2 Parameter.

K. 13. Bariumnitrat-Typus. Ba(NO₃)₂.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe T_h^6 .Die Ba-Atome bilden ein flächenzentriertes Gitter. Die Struktur entsteht aus dem Pyrit-Typus, wenn die S₂-Gruppen durch (NO₃)₂ ersetzt werden.

Insgesamt 3 Parameter; Einzelheiten siehe bei Ewald.

CR: (1 1 3), (2 2 2), (0 0 4).

	Ba(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
<i>a</i>	8,11	7,60	7,84	7,81

und 3 Parameter.

K. 14. Natriumchlorat-Typus. NaClO₃.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe T^3 .

Insgesamt 4 Parameter, deren Bestimmung noch unsicher ist.

CR: (1 1 1), (0 1 2), (1 2 3).

	NaClO ₃	NaBrO ₃
<i>a</i>	6,56	6,71

und 4 Parameter.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

K. 15. Alaun-Typus.

4 Moleküle in der Zelle.

Komplizierte und noch nicht völlig erforschte Struktur mit 11 Parametern. Näheres siehe bei Ewald.

CR: (1 1 1), (0 0 2), (0 2 2).

	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
a	12,08	12,0	11,93	12,14

und 11 Parameter.

K. 16. Sonstige kubische Gittertypen.

Genauere Atomlagen noch unbekannt.

α -Mn¹ 56 Atome in der Zelle $a = 8,89 \text{ \AA}$.
CR: (3 3 0), (3 3 2), (5 1 0).

β -Mn² 20 Atome in der Zelle $a = 6,29 \text{ \AA}$.
CR: (2 2 1), (3 1 0), (3 1 1).

¹ Bei gewöhnlicher Temperatur stabil.

² Bei höherer Temperatur stabil.

II. Tetragonale Gitter.

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right).$$

T. 1. Körperzentriert-tetragonales Gitter.

4 Atome in der Zelle.

Raumgruppe D_{4h}^{19} .

2 körperzentrierte Gitter mit den Anfangspunkten (0 0 0) und $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

CR: (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0).

	Sn (weißes Zinn) ¹
a	5,82
c	3,16
c/a	0,54

¹ Stabil bei Temperaturen oberhalb 18° C.

T. 2. Flächenzentriert-tetragonales Gitter.

4 Atome in der Zelle.

Raumgruppen: D_{4h}^1 , D_{4h}^6 , D_{4h}^9 , D_{4h}^{12} , D_{4h}^{14} , D_{4h}^{15} , D_{4h}^{17} .

4 einfache tetragonale Gitter mit den Anfangspunkten

(0 0 0), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$.

CR: (1 1 1), (2 0 0), (0 0 2).

	In	γ -Mn ¹	AuCu ²
a	4,58	3,77	3,98
c	4,86	3,53	3,72
c/a	1,06	0,94	0,93

¹ Hergestellt durch Elektrolyse.

² Hergestellt durch langes Tempern und langsame Abkühlung.

Au (0 0 0), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ und Cu $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

T. 3. Zinnoxidul-Typus. SnO.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe D_{4h}^7 .

4 einfache tetragonale Gitter mit den Anfangspunkten

Sn (0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, O $(0 \frac{1}{2} p)$ und $(\frac{1}{2} 0 \bar{p})$.

CR: (2 0 0), (0 0 4), (2 2 0).

	PH ₄ J	PbO	SnO
<i>a</i>	6,34	3,99	3,77
<i>c</i>	4,62	5,01	4,77
<i>c/a</i>	0,73	1,26	1,26
<i>p</i>	0,40	0,24	0,24

T. 4. Rutil-Typus. TiO₂.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: D_{4h}^{14} .

Körperzentriertes Gitter der Ti-Atome mit dem Anfangspunkt (0 0 0),

4 einfache Gitter der O-Atome mit den Anfangspunkten

 $(p p 0)$, $(\bar{p} \bar{p} 0)$, $(\frac{1}{2} - p \frac{1}{2} + p \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} + p \frac{1}{2} - p \frac{1}{2})$.

CR: (1 1 0), (2 2 0), (0 0 2).

	CoF ₂	FeF ₂	MgF ₂	MnF ₂	NiF ₂	ZnF ₂
<i>a</i>	4,70	4,83	4,62	4,87	4,65	4,72
<i>c</i>	3,18	3,36	3,06	3,31	3,08	3,14
<i>c/a</i>	0,68	0,69	0,66	0,68	0,66	0,67
<i>p</i>	—	—	0,31	—	—	—

	IrO ₂	MnO ₂	MoO ₂	NbO ₂	OsO ₂	PbO ₂	RuO ₂	SnO ₂	TeO ₂	TiO ₂ ¹	VO ₂	WO ₂
<i>a</i>	4,49	4,41	4,86	4,77	4,51	4,96	4,51	4,75	4,79	4,58	4,54	4,86
<i>c</i>	3,14	2,88	2,79	2,96	3,19	3,39	3,11	3,19	3,77	2,95	2,88	2,77
<i>c/a</i>	0,70	0,65	0,57	0,62	0,71	0,68	0,69	0,67	0,79	0,65	0,63	0,57
<i>p</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,31	—	0,31	—	—

¹ Rutil.Verwandt ist ZrSiO₄ (Zirkon).Raumgruppe: C_{4r}^{11} .

Verdopplung der Rutilzelle und abwechselnde Ersetzung der Ti-Atome durch Zr und Si.

$$a' = 9,20 \text{ \AA} \quad c = 5,88 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 0,64 \quad p = -$$

T. 5. Anatas-Typus. TiO₂.

8 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: D_{4h}^{19} .

Sämtliche Teilgitter sind flächenzentriert; Anfangspunkte

Ti (0 0 0) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.O $(0 0 p)$, $(0 0 \bar{p})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} + p)$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - p)$.

CR: (0 0 4), (4 0 0), (4 4 4).

Einzigere Vertreter Anatas TiO₂:

$$a = 5,27 \text{ \AA} \quad c = 9,37 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,78 \quad p = 0,21.$$

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

T. 6. Chalkopyrit-Typus. CuFeS_2 .

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: V_d^8 .

Pseudokubische Struktur, ähnlich dem Typus K 4.

Anfangspunkte der Teilgitter sind

Cu (0 0 0), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ und Fe $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

S $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} p)$, $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} p)$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \bar{p})$, $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \bar{p})$.

CR: (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1).

Einzigere Vertreter Chalkopyrit CuFeS_2 .

$$a = 5,23 \text{ \AA} \quad c = 5,15 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} \stackrel{\text{G}}{=} 0,98 \quad p = 0,21.$$

T. 7. Kaliumhydrofluorid-Typus. KHF_2 .

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: D_{4h}^{18} .

Lauter körperzentrierte Gitter; Anfangspunkte sind

K $(0 0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und H $(0 \frac{1}{2} 0)$ und $(\frac{1}{2} 0 0)$.

F $(p \ p + \frac{1}{2} \ 0)$, $(\frac{1}{2} - p \ p \ 0)$, $(\bar{p} \ \frac{1}{2} - p \ 0)$, $(p + \frac{1}{2} \ \bar{p} \ 0)$.

CR: (2 0 0), (2 2 0), (0 0 4).

	KHF_2	KN_3	KCNO^1
<i>a</i>	5,67	6,09	6,07
<i>c</i>	6,81	7,06	7,03
<i>c/a</i>	1,20	1,16	1,16
<i>p</i>	0,14	0,14	0,13

¹ Zugehörigkeit fraglich.

T. 8. Kalomel-Typus. Hg_2Cl_2 .

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: D_{4h}^4 .

4 flächenzentrierte Gitter mit den Anfangspunkten

Hg $(0 0 p)$, $(0 0 \bar{p})$ und Cl $(\frac{1}{2} 0 q)$, $(\frac{1}{2} 0 \bar{q})$.

CR: (1 0 1), (1 1 0), (2 2 0).

	Hg_2Br_2	Hg_2Cl_2	Hg_2J_2
<i>a</i>	6,61	6,30	6,95
<i>c</i>	11,16	10,88	11,57
<i>c/a</i>	1,69	1,73	1,67
<i>p</i>	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
<i>q</i>	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$

T. 9. Tetrachloroplatinsaures Kalium-Typus $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$.

1 Molekül in der Zelle.

Anfangspunkte der Teilgitter

Raumgruppe: D_{4h}^4 .

Pt (0 0 0) und K $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$.

Cl $(p \ p \ 0)$, $(p \ \bar{p} \ 0)$, $(\bar{p} \ p \ 0)$, $(\bar{p} \ \bar{p} \ 0)$.

CR: (2 2 0), (2 2 2), (4 0 0).

	$[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$	$[\text{PdCl}_4](\text{NH}_4)_2$	$[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$
<i>a</i>	7,04	7,21	6,99
<i>c</i>	4,10	4,26	4,13
<i>c/a</i>	0,58	0,59	0,59
<i>p</i>	0,23	0,23	0,23

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

III. Rhombische Gitter.

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right).$$

R. 1. Baryt-Typus. BaSO₄.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: V_h^{16} .

Komplizierte Struktur mit 4 Parametern; Bestimmung der Atomlagen nicht eindeutig.

Näheres siehe Ewald.

CR: (2 0 0), (2 1 0), 0 0 2).

	BaSO ₄	PbSO ₄	SrSO ₄
<i>a</i>	8,85	8,45	8,36
<i>b</i>	5,43	5,38	5,36
<i>c</i>	7,13	6,93	6,84

und 4 Parameter.

R. 2. Anhydrit-Typus. CaSO₄.

4 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: V_h^{17} .

Komplizierte Struktur mit 6 Parametern; Näheres siehe bei Ewald.

Einzigster Vertreter: Anhydrit CaSO₄. *a* = 6,24 Å *b* = 6,98 Å *c* = 6,98 Å und 6 Parameter.

R. 3. Rhombische Gitter mit noch unerforschten Atomlagen.

	CaCO ₃ ¹	CsBr ₂ J	Cs ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	S	Fe ₃ C ²	CsJ ₃
<i>a</i>	4,94	6,57	6,22	5,73	5,95	10,61	4,52	6,82
<i>b</i>	5,72	9,18	8,20	7,42	7,73	12,87	5,07	9,95
<i>c</i>	7,94	10,66	10,88	10,01	10,56	24,56	6,74	11,01
Raumgruppe	V_h^{16}					V_h^{24}	?	?

¹ Aragonit.

² CR: (0 2 2), (1 1 3), (2 3 3), (4 0 0), (0 0 6).

IV. Hexagonale und rhombische Gitter.

Angabe der Atomlagen in hexagonalen Koordinaten, falls nicht ausdrücklich „rhomboedrische Koordinaten“ hinzugefügt ist.

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right] \quad (\text{hexagonal}).$$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} \quad (\text{rhomboedrisch}).$$

H 1. Hexagonale dichteste Kugelpackung.

2 Atome in der Zelle.

Raumgruppe: D_{6h}^4 .

2 einfache hexagonale Gitter mit den Anfangspunkten (000) und $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3})$.

Im Idealfall $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63_3$.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

CR: (002), (101), (110).

	Be	Cd	α -Ce	α -Co	Hf	Mg	Os	Ru	Ti	Tl	Zn	Zr
<i>a</i>	2,28	2,96	3,65	2,51	3,32	3,22	2,71	2,69	2,97	3,40	2,67	3,23
<i>c</i>	3,61	5,63	5,96	4,11	5,46	5,23	4,32	4,27	4,72	5,51	4,95	5,14
<i>c/a</i>	1,58	1,89	1,63	1,63	1,64	1,62	1,59	1,59	1,59	1,62	1,86	1,59

H 2. Bruzit-Typus. Mg (OH)₂.

1 Molekül in der Zelle.

Raumgruppe: D_{3d}⁵.

Anfangspunkte der Mg- und O-Gitter sind

Mg (000) O ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} p$), ($\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{p}$).

CR: (110), (220), (300).

	Ca(OH) ₂	Cd(OH) ₂	CdJ ₂	Mg(OH) ₂	Mn ¹ (OH) ₂	Ni(OH) ₂	ZrS ₂	ZrSe ₂
<i>a</i>	3,52	3,47	4,24	3,13	3,34	3,07	3,68	3,79
<i>c</i>	4,93	4,64	6,84	4,75	4,68	4,61	5,85	6,18
<i>c/a</i>	1,40	1,35 ₅	1,61	1,52	1,40	1,50	1,59	1,63
<i>p</i>	0,22	0,33	0,24	0,22	0,22	—	0,25	0,25

¹ Pyrochroit.

H 3. Wurtzit-Typus. ZnS.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe: C_{6v}⁴.

Zn-Atome und S-Atome bilden je ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung mit den Anfangspunkten Zn (000) und S (00 *p*).

CR: (100), (002), (101).

	α -AgJ	AlN	BeO	α -CdS	(NH ₄)F	ZnO	ZnS
<i>a</i>	4,59	3,11	2,70	4,14	4,59	3,22	3,84
<i>c</i>	7,50	4,98	4,39	6,72	7,02	5,16	6,28
<i>c/a</i>	1,63	1,60	1,63	1,62	1,54	1,61	1,64
<i>p</i>	0,38	0,38	0,38	0,38	—	0,38	0,38

H 4. Nickelarsenid-Typus. NiAs.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe C_{6v}⁴.

Anfangspunkte der Teilgitter sind

Ni (000), (00 $\frac{1}{2}$) und As ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} p$), ($\frac{2}{3} \frac{1}{3} p + \frac{1}{2}$).

CR: (001), (011), (210).

	C ¹	CoS	FeS	FeSe	NiAs	NiS	NiSb	NiSe
<i>a</i>	2,46	3,37	3,43	3,61	3,61	3,42	3,92	3,66
<i>c</i>	6,79	5,14	5,79	5,87	5,03	5,30	5,11	5,33
<i>c/a</i>	2,75	1,53	1,69	1,63	1,39	1,55	1,30	1,46
<i>p</i>	<0,02	—	0,25	—	0,25	0,25	—	—

¹ Graphit.

H 5. Molybdenit-Typus. MoS₂.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe D_{6h}².

Anfangspunkte der Teilgitter sind

Mo (000), ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$) und S (00 *p*), (00 \bar{p}), ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} + p$), ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - p$).

CR: (203), (205), (008).

Einziger Vertreter MoS₂ *a* = 3,14 Å, *c* = 12,30 Å, *c/a* = 3,84, *p* = $\frac{3}{8}$.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

H. 6. Karborund-Typus. SiC.

Drei verschiedene Modifikationen des Karborund mit drei verschiedenen Kristallstrukturen, für welche charakteristisch ist, daß jedes Atom der einen Art von 4 Atomen der anderen tetraedrisch im Abstand 1,9 Å umgeben ist.

SiC I. 15 Moleküle in der Zelle; ein Parameter. Raumgruppe C_{3v}^5 .
 $a = 3,09_5 \text{ Å}$, $c = 37,95 \text{ Å}$, $c/a = 12,25$.
 CR: (0 0 6), (1 2 4), (2 3 4).

SiC II. 6 Moleküle in der Zelle; ein Parameter. Raumgruppe C_{6v}^4 .
 $a = 3,09_5 \text{ Å}$, $c = 15,17 \text{ Å}$, $c/a = 4,90$.
 CR: (1 0 2), (0 0 6), (1 0 9).

SiC III. 4 Moleküle in der Zelle; ein Parameter. Raumgruppe C_{6v}^4 .
 $a = 3,09_5 \text{ Å}$, $c = 10,10 \text{ Å}$, $c/a = 3,26_2$.
 CR: (1 0 2), (1 2 2), (1 0 6).

Einzelheiten siehe bei Ott (Zeitschr. f. Kristall., Bd. 62 u. 63. 1925/26).

H. 7. Korund-Typus. Al_2O_3 .

Rhomboedrische Koordinaten.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe D_{3d}^6 .

Anfangspunkte der Teilgitter sind

Al ($p p p$), ($p \bar{p} \bar{p}$), ($\frac{1}{2} - p \frac{1}{2} - p \frac{1}{2} - p$), ($\frac{1}{2} + p \frac{1}{2} + p \frac{1}{2} + p$).
 O ($q \bar{q} 0$), ($\bar{q} 0 q$), ($0 q \bar{q}$), ($\frac{1}{2} - q \frac{1}{2} + q \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2} + q \frac{1}{2} \frac{1}{2} - q$), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} - q \frac{1}{2} + q$).
 CR: (3 0 0), (5 1 0), (4 3 0).

	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Rh_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3
a	5,12	5,35	5,42	5,47	5,37	5,43
α	55° 17'	54° 58'	55° 17'	55° 40'	56° 48'	53° 53'
p	0,11	—	0,11	—	—	—
q	0,30	—	0,29	—	—	—

H. 8. Kalkspat-Typus. $CaCO_3$.

Rhomboedrische Koordinaten.

2 Moleküle in der Zelle.

Raumgruppe D_{3d}^6 .

Anfangspunkte der Teilgitter sind

Ca ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) und ($\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$) und C (0 0 0), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).
 O ($p \bar{p} 0$), ($\bar{p} 0 p$), ($0 p \bar{p}$), ($\frac{1}{2} - p \frac{1}{2} + p \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2} + p \frac{1}{2} \frac{1}{2} - p$), ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} - p \frac{1}{2} + p$).
 CR: (1 3 0), (2 1 1), (4 0 0).

	$CaCO_3$	$FeCO_3^1$	$MgCO_3^2$	$MnCO_3^3$	$NaNO_3$	$ZnCO_3^4$
a	6,36	5,82	5,61	5,84	6,32	5,62
α	46° 6'	47° 45'	48° 12'	47° 45'	48° 6'	48° 23'
p	0,25	0,27	—	0,27	0,25	—

¹ Siderit. ² Magnesit. ³ Rhodochrosit. ⁴ Galmei.

Verwandt ist $CaMg(CO_3)_2$ Dolomit.

Raumgruppe C_{3i}^2 .

Jede 2. Netzebene (1 1 1) enthält Mg statt Ca.

$a = 6,02 \text{ Å}$, $\alpha = 47^\circ 7'$, $p = 0,25$.

Tabelle 49. (Fortsetzung.)

H. 9. Caesiumdichlorojodid-Typus CsJCl_2 .
 Rhomboedrische Koordinaten. Raumgruppe D_{3h}^2 .
 1 Molekül in der Zelle.

Anfangspunkte der Teilgitter sind
 Cs (0 0 0), J ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), Cl ($p p p$), ($\bar{p} \bar{p} \bar{p}$).
 CR: (1 1 1), (1 1 0), (1 0 2).

	CsJCl_2	NaHF_2	NaN_3
a	5,46	5,17	5,48
α	70° 42'	39° 44'	38° 43'
p	0,31	0,42	0,42

H. 10. Antimon-Typ.
 Rhomboedrische Koordinaten. Raumgruppe D_{3d}^5 .
 2 Atome in der Zelle.

Anfangspunkte der Teilgitter sind
 ($p p p$) und ($\bar{p} \bar{p} \bar{p}$).
 Pseudokubische Struktur, verwandt dem Typus K 5.
 CR: (2 0 0), (2 2 0), ($\bar{2} \bar{2} 0$).

	As	Bi	P	Sb
a	4,14	4,73	5,96	4,50
α	54° 7'	57° 16'	60° 16'	56° 37'
p	0,23	0,23	—	0,23

H. 11. Selen-Typus.
 3 Atome in der Zelle. Raumgruppen D_{3d}^4 und D_{3d}^5 .

Anfangspunkte der Teilgitter sind ($p 0 0$), ($\bar{p} \bar{p} \frac{2}{3}$), ($0 p \frac{1}{3}$).
 CR: (2 0 0), (2 2 0), ($\bar{2} \bar{2} 0$).

	Se	Te
a	4,35	4,44
c	4,96	5,90
c/a	1,14	1,33
p	0,22	0,27

Verwandt ist HgS (Zinnober)
 $a = 4,16 \text{ \AA}$ $c = 9,54 \text{ \AA}$ $c/a = 2,29$ $p = \frac{1}{3}$ $q = \frac{1}{3}$.
 3 Moleküle in der Zelle.

Anfangspunkte der Teilgitter sind
 Hg ($p 0 \frac{2}{3}$), ($\bar{p} \bar{p} 0$), ($0 p \frac{1}{3}$) und S ($q 0 \frac{1}{3}$), ($\bar{q} \bar{q} \frac{1}{3}$), ($0 q \frac{2}{3}$).

H. 12. Quarz-Typus SiO_2 .
 3 Moleküle in der Zelle. Raumgruppen D_6^4 oder D_6^5 .

Anfangspunkte der Teilgitter sind
 Si ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$), ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{3}$), ($\frac{1}{2} 0 \frac{2}{3}$) und O ($\bar{p} p \frac{1}{2}$), ($p \bar{p} \frac{1}{2}$), ($2p p \frac{5}{6}$), ($2\bar{p} \bar{p} \frac{5}{6}$), ($p 2p \frac{1}{6}$), ($\bar{p} 2\bar{p} \frac{1}{6}$).
 CR: (1 0 1), (0 0 3), (1 2 1).

Einzigster Vertreter
 β -Quarz SiO_2 $a = 4,89 \text{ \AA}$ $c = 5,38 \text{ \AA}$ $c/a = 1,10$ $p = 0,21$.
 α -Quarz hat eine sehr ähnliche Struktur.

Nähere Angaben über die Atomlagen, soweit diese überhaupt bekannt sind, finden sich bei Ewald: Handb. d. Physik 24. S. 355 ff. 1927.
Tabelle 50. Kristallstrukturen von organischen Verbindungen.

Name	Chem. Formel	Kristall- system	Achsenlängen (in Ångström) und Achsenwinkel			Raumgruppe	
			a	b	c		β
Äthan	$(\text{CH}_3)_2$	hexag.	4,46	—	8,91	—	D_{6h}^4
Anthracen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	monokl.	8,58	6,02	11,18	125°	C_{2h}^2
Brenzensäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	"	5,44	5,18	21,6	97°5'	V_1^h, V_1^s, V_1^6
Benzol	C_6H_6	rhom.	9,7	7,4	6,85	91°20'	C_{2h}^2, V_1^h
Bernsteinsäure	$(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	monokl.	5,07	8,92	5,52	—	—
Bernsteinsäureanhydrit	$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	rhom.	6,93	11,66	5,39	95°15'	—
Brenzkatechin	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	monokl.	11,05	6,88	7,05	112°7'	—
1,2-Dinitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	"	7,95	13,0	7,45	90°	—
1,3- "	"	"	10,52	11,15	6,07	92°18'	—
1,4- "	"	"	14,1	6,93	7,23	—	—
<i>o</i> -Erythrit	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	tetrag.	12,76	—	6,80	—	C_{2h}^2
Fumarsäure	$(\text{HC} \cdot \text{COOH})_2$	trikl.	7,56	15,0	6,2	1	—
Harnstoff	$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	tetrag.	5,63	—	4,70	—	V_3^d
Hexabrombenzol	C_6Br_6	monokl.	8,44	4,04	17,3	116°30'	—
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	"	8,06	3,84	16,6	116°50'	C_{2h}^2
Hydrochinon	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	"	13,58	5,22	8,13	107°	—
Maleinsäure	$(\text{HC} \cdot \text{COOH})_2$	"	7,49	10,14	7,12	117°7'	—
Metalddehyd	$(\text{CH}_3\text{COH})_2$	"	10,34	—	4,10	—	C_{2h}^2, C_{2v}^2
Naphthalin	C_{10}H_8	tetrag.	8,34	6,05	8,69	122°49'	C_{2h}^2, C_{2v}^2
Oxalsäure	$(\text{COOH})_2$	monokl.	6,46	7,79	6,02	—	V_1^h
Oxalsäurehydrat	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rhom.	6,05	3,57	11,9	—	C_{2h}^2, C_{2v}^2
Pentaerythrit	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	monokl.	6,16	—	8,76	116°12'	—
Resorzin	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	tetrag.	9,56	10,25	5,64	—	C_{2h}^2, C_{2v}^2
Salizylsäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	rhom.	11,56	11,22	4,93	91°22'	—
Stearinsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	monokl.	5,60	7,83	50,9	59°40'	—
Tetrabrommethan ²	CBr_4	"	12,10	3,41	10,20	125°3'	C_{2h}^2, C_{2v}^2
Tetraiodmethan	CI_4	kub.	5,81	—	—	—	T_d^4
Triphenylmethan	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	rhom.	15,16	26,25	7,66	—	—
Urotropin	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	kub.	7,02	—	—	—	—
Weinsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	monokl.	7,69	6,04	6,20	100°17'	—
Zellulose (unbehandelt)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	rhom.	8,60	7,78	10,22	—	—
" (merzerisiert)	"	"	8,88	8,05	9,88	—	—
Zelluloseazetat	"	"	9,2	7,1	9,8	—	—
Zellulosenitrat	"	"	10,1	8,6	10,8	—	—

² Oberhalb einer Temp. von 47° C. Kubisch ($\alpha = 5,67$).

¹ $\alpha = 90^\circ 40'$, $\beta = 88^\circ 30'$, $\gamma = 89^\circ 48'$.

Die Elemente kristallisieren vorzugsweise im kubisch flächenzentrierten und kubisch raumzentrierten Gitter (Abb. 111 und 110) oder nach Art der hexagonalen dichtesten Kugelpackung (Abb. 178¹). Bei chemischen Salzen von der Formel AB findet sich häufig das Gitter des Steinsalz-

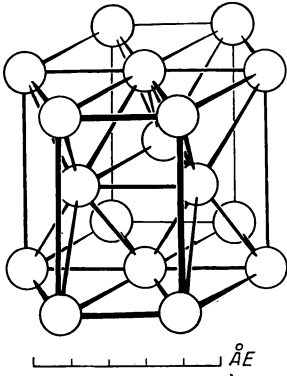


Abb. 178. Magnesium.

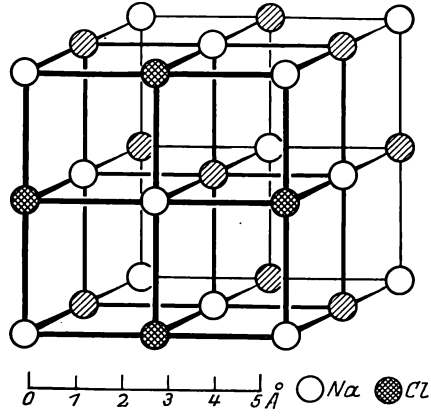


Abb. 179. Steinsalz (NaCl).

typus K 5 (Abb. 179). Die Gitterpunkte sind abwechselnd von Chlor- und Natriumatomen besetzt und zwar von elektrisch geladenen Atomen (Ionen). Jedes Natriumatom ist von mehreren Chloratomen in gleichen Abständen umgeben, so daß von der Abgrenzung einer als Molekül zusammenfaßbaren

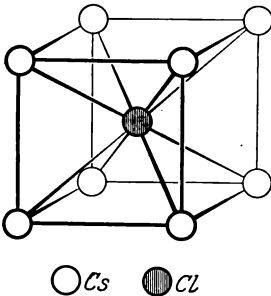


Abb. 180. Cäsiumchlorid (CsCl).

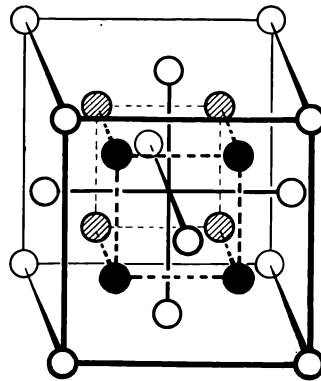
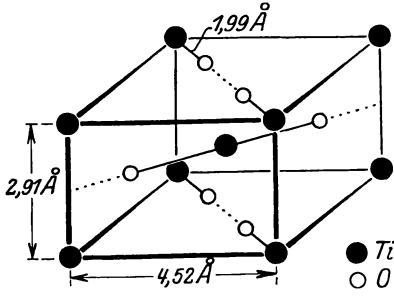


Abb. 181. Flußspat (CaF₂).

Atomgruppe nicht die Rede sein kann. Im Gegensatz dazu läßt die Struktur des Senarmontit Sb_2O_3 (K 12) (Abb. 183) als Baustein des Gitters deutlich den Molekülverband $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2$ erkennen. Bei

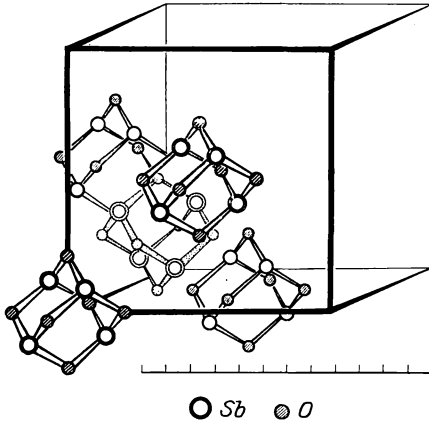
¹ Die Abb. 178—185 wurden von Herrn Prof. Ewald aus seinem Handbuchsartikel (Hdb. d. Phys. 24) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

organischen Stoffen kommen häufig solche Anordnungen vor, daß bestimmte Atome ohne weiteres als zusammengehörig auffallen, z. B. Urotropin (Abb. 185). Die Bindung der Atome im Molekül ist hier viel stärker als die Bindung von Molekül zu Molekül, so daß das Molekül als Baustein des Gitters auftritt. Es sei aber ausdrücklich betont, daß auch in

Abb. 182. Rutil (TiO_2).

allen diesen Fällen die Lage der Atome strukturtheoretisch aus einer Ineinanderstellung von einfachen Translationsgittern, deren Gitterpunkte mit Atomen besetzt sind, abgeleitet werden kann. Mitunter treten auch Atomrümpfe (Radikale) als abgrenzbare Gitterbestandteile auf, so z. B. die negativ geladene Atomgruppe CO_3 im Kalkspat (Typus H 8).

Das Cäsiumchloridgitter K 3 (Abb. 180) wird neben dem Flußspatgitter CaF_2 (Typus K 6, Abb. 181) von binären, d. h. aus zwei Atomen bestehenden Metallverbindungen bevorzugt. Unter den Oxyden sehr zahlreich vertreten ist der Rutiltypus T 4 (Abb. 182). Als Beispiel eines komplizierten Gitteraufbaues ist in Abb. 184 das Gitter des Spinells MgO_4Al_2 (Typus K 10) dargestellt.

Abb. 183. Senarmontit (Sb_2O_3).

Elemente und Verbindungen, die in verschiedenen Modifikationen auftreten, besitzen verschiedene Gitter. Zinksulfid kommt in der Natur als Mineral Zinkblende vor, das kubisch kristallisiert (Typus K 4) und als Mineral Wurtzit, das zum hexagonalen System gehört (Typus H 3). Beim Eisen wurden vier Modifikationen auf Grund der metallographischen Untersuchungen angenommen: α -Eisen

unterhalb von 769°C , dann das unmagnetische β -Eisen, das sich bei 898°C in γ -Eisen verwandelt und oberhalb von 1401° δ -Eisen. Die Röntgenstrukturforschung (Westgren und Phragmen, Wever) hat gezeigt, daß das Gitter des α - und des β -Eisens identisch ist (raumzentriert kubisches Gitter); das β -Eisen ist somit keine besondere Modifikation. Das γ -Eisen hat ein flächenzentriert kubisches Gitter und das δ -Eisen

wieder ein raumzentriert kubisches Gitter. Daß der Übergang vom magnetischen in den unmagnetischen Zustand nicht mit einer Änderung der Gitterstruktur verknüpft ist, wurde auch bei Nickel bestätigt gefunden (Wever).

Die Bestimmung der Struktur von organischen Kristallen, die wertvolle chemische Aufschlüsse über die Polymerisation, über die Lage der Ringebenen bei zyklischen Verbindungen, über die Konstitution der Fettsäuren unter anderem zu geben vermag, ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft und meist nicht ohne Hinzunahme von allgemein chemischen Gesichtspunkten durchzuführen. Die Lage der Wasserstoffatome kann ihrer geringen Streuwirkung wegen

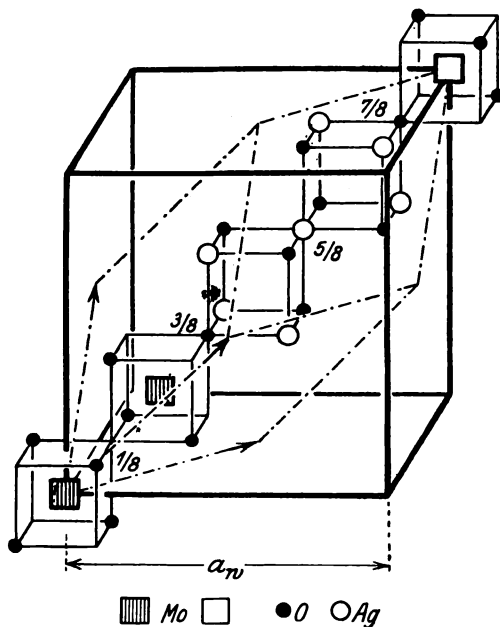


Abb. 184. Spinell ($MgO \cdot Al_2O_3$).

auf dem Röntgenbild überhaupt nicht festgestellt werden und eine Differenzierung der Atomlagen von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist wegen der nahezu gleichen Streuwirkung dieser drei Elemente äußerst schwierig. Infolgedessen sind die Angaben über organische Kristallstrukturen noch recht spärlich.

Als Beispiel für den inneren Zusammenhang verwandter Kristallstrukturen sei noch kurz die von dem Verfasser gemeinsam mit U. Dehlinger untersuchten Strukturen der Antimonoxyde erwähnt. Nach den chemischen

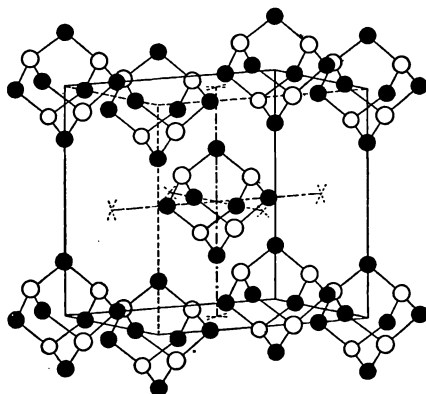
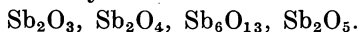


Abb. 185. Urotropin ($C_6H_{12}N_4$).

Untersuchungen von Simon und Mitarbeitern existieren im ganzen vier wohldefinierte Oxide des Antimons:



Es läßt sich nun aus den Röntgenbildern ableiten, daß der in Abb. 183 gezeichnete Molekülverband eines $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2$ Moleküls, der offenbar auf besonders starken inneren Bindungen beruht, in allen vier Strukturen erhalten bleibt und daß nur mit wachsender Oxydationsstufe in das Gittergerüst dieser Moleküle Sauerstoffatome eingelagert werden. Die Atombesetzung einer (110) Ebene¹ ist in Abb. 186 gezeichnet. Die

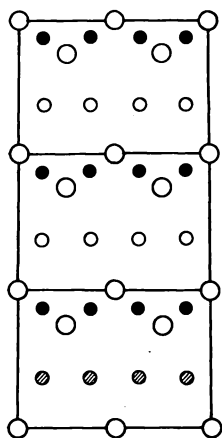


Abb. 186. (110) Ebene von Sb_2O_5 .

großen Kreise bezeichnen die Lage des Schwerpunktes der $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2$ Moleküle, die kleinen den Ort der Sauerstoffatome. Bei dem Antimonoxyd Sb_2O_3 fehlen sämtliche kleinen Kreise. Beim Übergang nach Sb_2O_4 werden die mit ausgefüllten Kreisen bezeichneten Sauerstoffatome eingelagert². Fügt man die mit schraffierten Kreisen gekennzeichneten Sauerstoffatome hinzu, so entsteht hieraus Sb_4O_{13} . Beim Übergang zu der höchsten Oxydationsstufe Sb_2O_5 werden noch die durch leere Kreisringe dargestellten Sauerstoffatome in das Gitter eingebaut. Nun ist kein Platz mehr für weitere Sauerstoffatome vorhanden. Auch ist es strukturtheoretisch verständlich, warum außer den genannten keine weiteren Zwischenoxyde zwischen Sb_2O_3 und Sb_2O_5 auftreten; diese wären nur möglich, wenn eine ganz andere Struktur unter Auf-

lösung des Molekülverbandes $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2$ sich bilden würde, was innerhalb der Reihe $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$ mit gleicher Struktur der Anfangs- und Endglieder außerordentlich unwahrscheinlich ist.

B. Grundzüge der Kristallchemie.

Ein zusammenfassender Überblick über die Fülle der Mannigfaltigkeit der Kristallstrukturen läßt sich erst gewinnen, wenn die Zusammenhänge zwischen dem inneren Aufbau der Kristalle und ihren chemischen Eigenschaften klargestellt sind. Die Lösung dieser Aufgabe, die das Ziel der Kristallchemie bildet, erfordert ein umfangreiches Tatsachenmaterial, dessen Sammlung erst durch Einführung des Röntgenverfahrens möglich wurde. Die Kristallchemie ist somit noch eine in ihren Anfängen steckende Wissenschaft; von den wichtigsten Problemen und ihren Lösungen ist im folgenden eine beschränkte Auswahl zur allgemeinen Orientierung geboten³.

¹ Sb_4O_{13} ist pseudokubisch (tetragonal $\frac{c}{a} = 3,0$), die anderen Oxyde sind kubisch.

² Unter gleichzeitiger Zusammenziehung des Gitters um 8 %.

³ Vgl. die ausführliche Darstellung bei H. Grimm: Handbuch der Physik 24, 466. 1927.

Von Bragg wurde die Frage aufgeworfen, ob ein Atom¹ eines Elementes in einem Kristallgitter immer denselben Raum beansprucht und im allgemeinen in bejahendem Sinne beantwortet. Versteht man unter dem Atomradius den Abstand vom Atommittelpunkt bis zum Berührungspunkt mit dem Nachbaratom, wobei beide Atome der Einfachheit halber als kugelförmig angenommen werden, so ist die Summe der Atomradien zweier benachbarter Atome gleich dem Abstand der Atommittelpunkte im Gitter und kann somit aus der Gitterstruktur zahlenmäßig ermittelt werden. Durch die umfassenden Untersuchungen von V. M. Goldschmidt wurde der Gültigkeitsbereich des Gesetzes der Konstanz der Atomradien klargestellt und scharf umgrenzt.

Nach Goldschmidt gibt es verschiedene Strukturgruppen, die die Eigenschaft haben, daß in den Gittern einer Gruppe das Atom eines Elementes stets denselben Raum einnimmt. Das Kennzeichen der verschiedenen Gruppen ist der elektrische Ladungszustand der Atome (neutrale Atome bzw. Ionen)².

Zur Gruppe der Ionengitter³ gehört der Steinsalz-, Cäsiumchlorid und Fluorittypus (K 5, K 3, K 6). Verbindungen von der Art des Steinsalzes heißen „heteropolare Verbindungen“; die Bindungskräfte zwischen den Atomen werden durch die elektrostatischen Anziehungen der ungleichnamig geladenen Atome bewirkt. Bei dem Steinsalzgitter (Abb. 179) sind die Gitterpunkte abwechselnd besetzt von einem einfach positiv geladenen Natriumion und einem einfach negativ geladenen Chlorion. Die Anziehungskräfte sind im Gleichgewicht, weil jedes Ion von den Ionen anderen Vorzeichens nach den verschiedenen Richtungen hin in gleichen Abständen umgeben ist. In Gittern der genannten Type ist der Atomradius konstant; für ein Chlorion ist z. B. $r = 1,81 \text{ \AA}$.

Zu der anderen Gruppe, bei der die Gitterpunkte mit neutralen Atomen besetzt sind, gehören die Gitter der Elemente (K 1, K 2, H 1) sowie der Zinkblende-, Wurtzit- und Cuprittypus (K 4, H 3, K 7). Diese Verbindungen gehören zu der Klasse der „homöopolaren Verbindungen“. Innerhalb dieser Gruppe ergeben sich wieder in allen Gittern konstante Atomradien, z. B. für das Chloratom $r = 1,07 \text{ \AA}$.

Der Atomradius ist also bei gleicher elektrischer Ladung der Atome

¹ Das Atom besteht aus einem Kern, der von einer Elektronenhülle umgeben ist. Der oben definierte Atomradius ist ein Maß für die Wirkungssphäre des Atomes; er wird zum Unterschied vom „wahren“ Atomradius „scheinbarer“ oder „effektiver“ Atomradius genannt. Betreffs des Unterschiedes zwischen dem „wahren“ und dem „scheinbaren“ Atomradius vgl. Grimm, l. c.

² Positiv oder negativ geladene Atome, die somit ein oder mehrere Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen haben, werden „Ionen“ genannt.

³ Eine seltene Ausnahme bilden einige Verbindungen, wie TiN, TiC und andere, bei denen trotz der Zugehörigkeit zu einem der genannten Gittertypen die Gitterpunkte mit ungeladenen Atomen besetzt sind.

für ein und dasselbe Element, abgesehen von einer noch zu besprechenden Ausnahme, konstant. Die Zahlenwerte der Goldschmidtschen Bestimmungen sind in Tabelle 51 enthalten.

Tabelle 51. Atom- und Ionenradien nach Goldschmidt¹.

Elemente	Atomradius	Ionenradius	Elemente	Atomradius	Ionenradius
H	—	1,27 ⁻	Rh	1,34	0,69 ⁺⁺⁺
He	—	—	Pd	1,37	—
Li	1,56	0,78 ⁺	Ag	1,44	1,13 ⁺
Be	1,05	0,34 ⁺⁺	Cd	1,49	1,03 ⁺⁺
C	0,77	—	In	1,45	0,92 ⁺⁺⁺
N	0,71	—	Sn	1,40	2,15 ⁻⁻⁻⁻⁻ 0,74 ⁺⁺⁺⁺
O	0,60	1,32 ⁻⁻	Sb	1,34	0,90 ⁺⁺⁺
F	—	1,33 ⁺	Te	1,33	2,03 ⁻⁻ 0,89 ⁺⁺⁺⁺
Na	1,86	0,98 ⁺	J	1,36	2,20 ⁻ 0,94 ⁺⁺⁺⁺
Mg	1,62	0,78 ⁺⁺	Cs	2,55	1,65 ⁺
Al	1,43	0,57 ⁺⁺⁺	Ba	—	1,43 ⁺⁺
Si	1,13	0,39 ⁺⁺⁺⁺ 1,98 ⁻⁻⁻⁻⁻	La	—	1,22 ⁺⁺⁺
S	1,04	0,34 ⁺⁺⁺⁺⁺ 1,74 ⁻⁻	Ce	1,83	1,18 ⁺⁺⁺ 1,02 ⁺⁺⁺⁺
Cl	1,07	1,81 ⁻	Pr	—	1,16 ⁺⁺⁺ 1,00 ⁺⁺⁺⁺
Ar	1,92	—	Nd	—	1,15 ⁺⁺⁺
K	2,23	1,33 ⁻	Sm	—	1,13 ⁺⁺⁺
Ca	1,96	1,06 ⁺⁺	Eu	—	1,13 ⁺⁺⁺
Sc	1,51	0,83 ⁺⁺⁺	Gd	—	1,11 ⁺⁺⁺
Ti	1,49	0,64 ⁺⁺⁺⁺	Tb	—	1,09 ⁺⁺⁺ 0,89 ⁺⁺⁺⁺
V	1,32	0,61 ⁺⁺⁺⁺	Dy	—	1,07 ⁺⁺⁺
Cr	1,25	0,65 ⁺⁺⁺	Ho	—	1,05 ⁺⁺⁺
Mn	1,29	0,91 ⁺⁺ 0,52 ⁺⁺⁺⁺	Er	—	1,04 ⁺⁺⁺
Fe	1,26	0,83 ⁺ 0,67 ⁺⁺⁺	Tu I	—	1,04 ⁺⁺⁺
Co	1,26	0,82 ⁺	Yb	—	1,00 ⁺⁺⁺
Ni	1,24	0,78 ⁺⁺	Lu(Cp)	—	0,99 ⁺⁺⁺
Cu	1,27	—	Ta	1,42	—
Zn	1,33	0,83 ⁺⁺	W	1,37	0,68 ⁺⁺⁺⁺
Ga	1,33	0,62 ⁺⁺⁺	Hf	1,66	—
Ge	1,22	0,44 ⁺⁺⁺⁺	Os	1,31	0,67 ⁺⁺⁺⁺
As	1,16	0,69 ⁺⁺⁺	Ir	1,35	0,66 ⁺⁺⁺⁺
Se	1,13	1,91 ⁻⁻	Pt	1,38	—
Br	1,19	1,96 ⁻	Au	1,44	—
Rb	2,36	1,49 ⁻	Hg	1,49	1,12 ⁺⁺
Sr	—	1,27 ⁺⁺	Tl	1,99	1,49 ⁺ 1,05 ⁺⁺⁺
Y	—	1,06 ⁺⁺	Pb	1,74	1,32 ⁺ 0,84 ⁺⁺⁺⁺ 2,15 ⁻⁻⁻⁻⁻
Zr	1,62	0,87 ⁺⁺⁺⁺	Bi	1,46	—
Nb	1,43	0,69 ⁺⁺⁺⁺	Th	1,82	1,10 ⁺⁺⁺⁺
Mo	1,36	0,68 ⁺⁺⁺	U	—	1,05 ⁺⁺⁺⁺
Ru	1,30	0,65 ⁺⁺⁺			

Eine Ausnahme von diesem Gesetz kann im Falle einer Deformation der Elektronenhülle des Atomes durch die Wirkung des elektrischen Feldes der Nachbaratome auftreten. Der Grad dieser Deformation („Polarisation“) ist abhängig von dem Aufbau des Atomes aus Elektronen und der Größe des Atomes, sowie von der Anordnung der umgebenden Atome. Der Einfluß der Polarisation ist besonders groß bei niedrigsymmetrischen

¹ Die Zahl der + und - geben die Größe der Ladung an.

Gittern; ob eine Erniedrigung oder Erhöhung des normalen Atomradius dadurch bewirkt wird, ist von den besonderen Umständen¹ abhängig.

Die Kenntnis der Größe der Atomradien kann bei Strukturbestimmungen dazu benutzt werden, unter den möglichen Atomlagen einer Raumgruppe diejenigen auszuscheiden, welche keinen ausreichenden Raum zur Unterbringung der Atome gewähren.

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung ist es V. M. Goldschmidt gelungen, unter Anknüpfung an die Wernersche Koordinationslehre den Bau von Kristallgittern unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zu betrachten und wichtige Beziehungen² zwischen dem Bau des Moleküles und der Anordnung seiner Atome im Gitter aufzufinden.

Aus der inneren Verwandtschaft der Kristallstrukturen chemisch ähnlicher Atomgruppen wurden von Niggli gewisse Baugesetze für die kristalline Materie abgeleitet. Die Grundlage der Untersuchung bildet eine Diskussion der verschiedenen möglichen Anordnungen mehrerer gleichwertiger Atome um ein Zentralatom herum. Chemische Verbindungen mit einer Atomgruppe von der Formel AB_3 , bei der aus Gründen der Gleichwertigkeit der drei B -Atome das Vorhandensein einer Anordnung mit einer dreizähligen Drehachse angenommen werden muß, kristallisieren z. B. vorzugsweise im rhomboedrischen Kristallsystem, dessen Hauptkennzeichen eine zu den drei kristallographischen Achsen gleichgeneigte, dreizählige Symmetrieachse ist.

Von einer anderen Seite her, nämlich durch systematische Überlegungen, in wieweit sich in einem Gitter Atome zu einer geometrisch ausgezeichneten und physikalisch als Einheit wirkenden Gruppe zusammenfassen lassen, wurde von Weißenberg das Problem des Zusammenhanges zwischen der räumlichen Anordnung der Atome im Kristall und ihren physikalisch chemischen Eigenschaften in Angriff genommen, zum Teil unter Anknüpfung an die von Reis schon früher entwickelten Vorstellungen von „Molekülgittern“ und „Radikalgittern“. Durch Untersuchungen der Symmetrie der in einer Raumgruppe geometrisch möglichen Punktgruppen wird als Fortsetzung der Systematik der 230 Raumgruppen eine Systematik sämtlicher möglicher Atomgruppen (Baugruppen des Kristalles) gegeben. Es werden Beziehungen abgeleitet zwischen der Molekülsymmetrie und der Gittersymmetrie, sowie zwischen der Molekülsymmetrie und der Symmetrie der Teilgruppen der einen Molekülverband bildenden Atomgruppe.

¹ Vgl. V. M. Goldschmidt: Norweg. Akad. Ber. Mathem.-naturw. Kl. Nr. 2, S. 58. 1926.

² In einer eben erschienenen Arbeit (Zt. f. Techn. Phys. 8, 251. 1927) finden sich bedeutsame Anwendungen dieser Gesetze auf die „Konstruktion von Kristallen“, d. h. auf die Herstellung von Kristallen mit bestimmten, gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Zur Veranschaulichung des engen Zusammenhanges zwischen Gittersymmetrie und Molekülsymmetrie sei folgender einfacher Fall betrachtet: Liegt ein Molekül auf einer Symmetrieebene des Gitters, so muß die das Molekül bildende Atomgruppe aus zwei spiegelbildlich gleichen Hälften bestehen. Allgemein gilt, daß ein Gitterbaustein (Molekül oder Atom) alle die Symmetrieelemente besitzt, welche durch den von seinem Schwerpunkt eingenommenen Gitterpunkt hindurchgehen.

Einen wesentlichen Bestandteil der Reis-Weißenbergschen Anschauungen bildet die Vorstellung, daß das chemische Individuum beim Kristallisieren erhalten bleibt, d. h. daß die Atomkonfiguration im Kristall bereits im Dampf- und Lösungszustand vorgebildet ist. In diesem Sinne muß z. B. aus dem Nachweis einer Polymerisation eines Moleküles im kristallinen Zustand geschlossen werden, daß auch im dampfförmigem Zustand polymerisierte Moleküle, möglicherweise neben unpolymerisierten, vorkommen.

Die Weißenbergsche Theorie, die für die Entwicklung der Kristallchemie richtungweisend zu werden verspricht, ist auch von praktischem Nutzen für die Ausführung von Strukturbestimmungen, besonders dann, wenn die Zahl der auf Grund der Raumgruppentheorie in Betracht kommenden Atomlagen groß ist. An Hand der Weißenbergschen Tabellen¹ über die Symmetriehauptgruppen und die Symmetrieuntergruppen kann ermittelt werden, an welchen Gitterpunkten Molekülschwerpunkte liegen können und welche Symmetrie der das Molekül bildenden Atomgruppe und ihren Teilgruppen zukommt. Daß auf diese Weise die Diskussion stark abgekürzt werden kann, zeigt z. B. die Strukturbestimmung des Eisennonokarbonyls $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ von Brill, bei der ohne die umständliche Ausrechnung des Strukturfaktors für die vielen möglichen Atomlagen allein aus den Weißenbergschen Tabellen die Anordnung der (CO)-Gruppe gegenüber den Fe-Atomen festgestellt werden konnte.

25. Struktur von Legierungen.

A. Die verschiedenen Arten von Legierungen in metallographischer und röntgenographischer Hinsicht.

Bei der metallographisch-chemischen Untersuchung von Metalllegierungen lassen sich drei verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Mischkristallbildung,
2. Eutektisches Gemenge,
3. Chemische Verbindung.

¹ Die „Punkthauptgruppen“ nach Weißenberg sind in der Tabelle von Rosbaud in dem Markschen Buch aufgeführt. Originalabdruck Zeitschr. f. Kristallogr. 62, 32. 1925.

Wird z. B. Kupfer und Nickel in beliebigen Konzentrationsverhältnissen zusammengeschmolzen, so zeigt die mikroskopische Betrachtung einer angeschliffenen, polierten und geätzten Metallfläche nur eine einzige Kristallart. Die chemische Analyse beliebig herausgegriffener Kriställchen ergibt stets dieselbe Zusammensetzung aus Kupfer und Nickel, entsprechend dem Konzentrationsverhältnis der Schmelze. Kupfer und Nickel bilden „Mischkristalle“; da die Mischkristallbildung in jedem beliebigen Mischungsverhältnis auftritt, so spricht man von einer „lückenlosen Reihe von Mischkristallen“. Man kann diesen Vorgang auch so auffassen, daß das eine Metall vom anderen aufgenommen wird, wie ein Salz im Wasser sich löst, und man sagt dann, die beiden Kristalle bilden eine „feste Lösung“.

1. Als Beispiel einer festen Lösung ist das Zustandsschaubild der Nickel-Kupferlegierungen in Abb. 187 dargestellt. Abszisse ist die Gewichtsmenge in Kupfer in Prozenten, Ordinate ist die Temperatur.

Der Kurvenzug, welcher das schraffierte Gebiet umrandet, trennt den Zustand der gleichmäßigen Schmelze (oberhalb der Linie durch A_1 , „Liquiduslinie“ genannt) von dem Zustand, in dem die ganze Substanz fest ist (unterhalb der Linie durch B_1 , „Soliduslinie“ genannt).

Im schraffierten Gebiet selbst ist die Legierung zum Teil fest, zum Teil flüssig. Zur Feststellung dieser Kurvenzüge dient die thermische Analyse, d. h. die Beobachtung der Temperaturänderung der Legierung während des Erstarrungsvorganges. Im linken Teil der Abb. 187 ist die mit einem Thermolement gemessene Temperatur einer erstarrenden Legierung mit 70% Kupfer als Funktion der Zeit eingezeichnet. Die beiden Knickpunkte in der Abkühlungskurve bezeichnen den Beginn und die Beendigung der Ausscheidung von fester kristalliner Substanz. Damit alle Kristalle tatsächlich den gleichen Kupfergehalt von 70% aufweisen, ist es erforderlich, daß die Abkühlung sehr langsam vor sich geht. Zum Beginn der Erstarrung scheiden sich nämlich Kristalle aus mit geringerem Kupfergehalt, etwa 45% Cu (Schnittpunkt der Horizontalen durch A_1 mit der Soliduslinie). Die zuletzt gebildeten Kristalle haben dagegen einen Kupfergehalt von 70%; der Kupfergehalt der in der Zwischenzeit entstehenden Kristalle liegt zwischen 45% und 70%. Bei genügend langsamer Abkühlung

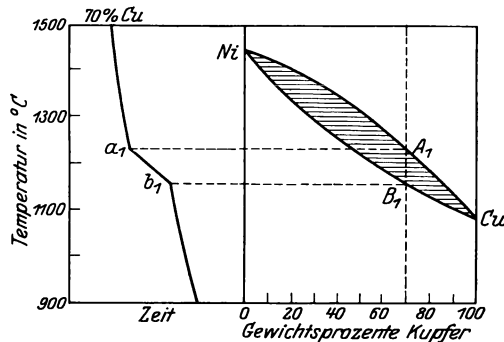


Abb. 187. Zustandsdiagramm von Cu-Ni nach Goerens.

nehmen nun die zuerst gebildeten kupferarmen Kristalle aus der kupferreicheren flüssigen Schmelze durch Diffusionsvorgänge soviel Kupfer auf, daß ihre Kupferkonzentration schließlich 70 % beträgt.

Die Beachtung dieses Vorganges ist für die Röntgenstrukturuntersuchung von Legierungen wichtig. Sind infolge ungenügender Diffusion Mischkristalle mit verschiedener Konzentration in einer Legierung vorhanden, so erhält man z. B. auf einer Debyeaufnahme keine scharfen Ringe, da die verschiedenen Kristalle eine um geringe Beträge verschiedene Größe des Gitters besitzen. Es entsteht eine Aneinanderlagerung mehrerer Debyelinien, die zusammen ein verwaschenes Band geben (Lange). Bei der mikroskopischen Gefügeuntersuchung ist in solchen Fällen meist eine Art „Tannenbaumstruktur“ zu sehen. Vor der Röntgenuntersuchung muß daher die Legierung mehrere Stunden lang bei einer dicht unterhalb ihrer Liquiduskurve gelegenen Temperatur gegläht werden, um einen Konzentrationsausgleich durch Diffusion zu ermöglichen.

2. Als Beispiel eines eutektischen Gemenges kann das System Blei-Silber, das nach Goerens in Abb. 188 gezeichnet ist, dienen.

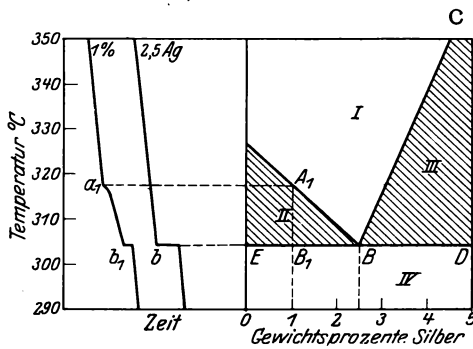


Abb. 188. Zustandsdiagramm von Pb-Ag nach Goerens.

Die Blei-Silberlegierungen von beliebiger Konzentration bestehen aus einem mechanischen Gemenge von Bleikriställchen und von Silberkriställchen. Alle Blei-Silber-Legierungen sind oberhalb der Linie A_1BC flüssig, unterhalb der Linie EBD fest, im schraffierten Gebiet teils flüssig, teils fest. Beim Beginn der Erstarrung einer Legierung mit 1 % Silber (Punkt A_1) werden reine Bleikristalle ausgeschieden. Dadurch wird der flüssige Teil der Legierung immer bleireicher, bis durch die fortdauernde Bildung von Bleikristallen sein Silbergehalt 2,5 % beträgt. Nunmehr erstarrt die Schmelze bei der gleichbleibenden Temperatur¹ von 304° (eutektische Temperatur) zu einem mechanischen Gemenge von Silber- und Bleikriställchen. Bei einer Legierung von 2,5 % Silber verläuft der Erstarrungsvorgang so, daß die Legierung bis 304° flüssig bleibt und dann bei dieser Temperatur fest wird unter gleichzeitiger Abscheidung von Silber- und Bleikriställchen (eutektisches Gemenge).

3. Das Auftreten einer chemischen Verbindung der beiden

¹ Vgl. die Abkühlungskurven im linken Teil der Abb. 188.

Metalle ist meist an einem Maximum in der Schmelzkurve¹ erkennbar. Als Beispiel ist das von Grube untersuchte System Magnesium-Blei in Abb. 189 gezeichnet. Eine Legierung von 40% Blei erstarrt in dem Temperaturintervall von 570—460° unter Ausscheidung von Magnesiumkristallen. Alle Legierungen von 0—67% Blei scheiden während der Erstarrung Magnesiumkristalle aus, während die aus Legierungen mit 67—81% Bleigehalt entstehenden Kriställchen bei der chemischen Analyse sich als eine chemische Verbindung von der Formel $PbMg_2$ erweisen. Die Legierung mit 81% Blei erstarrt bei einer ganz konstanten Temperatur (Haltepunkt in der Abkühlungskurve) und besteht bei mikroskopischer Betrachtung des Schlibbildes aus einer einzigen Kristallart. Das System Magnesium-Blei kann zerlegt werden in zwei Systeme mit je einem eutektischen Punkt bei 67% und 96% Blei, nämlich 1. System $Mg-PbMg_2$, 2. System $Pb-PbMg_2$; beide Systeme sind vom gleichen Typus wie das oben besprochene System $Pb-Ag$.

Wie verhalten sich nun diese drei Arten von Legierungen bei der Röntgenstrukturanalyse? Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei dem eutektischen Gemenge. Hier treten nebeneinander zwei Gitter auf (z. B. das Pb -Gitter und das Ag -Gitter), die daran erkenntlich sind, daß auf einer Röntgenaufnahme sowohl die Interferenzen² des Bleies als auch die des Silbers sich vorfinden. Im Fall 3.) „Magnesium-Bleilegierungen“ ergaben die Röntgenuntersuchungen von Sacklowski, daß die Kristalle von der Zusammensetzung $PbMg_2$ ein besonderes Gitter, nämlich ein flächenzentriert-kubisches Gitter von der Kantenlänge $a = 6,76 \text{ \AA}$, besitzen. Das Auftreten eines neuen Gitters ist typisch für chemische Verbindungen. Von 0—81% Blei enthalten die festen Legierungen das Gitter des Magnesiums und das der Verbindung $PbMg_2$, bei 81% Blei nur das der Verbindung $PbMg_2$ und bei höheren Bleigehalten das Gitter der Verbindung $PbMg_2$ und das Bleigitter.

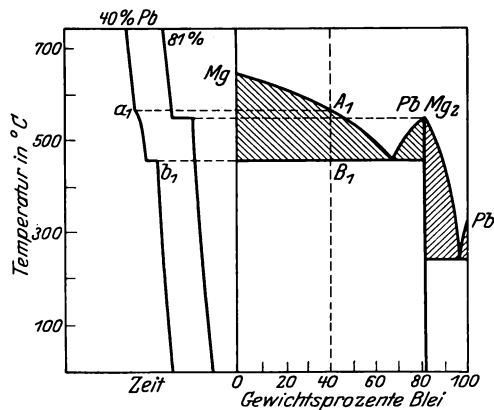


Abb. 189. Zustandsdiagramm von Mg-Pb nach Goerens.

¹ Ebenso in der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit.

² Auf einer Debyeaufnahme z. B. kommen die Ringe des Bleies und die des Silbers vor.

Die Röntgenuntersuchung von festen Lösungen (Mischkristallen) ergibt immer nur das Vorhandensein eines einzigen Gitters und zwar ist es häufig das Gitter des in größerer Konzentration vorhandenen Bestandteiles, in welches die Atome des anderen Bestandteiles unter Veränderung der Größe der Gitterzelle eintreten. Die Aufnahme fremder Atome in ein Gitter kann in verschiedener Weise vor sich gehen:

1. durch Atomsubstitution (feste Lösungen erster Art),
2. durch Einlagerung in die Gitterlücken (feste Lösungen zweiter Art).

1. Bei der Atomsubstitution wird eine dem Konzentrationsverhältnis entsprechende Anzahl der vorher von Atomen der Sorte *A* besetzten Plätze von Atomen der Sorte *B* eingenommen. Für den Fall

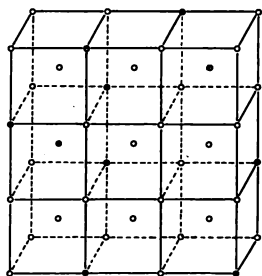


Abb. 190. Mischkristallbildung mit Wolfram.

○ W-Atome, ● Mo-Atome.

einer Mischkristallbildung mit Wolfram ist die Atomanordnung in Abb. 190 gezeichnet. Wolfram kristallisiert in einem raumzentriert-kubischen Gitter; außer den Eckpunkten der Würfel ist jedes Mal noch der Mittelpunkt des Würfels mit einem Wolframatom besetzt. Wolfram bildet mit Molybdän eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei der in Abb. 190 gezeichneten Legierung sind von den 41 Atomplätzen, die bei reinem Wolfram alle mit Wolframatomen besetzt sind, 10 beliebig gelegene von Molybdänatomen eingenommen. Es findet also eine einfache Substitution der Atome statt. Ein komplizierterer, weniger häufiger Fall einer Ersetzung von drei Atomen durch zwei fremde Atome (komplexe Substitution) ist bei Kupfer-Aluminiumlegierungen von Jette, Phragmen und Westgren beobachtet worden.

2. Bei festen Lösungen zweiter Art, wie z. B. bei der Aufnahme von Kohlenstoffatomen in das Eisengitter, behalten die Eisenatome ihren Platz im Gitter und die Kohlenstoffatome werden in die leeren Räume zwischen die Eisenatome eingelagert. Ob sie an bestimmte Plätze gebunden sind oder ob sie bis zu einem gewissen Grade im Gitter frei beweglich sind, kann auf Grund der vorliegenden Röntgenuntersuchungen nicht entschieden werden. Beobachtungen von Hüttig über vagabundierende Gitterbestandteile bei verschiedenen chemischen Stoffen sprechen eher zugunsten der zweiten Annahme.

Es erhebt sich nun die Frage, wie zwischen den beiden Möglichkeiten der Aufnahme der Atome bei festen Lösungen (durch Atomsubstitution oder durch Einlagerung in die Gitterlücken) eine experimentelle Entscheidung getroffen werden kann? Zur Beantwortung sei folgendes Beispiel betrachtet:

Bei einem austenitischen Stahl mit 12,1 % Mangan und 1,34 % Kohlenstoff wurde von Westgren und Phragmen ein flächenzentriert-kubisches Gitter mit einer Kantenlänge $a = 3,624 \text{ \AA}$ festgestellt. Sind nun die Gitterpunkte im Verhältnis der Mengen der drei Atomarten abwechselnd von Eisen-, Mangan- und Kohlenstoffatomen besetzt, so kann man aus den Atomgewichten und den Gewichtsprozenten, sowie aus den Gitterkonstanten a die Dichte in folgender Weise berechnen:

Das mittlere Atomgewicht A der Legierung ergibt sich aus den Atomgewichten A_1, A_2, A_3 und den Gewichtsprozenten p_1, p_2, p_3 der drei Bestandteile

$$A = \frac{100}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2} + \frac{p_3}{A_3}}. \quad (86)$$

Im vorliegenden Fall ist $A_1 = 55,84, A_2 = 54,93, A_3 = 12$, also $A = 53,13$.

Setzt man diesen Wert in die Gleichung (55) ein und berücksichtigt man, daß beim flächenzentrierten Gitter vier Atome im Elementarwürfel enthalten sind, so ist die Dichte

$$\rho = \frac{4 \cdot 53,13 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(3,624 \cdot 10^{-8})^3} = 7,36.$$

Im zweiten Fall, wenn nur die Mangan- und Eisenatome die Gitterplätze einnehmen und die Kohlenstoffatome in die Zwischenräume des Gitters eingelagert werden, ist die Berechnung der Dichte in folgender Weise auszuführen:

Das Gewichtsverhältnis Mn:Fe ist = 12,1:86,56, also in Prozenten 12,26 % bzw. 87,74 %. Das mittlere Atomgewicht der beiden Metallatome ist dann nach Gleichung (86) $A = 55,74$.

Auf 55,74 g Fe+Mn kommen $\frac{1,34}{98,66} \cdot 55,74 = 0,757$ g Kohlenstoff.

Das für die Berechnung der Dichte in Gleichung (55) einzusetzende mittlere Atomgewicht ist dann $55,74 + 0,757 = 56,497$ und die Dichte ergibt sich zu

$$\rho = \frac{4 \cdot 56,497 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(3,624 \cdot 10^{-8})^3} = 7,83.$$

Die experimentell gemessene Dichte beträgt 7,83 und beweist somit das Vorliegen einer festen Lösung zweiter Art. Die Kohlenstoffatome sind also in dem Manganstahl zwischen die von Mangan- und Eisenatomen besetzten Gitterpunkte eingelagert.

Die festen Lösungen zweiter Art finden sich nur bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten. Der Zahl nach überwiegen weit die festen Lösungen erster Art, die immer bei lückenlosen Reihen von Mischkristallen und häufig bei begrenzter Mischbarkeit auftreten. Daß

bei Mischkristallbildung in beliebigem Konzentrationsverhältnis feste Lösungen zweiter Art nicht vorkommen, ist theoretisch verständlich; schon bei einer relativ kleinen Menge fremder Atome sind alle Lücken im Gitter ausgefüllt, so daß weitere Atome nicht mehr aufgenommen werden können; größere Konzentrationen des zweiten Bestandteiles gehen nicht mehr in feste Lösung.

Bei kubisch kristallisierenden Elementen, die in jedem Konzentrationsverhältnis miteinander Mischkristalle bilden, kann die Änderung der Gitterkonstante aus dem Vegardschen Additivitätsgesetz berechnet werden:

Besteht ein Mischkristall aus c_1 Atomprozenten des einen und c_2 Atomprozenten des anderen Elementes und sind die Gitterkonstanten der Gitter der Elemente a_1 und a_2 so ergibt sich die Gitterkonstante a des Mischkristalles aus

$$a = \frac{c_1 a_1 + c_2 a_2}{100}. \quad (87)$$

(Eine analoge Gleichung gilt für Mischkristalle mit mehr als zwei Bestandteilen.) Die Atomprozente berechnen sich aus den Gewichtsprozenten p_1 und p_2 und den Atomgewichten A_1 und A_2 :

$$c_1 = \frac{\frac{p_1}{A_1}}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2}} \cdot 100 \quad \left. \vphantom{\frac{p_1}{A_1}} \right\} (88)$$

und

$$c_2 = \frac{\frac{p_2}{A_2}}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2}} \cdot 100.$$

(Analoge Formeln ergeben sich für Mischkristalle mit mehr als zwei Komponenten.)

Beispiel: Kupfer und Gold bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die nach den Untersuchungen von Lange dem Vegardschen Additivitätsgesetz gehorchen.

Für eine Legierung mit 82% Gold und 18% Kupfer ergibt sich, da die Atomgewichte $A_1 = 197$ bzw. $A_2 = 63$ sind,

$$c_1 = \frac{\frac{82}{197,2}}{\frac{82}{197,2} + \frac{18}{63,57}} \cdot 100 = 59,5 \quad c_2 = \frac{\frac{18}{63,57}}{\frac{82}{197,2} + \frac{18}{63,57}} \cdot 100 = 40,5.$$

Die Gitterkonstante von Gold ist nach Lange $a_1 = 4,070 \text{ \AA}$, die von Kupfer $a_2 = 3,607 \text{ \AA}$. Somit berechnet sich die Gitterkonstante der 82% igen Goldlegierung zu

$$a = 0,595 \cdot 4,070 + 0,405 \cdot 3,607 = 3,882 \text{ \AA}.$$

Beim Vorliegen einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen kann aus einer graphischen Darstellung (Abb. 191), in der als Ordinate rechts und links die Gitterkonstante der beiden Elemente und als Abszisse der Atomprozentgehalt eingetragen ist, die Gitterkonstante für eine Legierung beliebiger Zusammensetzung aus dem Schnittpunkt der betreffenden Ordinate mit der Verbindungsgeraden sofort abgelesen werden.

Zwei Elemente können in allen Konzentrationsverhältnissen Mischkristalle miteinander bilden, wenn ihre Gitter zum gleichen Gittertypus gehören. Dies ist eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Voraussetzung; Aluminium und Gold besitzen z. B. beide flächenzentriert-kubische Gitter mit fast übereinstimmender Gitterkonstante und zeigen doch nur begrenzte Mischbarkeit in festem Zustand. Daß das raumzentriert-kubische Gitter des α -Eisens mit den Elementen mit flächenzentriert-kubischem Gitter (Kupfer, Nickel, Aluminium u. a.) keine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet, ist dagegen ohne weiteres verständlich.

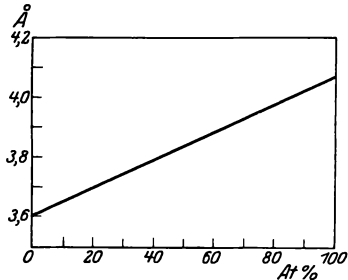


Abb. 191. Vegardsches Additivitätsgesetz für Gold-Kupfer-Legierungen.

Von Barth und Lunde sind kürzlich einige kompliziertere Fälle von Mischkristallbildung bei chemischen Salzen untersucht worden. AgJ und AgBr haben verschiedene Struktur (AgBr : Typus K 5, AgJ : zwei Modifikationen Typus K 4 und H 3) und bilden doch in jedem Mischungsverhältnis Mischkristalle, die je nach dem Mischungsverhältnis drei verschiedene Gitterstrukturen (Isotrimorphie) aufweisen. Von 0—75 Mol % AgJ kristallisieren sie wie AgBr , von 50—100 % wie die beiden Modifikationen von AgJ .

Die Tatsache der Änderung der Gitterkonstante beim Eintritt von fremden Atomen in das Gitter kann zur Prüfung der Reinheit von Metallen¹ benutzt werden, da die Messung der Gitterkonstante mit großer Genauigkeit², etwa 0,04 %, vorgenommen werden kann. Die Empfindlichkeit der Methode ist um so größer, je größer der Unterschied in den Gitterkonstanten der Elemente ist. Verunreinigungen, die sich an den Korngrenzen abscheiden, können auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

Die Messung der Gitterkonstantenänderung eröffnet ferner für die wissenschaftliche Metallographie die Möglichkeit die Mischbarkeit von

¹ Eine zweite, mitunter noch empfindlichere Methode besteht in der Bestimmung der Grenztemperatur der Rekristallisation, vgl. Abschnitt 28 (Faserdiagramme).

² Dies entspricht einer Änderung der Gitterkonstante von Gold um 0,002 Å, also einem Kupferzusatz von 0,4 Atomprozent, bzw. 0,13 Gewichtsprozent.

Metallen bei Zugabe geringer Mengen des zweiten Elementes in einem Konzentrationsgebiet zu untersuchen, das der thermischen Analyse und dem mikroskopischen Nachweis im allgemeinen nicht zugänglich ist. Auf diese Weise wird sich entscheidendes Versuchsmaterial zur Prüfung der Tammannschen Anschauung, daß alle Metalle, auch die für unlöslich erklärten, bei Mischung in kleinster Konzentration doch feste Lösungen bilden, gewinnen lassen.

Von besonderer Bedeutung ist die Untersuchung der Gitterstruktur für die Unterscheidung zwischen festen Lösungen und chemischen Verbindungen von Metallen. Die Existenz vieler Metallverbindungen ist stark umstritten; eine Angabe der Formel der Zusammensetzung ist nur möglich, wenn die Verbindung eine singuläre Kristallart bildet, deren Löslichkeit für ihre Komponenten gering ist (Tammann). Auch die Frage, inwieweit Metallverbindungen als feste Lösungen von einem Element in einer Verbindung oder von einer Verbindung in einem Element oder von einer Verbindung in einer Verbindung aufzufassen sind, ist wiederholt und mit wechselndem Ergebnis diskutiert worden. Durch die systematischen Röntgenuntersuchungen der Struktur von Legierungen von Westgren und Phragmen sind ganz neue Gesichtspunkte zutage getreten: Für die Unterscheidung der verschiedenen Phasen einer Legierung hat man allein auszugehen von der Gitterstruktur, von dem Aufbau aus Atomen, nicht aber von dem aus der Chemie geläufigen Begriff des Moleküles, da bei den Kristallgittern der Legierungen von einem Molekül nicht mehr geredet werden kann. Es treten keine deutlich abgegrenzten Atomgruppen auf, die sich zwanglos zu einem Molekül zusammenfassen lassen.

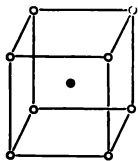


Abb. 192. Gitter
von CuZn.
○ Cu-Atome,
● Zn-Atome.

Westgren und Phragmen definieren als ideale feste Lösung eine Kristallstruktur, bei der sämtliche Atome strukturell gleichwertig sind; die verschiedenen Atomarten sind in einem gemeinsamen Gitter regellos verteilt. Bei einer festen Metallverbindung dagegen sind die strukturell gleichwertigen Atome auch chemisch identisch; es müssen also in der Elementarzelle des Gitters mindestens zwei Gruppen strukturell verschiedenwertiger, chemisch verschiedenartiger Atome auftreten.

Der β -Mischkristall der Kupfer-Zinklegierungen besteht z. B. aus einem Gitter vom Typus K 3 (Abb. 192). Der Elementarwürfel des Gitters enthält 1 Atom Zink und 1 Atom Kupfer. Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß das vorliegende Gitter das Gitter der Verbindung CuZn ist. Erhöht man den Zinkgehalt über 50 Atomprozent, so nimmt die Gitterkonstante ein wenig zu, vermindert man den Zinkgehalt unter 50 Atomprozent, so wird die Gitterkonstante kleiner. Es können also einzelne Plätze im Gitter, die vorher von Cu-Atomen besetzt waren,

bei Zinkaufnahme von Zn-Atomen besetzt werden und umgekehrt bei Kupferaufnahme. Der β -Mischkristall von Messing ist somit aufzufassen als eine feste Lösung erster Art von Kupfer (bei Zinkkonzentrationen kleiner als 50 Atomprozent) bzw. bei Zink (Zinkkonzentrationen größer als 50 Atomprozent) in dem Gitter der Verbindung CuZn.

Die genaue Erforschung der Gitterstruktur von Legierungen, insbesondere die Ermittlung der strukturell gleichwertigen Atomgruppen ermöglicht den Nachweis und die Angabe der stöchiometrischen Zusammensetzung von Metallverbindungen. Auf diesem Wege läßt sich z. B. zeigen, daß die in der Literatur angegebene Verbindung Cu_2Zn_3 auf Grund der Röntgenuntersuchung nicht existieren kann.

Ein interessanter Übergang von dem Zustand der festen Lösung zur chemischen Verbindung ist bei Gold-Kupferlegierungen und bei Palladium-Kupferlegierungen von Johansson und Linde beobachtet worden. Wird eine 25 Atomprozent Gold enthaltende Legierung in der üblichen Weise hergestellt, so erhält man auf einer Debyeaufnahme die Ringe eines entsprechend dem Vegardschen Gesetz (Gleichung 187) etwas aufgeweiteten Kupfergitters mit einer Gitterkonstante $a = 3,724 \text{ \AA}$ statt $a = 3,607 \text{ \AA}$ beim Gitter des reinen Kupfers. In dem flächenzentriert-kubischen Elementarwürfel des Kupfergitters wird der eine oder andere Gitterpunkt statt von Kupfer- von Goldatomen eingenommen. Glüht man aber die Legierung längere Zeit bei einer bestimmten Temperatur und läßt sie dann sehr langsam abkühlen, in 24 Stunden etwa um 100° , so zeigt die Röntgenaufnahme dieselben Linien wie vorher und dazu noch einige schwache, neue Linien, die Holgersson und Linde „Überstrukturlinien“ nennen. Wie die Ausmessung des Films ergibt, sind es lauter Linien mit gemischten Indizes, die bei einem flächenzentriert-kubischen Gitter nicht vorkommen können. Es läßt sich aus dem Auftreten der neuen Linien schließen, daß die Atome nunmehr in der aus Abb. 193

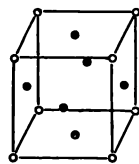


Abb. 193. Gitter von AuCu_3 .
○ Cu-Atome,
● Au-Atome.

ersichtlichen Weise angeordnet sind. Die Goldatome besetzen die Eckpunkte, die Kupferatome die Mittelpunkte der Seitenflächen. Es hat sich durch die Wärmebehandlung eine regelmäßige Anordnung der Atombesetzung eingestellt, derart, daß jeder Würfel des Gitters ein Goldatom und drei Kupferatome¹ enthält. Gleichzeitig hat die elektrische Leitfähigkeit der Legierung erheblich zugenommen. Das in Abb. 193 dargestellte Gitter ist aufzufassen als das Gitter der Verbindung AuCu_3 , die sich, durch regelmäßige Umgruppierung der Atome im Gitter in-

¹ Bei der Abzählung der Atome ist zu beachten, daß jedes Atom an der Ecke gleichzeitig acht Würfeln, jedes Atom in der Mitte der Seitenflächen gleichzeitig zwei Würfeln angehört, somit $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ bzw. $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$.

folge der Wärmebehandlung, aus der festen Lösung mit regelloser Verteilung der beiden Atomarten, gebildet hat. Man muß aus diesen Beobachtungen schließen, daß die von Tammann aus der Existenz von Resistenzgrenzen für ideale Mischkristalle gefolgerte regelmäßige Verteilung der beiden Atomarten im Gitter nur in besonderen Fällen zutrifft.

B. Einzelbeschreibungen der Struktur von Legierungen.

Als typisches Beispiel eines Systems mit mehreren verschiedenen Mischkristallen sei die Reihe der technisch wichtigen Kupfer-Zinklegierungen (Messing) kurz beschrieben. Das auf dem Wege der

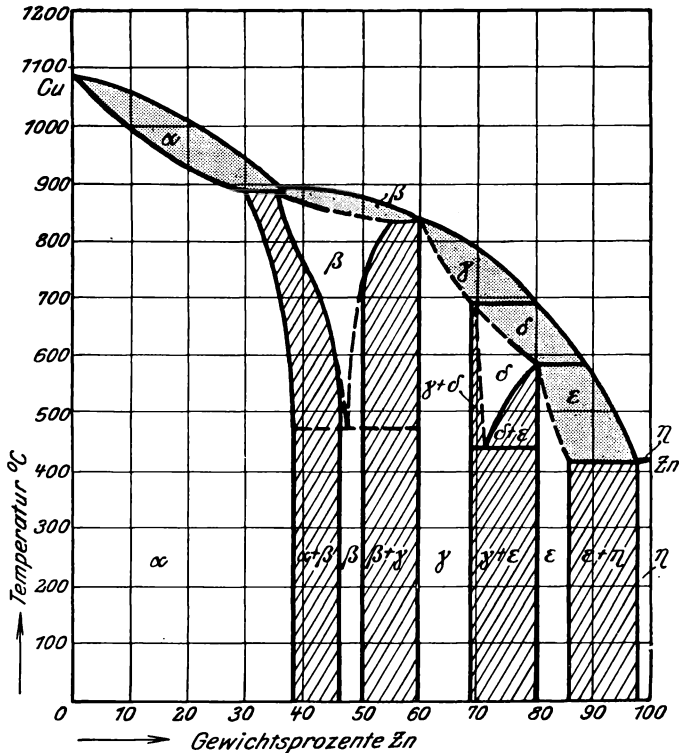


Abb. 194. Zustandsdiagramm von Messing nach Czochralski.

üblichen metallographischen Methoden erhaltene Zustandsdiagramm nach Czochralski zeigt (Abb. 194), daß bei gewöhnlicher Temperatur fünf verschiedene Kristallarten teils einzeln, teils zu zweien mit verschiedenem Zinkgehalt auftreten. Jede solche Phase besitzt ein ihr eigentümliches Röntgenbild (Abb. 195), das erkennen läßt, daß jeder Phase ein besonderes Kristallgitter zukommt. Sind zwei Phasen (Mischkristallarten) gleichzeitig vorhanden, wie z. B. bei einem 46 % zink-

haltigen Messing (Film III der Abb. 195), so überlagern sich die beiden für den α - und den β -Mischkristall (Film II bzw. IV) typischen Röntgenlinien. Daß bei Kupfer und Zink eine lückenlose Reihe von Mischkristallen nicht auftreten kann, ist ohne weiters verständlich; beide Ele-

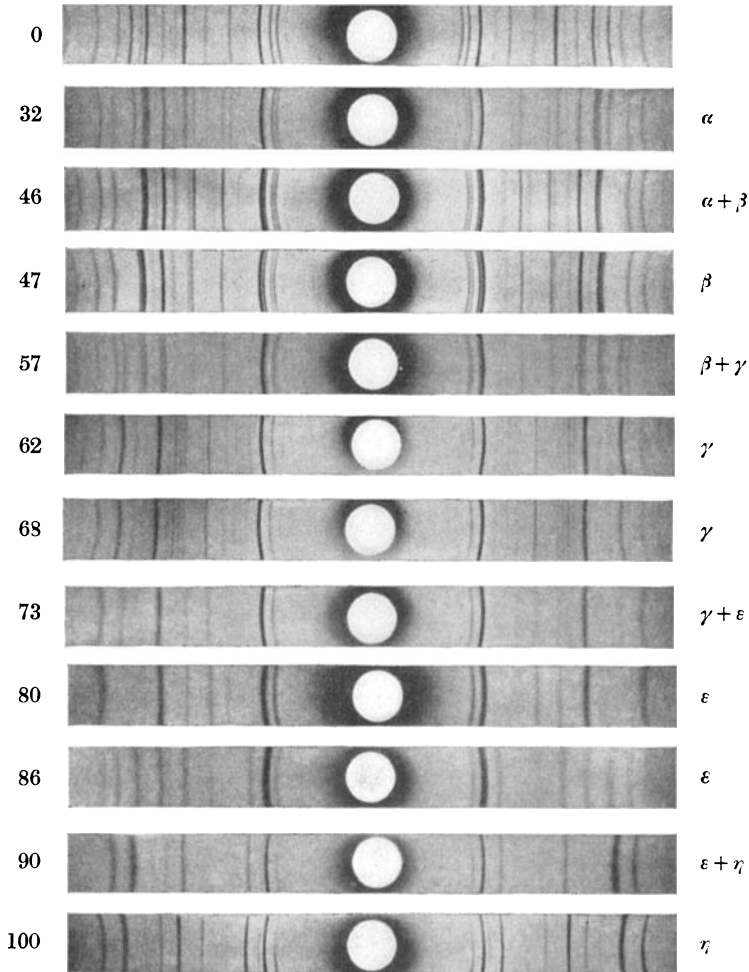


Abb. 195. Debyeaufnahmen von Messing mit verschiedenem Kupfergehalt nach Westgren und Phragmen (mit Angabe des Zinkgehaltes in Prozenten und der Benennung der Misch-Kristalle).

mente haben ganz verschiedene Gitter; das des Kupfers ist ein flächenzentriert kubisches Gitter (Typus K 2), das des Zinks eine hexagonale dichteste Kugelpackung (Typus H 1). In entsprechender Weise besitzen die Messingmischkristalle mit geringem Zinkgehalt kubische, die mit hohem Zinkgehalt hexagonale Gitter.

Bei dem α -Mischkristall liegt eine feste Lösung erster Art vor. In dem Kupfergitter, dessen Gitterkonstante durch die Einlagerung von Zinkatomen etwas vergrößert wird, werden einige von Kupferatomen besetzte Gitterpunkte freigemacht und mit Zinkatomen besetzt. Die Gitterkonstante eines Messings mit 32% Zink beträgt $3,688 \text{ \AA}$ gegenüber $3,610 \text{ \AA}$ für reines Kupfer.

Im Gebiet des β -Mischkristalles tritt ein neues Gitter auf, das zum Typus K. 3 gehört. Zwei einfach kubische Gitter sind so ineinandergefügt, daß der Anfangspunkt des zweiten Gitters im Mittelpunkt der würfelförmigen Grundzelle des ersten liegt (Abb. 192). Jeder Elementarwürfel enthält ein Zink- und ein Kupferatom, die bei größerem oder kleinerem Zinkgehalt gegen weitere Zink- bzw. Kupferatome ausgewechselt¹ werden können. Die β -Mischkristalle sind somit anzusehen als eine feste Lösung von Zink bzw. Kupfer in dem Gitter der Verbindung CuZn.

Der γ -Mischkristall besitzt ebenfalls ein kubisches Gitter, aber mit außerordentlich großer Elementarzelle. Diese enthält 52 Atome, deren Zusammenfassung in strukturell gleichwertige Gruppen zur Zeit noch nicht geglückt ist. Sicher ist aber, daß die metallographisch für wahrscheinlich gehaltene Verbindung Cu_2Zn_3 mit dem Röntgenbefund nicht vereinbar ist. Es ist nämlich unmöglich, 52 Atome so in zwei Gruppen einzuteilen, daß die Anzahl der Atome jeder Gruppe sich wie 2:3 verhält. Durch Ersetzung von Zinkatomen durch Kupferatome und umgekehrt ist der Mischkristall imstande, seinen Aufbau der wechselnden Konzentration der beiden Komponenten anzupassen.

Die ε - und η -Mischkristalle gehören zum Typus der hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung, und zwar ist das Gitter des ε -Mischkristalles ein Zinkgitter, in dem einzelne Gitterplätze von Kupferatomen eingenommen werden. Das Gitter des η -Kristalles hat ein anderes Achsenverhältnis als das Zinkgitter, im übrigen aber einen ganz ähnlichen Aufbau. Auch hier können die Plätze der Zinkatome dem Mischungsverhältnis von Kupfer zu Zink entsprechend zum Teil von Kupferatomen besetzt sein, wobei durch den Eintritt der Kupferatome das Gitter ein wenig verengert wird ($a = 2,761 \text{ \AA}$, $c = 4,286 \text{ \AA}$ für 86,1 % Zink, $a = 2,746 \text{ \AA}$, $c = 4,294 \text{ \AA}$ für 80,3 % Zink).

Ob durch Einlagerung fremder Atome eine Aufweitung oder Zusammenziehung des Gitters erfolgt, läßt sich an Hand der Tabelle (51) der Atomradien leicht übersehen. Der Atomradius eines Zinkatoms ist größer als der eines Kupferatoms. Der Eintritt von Zinkatomen hat also eine Aufweitung des Gitters zur Folge. Bei Silber-Zinklegierungen beobachtet man dagegen den umgekehrten Fall, daß bei der Aufnahme von Zinkatomen das Gitter sich zusammenzieht im Einklang mit der

¹ Siehe S. 284.

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung)

Ag - Pd [Krüger-Sacklowski]	Lückenlose Mischkristallreihe; Typus K 2. Vegardsches Gesetz bestätigt.
Ag - Sn [Davey]	Bei geringem Sn-Gehalt Erweiterung des Ag-Gitters. Keine Zahlenangaben.
Ag - Zn [Westgren-Phragmen]	Betr. Bezeichnung und Existenzgebiet der Phasen siehe Abb. 196.

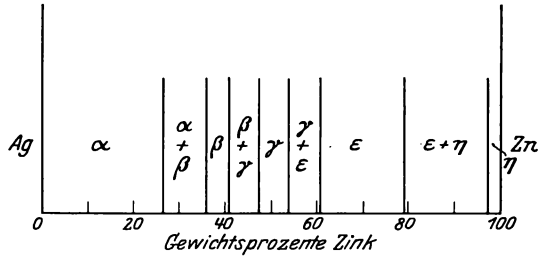


Abb. 196. Ag - Zn.

- α) Ag-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. Abnahme von a mit wachsendem Zinkgehalt.
100 % Ag $a = 4,080 \text{ \AA}$.
- β) = AgZn. Gitter vom Typus K 3.
61,75 % Ag $a = 3,156 \text{ \AA}$.
- γ) Kub. Gitter mit 52 Atomen in der Elementarzelle; 49,7 % Ag $a = 9,327 \text{ \AA}$.
- ε) Gitter vom Typus H 1. ($\frac{c}{a} = 1,55$ bis $1,58$)
39,5 % Ag $a = 2,818 \text{ \AA}$ $c = 4,456 \text{ \AA}$
21,9 % Ag $a = 2,815 \text{ \AA}$ $c = 4,382 \text{ \AA}$.
- η) Zn-Gitter (Mischkristall); Typus H 1. ($\frac{c}{a} = 1,85$)
100 % Zn $a = 2,662 \text{ \AA}$ $c = 4,941 \text{ \AA}$.

2. Al-Legierungen:

Al - Ag	Siehe Ag - Al.
Al - Cu [Westgren-Phragmen]	Betr. Bezeichnung und Existenzgebiet der Phasen, siehe Abb. 197.

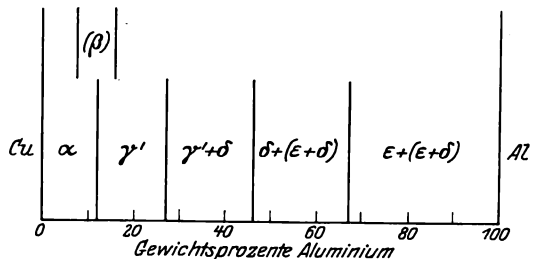


Abb. 197. Al - Cu.

- α) Cu-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. Zunahme von a mit wachsendem Al-Gehalt.
100 % Cu $a = 3,611 \text{ \AA}$
92,7 % Cu $a = 3,652 \text{ \AA}$.

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung.)

	β) = Cu ₃ Al nur bei höherer Temperatur stabil. Struktur unsicher.
	γ') Kub. Gitter mit 49 bis 52 Atomen in der Elementarzelle; genaue Atomlage unbekannt.
	84 % Cu $a = 8,701 \text{ \AA}$
	75 % Cu $a = 8,656 \text{ \AA}$.
	δ) = CuAl ₂ . Tetragonal-körperzentriertes Gitter, ähnlich Typus T 1; 4 Moleküle in der Elementarzelle; genaue Atomlage unbekannt.
	$a = 6,05_2 \text{ \AA}$ $c = 4,88 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 0,81$.
	ϵ) Al-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. Abnahme von a mit wachsendem Cu-Gehalt.
	100 % Al $a = 4,043 \text{ \AA}$.
Al - Mg [Owen-Preston]	0 At % Al Mg-Gitter; Typus H 1.
	$a = 3,17 \text{ \AA}$ $c = 5,17 \text{ \AA}$.
	7,3 At % Al Mg-Gitter (Mischkristall); Typus H 1.
	$a = 3,151 \text{ \AA}$ $c = 5,23 \text{ \AA}$.
	91,2 At % Al Al-Gitter (Mischkristall); Typus K 2.
	$a = 4,106 \text{ \AA}$.
	100 At % Al Al-Gitter; Typus K 2.
	$a = 4,05 \text{ \AA}$.
Al - Zn [Phebus-Blake]	0 At % Zn Al-Gitter; Typus K 2.
	$a = 4,043 \text{ \AA}$.
	20 At % Zn Al-Gitter (Mischkristall); Typus K 2.
	$a = 4,034 \text{ \AA}$.
	20—95 At % Zn Al-Gitter + Zn-Gitter.
	95—100 At % Zn Zn-Gitter (Mischkristall); Typus H 1.
3. Au-Legierungen:	
Au - Ag	Siehe Ag - Au.
Au - Cu [Lange] [Johansson-Linde]	Lückenlose Mischkristallreihe; Typus K 2. Nach langem Glühen und langsamem Abkühlen: 75 At % Cu = Cu ₃ Au flächenzentr.-kub. Gitter (Typus K 2) mit Überstrukturlinien ¹ .
	50 At % Cu = CuAu flächenzentr.-tetragonales Gitter ($\frac{c}{a} = 0,93$), Typus T 2, mit Überstrukturlinien ¹ .
Au - Pd [Holgersson-Sedström]	Lückenlose Mischkristallreihe; Typus K 2.
Au - Zn [Westgren-Phragmen]	Betr. Bezeichnung und Existenzgebiet der Phasen siehe Abb. 198.
	α) Au-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. Abnahme von a mit wachsendem Zinkgehalt.
	100 % Au $a = 4,073 \text{ \AA}$.

¹ Geordnete Verteilung der Atome s. S. 285.

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung.)

β) = AuZn	Gitter vom Typus K 3.		
69,8 % Au	$a = 3,146 \text{ \AA}$.		
γ) Kub. Gitter mit 52 Atomen in der Elementarzelle.			
63,1 % Au	$a = 9,268 \text{ \AA}$		
58,9 % Au	$a = 9,223 \text{ \AA}$.		
γ') Kub. Gitter mit 32 Atomen in der Elementarzelle.			
49,8 % Au	$a = 7,880 \text{ \AA}$.		
ϵ) Gitter vom Typus H 1.	$\left(\frac{c}{a} = 1,56\right)$.		
32,5 % Au	$a = 2,809 \text{ \AA}$	$c = 4,377 \text{ \AA}$	
27,7 % Au	$a = 2,809 \text{ \AA}$	$c = 4,369 \text{ \AA}$.	

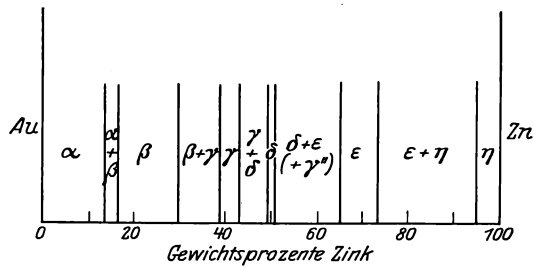


Abb. 198. Au - Zn.

η) Zn-Gitter (Mischkristall); Typus H 1.

	$\left(\frac{c}{a} = 1,83 \text{ bis } 1,85\right)$.		
5 % Au	$a = 2,674 \text{ \AA}$	$c = 4,887 \text{ \AA}$	
0 % Au	$a = 2,662 \text{ \AA}$	$c = 4,941 \text{ \AA}$.	

4. Cr-Legierungen:

Cr - C
[Westgren-Phragmen]

Cr_4C	Kub.-flächenzentr. Gitter, 120 Atome in der Elementarzelle	$a = 10,638 \text{ \AA}$.
$\left. \begin{matrix} (\text{Cr}_5\text{C}_2?) \\ \text{Cr}_7\text{C}_3 \end{matrix} \right\}$	hexagonal	$a = 13,98 \text{ \AA}$,
		$\frac{c}{a} = 0,324$.

80 Atome in der Elementarzelle.

Cr_3C_2 rhombisch
 $a = 2,821 \text{ \AA}$ $b = 5,52 \text{ \AA}$ $c = 11,46 \text{ \AA}$.
 4 Moleküle in der Elementarzelle.
 Von 15—25 At % C treten alle 3 Phasen nebeneinander auf.

Cr - Ni
[Phebus-Blake]

100 → 40 At % Ni Ni-Gitter; Typus K 2.
 $a = 3,52 \text{ \AA} \rightarrow a = 3,576 \text{ \AA}$.

5. Cu-Legierungen:

Cu - Al Siehe Al - Cu.
 Cu - Ag Siehe Ag - Cu.
 Cu - Au Siehe Au - Cu.

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung.)

<p>Cu - Ni [Sacklowski] [Holgersson]</p>	<p>Lückenlose Mischkristallreihe; Typus K 2. Vegardsches Gesetz bestätigt. Keine Verbindung CuNi nachweisbar.</p>
<p>Cu - Pd [Holgersson-Sedström] [Johansson-Linde]</p>	<p>0—38 At % Pd Cu-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. 0 At % Pd $a = 3,620 \text{ \AA}$ 19,4 At % Pd $a = 3,655 \text{ \AA}$ 36,4 At % Pd $a = 3,724 \text{ \AA}$.</p> <p>38—39,9 At % Pd Cu-Gitter + PdCu-Gitter. 40—50 At % Pd PdCu-Gitter; Typus K 3. 45,5 At % Pd $a = 2,988 \text{ \AA}$.</p> <p>50—100 At % Pd Pd-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. 54,4 At % Pd $a = 3,750 \text{ \AA}$ 70,2 At % Pd $a = 3,812 \text{ \AA}$ 100 At % Pd $a = 3,897 \text{ \AA}$.</p>
<p>Cu - Si [Davey]</p>	<p>Bei geringem Si-Gehalt Erweiterung des Cu-Gitters; keine Zahlenangaben.</p>
<p>Cu - Sn [Weiß] (Westgren-Phragmen)</p>	<p>0 → 10 At % Sn Cu-Gitter (Mischkristall); Typus K 2. $a = 3,61 \text{ \AA} \rightarrow a = 3,65 \text{ \AA}$.</p> <p>20 At % Sn = Cu₄Sn Flächenzentr.-kub. Gitter mit 416 Atomen in der Elementarzelle. $a = 17,91 \text{ \AA}$.</p> <p>25 At % Sn = Cu₃Sn Gitter vom Typus H 1. $\left(\frac{c}{a} = 1,568\right)$. $a = 2,755 \text{ \AA}$.</p>
<p>Cu - Zn (Westgren-Phragmen)</p>	<p>Betr.Bezeichnung und Existenzgebiet der Phasen siehe Abb. 199.</p>

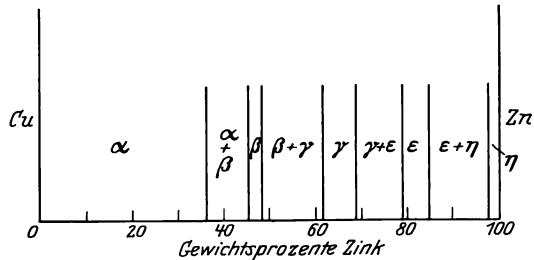


Abb. 199. Cu-Zn.

- α) Cu-Gitter (Mischkristall); Typus K 2.
100 % Cu $a = 3,610 \text{ \AA}$
67,8 % Cu $a = 3,688 \text{ \AA}$.
- β) = CuZn. Gitter vom Typus K 3.
53,1 % Cu $a = 2,945 \text{ \AA}$.
- γ) Kub. Gitter mit 52 Atomen in der Elementarzelle.
38,3 % Cu $a = 8,850 \text{ \AA}$
32,3 % Cu $a = 8,887 \text{ \AA}$.

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung.)

		ε) Gitter vom Typus H 1. $\left(\frac{c}{a} = 1,55\right)$.	
		19,7 % Cu	$a = 2,746 \text{ \AA}$ $c = 4,294 \text{ \AA}$
		13,9 % Cu	$a = 2,761 \text{ \AA}$ $c = 4,286 \text{ \AA}$
		η) Zn-Gitter; Typus H 1. $\left(\frac{c}{a} = 1,85\right)$.	
		3,5 % Cu	$a = 2,666 \text{ \AA}$ $c = 4,916 \text{ \AA}$
		0 % Cu	$a = 2,662 \text{ \AA}$ $c = 4,941 \text{ \AA}$
6. Mg-Legierungen:			
Mg - Al	Siehe Al - Mg.		
Mg - Pb	0 - 66 At % Mg	Pb-Gitter + PbMg ₂ -Gitter	
[Sacklowski]	66 - 100 At % Mg	PbMg ₂ -Gitter + Mg-Gitter	
	PbMg ₂	Flächenzentr.-kub. Gitter mit 4 Molekülen in der Zelle $\alpha = 6,76 \text{ \AA}$.	
Mg - Sn	Analog zu Mg - Pb.		
[Sacklowski]	SnMg ₂	Flächenzentr.-kub. Gitter mit 4 Molekülen in der Zelle $\alpha = 6,75 \text{ \AA}$.	
7. Mo-Legierungen:			
Mo - C	30 At % C Gitter vom Typus H 1. $\left(\frac{c}{a} = 1,58\right)$		
[Westgren-Phragmen]	$\alpha = 2,993 \text{ \AA}$.		
	Erweiterung des Gitters mit zunehmendem Gehalt an C. Einlagerung der C-Atome zwischen den Gitterpunkten.		
Mo - W	Lückenlose Mischkristallreihe. Typus K 1.		
[van Arkel]	Vegardsches Gesetz bestätigt.		
8. Ni-Legierungen:			
Ni - Cr	Siehe Cr - Ni.		
Ni - Cu	Siehe Cu - Ni.		
9. Pb-Legierungen:			
Pb - Mg	Siehe Mg - Pb		
Pb - Sn	0 → 3,6 At % Sn.	Pb-Gitter; Typus K 2.	
[Phebus-Blake]		$\alpha = 4,942 \text{ \AA} \rightarrow 4,931 \text{ \AA}$ (Mischkristall)	
	10 - 95 At %	Pb-Gitter + Sn-Gitter	
	95 - 100 At %	Sn-Gitter (Mischkristall); Typus T 1.	
10. Pd-Legierungen:			
Pd - Ag	Siehe Ag - Pd.		
Pd - Au	Siehe Au - Pd.		
Pd - Cu	Siehe Cu - Pd.		
Pd + H ₂	Erweiterung des Pd-Gitters durch Wasserstoffaufnahme von		
[Krüger-Sacklowski]	$a = 3,89 \text{ \AA}$ auf $a = 4,00 \text{ \AA}$ (maximal).		
[Mac Keehan]			
Pd - (Ag + H ₂)	Erweiterung des PdAg-Mischkristallgitters durch		
[Krüger-Sacklowski]	Wasserstoffaufnahme bis zu der Größe des Raumgitters des wasserstofffreien PdAg-Mischkristalles mit 70 At % Ag. ($\alpha = 4,00 \text{ \AA}$.)		
11. Si-Legierungen:			
Si - Cu	Siehe Cu - Si.		

Tabelle 52. Legierungen. (Fortsetzung.)

12. Sn-Legierungen:	
Sn - Cu	Siehe Cu - Sn.
Sn - Mg	Siehe Mg - Sn.
Sn - Pb	Siehe Pb - Sn.
13. W-Legierungen:	
W - C	30 At% C Gitter vom Typus H.1. $\left(\frac{c}{a} = 1,573\right)$.
[Westgren-Phragmen]	$a = 2,986 \text{ \AA}$.
	50 At% C = WC Hexagonales Gitter, wahr-
	scheinlich H.1. $\left(\frac{c}{a} = 0,975\right)$.
	$a = 2,901 \text{ \AA}$.
W - Mo	Siehe Mo - W.
14. Zn-Legierungen:	
Zn - Ag	Siehe Ag - Zn.
Zn - Al	Siehe Al - Zn.
Zn - Au	Siehe Au - Zn.
Zn - Cu	Siehe Cu - Zn.

2. Eisenmetalle.

Fe - C Austenit: Lösung von C in γ -Eisen bewirkt eine Erweiterung des Fe- γ -Gitters, Typus K 2. Einlagerung der C-Atome in den Zwischenräumen zwischen den Fe-Atomen.

Manganaustenitstähle:

89,0 At% Fe 7,65 At% Mn 4,31 At% C
 $a = 3,607 \text{ \AA}$
 83,42 At% Fe 9,23 At% Mn 7,35 At% C
 $a = 3,625 \text{ \AA}$.

Cementit = Fe₃C: Typus R 3. 4 Moleküle in der Zelle.
 $a = 4,518 \text{ \AA}$ $b = 5,069 \text{ \AA}$ $c = 6,736 \text{ \AA}$.

Ferrit = Fe α : Typus K 1.

Martensit: Erhalten durch Abschrecken von austenitischen Stählen in flüssiger Luft, enthält das Fe α -Gitter.

Perlit: Fe- α -Gitter + Fe₃C-Gitter.

Trostit: Erhalten durch Anlassen eines Manganstahles über 300° C, enthält das Fe α -Gitter.

Fe - Ni [Mac Keehan]	0— 35 At% Ni	Fe α -Gitter; Typus K 1.
	30— 35 At% Ni	Fe α -Gitter + Ni-Gitter.
	35—100 At% Ni	Ni-Gitter; Typus K 2.
Fe - Si [Phragmen]	0— 15 % Si	Fe α -Gitter; Typus K 1.
		0 % Si $a = 2,86 \text{ \AA}$
		17 % Si $a = 2,81 \text{ \AA}$.
	14 % Si (abgeschreckt)	= Fe ₃ Si, Typus K 2.
	15— 30 % Si	Fe α -Gitter + FeSi-Gitter.
	33 % Si	= FeSi Kub. Gitter mit 4 Molekülen in der Zelle. $a = 4,48 \text{ \AA}$.
	40 % Si	FeSi-Gitter + FeSi ₂ -Gitter.
50 % Si	= FeSi ₂ Tetragonales Gitter mit 1 Molekül in der Zelle. $a = 2,69 \text{ \AA}$ $c = 5,08 \text{ \AA}$.	
75—100 % Si	FeSi ₂ -Gitter + Si-Gitter.	

26. Bestimmung der Kristallgröße.

A. Bestimmung der Größe von submikroskopisch kleinen Kriställchen.

Bei einer Debyeaufnahme von einem feinkörnigen Kristallpulver sind die Interferenzringe scharf begrenzt und gleichmäßig geschwärzt, wenn die Teilchengröße zwischen 10^{-3} und 10^{-6} cm liegt. Bei noch

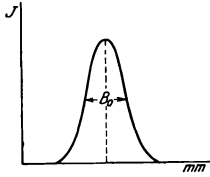


Abb. 200. Halbwertsbreite einer Debyelinie.

kleineren Kriställchen werden die Debyelinien merklich breiter; aus der Größe der Verbreiterung kann mit Hilfe einer von Debye und Scherrer angegebenen Formel¹ die durchschnittliche Größe eines Kristalles bestimmt werden. Ist B_0 die in Millimetern mittels Mikrophotometer gemessene Halbwertsbreite der Linie — Halbwertsbreite ist die Breite der Linie an der Stelle, an der die Intensität die Hälfte der Maximalintensität beträgt (Abb. 200) — λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und ϑ der Reflexionswinkel, so ist die im Bogenmaß gemessene Halbwertsbreite $B = \frac{1}{r} B_0$ (r = Kammerradius) und

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{l \cos \vartheta} + b. \quad (89)$$

l ist die Kantenlänge des würfelförmig gedachten Kriställchens und b eine von der Breite und der Absorption des Kristallstäbchens abhängige Konstante, welche die natürliche Breite der Debyelinien berücksichtigt.

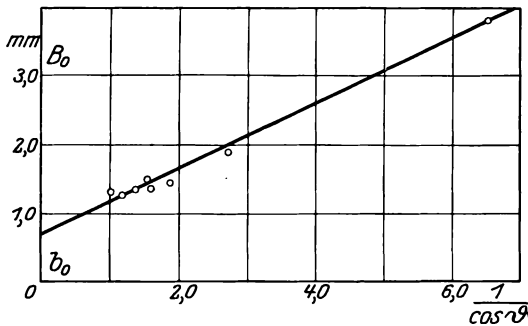


Abb. 201. Teilchengrößenbestimmung nach Scherrer.

Aus dem Auftreten von $\cos \vartheta$ im Nenner folgt, daß die Verbreiterung bei den äußeren Linien besonders stark bemerkbar ist. Zur Ermittlung der Konstante b die bei ganz parallelem Röntgenstrahlenbündel und wenig absorbierendem Material gleich der Stäbchenbreite dividiert durch den Kammerradius ist, wird die Halbwertsbreite für mehrere Debyelinien gemessen und als Funktion von $\frac{1}{\cos^2 \vartheta}$ aufgetragen (Abb. 201; Mes-

¹ Eine von der einschränkenden Voraussetzung der würfelförmigen Form der Kriställchen freie, allgemein gültige Formel ist neuerdings von Laue angegeben worden.

sungen von Scherrer an kolloidalem Gold). Die durch die Meßpunkte gelegene Gerade schneidet auf der Ordinatenachse die Strecke b_0 ab. Es ist dann die gesuchte Konstante $b = \frac{b_0}{r}$.

Bei einem Kammerdurchmesser von $2r = 57$ mm ergibt sich aus Abb. 201 $b = 0,026$. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ beträgt die Länge eines Goldkriställchens $l = 86 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 8,6 \mu\mu$.

An einem von Zsigmondy hergestellten hochdispersen kolloidalen Goldpräparat ergab die Röntgenbestimmung sogar nur eine Teilchengröße von $1,8 \mu\mu$. Wie sich aus der Dichte berechnen läßt, besteht dann jedes Kriställchen nur noch aus etwa 100 Elementarzellen des Gitters mit je vier Atomen, also aus rund 400 Atomen.

Für die Korngröße von Martensit (feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen) wurden auf diese Weise Werte von $1\text{--}20 \mu\mu$ (Westgren, Wever, Selyakow, Clark und Brugmann) gefunden, also Korngrößen, die weit unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen.

Die Röntgenmethode ist von besonderem Wert für die Kolloidchemie, weil sie die direkte Bestimmung der Größe der primären Teilchen ermöglicht, während bei der ultramikroskopischen Bestimmung zwischen primären und sekundären Teilchen nicht unterschieden werden kann (Scherrer). Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Röntgenmethode, die kristalline Natur¹ der Kolloidteilchen, ist bei sehr vielen Kolloiden, z. B. bei allen Metallkolloiden, wie eben die Röntgenuntersuchung gezeigt hat, erfüllt. Die Zahl der wirklich amorphen Stoffe ist viel kleiner, als erwartet wurde (Gelatine, gutes spannungsfreies Glas u. a.).

Auch für das Studium der katalytischen Wirksamkeit chemischer Stoffe ist die Röntgenbestimmung der Teilchengröße wertvoll. Clark und Aborn fanden z. B. bei Platinkatalysatoren, daß die Wirksamkeit durchaus nicht unbegrenzt mit abnehmender Korngröße wächst, sondern daß ein Optimum der Teilchengröße auftritt.

Bei den amorphen festen Stoffen und bei Flüssigkeiten zeigt die Debyeaufnahme an Stelle der zahlreichen scharf begrenzten Ringe der Interferenzen eines Kristallgitters ein oder zwei diffuse Schwärzungsbänder in der Umgebung des Primärfleckes. Nach de Smedt kann die Breite des Bandes, dessen Entstehung auf regelmäßige Anordnung der Atome im Molekül bei regelloser Ordnung der Moleküle oder auf Bildung von Molekülaggregaten zurückgeführt wird, dazu benutzt werden, um den Polymerisationsgrad von organischen Stoffen zu bestimmen.

¹ Die Gitterkonstante der Kolloidteilchen stimmt innerhalb des Meßfehlers mit der der großen Kristalle des betreffenden Stoffes überein.

Besonders interessant ist die Verfolgung des Überganges vom kolloiden Zustand in den kristallinen. Portlandzement gibt nach Wever das Röntgenbild eines amorphen Körpers, während nach dem Abbinden deutliche Kristallinterferenzen auftreten. Kautschuk ist im Rohzustand amorph; in gedehntem Zustand liefert er nach Katz ein Faserdiagramm, das erkennen läßt, daß sich durch den Dehnungsvorgang kleine Kristalle gebildet haben, die regelmäßig in bezug auf die Dehnungsrichtung angeordnet sind¹. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Gelatine. Schellack ist dagegen im Ausgangszustand kristallin und ergibt nach erfolgter Polymerisation durch Wärmebehandlung das Röntgenbild eines amorphen Körpers (Clark und Lanyon).

B. Bestimmung der Größe von Kriställchen von 10 bis 100 μ .

Die Größe der Interferenzpunkte bei Durchstrahlung eines kristallinen Präparates ist abhängig von der Divergenz der Primärstrahlung (Größe der Blenden und Abstand des Brennflekes von den Blenden), der Größe und Form des Brennflekes und der Ausdehnung des Kristalles in der Ebene der reflektierenden Fläche. Unter der Divergenz der Primärstrahlung wird verstanden der größte Winkel, den zwei Strahlen des Primärstrahlenbündels miteinander bilden. Die Zunahme der Ausdehnung des Interferenzflekes auf der photographischen Platte mit wachsender Kristallgröße erfolgt solange, als der Querschnitt des Kristalles senkrecht zum reflektierten Strahl kleiner ist als der Querschnitt des auffallenden Strahlenbündels. Man gewinnt eine anschauliche Vorstellung von diesen Verhältnissen, wenn man statt der Röntgenstrahlen Lichtstrahlen auffallen läßt und jede reflektierende Kristallfläche durch einen ebensogroßen und gleichgeneigten Spiegel ersetzt.

Beim Vergleich der mikroskopisch gemessenen und der röntgenmäßig bestimmten Korngröße ist bei starker Verschiedenheit der Korngröße in verschiedenen Richtungen, z. B. bei Walzblechen, darauf zu achten, daß bei beiden Methoden die Ausdehnung des Kornes in der gleichen Schnittebene gemessen wird. Dies ist nicht der Fall, wenn die Kornzählung auf der zur Walzebene parallelen Schlifffläche AB (Abb. 202) und die Durchstrahlung senkrecht zur Walzebene vor-

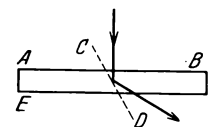


Abb. 202. Reflektierende Netzebene u. Schlifffläche.

genommen wird, da zur Reflexion hauptsächlich diejenigen Ebenen gelangen, die nahezu auf der Walzebene senkrecht stehen (z. B. CD). Die mikroskopische Korngrößenbestimmung ist mit dem Röntgenbefund nur vergleichbar, wenn die Ebene EA zur Schlifffläche gemacht wird.

¹ Näheres siehe Abschnitt 28 u. 29 (Faserdiagramm).

Bei einem Korndurchmesser von etwa 2μ machen sich Kriställchen als Einzelindividuen auf dem Röntgenbild durch Auftreten von nadelstichförmigen Schwärzungen (vgl. Abb. 234) bemerkbar. Nach den Untersuchungen von Baß besteht zwischen 10 und 100μ Korndurchmesser eine lineare Beziehung zwischen der Größe der Interferenzflecken, die auf der Platte mit Hilfe eines Glasmaßstabes bei 10facher Vergrößerung bestimmt wurde, und der direkt mikroskopisch auf dem Schliff gemessenen Korngröße. Die Kurve *A* in Abb. 203 wurde an Silber- und Messingblechen verschiedenen Walzgrades und verschiedener Glühbehandlung aufgenommen. Die Neigung der Geraden¹ ist abhängig von der Brennfleckgröße und der Strahlungsdivergenz und gilt somit nur für eine bestimmte Apparatur. Kennt man einmal diese Kurve, so kann man aus dem Röntgenbild direkt die Korngröße in Millimeter ablesen.

Ist das Gefüge sehr unregelmäßig und finden sich neben großen auch noch sehr kleine Kriställchen, so liefert die metallographische Kornzählung einen Mittelwert sämtlicher Körner, das Röntgenbild aber einen Durchschnittswert der größten Körner, da die kleineren Körner keine einzelnen scharf begrenzten

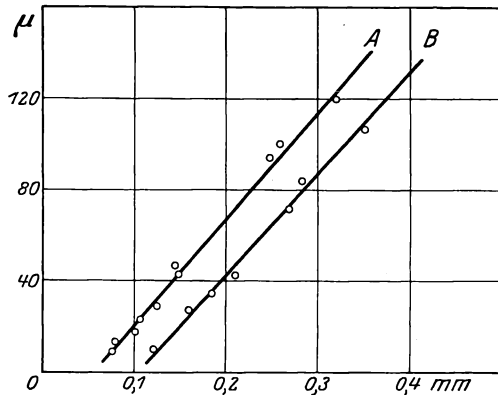


Abb. 203. Korngrößenbestimmung aus Röntgenfaserdiagrammen.

Abszisse: Breite des Interferenzflecks.
Ordinate: Mikroskopisch gemessene Korngröße.

Flecken liefern. Dies geht aus Kurve *B* hervor, die an Messingstauchkörpern mit sehr ungleichmäßigem Gefüge gewonnen wurde. Unter Benützung der Kurve *A* würden in diesem Fall aus dem Röntgenbild zu große Werte für die Korngröße erhalten werden.

Jeder Interferenzfleck ist das Abbild der Form des Brennflecks der Röhre. Bei der Ausführung der Messung der Größe der Interferenzflecken ist daher stets die Ausdehnung der Flecken in der gleichen Richtung, z. B. die Breite der Flecken auf der Horizontallinie des Bildes, zu messen.

Die Röntgenmessung der Korngröße ist für die Metallographie insofern von praktischem Wert, weil sie zu entscheiden erlaubt, ob das durch Ätzung sichtbar gemachte metallographische Korn aus einem oder mehreren gleich orientierten Kristallindividuen besteht.

¹ Daß die Neigung der Geraden nicht durch den Koordinatenanfangspunkt geht, ist in der Divergenz der Primärstrahlung begründet.

27. Faserdiagramme.

A. Entstehung von Faserdiagrammen.

Verwendet man zu einer Debyeaufnahme eines Metallpulvers an Stelle des zylindrisch gebogenen Films eine zur Primärstrahlrichtung senkrechte photographische Platte, so entstehen konzentrische, gleichmäßig geschwärzte Kreisringe (Abb. 204, Aluminiumpulver). Bei grobkörnigem Aluminium sind die Ringe aufgelöst in einzelne, feine Schwärzungspunkte, die gleichmäßig über jeden Ring verteilt sind (Abb. 205, grobkristallines Aluminiumpulver). Schneidet man dagegen von einem gezogenen Aluminiumdraht oder von einem dünnen Aluminiumwalz-

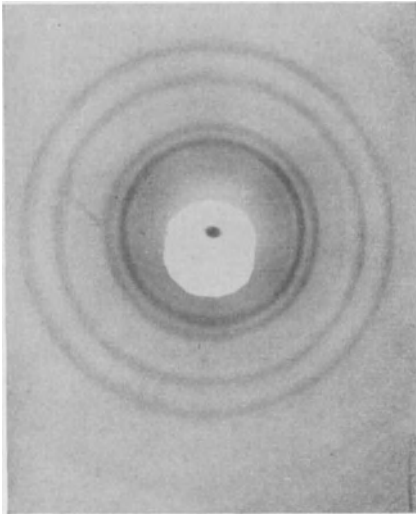


Abb. 204. Aluminiumpulver, feinkörnig.

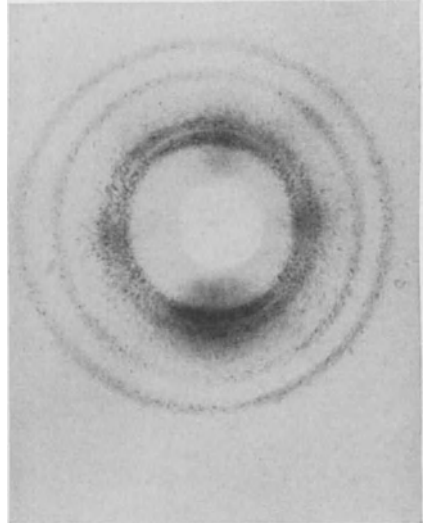


Abb. 205. Aluminiumpulver, grobkörnig.

blech einen schmalen Streifen ab und setzt diesen in eine Debyekamera, so entsteht bei Durchstrahlung senkrecht zur Drahtachse bzw. Walzebene das in Abb. 206 bzw. 207a dargestellte Bild. Die Debyeringe sind an einzelnen Stellen sehr stark, an anderen Stellen überhaupt nicht geschwärzt. Diese Häufungsstellen der Schwärzung kommen dadurch zustande, daß ein großer Teil der Aluminiumkriställchen nahezu gleich orientiert ist, so daß sich in bestimmten Richtungen die Reflexionswirkung vieler Kriställchen addiert und an der Auftreffstelle auf der Platte eine besonders starke Schwärzung hervorruft. Dagegen finden sich keine oder nur relativ wenige Kriställchen in solcher Lage, daß sie Strahlen nach den nicht geschwärzten Stellen der Ringe hin reflektieren können. Im Gegensatz zu der „regellosen Orientierung“ der Kri-

stalle im Kristallpulver sind die Kristalle in Drähten und Walzblechen bis zu einem gewissen Grade gleichgerichtet. Die Art der Gleichrichtung ist in Drähten eine andere als in Blechen. Bei Drähten ergibt sich stets dasselbe Röntgenbild bei beliebiger Änderung der Strahlungsrichtung, wenn nur die Durchstrahlung immer senkrecht zur Drahtachse erfolgt. Bei Blechen zeigt dagegen das Röntgenbild ein verschiedenes Aussehen, je nachdem die Strahlrichtung senkrecht zur Walzebene oder parallel zur Walzebene Abb. 207 b ist; in beiden Fällen steht sie senkrecht auf der Walzrichtung.

Die Häufungsstellen auf Debyeaufnahmen wurden zuerst¹ von Herzog und Jancke auf

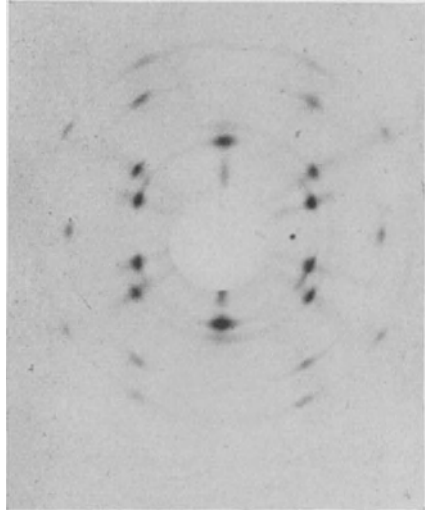


Abb. 206. Aluminiumdraht.

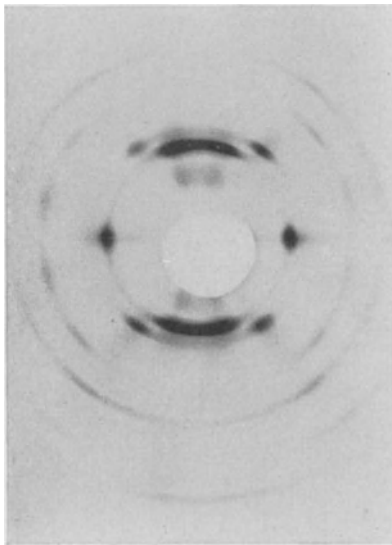


Abb. 207 a. Aluminium-Walzbild. Strahlrichtung senkrecht zur Walzebene.

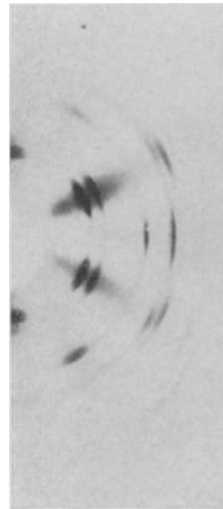


Abb. 207 b. Aluminium-Walzbild. Strahlrichtung parallel zur Walzebene.

¹ Wie später festgestellt wurde, stammt die erste in Japan veröffentlichte Beobachtung bereits aus dem Jahre 1913 (Nishikawa und Ono).

Röntgenbildern von natürlichen Faserstoffen (Zellulose) beobachtet und von Polanyi¹ als Gleichrichtungseffekt der in dem Stoff vorhandenen Kriställchen gedeutet. Nach dem Vorgang von Polanyi werden alle Röntgenbilder dieser Art als „Faserdiagramme“ bezeichnet.

Die Anordnung der Kriställchen in der Zellulosefaser ist eine derartige, daß eine kristallographische Richtung parallel zur Achse der Faser liegt. Dieselbe Anordnung findet sich bei gezogenen Metalldrähten. In einem harten nicht geglühten Aluminiumdraht liegen z. B. alle Kristallite so,

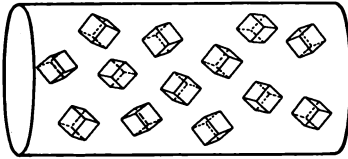


Abb. 208. Lage der Kristallite in einem Aluminiumdraht.

daß die Diagonalrichtung des Würfels ($[1\ 1\ 1]$ -Richtung) parallel zur Drahtachse ist (Abb. 208). Eine solche Anordnung, bei der dieselbe kristallographische Richtung bei allen Kristalliten parallel zu einer Richtung verläuft, wird „Faserstruktur“ und die gemeinsame Richtung „Faserachse“ genannt.

Eine Faserstruktur kann sich auf mannigfache Weise ausbilden, z. B. durch Deformation (Metalldrähte, Kautschuk) oder durch bevorzugtes Wachstum in einer bestimmten Richtung (elektrolytische Niederschläge, Metallgußstücke, Rekristallisation von Walzblechen). Bei einer Faserstruktur kann man sich die Entstehung des Röntgenbildes und die Lage sämtlicher Reflexe auf dem Bild leicht auf folgende Weise ableiten: Man denke sich aus der großen Zahl der Kriställchen einen einzigen herausgegriffen und diesen langsam um die zur gemeinsamen Richtung parallele kristallographische Richtung, z. B. um die $[1\ 1\ 1]$ -Richtung bei Aluminiumdrähten, gedreht, so erzeugt er nacheinander alle die Reflexpunkte, welche die sämtlichen als Faserstruktur angeordneten Kriställchen gleichzeitig erzeugen: Wie die Abb. 208 zeigt, können nämlich die Kristallite noch in mannigfacher Weise in dem Draht liegen,

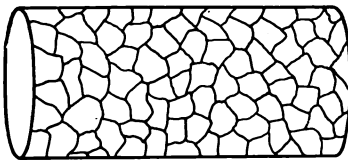


Abb. 209. Lage der Kristallite beim Anätzen des Drahtes.

wenn nur immer die $[1\ 1\ 1]$ -Richtung (Würfeldiagonale) parallel zur Drahtachse liegt. Alle diese möglichen Lagen werden nacheinander von einem einzelnen Kristall angenommen, wenn er um die Drahtachse um 360° gedreht wird. Die äußere Form der Kristallite, die der Einfachheit halber als Würfel

gezeichnet sind, spielt dabei gar keine Rolle. Bei der mikroskopischen Betrachtung eines angeätzten Aluminiumdrahtes (Abb. 209, Schliffebene parallel zur Drahtachse) ist die unregelmäßige Begrenzung der einzelnen Körner deutlich zu erkennen. Die einzelnen Kornfelder entsprechen hier den verschiedensten kristallographischen Flächen (Würfel,

Oktaeder, Rhombendodekaeder usw.), während auf einem Schliff senkrecht zur Drahtachse wegen der Faserstruktur alle Kornfelder Oktaederebenen sind, da ja die in die Drahtachse eingestellte $[111]$ -Richtung die Normale auf einer Oktaederebene ist.

Die von Uspenski und Konobejewski zuerst beobachtete Gleichrichtung der Kristallite von Walzblechen ist eine andere als die von Drähten. Eine kristallographische Ebene liegt bei allen Kristalliten parallel zur Walzebene und eine kristallographische Richtung verläuft parallel zur Walzrichtung. In einem stark gewalzten Eisenblech liegen z. B. alle Kristallite so, daß eine Würfelebene parallel zur Walzebene und eine Würfelächendiagonale parallel zur Walzrichtung ist (Abb. 210). Das ganze Blech verhält sich dann wie ein in zahlreiche gleich orientierte Kristallindividuen aufgeteilter Einkristall.

Die Walzstruktur ist eine Abart einer Faserstruktur; die Mannigfaltigkeit der Kristallitlage ist viel weiter beschränkt als bei der bisher besprochenen „vollständigen Faserstruktur“; aus diesem Grunde können die Walzstrukturen als

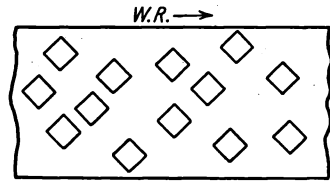


Abb. 210. Lage der Kristallite in einem Eisen-Walzblech.
(W.R. = Walzrichtung.)

„beschränkte Faserstrukturen“ bezeichnet werden. Auf die inneren Zusammenhänge mit einer eigentlichen Faserstruktur wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Die Einstellung einer kristallographischen Richtung parallel zu einer Drahtachse bzw. einer bestimmten kristallographischen Ebene parallel zu einer Walzebene ist in der Praxis nie ganz exakt. Im allgemeinen wird durch den Vorgang der abwechselnden Gleitung auf den Gleitflächen unter dem Einfluß der wirkenden Kräfte eine um so größere Anzahl der Kristallite in diese ideale Lage eingerenkt, je höher der Bearbeitungsgrad ist (Ziehgrad, Walzgrad, jeweils gerechnet von der letzten Glühung ab).

Zur Aufnahme von Faserdiagrammen ist die früher beschriebene Laue-Apparatur (Abb. 151—153) sehr gut geeignet. Bei Verwendung der durchdringungsfähigeren Silberstrahlung an Stelle der für Debyeaufnahmen üblichen Kupferstrahlung können Walzbleche von Eisen, Kupfer, Messing, Silber von etwa 0,1 mm Dicke direkt durchstrahlt werden. Die Expositionszeit beträgt bei 10—15 MA und 50 KV-Spannung ohne Verstärkungsschirm 6—8 Stunden. Bei Aluminium ist die günstigste Dicke 0,3 mm; die Expositionszeit ist nur halb so groß wie bei Kupfer und Silber. Die Verwendung der kurzwelligeren Silberstrahlung ist auch im Hinblick auf die Auswertung der Faserdiagramme von Blechen günstiger, weil dann auch die Häufungsstellen der äußeren Debyeringe auf dem Bilde sichtbar werden, die bei Kupferstrahlung

wegen der starken Absorption im Blech meist fehlen¹. Für die Untersuchung der wenig absorbierenden künstlichen Faserstoffe ist dagegen die Kupferstrahlung mehr zu empfehlen. Durch die Herstellung von zwei Bildern mit Strahlungen von verschiedenem Durchdringungsvermögen kann der Grad der Gleichrichtung der Kristallite in verschiedenen Schichten festgestellt werden. So zeigt z. B. die Aufnahme eines Aluminiumdrahtes von 1 mm Durchmesser mit Molybdänstrahlung (Abb. 134) eine wesentlich stärkere Ausprägung der Häufungsstellen, als die Aufnahmen mit Kupferstrahlung (Abb. 129), die infolge ihrer starken Absorbierbarkeit nicht in das Innere des Drahtes eindringt. Dieser Befund bedeutet, daß die Kristallite der Mantelzone des Drahtes nicht so exakt gleichgerichtet sind wie die Kristallite der Kernzone².

Mit Rücksicht auf die Auswertbarkeit der Faserdiagramme werden zu den Aufnahmen stets homogene Röntgenstrahlungen (Tabelle 3) verwendet. An Stelle des Films bei Debyeaufnahmen werden photographische Platten benutzt, um die Debyeringe in ihrer ganzen Ausdehnung auf dem Bilde zu erhalten, meist unter Beschränkung auf die innersten intensivsten Ringe.

B.* Auswertung von „vollständigen“ Faserdiagrammen.

Alle Netzebenen mit dem gleichen Netzebenenabstand d reflektieren, unabhängig von ihrer Neigung gegenüber der Faserachse, nach einem und demselben Debyering. Durch Ausmessung der Ringradien r und des Plattenabstandes A ergibt sich der Reflexionswinkel ϑ

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{A}{r}. \quad (90)$$

Aus der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlen kann dann nach Gleichung 31 der Netzebenenabstand d für jeden Ring berechnet werden. Da bei Faserdiagrammen die Kristallstruktur im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden darf, so kann $\sin^2 \vartheta$ für jeden Ring aus der quadratischen Form (Gl. 43 ff.) durch Einsetzen von einfachen ganzen Zahlen für die Indizes h, k, l berechnet und durch Vergleichung mit den aus Gleichung 31 erhaltenen $\sin^2 \vartheta$ die Indizierung der Netzebenen durchgeführt werden. Für die praktisch wichtigsten Fälle kubischer Gitter sind die Indizes

¹ Der Absorptionsweg der reflektierten Strahlen im Blech nimmt mit dem Reflexionswinkel zu.

² Vgl. hierzu die kürzlich erschienene Untersuchung von Schmid und Wassermann (Zeitschr. f. Physik **42**, 779, 1927) an Kupferdrähten, bei der die einzelnen Schichten durch wiederholte Aufnahmen nach Abätzung untersucht wurden; die Güte der Gleichrichtung nimmt nach der Mitte des Drahtes zu und die Richtung der Faserachsen bildet in den Mantelzonen einen Winkel mit der Drahtachse, welcher etwa so groß ist, wie der Neigungswinkel der Ziehöse gegenüber der Drahtachse.

der innersten Ringe in Tabelle 53 angegeben. Bei nicht zu großen Reflexionswinkeln ist das Verhältnis der Ringradien r ungefähr gleich dem Verhältnis der Netzebenenabstände d . Auf diese Weise können an Hand der Tabelle 53, ohne Kenntnis des Plattenabstandes, die Indizes der Ringe bestimmt werden.

Tabelle 53. Reihenfolge der Debyeringe¹
von innen nach außen.

Raumzentriert-kubisches Gitter		Flächenzentriert-kubisches Gitter	
Indizes	Verhältniszahlen für die Netzebenenabstände d	Indizes	Verhältniszahlen für die Netzebenenabstände d
(1 1 0)	1,41	(1 1 1)	1,73
(2 0 0)	2,0	(2 0 0)	2,0
(1 1 2)	2,45	(2 2 0)	2,83
(2 2 0)	2,83	(1 1 3)	3,32
(1 3 0)	3,16	(2 2 2)	3,46
(2 2 2)	3,46	(4 0 0)	4,0

Bei flächenzentriert-kubischen Gittern (Aluminium, Kupfer, Silber) enthält also der innerste Debyering die Reflexionen der Oktaederebenen, der nächstfolgende die der Würfebenen usw.

Zur Auffindung der Lage der Häufungsstellen auf den Ringen denkt man sich eine der auf den Ring reflektierenden Netzebenen um die Drehachse AB (Abb. 211), welche senkrecht auf dem einfallenden parallelen Strahlenbündel OS steht, um 360° gedreht. Wenn die Netzebene überhaupt in eine reflexionsfähige Lage² kommt, so ist dies im allgemeinen viermal während einer Umdrehung der Fall. Man kann sich dies da-

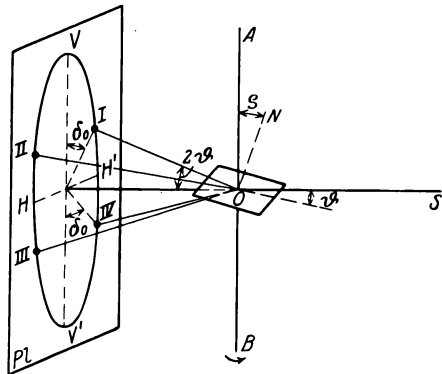


Abb. 211. Entstehung eines Faserdiagrammes.

durch klar machen, daß man die Ebene O durch einen Spiegel ersetzt, auf den in der Richtung SO Lichtstrahlen auffallen. Es entstehen dann bei einer ganzen Umdrehung nacheinander vier reflektierte

¹ Auf denselben Ring, wie z. B. (1 1 0), reflektiert (1 0 1), (0 1 1), (1 1 0), (1 1 0), (1 0 1) usw., d. h. alle Netzebenen, bei denen ein Index 0 und die beiden anderen ± 1 sind. Dies folgt aus der Gleichwertigkeit der 3 Achsen im kubischen System.

² Die Primärstrahlen SO müssen unter einem Winkel ϑ auftreffen, für den die Bragg'sche Reflexionsbedingung $n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \vartheta$ erfüllt ist.

Strahlen, die bei *I*, *II*, *III*, *IV* auf die photographische Platte *P* auftreffen. Die Anordnung der vier reflektierten Strahlen ist symmetrisch zu der Ebene durch Primärstrahlrichtung und Drehachse (Ebene *ABVV'*) und zu der dazu senkrechten ebenfalls durch die Primärstrahlrichtung gehenden Ebene *OH H'*. Infolgedessen liegen die vier Reflexionspunkte auf der Platte symmetrisch zur Vertikallinie und zur Horizontallinie des Bildes, wobei unter „Vertikallinie“ die durch die Bildmitte gehende, zur Drehachse (Faserachse) parallele Gerade und unter „Horizontallinie“ die hierzu senkrechte durch die Bildmitte gehende Gerade verstanden werden soll.

Anstatt der vier reflektierten Strahlen entstehen nur zwei, wenn die reflektierende Ebene *O* parallel zur Drehachse liegt. Die Reflexionspunkte liegen dann auf der Horizontallinie *HH'*. Überhaupt keine Reflexion erfolgt, wenn die Ebene *O* auf der Drehachse senkrecht steht. Zwei Punkte auf der Vertikallinie treten auf, wenn der Neigungswinkel der Normale der reflektierenden Ebene gegenüber der Drehachse und gegenüber dem auffallenden Strahlenbündel gleich ist.

Ist der Winkel der Normalen *N* der reflektierenden Ebene mit der Drehachse ϱ und der Reflexionswinkel ϑ , so ist der Winkel δ_0 , den die nach den Reflexionspunkten auf der Platte gezogenen Radien mit der Vertikallinie bilden (Abb. 211), nach Polanyi¹

$$\cos \delta_0 = \frac{\cos \varrho}{\cos \vartheta} \quad (91)$$

Bei kleinen Reflexionswinkeln, wie sie bei Faserdiagrammen von Metallen fast immer auftreten, ist also näherungsweise² $\delta_0 = \varrho$.

Um nun die Gesamtzahl der auf einem Ring auftretenden Häufungsstellen und ihre Lage überblicken zu können, muß man die Winkel zwischen den einzelnen Netzebenen einer Art und der Drehachse (Faserachse) berechnen (vgl. Abschnitt 31). Für kubische Gitter ist der Winkel zwischen der Faserachse mit den Indizes $[u v w]$ und einer Netzebene mit den Indizes $(h k l)$ gegeben durch die Gleichung

$$\cos \varphi = \frac{uh + vk + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (92)$$

Bei Aluminiumdraht ist z. B. die $[1 1 1]$ Richtung Faserachse; Aluminium hat ein flächenzentriert-kubisches Gitter und der innerste De-

¹ Zur Ableitung der Winkelbeziehungen wird die Lage der Netzebenen ersetzt durch die Durchstoßpunkte ihrer Normalen mit einer Kugel („Lagekugel“) um den Kristallmittelpunkt; bei Faserstruktur ordnen sich diese auf der „Lagekugel“ auf Kreisen bzw. Kreisbändern an, deren Schnittpunkte mit einem um die Primärstrahlrichtung geschlagenen Kreiskegel mit Öffnungswinkel ϑ die Gesamtheit der reflexionsfähigen Lagen liefern (Polanyi).

² Der Unterschied zwischen ϱ und δ_0 ist besonders groß für die Punkte mit kleinem ϱ .

byering rührt daher von Reflexionen der Oktaederebenen her. Um die Winkel ϱ für sämtliche acht Oktaederebenen zu berechnen, wird für h, k, l der Reihe nach in Gleichung 92 eingesetzt¹ $(1\ 1\ 1)$, $(\bar{1}\ 1\ 1)$, $(1\ \bar{1}\ 1)$, $(1\ 1\ \bar{1})$. Es ergibt sich für $(1\ 1\ 1)$ $\varrho = 0^\circ$, für alle übrigen $\varrho = 71^\circ$. Da die erste Ebene auf der Faserachse senkrecht steht und das Röntgenstrahlenbündel in ihr verläuft, so daß eine Reflexion nicht möglich ist, so kann auf dem innersten Ring eines Aluminiumdraht-Faserdiagrammes nur eine vierfache Punktlage mit $\delta_0 = 71^\circ$ auftreten (vgl. Abb. 212). Berechnet man ferner die Winkel der $(1\ 1\ 0)$ -Ebenen, die auf den dritten Ring reflektieren, so erhält man für die Ebenen

$$\begin{array}{ll} (1\ 1\ 0) & (1\ 0\ 1) & (0\ 1\ 1) & \varrho = 35^\circ, \\ (\bar{1}\ 1\ 0) & (\bar{1}\ 0\ 1) & (0\ \bar{1}\ 1) & \varrho = 90^\circ. \end{array}$$

Der dritte Ring (vgl. die Röntgenaufnahme Abb. 206) enthält also vier Häufungsstellen mit $\delta_0 = 35^\circ$ und zwei Häufungsstellen auf der Horizontallinie.

Zum praktischen Gebrauch bei der Auswertung von Faserdiagrammen sind in Tabelle 54 für vier verschiedene Faserachsen (FA abgekürzt), die Neigungswinkel der wichtigsten Netzebenen kubischer Kristalle zusammengestellt. Zur Beurteilung der Intensität der Reflexe sind ferner die Verhältniszahlen der Häufigkeit gleicheneigter Ebenen mit gleichem Netzebenenabstand in der Tabelle angegeben.

An Hand der Tabelle 54 ist in Abb. 212 für die Richtung $[1\ 1\ 1]$ als Faserachse die Lage der Häufungsstellen auf den Debyeringen durch Kreise dargestellt. Die Winkel ϱ unterscheiden sich bei Silberstrahlung von δ_0 um höchstens einen Grad, bis auf den Fall der Ebene $(1\ 1\ 3)$, wo $\varrho = 30^\circ$, und $\delta_0 = 27^\circ$ ist.

Bei Silberstrahlung können die ϱ -Werte der Tabelle 54 direkt zur Aufzeichnung der Punktlage bei Faserdiagrammen verwendet werden; nur für $\varrho < 30^\circ$ ist der genaue Wert von δ_0 nach Gleichung 91 zu berechnen.

Bei Verwendung von Kupferstrahlung werden die Reflexionswinkel ϱ größer und die Unterschiede zwischen ϱ und δ_0 erreichen einen solchen Grad, daß es nicht mehr zulässig ist näherungsweise $\varrho = \delta_0$ zu setzen.

¹ Die Ebenen $(h\ k\ l)$ sind immer parallel zu $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$ und liefern die gleichen Reflexionen.

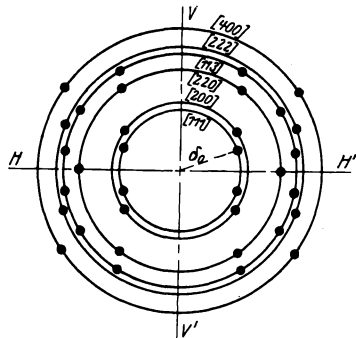


Abb. 212. Punktlage auf einem Faserdiagramm mit F. A. $[1\ 1\ 1]$.

Tabelle 54. Neigungswinkel und Häufigkeitszahl der wichtigsten Netzebenen bei Faserdiagrammen kubischer Kristalle (Fortsetzung).

FA [0 0 1]			FA [1 1 0]			FA [1 1 1]			FA [1 1 2]		
Netzebenen	ϱ Grad	H.	Netzebenen	ϱ Grad	H.	Netzebenen	ϱ Grad	H.	Netzebenen	ϱ Grad	H.
(1 1 3)	25	8	(3 1 1)	31	4	(1 1 3)	30	6	(1 1 3)	10	2
($\bar{1}$ 1 3)			(1 3 1)			(1 3 1)			($\bar{1}$ 3 1)		
(1 $\bar{1}$ 3)			(3 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 1 3)	(3 1 1)	42	8				
(1 1 $\bar{3}$)			(1 1 3)	(1 $\bar{1}$ 3)	usw.						
(1 3 1)	72	16	(1 1 3)	65	16	(1 $\bar{1}$ 3)	59	12	(1 1 $\bar{3}$)	61	6
usw.			($\bar{1}$ 1 3)			(1 3 1)			($\bar{1}$ 3 1)		
(3 1 1)			(1 $\bar{1}$ 3)	(1 1 $\bar{3}$)	(1 $\bar{3}$ 1)	80	6	(1 3 $\bar{1}$)	76	4	
usw.	usw.	usw.	usw.	(3 1 1)	90			4			
											(1 $\bar{3}$ 1)
									usw.		

Die Häufungsstellen bei Aufnahmen mit Kupferstrahlung sind daher nach kleineren Winkeln δ_0 hin verschoben gegenüber ihrer Lage auf Aufnahmen mit Silberstrahlung; die Punkte mit kleinen Winkeln δ_0 werden von der Veränderung am stärksten betroffen.

Wie der Vergleich des Röntgenbildes des Aluminiumdrahtes (Abb. 206) mit der schematischen Zeichnung (Abb. 212) zeigt, liegt bei Aluminiumdraht eine Faserstruktur mit der [111]-Richtung als FA vor¹.

Auf den Debyeringen der Röntgenbilder hartgezogener Drähte erstrecken sich die Häufungsstellen auf einen Bogen von etwa 10°. Dies bedeutet, daß nicht alle Kristallite des Drahtes exakt eine [1 1 1]-Richtung in die Drahtachse einstellen, sondern daß auch Kristallite vorhanden sind, bei denen die [1 1 1]-Richtung um einige Grad von der Drahtachse abweicht. Die [1 1 1]-Richtungen sind „gestreut“ innerhalb eines Kreiskegels um die Drahtachse, wobei die Drahtachse selbst die relativ häufigste Lage darstellt. Der Öffnungswinkel dieses Streukegels heißt „Streuwinkel“, seine Größe ist gleich der Hälfte der Bogenlänge² der Häufungsstellen auf der Platte.

Bei schiefer Durchstrahlung von Faserstrukturen (Winkel β zwischen Faserachse und Strahlrichtung, Abb. 213) läßt sich aus der Polanyischen Konstruktion der Lagekugel folgendes ableiten:

¹ Infolge der nicht völlig exakten Einstellung der Kristallite in die ideale Lage der theoretischen Faserstruktur kann auch die zur Drahtachse senkrechte (111)-Ebene reflektieren (intensiver Punkt auf dem Schnitt des innersten Ringes mit der Vertikallinie, Abb. 206).

² In Winkelgrad gemessen.

Die Radien der Ringe bleiben von einer Schiefstellung der Faserachse unberührt. Die vier bei der Aufnahme mit senkrechter Durchstrahlung zur Horizontallinie und zur Vertikallinie des Bildes symmetrisch gelegenen Punkte (leere Kreisringe in Abb. 214) erleiden eine solche Lageänderung, daß bei Neigung der Faserachse im Sinne der Abb. 213 die oberen Punkte auseinander- und die unteren zusammenrücken, bis sie vor ihrem Verschwinden auf der Vertikallinie zu einem Punkt zusammenfallen. Zur Charakterisierung der Punktlage sind nunmehr zwei Winkel δ und δ' anzugeben, die sich aus der Gleichung

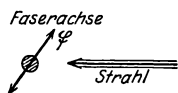
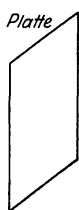


Abb. 213. Schiefstellung der Faserachse.

$$\cos \delta = \frac{\cos \varrho - \cos \beta \sin \vartheta}{\sin \beta \cos \vartheta} \quad (93)$$

ergeben, wobei zur Berechnung von δ' an Stelle von β einzusetzen ist $180^\circ - \beta$. Die Punkte sind dann nur noch symmetrisch zur Vertikallinie.

Aufnahmen mit schiefgestellter Faserachse können zur direkten Ermittlung der Indizes der Faserachse verwendet werden, indem eine Serie von Aufnahmen mit verschiedenen Neigungswinkeln β hergestellt wird. Müssen die Röntgenstrahlen auf die zur Faserachse senkrechte Netzebene („diatrop“ Netzebene nach Polanyi) unter dem Winkel ϑ auf-

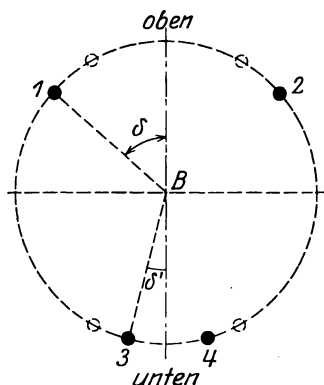


Abb. 214. Punktlage auf einem „schiefen“ Faserdiagramm nach Polanyi.

treffen, damit eine Reflexion der Wellenlänge λ erfolgen kann, so findet sich auf der Aufnahme, bei der die Faserachse einen Winkel

$$\beta = 90^\circ - \vartheta \quad (94)$$

mit der Strahlrichtung bildet, oben auf der Vertikallinie ein intensiver Reflex auf einem Ring. Dieser Reflex rührt von der zur Faserachse senkrechten Netzebene her, deren Indizes aus der Berechnung des Ringradius (bei kubischen Gittern unmittelbar aus der Reihenfolge der Ringe

gemäß Tabelle 53) ermittelt werden können. Im kubischen System ist die Richtung mit den Indizes $[h k l]$ und die Normale auf der Netzebene mit den Indizes $(h k l)$ identisch, so daß bei kubischen Kristallen damit auch die gesuchten Indizes der zur Faserachse parallelen Richtung bekannt sind. Wegen der Streuung der Kristallite und der Divergenz der Primärstrahlung tritt eine Reflexion auch dann auf, wenn die Gleichung 94 nicht streng erfüllt ist. Es genügt daher bei den Serienauf-

nahmen zum Aufsuchen der diatropen Netzebene, den Winkel β in Stufen von 10° zu variieren.

In vielen Fällen ist es möglich, die Indizes der Faserachse durch Vergleich der beobachteten Punktlagen mit den in Tabelle 54 für verschiedene Faserachsen berechneten Punktlagen zu bestimmen.

Aus einer einzigen Aufnahme können bei kubischen Kristallen die Indizes der Faserachse berechnet werden, sobald auf dem Ring der Oktaederebenen und dem Ring der Würfebenen mindestens je eine Häufungsstelle auftritt (Glocker).

Als erzeugende Netzebene eines beliebigen Oktaederpunktes (Winkel δ_1 auf der Platte, hieraus ρ_1 berechnet) wird die Netzebene mit den Indizes (1 1 1) angesehen. Wegen der Symmetrie dieses Indextripels ist es dann für die folgende Berechnung gleichgültig, ob einem Würfelpunkt (Winkel auf der Platte δ_2 , hieraus ρ_2 berechnet) die Indizes (1 0 0) oder (0 1 0) oder (0 0 1) zugeschrieben werden. Die gesuchten Indizes $[u v w]$ der Faserachse ergeben sich aus den beiden Gleichungen

$$\cos \rho_1 = \frac{u + v + w}{\sqrt{3} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}, \quad (95)$$

$$\cos \rho_2 = \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}. \quad (96)$$

Auf einem Faserdiagramm von Elektrolytkupfer findet sich z. B. auf dem Oktaederring und auf dem Würfelring für $\rho = 90^\circ$ je eine Häufungsstelle. Es ist somit $\rho_1 = \rho_2 = 90^\circ$, und die Gleichungen 95 und 96 lauten

$$0 = u + v + w,$$

$$0 = u.$$

also $v = -w$.

Die Faserachse hat die Indizes $[0 \bar{1} 1]$ und ist somit die Normale auf einer Rhombendodekaederebene.

Bei Durchstrahlung in Richtung der Faserachse erhält man gleichmäßig geschwärzte Debyeringe, und zwar meistens nur einen oder zwei Ringe¹ (bei Silberstrahlung die innersten Ringe). Es ist wichtig zu beachten, daß die gleichmäßige Schwärzung von Debyeringen durchaus nicht ein eindeutiges Kriterium für regellose Kristallorientierung bedeutet. Um zwischen den beiden Möglichkeiten der regellosen Orien-

¹ Aus der Polanyi'schen Lagekugelkonstruktion läßt sich ableiten, daß bei streng parallelen Strahlen und ganz exakter Einstellung der Kristallite in die Faserachse nur ein Debyering auftreten kann, wenn $90 - \varphi = \rho$ ist. Diese Bedingung ist aber äußerst selten erfüllt, so daß es gerade ein Zufall ist, wenn eine Debyering auf dem Bild auftritt. Die Divergenz der Primärstrahlung und die Streuung der Kristallite um die ideale Lage hat aber zur Folge, daß an Stelle von ρ ein Winkelbereich $\rho \pm \Delta \rho$ in die Gleichung einzusetzen ist, wodurch die Möglichkeit der Reflexion wesentlich erhöht wird.

tierung und der einer Faserstruktur mit Faserachse parallel zur Strahlrichtung eine Entscheidung treffen zu können, muß eine zweite Aufnahme in einer zur ersten Durchstrahlung senkrechten Richtung hergestellt werden. Treten nunmehr keine Häufungsstellen auf den Ringen auf, so liegt eine regellose Orientierung vor.

Unter einer „mehrfachen Faserstruktur“ versteht man solche Kristallitanordnungen, bei denen mehrere Gruppen unter sich gleichgerichteter Kristallite auftreten, bei denen eine von Gruppe zu Gruppe verschiedene kristallographische Richtung zur Faserachse parallel liegt. So finden sich auf den Faserdiagrammen von Metalldrähten mit flächenzentriert-kubischem Gitter neben den Häufungsstellen, die einer Faserstruktur mit der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung als Faserachse entsprechen, schwache Häufungsstellen in solchen Lagen, wie sie bei einer Faserstruktur mit der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung als Faserachse auftreten. Dies bedeutet, daß in dem Draht eine zweite weniger zahlreiche Gruppe von gleichgerichteten Kristalliten vorhanden ist, bei denen eine Würfelkante $[(1\ 0\ 0)$ -Richtung] zur Drahtachse parallel liegt. Die Verteilung der Kristallite auf die beiden Gruppen ist bei den einzelnen Metallen verschieden (vgl. Tabelle 57).

Eine komplizierte Art von Faserstruktur ist auf Röntgenbildern von biologischen Präparaten (Muskelfasern, Nervenfasern usw.) von Herzog und Jancke beobachtet und von Weißenberg eingehend diskutiert worden. Man kann sich die betreffende Kristallitanordnung dadurch entstanden denken, daß man zunächst die Kriställchen nach Art einer gewöhnlichen Faserstruktur anordnet und dann zu einem Ring bzw. einer Spirale aufrollt; daher stammt auch die Bezeichnung „Ringfaserstruktur“ bzw. „Spiralfaserstruktur“. Betreffs der Formeln zur Auswertung von Spiralfaserdiagrammen und Ringfaserdiagrammen wird auf die Weißenbergsche Arbeit verwiesen¹. Bei Metallen sind solche komplizierten Faserstrukturen bisher noch nicht beobachtet worden.

C.* Auswertung von Faserdiagrammen bei beschränkter Faserstruktur.

Wie schon erwähnt ist die Gleichrichtung der Kristallite in Walzblechen eine noch weitergehende als in Drähten; es ist nicht nur eine bestimmte kristallographische Richtung parallel zur Walzrichtung, sondern auch noch eine bestimmte kristallographische Ebene parallel zur Walzebene angeordnet. Wie von dem Verfasser gezeigt werden konnte, läßt sich die Walzstruktur auf die vollständige Faserstruktur dadurch zurückführen, daß man sich den zur Erzeugung der verschiedenen Reflexionslagen um die Faserachse (Walzrichtung) gedrehten Einzelkristall nicht mehr um 360° , sondern nur noch um einen Winkelbereich $\Delta\psi$

¹ Zeitschr. f. Physik 8, 20. 1921.

gedreht denkt. Die Größe des Winkels $\Delta\psi$ ist die größte Abweichung der im Idealfall mit der Walzebene übereinstimmenden Netzebene von der Walzebene infolge der Streuung der Kristallite. Bei dem gedachten Vorgang wird also die Drehung auf einen Bruchteil von 360° beschränkt; aus diesem Grunde werden Walzstrukturen und ähnliche Kristallitanordnungen „beschränkte“ Faserstrukturen genannt.

Aus der angeführten Betrachtungsweise folgt, daß sämtliche¹ Häufungsstellen auf dem Röntgenbild eines Walzbleches sich in das Schema einer vollständigen Faserstruktur einordnen lassen müssen; je nach der Durchstrahlungsrichtung des Walzbleches fehlen auf dem Walzbild einige der Häufungsstellen des vollständigen Faserdiagrammes.

Die oben entwickelte Anschauung führt ferner auf ein graphisches Verfahren, welches bei kubischen Kristallen aus einer einzigen Aufnahme mit senkrechter Durchstrahlung der Walzrichtung die Indizes der die Walzstruktur kennzeichnenden drei

Richtungen (Walzrichtung, Querrichtung², Normale auf der Walzebene) und die Größe der Streuung der Kristallite zu ermitteln gestattet.

Das Prinzip dieses graphischen Aufwertungsverfahrens wird am besten an einem Beispiel erläutert: Ein dünnes Silberblech von etwa

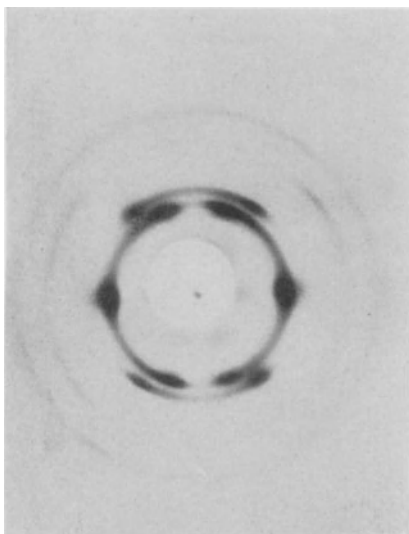


Abb. 215. Silberblech.

0,1 mm Dicke liefert bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzrichtung und zur Walzebene ein Röntgenbild (Abb. 215), dessen Häufungsstellen in Abb. 216 durch schraffierte Kreise schematisch dargestellt sind. Aus der Tabelle 54 wird nun festgestellt³, daß alle Punkte des Bildes in das Schema einer Faserstruktur mit FA [1 1 2] passen. Alle bei einer vollständigen Faserstruktur mit FA [1 1 2] auftretenden Punkte sind in

¹ Mit Ausnahme des Spezialfalles: Durchstrahlung in der Walzrichtung.

² Die Querrichtung liegt in der Walzebene und ist senkrecht zur Walzrichtung.

³ Zur Ermittlung der Indizes der FA für die nicht in der Tabelle enthaltenen Fälle ist das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Rechenverfahren anzuwenden. Eine direkte Bestimmung ist möglich mit Hilfe von Serienaufnahmen mit verschiedener Neigung des Strahles (Aufsuchen der diatropen Netzebene) nach Polanyi oder aus Drehdiagrammen um die Walzrichtung unter Benutzung der Schichtlinienbeziehung (Wever).

Abb. 216 als Kreise eingetragen. Das Silberwalzbild enthält also nur einen Teil der Punkte und ist somit ein Faserdiagramm mit „beschränkter“ Faserstruktur; Faserachse ist die Walzrichtung. Zur eindeutigen Beschreibung dieser beschränkten Faserstruktur müssen nun die kristallographischen Indizes der Querrichtung und der Normalen auf der Walzebene (Foliennormale genannt) ermittelt werden.

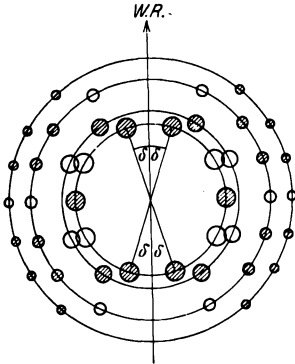


Abb. 216. Punktlagen der Aufnahme
Abb. 215 (schraffierte Kreise).

Der Gang des Auswertungsverfahrens besteht darin, die Erzeugung sämtlicher möglicher Reflexionen der Aufnahme dadurch vorzunehmen, daß ein Silberkristall um die $[112]$ -Richtung um 360° gedreht wird und daß die Reflexionswinkel des senkrecht zur Drehachse auftreffenden Röntgenstrahlenbündels an den verschiedenen Netzebenen des Kristalles als Funktion des Drehwinkels ψ graphisch dargestellt werden. Zur Vereinfachung der

Rechnung wird der Kristall als feststehend angenommen und der Primärstrahl in einer zur $[112]$ -Richtung senkrechten Ebene gedreht (Abb. 217); als Ausgangsrichtung $\psi = 0$ wird eine kristallographische Richtung mit einfachen Indizes gewählt, in diesem Fall¹ $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Das Ergebnis der Rechnung ist in den Abb. 218 [a = Oktaederebenen,

b = Würfebenen, c = Dodekaederebenen, d = (113) -Ebenen] enthalten. Diese Kurven, die für jede Stellung des Primärstrahles während der Drehungen um die Faserachse die Größe des Reflexionswinkels ϑ der verschiedenen Netzebenen angeben, heißen „Drehkurven“. Um die Lagen aufzufinden, in denen die Wellenlänge λ reflektiert werden kann, hat man im Abstand $\pm \vartheta_0$ parallel zur Abszissenachse zwei parallele Gerade einzuziehen; ϑ_0 berechnet sich aus der Bragg'schen Reflexions-

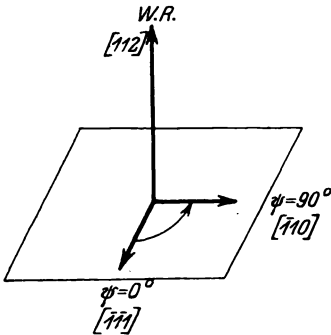


Abb. 217. Angabe der Richtung $\psi = 0$.

gleichung mit Hilfe des bekannten Netzebenenabstandes d jeder Netzebenenart. Die Geraden A beziehen sich auf eine Wellenlänge $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ (Silberstrahlung), die Geraden B auf $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Kupferstrahlung). Eine Reflexion von $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ an der Würfelebene (001) ist z. B. nur

¹ Die Wahl der Ausgangsrichtung ist ohne prinzipielle Bedeutung; nur die Berechnungsformeln werden mehr oder weniger umfangreich.

dann möglich, wenn die Strahlrichtung mit der Ausgangsrichtung die Winkel $\psi = 78^\circ, 102^\circ, 258^\circ, 282^\circ$ bildet.

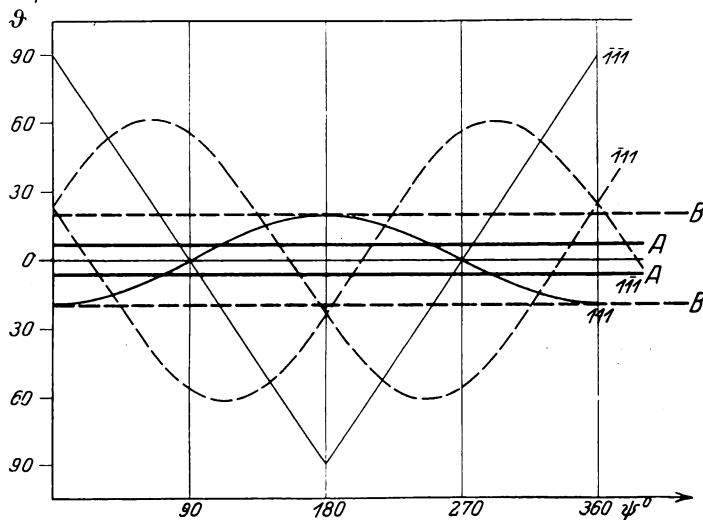


Abb. 218a. Drehkurven für FA [112]. Oktaederebenen.

Mit Hilfe der Tabelle 54 werden die Indizes der die Häufungsstellen auf den Ringen erzeugenden Netzebenen ermittelt; sie sind in Tabelle 55 zusammengestellt. Es sind nun mit Hilfe der Drehkurven diejenigen Richtungen ψ des Primärstrahles aufzusuchen, bei denen eine Reflexion

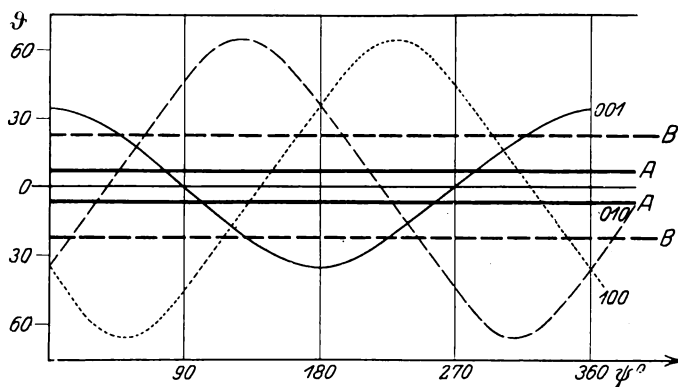


Abb. 218b. Drehkurven für FA [112]. Würfebenen.

dieser Netzebenen erfolgen kann. Die aus den Drehkurven als Schnittpunkte mit den Geraden A erhaltenen Werte für ψ sind in der letzten Spalte der Tabelle 55 eingetragen. Auf dem Röntgenbild sind die Punkte $(\bar{1}\bar{1}1)$ wesentlich intensiver als die Punkte¹ (111). Da die zu-

¹ Bei Aufnahmen mit Kupferstrahlung würden diese Punkte fehlen, da die B-Geraden die betreffenden Drehkurven überhaupt nicht schneiden.

$\psi = 90^\circ$. Dagegen finden sich zahlreiche Punkte auf dem Röntgenbild, für welche ψ nicht genau 90° ist (Tabelle 55). Die größte Abweichung beträgt $\Delta\psi = \pm 21^\circ$. Netzebenen, für welche die Abweichung $\Delta\psi$ der Schnittpunkte der Drehkurven $\pm 42^\circ$ und mehr beträgt, liefern dagegen keine Reflexion mehr. [Beispiel: Die Würfebenen (1 0 0) und (0 1 0) schneiden die Geraden A für $\psi = 90 \pm 42^\circ$; ihre Reflexe, die auf der Platte bei $\delta_0 = 65^\circ$ nach Tabelle 54 liegen müßten, fehlen auf der Platte.]

Tabelle 55. Silberblech senkrecht zur Walzebene und Walzrichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ durchstrahlt.

δ_0 (auf der Platte) Grad	Indizes	Drehwinkel ψ Grad
18	(1 1 1)	72, 108
90	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	84, 96
34	(0 0 1)	78, 102
54	(1 1 0)	75, 105
73	(0 $\bar{1}$ 1), ($\bar{1}$ 0 1)	48, 69, 111, 132
41	(1 3 1), (3 1 1), ($\bar{1}$ 1 3), ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 3)	28, 75, 105, 150
60	(1 1 $\bar{3}$), ($\bar{1}$ 3 1), (3 $\bar{1}$ 1)	6, 30, 75, 105, 150, 175
76	(1 3 $\bar{1}$), (3 1 $\bar{1}$)	45, 78, 102, 132

Der zulässige Drehbereich der Strahlrichtungen um die Lage $\psi = 90^\circ$ ist also mindestens $\pm 21^\circ$ und höchstens¹ 42° .

Zur physikalischen Verwertung dieses Befundes muß die Annahme, daß das Strahlenbündel gedreht wird, verlassen und zu der Vorstellung übergegangen werden, daß die den verschiedenen Drehwinkeln ψ entsprechenden Stellungen nicht durch einen Kristall, sondern durch eine große Zahl verschieden orientierter Kristalle mit dem gemeinsamen Kennzeichen der Parallelität einer [1 1 2]-Richtung zur Walzrichtung verwirklicht werden.

Das Walzblech wurde senkrecht zur Walzrichtung und Walzebene durchstrahlt. Die Strahlrichtung hat die Indizes der Richtung $\psi = 90^\circ$ zu erhalten; diese lauten, wie sich aus dem Gang der Rechnung ergibt, [$\bar{1}$ 1 0]. Da die Strahlrichtung und die Normale auf der Walzebene identisch sind, so bedeutet dieser Befund, daß lauter Dodekaederebenen, (1 1 0) Ebenen, parallel zur Walzebene angeordnet sind. Die Indizes der Querrichtung ergeben sich aus der Bedingung, daß diese auf der Walzrichtung und auf der Normalen zur Walzebene senkrecht steht, zu

¹ Die Bestimmung der oberen Grenze für $\Delta\psi$ erfolgt durch Aufsuchen der dem Wert $\psi = 90^\circ$ nächstgelegenen Schnittpunkte der Netzebenen, welche auf dem Diagramm keine Reflexionen liefern.

$[\bar{1}\bar{1}1]$. Damit ist die Lage der Kristalle im Walzblech im Idealfall vollständig bestimmt (Abb. 219a, die Walzebene ist schraffiert und die Würfelkanten sind stark ausgezogen).

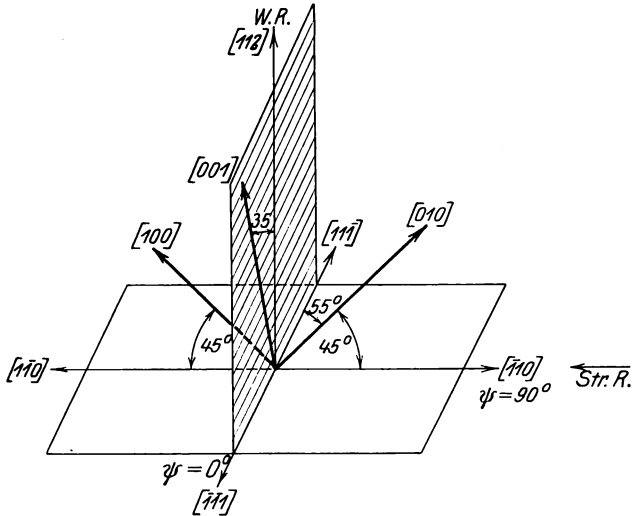


Abb. 219 a. Lage der Kristallite in einem Silberblech.

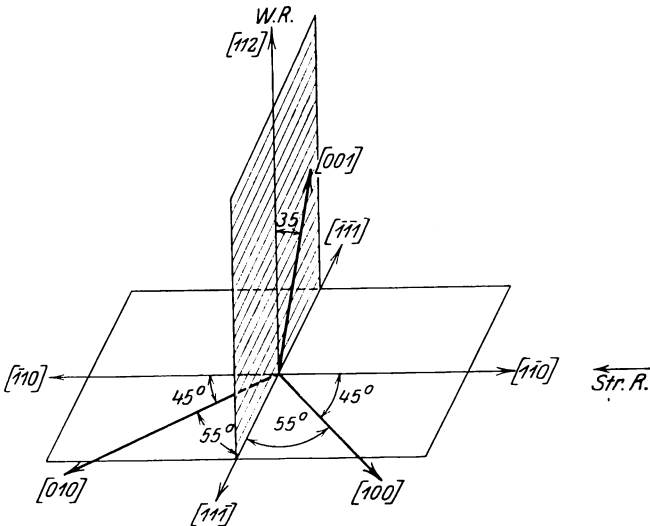


Abb. 219 b. Lage der Kristallite in einem Silberblech.

Die Tatsache, daß eine Drehung der Strahlrichtung um 20° nach beiden Seiten der Richtung $\psi = 90^\circ$ zulässig war, bedeutet, daß sich auch

Kristalliten in dem Blech vorfinden, die in ihrer Lage ein wenig von der idealen Lage abweichen. Ihre $[\bar{1} 1 0]$ -Richtungen können noch einen Winkel von $\pm 21^\circ$ mit der Foliennormalen bilden, oder anders ausgedrückt: infolge der Streuung der Kristallite um die ideale Lage herum finden sich in Richtung der Foliennormalen bei einer Anzahl der Kristallite auch noch solche kristallographische Richtungen, welche in der $(1 1 2)$ -Ebene liegen und mit $[\bar{1} 1 0]$ einen Winkel bis zu 21° bilden¹.

Beim Aufsuchen der Schnittpunkte der Drehkurven wurden bisher nur die Werte von ψ zwischen 0 und 180° berücksichtigt. Läßt man diese Beschränkung nunmehr fallen, so erhält man eine zweite Serie von ψ -Werten, die sich von den Werten der Tabelle 55 um 180° unterscheiden. Als Richtung des Primärstrahles ergibt sich $\psi = 270^\circ$. Die zugehörige Kristallitlage wird in analoger Weise, wie oben angegeben, gefunden; sie ist in Abb. 219b gezeichnet. Diese zweite Lage ist zu der ersten Lage spiegelbildlich gleich, wenn man sich die erste Lage (Abb. 219a) an der Ebene durch die Walzrichtung und Foliennormale gespiegelt denkt.

In einem Silberblech hohen Walzgrades sind also die Kristallite so angeordnet, daß eine Dodekaederebene genau oder angenähert parallel zur Walzebene und eine $[1 1 2]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung liegt, und zwar sind zwei spiegelbildlich gleiche Lagen vorhanden. Die Gleichrichtungswirkung des Walzens ist um so stärker, d. h. der Prozentsatz der in dieser angeordneten Lagen befindlichen Kristallite ist um so größer, je höher der Walzgrad² ist.

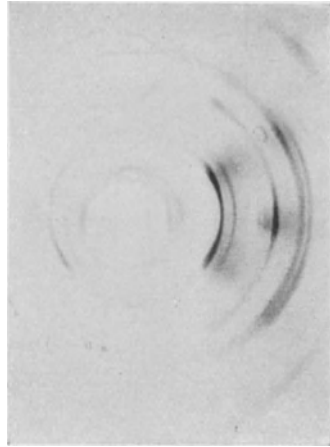


Abb. 220. Silberblech (streifende Durchstrahlung).

¹ Daß auch die Einstellung der $[1 1 2]$ -Richtungen in die Walzrichtung nicht ganz exakt ist, geht aus der Bogenlänge der Häufungsstellen auf dem Bild hervor. Die Streuung beträgt etwa 5° , ist aber im Gegensatz zu dem früher besprochenen Fall der vollständigen Faserstruktur rings herum um die Walzrichtung nicht gleich groß. Wegen der geringeren Symmetrie der Walzstruktur ist der Streuwinkel gegenüber der Walzrichtung in den verschiedenen durch die Walzrichtung gelegten Ebenen verschieden.

² Ist b_a bzw. b_e die Dicke des Bleches vor bzw. nach dem Walzen, so ist der Walzgrad in Prozenten $w = \frac{b_a - b_e}{b_a} \cdot 100$.

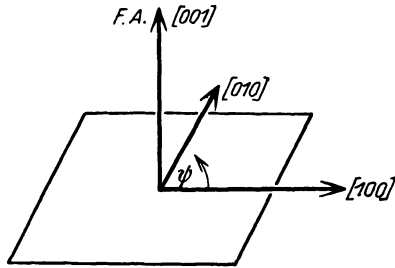


Abb. 221 a. Drehkurven für FA [001]. Angabe der Richtung $\psi = 0$.

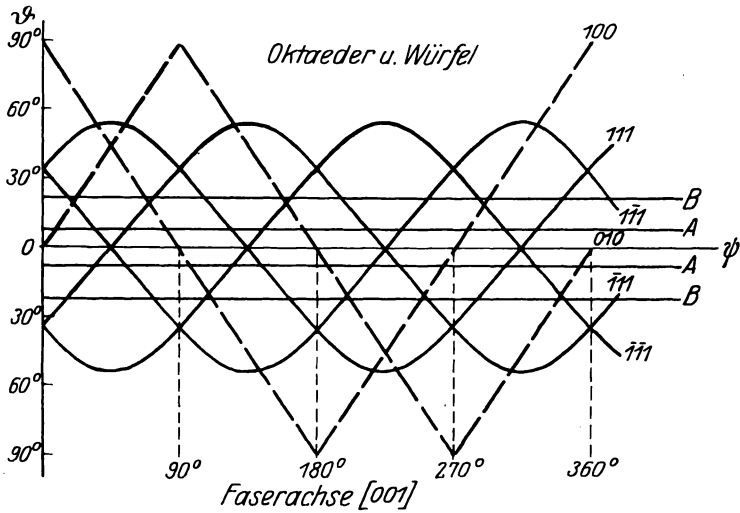
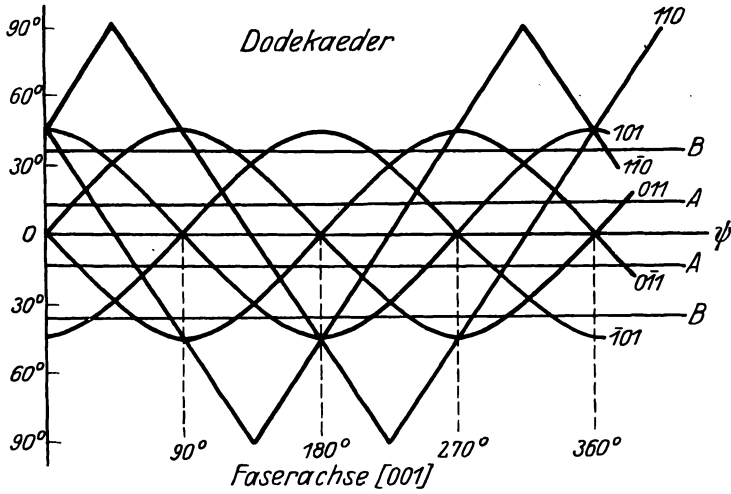


Abb. 221 b. Drehkurven für FA [001]. Oktaeder-, Würfel- und Dodekaederebenen.

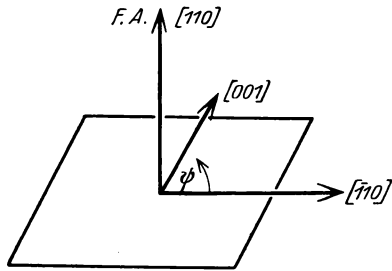


Abb. 222a. Drehkurven für FA [110]. Angabe der Richtung $\psi = 0$.

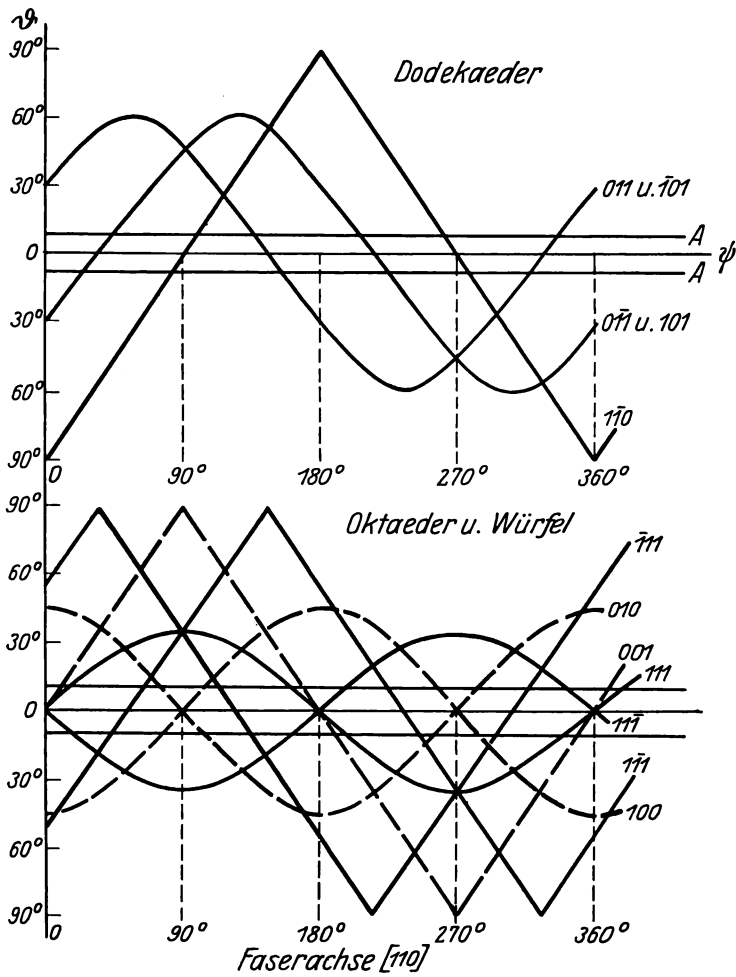
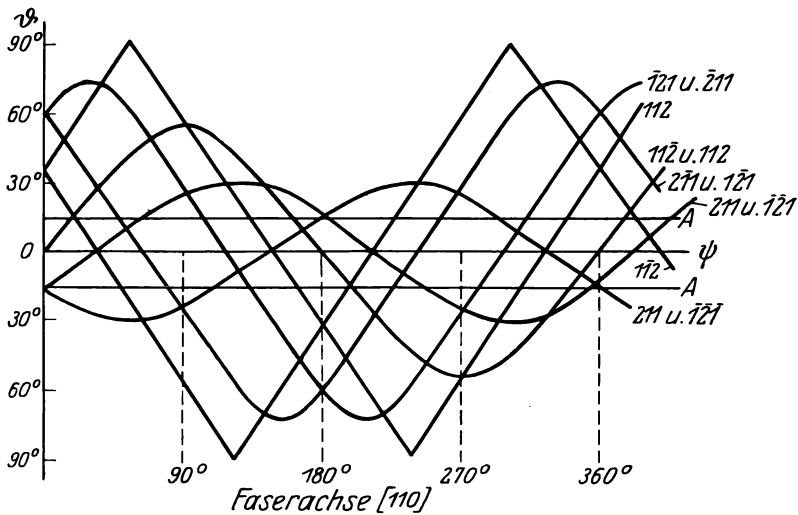


Abb. 222b. Drehkurven für FA [110]. Oktaeder-, Würfel- und Dodekaederebenen. Glocker, Materialprüfung.

Wird das Silberblech in der Querrichtung durchstrahlt, indem man das Strahlenbündel streifend unter einem Winkel von einigen Grad auf die Walzebene senkrecht zur Walzrichtung auftreffen läßt, so sind auf der Aufnahme die Punkte der vollständigen Faserstruktur vorhanden, welche auf der ersten Aufnahme (senkrechte Durchstrahlung der Walzebene), fehlten; dies zeigt ein Vergleich des Röntgenbildes Abb. 220 mit der schematischen Zeichnung Abb. 216. Dafür ist ein großer Teil der auf der ersten Aufnahme vorhandenen Punkte nunmehr weggefallen.

Zum praktischen Gebrauch bei der Bestimmung von Faserdiagrammen mit beschränkter Faserstruktur sind für



222 c. Drehkurven für FA $[110]$. (112) Ebenen.

einige besonders häufig als Faserachse auftretenden Richtungen die betreffenden Drehkurven in den Abb. 221 bis 223 gezeichnet.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Kristalllage in Walzstrukturen besteht in der Herstellung einer „Flächenpolfigur“ auf Grund einer Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen (Wever, Sachs und Schiebold). Die Bestimmung der Lage der reflektierenden Netzebene wird mit Hilfe der stereographischen Projektion durchgeführt, und um die Lage dieser Ebenen darzustellen, werden die Durchstoßpunkte ihrer Normalen mit einer um den Kristall geschlagenen Kugel auf die Ebene durch Foliennormale und Querrichtung stereographisch projiziert; die Walzrichtung W ist dann senkrecht zur Zeichenebene. Als Beispiel ist die Flächenpolfigur eines Aluminiumwalzbleches für die Oktaeder- und Würfebenen nach Wever in

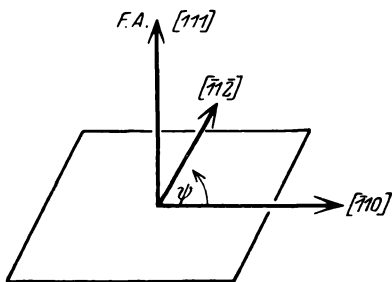


Abb. 223 a. Drehkurven für FA [111]. Angabe der Richtung $\psi=0$.

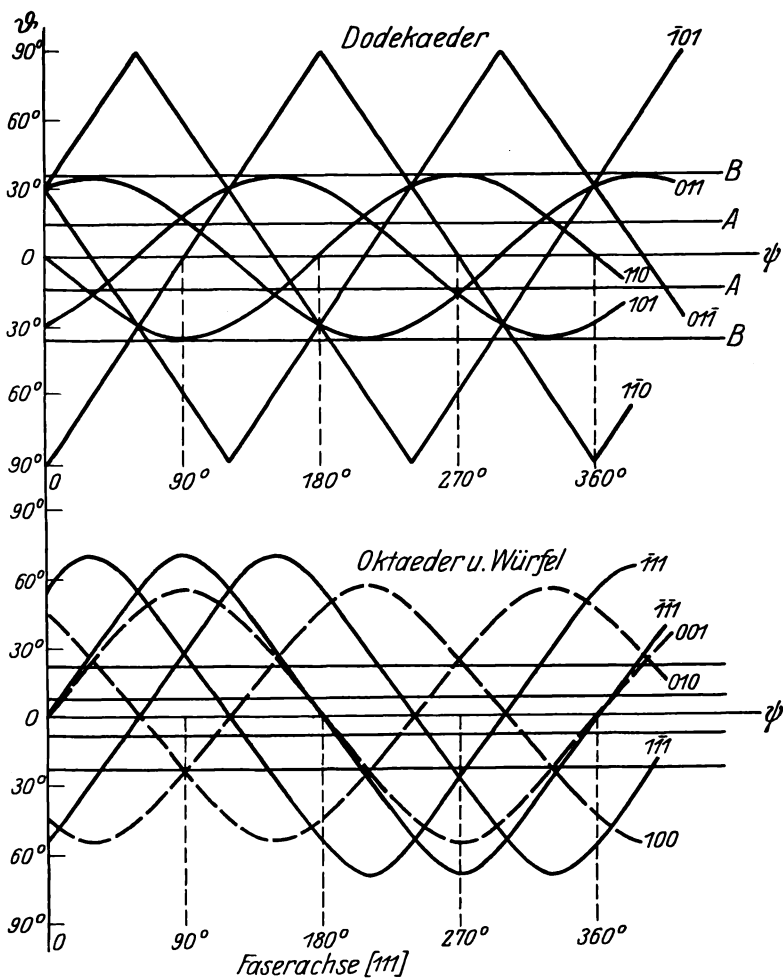


Abb. 223 b. Drehkurven für FA [111]. Oktaeder-, Würfel- und Dodekaederebenen.

Abb. 224a und 224b dargestellt¹. Das schraffierte Gebiet bezeichnet die Stellen, an denen Netzebenennormalen durch die Kugeloberfläche stoßen.

Man sieht aus der Abbildung, daß in der durch die Mitte des Bildes gehenden Walzrichtung Normalen auf Oktaederebenen liegen; die Walzrichtung hat daher die Indizes $[1\ 1\ 1]$ zu erhalten. Bei regelloser Ver-

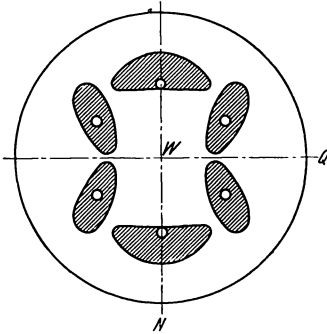


Abb. 224a. Flächenpolfigur nach Wever: Würfelenebenen - Lage in Aluminiumwalzblechen.

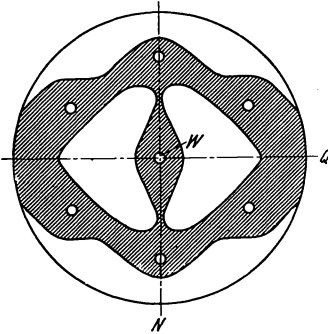


Abb. 224b. Flächenpolfigur nach Wever: Oktaederebenen - Lage in Aluminiumblechen.

teilung der Kristallite würde die Kugeloberfläche gleichmäßig von Netzebenennormalen durchsetzt sein, so daß das ganze Kreisgebiet der Flächenpolfigur zu schraffieren wäre.

28. Technische Anwendung von Faserdiagrammen.

A. Wachstumsstrukturen.

Eine gerichtete Kristallitlage bildet sich bei mannigfachen Kristallisationsvorgängen aus, bei der Abkühlung aus der Schmelze, bei der Bildung von Niederschlägen aus Elektrolyten, bei der Neubildung des Gefüges von mechanisch beanspruchten und dann bei höherer Temperatur geglühten Metallstücken u. a. Der letztgenannte Fall wird im Abschnitt C noch ausführlicher behandelt werden. Von den natürlichen Wachstumsstrukturen sind die Strukturen elektrolytischer Niederschläge am eingehendsten untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 56 zusammengestellt. Ihnen allen gemeinsam ist die Beobachtung, daß, wenn sich überhaupt eine Faserstruktur ausbildet, stets eine vollständige Faserstruktur entsteht mit der Richtung der Stromlinien als Faserachse; die Faserachse steht also senkrecht auf der Ebene des Kathodenbleches. Welche kristallographische Richtung sich in die Faserachse einstellt, hängt von der Zusammensetzung der Lösung und

¹ Betreffs der Einzelheiten des Verfahrens wird auf die Arbeit von Sachs und Schiebold, Z. V. d. I. 1557/1601, 1925, verwiesen.

der Stromdichte ab. Im allgemeinen läßt sich nachweisen, daß immer eine Richtung besonders großer Wachstumsgeschwindigkeit zur Faserachse wird, was ganz verständlich erscheint, da in dieser Richtung der Antransport der Masseiteilchen bei der Elektrolyse erfolgt und das Wachstum am ungehindertsten fortschreiten kann. Die Beobachtung, daß Zusätze zu der Lösung, wie Chlorkalziumzusatz¹ zu einer 50%igen Lösung von Ferrochlorid, die kristallographische Richtung, die sich in die Stromlinienrichtung einstellt, verändern, spricht gegen die Tamman'sche Anschauung einer Anordnung der Kristallite in dem Sinne, daß die Richtung ihres besten Leitvermögens in der Stromlinienrichtung zu liegen kommt.

Teilweise ist die Einstellung der Kristallite in die Faserachse eine außerordentlich exakte, wie z. B. die Röntgenaufnahme eines aus 10%iger

¹ Der Chlorkalziumzusatz wird bei der technischen Gewinnung des Elektrolyteisens nur aus dem Grunde gemacht, um die Verdampfungsverluste des 100° C heißen Bades zu verringern. Wie die Röntgenuntersuchung zeigt, ist er aber von wesentlichem Einfluß auf den Kristallisationsvorgang.

Tabelle 56. Wachstumsstruktur von elektrolytischen Niederschlägen.

Element	Gittertypus	Lösung	Stromdichte Amp. pro qcm	Zur Stromlinienrichtung parallele Richtungen	Beobachter
Ag	Kub.-flächenzentr.	silbercyanidhaltige Cyankalilösung	0,007	regellose Orientierung	Glocker und Kaupp
Ag	"	1/10 n Silbernitrat	0,010	teils [111], teils [001]	" "
Ag	"	"	0,022	regellose Orientierung	" "
Cu	"	1/1 n Kupfersulfat	0,03	[011]	" "
Ni	"	Nickelammoniumsulfat { oder 0,1 n NiCl ₂ + 0,9 n NiSO ₄ }	0,005	[001]	} Bozorth
Ni	"	0,9 n NiCl ₂ + 0,1 n NiSO ₄	—	[011]	Clark und Frölich
Ni	"	1/1 n Bleiperchlorat	0,005	[211]	Bozorth
Pb	"	Verfahren von Grube	—	[211]	Clark, Frölich, Arbor
Cr	Kub.-raumzentr.	10% Ferroammoniumsulfat	—	[111]	Glocker und Kaupp
Fe	"	"	0,001	[111]	" "
Fe	"	50% Ferrochlorid	0,015	regellose Orientierung	" "
Fe	"	" (auf 100° C erhitzt)	0,001	[111]	" "
Fe	"	" (auf 100° C erhitzt)	0,1	regellose Orientierung	" "
Fe	"	" und Zusatz von Chlorkalzium)	0,1	[112]	" "

Ferroammoniumsulfatlösung mit 0,001 Amp. Stromdichte gewonnenen Eisenbelages zeigt (Abb. 225). Die Ausdehnung der Häufungsstellen ist nicht größer als die Lauepunkte eines Einkristalles.

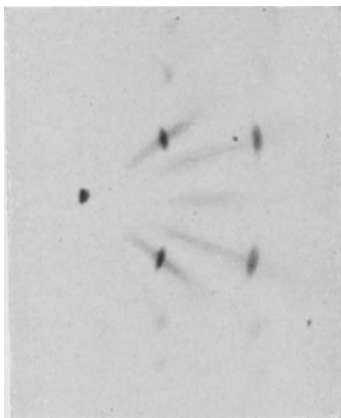


Abb. 225. Elektrolyseisen.

Findet bei der Elektrolyse eine Wasserstoffentwicklung statt, so wird das Auftreten einer Faserstruktur unterdrückt; offenbar werden die Kristallisationskerne sofort von einer Wasserstoffschicht umhüllt und am Weiterwachsen verhindert. An Stelle der geradezu idealen Faserstruktur der Abb. 225 ergibt sich eine völlig regellose Orientierung, wenn bei unveränderter Lösung die Stromdichte von 0,001 Amp. auf 0,015 Amp. gesteigert wird, wobei eine starke Bildung von Wasserstoffblasen zu bemerken ist.

Interessant ist ein Vergleich zweier Aufnahmen der Oberseite und der Unterseite einer Elektrolytkupferfolie, die vorsichtig von der vorher auf Hochglanz polierten Unterlage abgelöst wurde. Läßt man die Röntgenstrahlen streifend auf die dem Bad zugekehrte Seite des

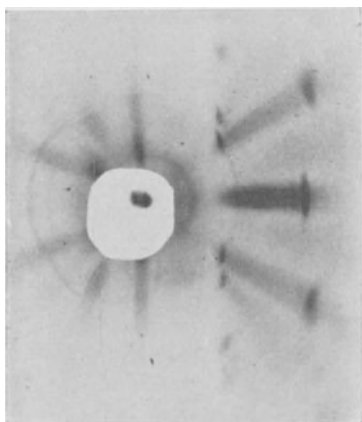


Abb. 226. Elektrolytkupfer (Oberseite des Beschlages).

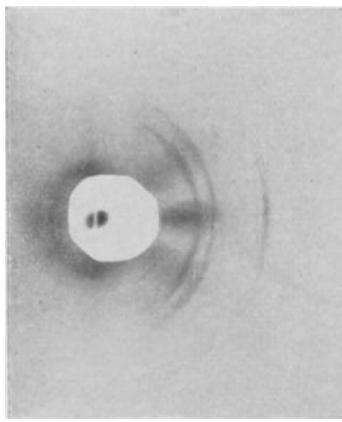


Abb. 227. Elektrolydkupfer (Unterseite des Beschlages).

Belages auftreffen, so entsteht das in Abb. 226 gezeigte Bild mit stark ausgeprägter Faserstruktur, während eine Aufnahme der Unterseite der Folie (Abb. 227) eine nahezu regellose Orientierung zeigt. Im Verein mit den Beobachtungen von Faust über die Korngröße der verschie-

denen Schichten folgt hieraus, daß sich beim Beginn der Elektrolyse zunächst viele kleine regellos orientierte Kriställchen abscheiden, und daß dann auf diesem Untergrund größere Kristalle herauswachsen, die alle exakt mit einer $[1\ 1\ 0]$ -Richtung senkrecht zur Kathodenfläche, also mit einer Dodekaederebene parallel zur Kathodenfläche, liegen.

B. Deformationsstrukturen.

Die Kristallitlage, die beim Ziehen von Metalldrähten auftritt, ist immer eine vollständige Faserstruktur und gehorcht relativ einfachen Gesetzen. Alle flächenzentriert-kubischen Metalle stellen sich mit einer $[1\ 1\ 1]$ -Richtung in die Drahtachse ein; daneben finden sich auch noch Kristallite, die mit einer $[1\ 0\ 0]$ -Richtung parallel zur Drahtachse liegen (Tabelle 57). Doch ist die zweite Gruppe meist weniger zahlreich vertreten. Bei den raumzentriert-kubischen Metallen hat die zur Drahtachse parallele Richtung die Indizes $[1\ 1\ 0]$. Die Streuung dieser Richtungen um die Drahtachse herum beträgt in der Kernzone etwa 5° , in der Mantelzone ist die Anordnung eine solche, daß die Faserachse ein wenig gegen die Drahtachse geneigt ist (Schmid und Wassermann). Die dichtest belegte Netzebene ist bei den raumzentriert-kubischen Gittern die $(1\ 1\ 0)$ -Ebene, bei den flächenzentriert-kubischen Gittern die $(1\ 1\ 1)$ -Ebene. Das gemeinsame Kennzeichen einer Ziehstruktur ist somit die Einstellung der dichtest belegten Netzebene senkrecht zur Drahtachse. Dasselbe Gesetz gilt auch für die zweite Kristallitgruppe bei den flächenzentrierten Gittern, da bei diesen die zweitdichtest besetzte Netzebene die $(1\ 0\ 0)$ -Ebene ist.

Die Gleichrichtung der Kristallite kommt dadurch zustande, daß diese unter dem Einfluß äußerer Kräfte auf bestimmten Kristallflächen (Gleitflächen) in bestimmten Richtungen (Gleitrichtungen) sich verschieben und daß diese Gleitflächen während des Gleitvorganges elastische Verbiegungen erleiden (Polanyische Biegleitung). Durch eine reine Translationsbewegung im Sinne der ursprünglichen Anschauungen vom Gleitvorgang wäre der beobachtete Gleichrichtungseffekt nicht zu erklären, da zur Entstehung der Faserstruktur die Ausführung von Drehbewegungen der Kristallite angenommen werden muß.

Die Gleitrichtungen und Gleitebenen sind für Gitter desselben Types gleich; für flächenzentriert-kubische Gitter lauten die Indizes der Gleitebenen $(1\ 1\ 1)$ und der Gleitrichtungen¹ $[1\ 1\ 0]$ (Versuche von Taylor und Elam an Metalleinkristallen). Wie ist es nun zu erklären, daß sich beim Ziehen eines Drahtes aus einem Metall mit flächenzentriert

¹ Nach den bisherigen Erfahrungen sind immer die mit Atomen am dichtesten besetzten Geraden eines Gitters die Gleitrichtungen.

Tabelle 57. Deformations- und Rekristallisationsstrukturen von Metallen.
 ZR = Ziehrichtung. DR = Druckrichtung. WR = Walzrichtung. WE = Walzebene.

Metall	Gittertypus	Deformationsart bzw. Rekristallisations- temperatur	Zur Krafrichtung parallele Richtungen und Ebenen		Häufigkeit der beiden Lagen
			I. Lage	II. Lage	
Ag	Kub.flächenzentr.	Ziehen	[111] ZR	[100] ZR	II. überwiegend
Al	"	"	"	"	I. stark überwiegend
Au	"	"	"	"	I. und II. gleich häufig
Cu	"	Rekr. bei 1000° C	"	"	I. überwiegend
Cu	"	"	[112] ZR	"	"
Pd	"	Ziehen	[111] ZR	"	"
Fe	Kub. raumzentr.	Ziehen	[110] ZR	"	I. überwiegend
Mo	"	"	"	"	"
W	"	"	"	"	"
Al	Kub.flächenzentr.	Walzen	[335] WR, (135) WE	[100] WR, (001) WE	II. nur bei mittleren Walzgraden
Ag	"	Walzen	[112] WR, (110) WE	"	"
Ag	"	Rekr. bei 250—800° C	[112] WR, (113) WE	"	"
Au	"	Walzen	[112] WR, (110) WE	[100] WR, (001) WE	I. überwiegend
Cu	"	"	[112] WR, (110) WE	"	"
Cu	"	Rekr. bei 250—1050° C	[100] WR, (001) WE	"	"
α-Messing	"	Walzen	[112] WR, (110) WE	"	"
α-Messing	"	Rekr. bei 300—700° C	[112] WR, (113) WE	"	"
Pt	"	Walzen	[112] WR, (110) WE	[100] WR, (001) WE	I. überwiegend
Fe	Kub. raumzentr.	Walzen	[110] WR, (100) WE	"	"
Fe	"	Rekr. oberhalb 600° C	[350] WR, (100) WE	"	"
Ta	"	Walzen	[110] WR, (100) WE	"	"
W	"	"	[110] WR, (100) WE	"	"
Al	Kub.flächenzentr.	einseitiges Stauchen	[110] DR	"	"
Al	"	dreiseitiges "	"	"	"

3 Lagen mit je (100) Ebene
 I. DR, wobei die beiden
 Flächendiagonalen von (100)
 parallel zu den Kanten des ge-
 stauchten Probewürfels liegen

kubischem Gitter gerade die $[111]$ -Richtung, die nicht Gleitrichtung ist, in die Drahtachse einstellt?

Von Polanyi ist darauf hingewiesen worden, daß die Gleitung abwechselnd in verschiedenen gleichwertigen Gleitrichtungen erfolgt; beim Gleiten in der Gleitrichtung I. nähert sich diese infolge der elastischen Verbiegung der Gleitflächen immer mehr der Drahtachse, bis eine Gleitrichtung II. nun in eine solche Lage zur Krafrichtung gelangt, daß die Gleitung in Richtung II. mit geringerem Kraftaufwand vor sich gehen kann. Die Folge davon ist, daß sich schließlich in die Drahtachse eine zu den verschiedenen gleichwertigen Gleitrichtungen symmetrisch gelegene Richtung einstellt, und zwar ist es von den verschiedenen in bezug auf die Symmetrie möglichen Richtungen diejenige, welche den kleinsten Winkel¹ mit der Krafrichtung bildet. Auf diese Weise läßt sich im voraus angeben, daß bei flächenzentriert-kubischen Gittern eine $[111]$ -Richtung und bei raumzentriert-kubischen Gittern eine $[110]$ -Richtung parallel zur Drahtachse liegen muß. Durch analoge Überlegungen können unter gewissen plausiblen Voraussetzungen über den Gleitvorgang auch für die Walzstrukturen die tatsächlich beobachteten Orientierungen der Kristallite theoretisch abgeleitet werden.

Auf die Bedeutung dieser Kristallitorientierung für die Verfestigung eines Metalles bei Kaltbearbeitung wurde von Körber hingewiesen; befinden sich alle Kristallite in dieser Lage, so erreicht der Schubwiderstand auf der Gleitebene einen Höchstwert und das Metall setzt Formänderungen den relativ größten Widerstand entgegen, d. h. das Metall befindet sich dann im Zustand größter Verfestigung. Die gerichtete Anordnung der Kristallite ist aber nicht die einzige Ursache der Verfestigung; dazu kommt noch eine Verfestigung des Einzelkristalles durch Kaltbearbeitung (Polanyi).

Bei den Walzstrukturen gilt das Gesetz, daß die Kristallitlage wesentlich eine Funktion des Gittertypes ist. Bei raumzentriert-kubischen Gittern liegt eine (100) -Ebene parallel zur Walzebene und eine $[110]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung (Beispiel: Eisenwalzbild Abb. 228), bei flächenzentriert-kubischen Gittern ist dies eine (110) -Ebene und eine $[112]$ -Richtung (Beispiel: Silberwalzbild Abb. 215) (Tabelle 57). Beim Aluminium findet sich bei mittleren Walzgraden noch eine zweite, weniger zahlreiche Gruppe von Kristalliten, die mit je einer Würfelfante parallel zur Walzrichtung und Querrichtung angeordnet sind. Das Aluminium nimmt in dieser Reihe auch insofern eine Sonderstellung ein, als nicht die $[112]$ -Richtung, sondern eine ihr benachbarte Richtung, ungefähr $[335]$, in die Walzrichtung zu liegen kommt. Zur

¹ Bei flächenzentriert-kubischen Gittern bilden von den vier-, drei- und zweizähligen Symmetrieachsen die dreizähligen Achsen ($[111]$ -Richtungen) den kleinsten Winkel, nämlich 35° mit den Gleitrichtungen ($[101]$ -Richtungen).

Walzebene parallel ist dann die der $[1\ 1\ 0]$ -Ebene benachbarte $(1\ 3\ 5)$ -Ebene (v. Göler und Sachs¹).

Diese Ausnahmestellung² des Aluminiums ist bei einem Vergleich eines Aluminiumwalzbildes (Abb. 207) mit einem Silberwalzbild (Abb. 215) ohne weiteres zu sehen. Im letzteren Falle sind die beiden der Vertikallinie benachbarten Häufungsstellen auf dem innersten Ring deutlich getrennt, während sie im ersteren Falle in Richtung auf die Vertikallinie verschoben sind und zusammenfließen.

Während die Kristallite bei der Walzstruktur in raumzentriert-kubischen Gittern nur eine einzige Lage einnehmen, finden sich, wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, in flächenzentriert

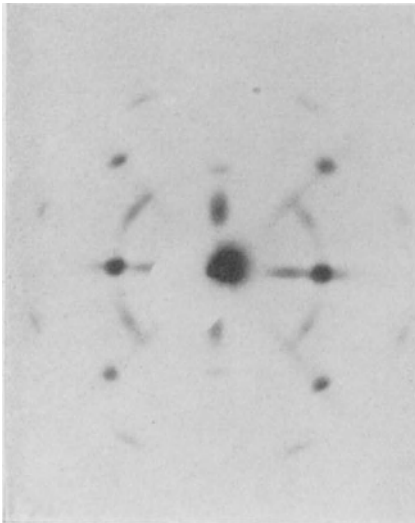


Abb. 228. Eisenwalzbild.

kubischen Gittern zwei spiegelbildlich gleiche Lagen (Abb. 219a und 219b), bei denen jedesmal eine $[1\ 1\ 2]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung und eine $(1\ 1\ 0)$ -Ebene parallel zur Walzebene liegt. Beim Aluminium kann die Anordnung einer $[335]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung auf vierfache Weise verwirklicht werden; die vier Lagen liegen symmetrisch zu der Ebene durch Walzrichtung und Foliennormale und zu der Ebene durch Querrichtung und Foliennormale.

Daß die Einstellung der Kristallite in diese ideale Lage mit einer gewissen Streuung verbunden ist, wurde schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt. Bei der Walzlage des Silbers kann die $[1\ 1\ 2]$ -Richtung bis zu 5° von der Walzrichtung und die $(1\ 1\ 0)$ -Ebene bis zu etwa 25° von der Walzebene abweichen. Die Größe der Streuung hängt von der Art des Walzens ab; bei gleichem Walzgrad ist die Streuung kleiner, wenn in vielen Stichen mit jeweils geringer Dickenabnahme gewalzt wird.

¹ Damit löst sich der Widerspruch zwischen den früheren Beobachtungen von Mark und Weißenberg bzw. Wever, daß beim Aluminium eine $[1\ 1\ 2]$ - bzw. $[1\ 1\ 1]$ -Richtung zur Walzrichtung parallel ist. Die Richtung $[335]$ liegt nämlich zwischen den beiden genannten Richtungen. Eine ähnliche Lage, wie die von v. Göler und Sachs angegebene, nämlich eine $[7\ 7\ 10]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung wurde von dem Verfasser festgestellt.

² Vgl. hierzu das anormale Verhalten des Aluminiums bei der Gitterdeformation (Abschnitt 29).

Bei einseitigem Zusammendrücken eines Aluminiumwürfels stellen sich die Kristallite mit einer $[110]$ -Richtung parallel zur Druckrichtung und bilden eine vollständige Faserstruktur. Bei wechselseitigem Stauchen des Probewürfels senkrecht zu seinen drei Seitenflächen entsteht eine dreifache Anordnung, die aus der Stellung des Probewürfels durch Drehung um 45° in je einer der drei Würfel­flächen hervorgeht (Sachs und Schiebold).

Von den organischen Stoffen, die bei der Röntgenuntersuchung ein Faserdiagramm ergeben, zeigt das auffallendste Verhalten der Kautschuk. Roh­er Hevea-Kautschuk oder vulkanisierter Kautschuk verhält sich bei der Debyeaufnahme wie ein amorpher Körper; in der Umgebung des Primärflecks tritt ein breites, verwaschenes Kreisband auf, das als „amorpher Ring“ bezeichnet wird. Bei einer Dehnung von mindestens 75% bei Hevea-Kautschuk bzw. 250% bei vulkanisiertem Kautschuk entsteht bei Durchstrahlung senkrecht zur Dehnungsrichtung ein Faserdiagramm unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme des amorphen Ringes (Katz). Es treten Debyeringe mit Häufungsstellen auf, die zeigen, daß der Kautschuk im Dehnungszustand kristallin ist und daß die Kristalle gleichgerichtet sind. Wie Hauser und Mark durch Leuchtschirmbeobachtungen feststellen konnten, entstehen die kristallinen Interferenzen sofort bei der Dehnung. Wird der Kautschuk entspannt, so bleiben sie noch etwa eine halbe Stunde lang bestehen. Falls nicht zu stark gedehnt wurde, kann der Prozeß der Kristallisation durch Dehnung beliebig oft wiederholt werden. In gleicher Weise wie die Dehnung wirkt Verdrillung oder ein einseitiger Druck, aber nicht ein allseitiger Druck. Bei Temperaturen oberhalb von 60°C verschwinden die kristallinen Interferenzen, ebenso beim Quellen in der Atmosphäre eines Lösungsmittels, z. B. Benzol.

Für die Entstehung von Kristallen beim Dehnungsvorgang geben Hauser und Mark folgende Erklärung: In dem Rohkautschuk befinden sich große Molekülaggregate, die gequollen sind, so daß die Amplitude der Schwingungen der Gitterpunkte so groß ist, daß intensive Interferenzen nicht auftreten können; bei der Dehnung tritt eine Entquellung ein und die innere Anordnung der Aggregate wird regelmäßig, so daß deutliche Interferenzen auftreten können. Bei der Kristallisation jedes Stoffes wird Wärme frei und es ist nunmehr auch verständlich, warum Kautschuk im Gegensatz zu anderen Körpern sich bei der Dehnung erwärmt.

Die Elementarzelle des Gitters ist rhombisch mit den Kantenlängen $8 \times 8,6 \times 7,68 \text{ \AA}$ und enthält vier C_5H_8 -Moleküle. Bei sehr starken Dehnungen ist die Zelle doppelt so groß. Die Röntgenbilder von gedehntem Kautschuk mit Füllstoffen (Zinkoxyd, Bleioxyd usw.) zeigen außer dem Faserdiagramm des Kautschuks die gleichmäßig geschwärzten

Debyeringe der Füllstoffe; diese sind also in regelloser Verteilung eingelagert.

In ähnlicher Weise wie Kautschuk verhält sich auch Gelatinenach den Untersuchungen von Katz und Gerngroß bzw. Clark und Lanyon.

Ein besonders reiches Anwendungsgebiet des Faserdiagrammes bieten die verschiedenen Zellulosearten, welche alle ein rhombisches Gitter mit der Kantenlänge $7,9 \times 8,45 \times 10,2 \text{ \AA}$ und vier Molekülen $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ pro Zelle enthalten (Herzog und Jancke). Bei der Merzerisierung tritt eine Veränderung des Faserdiagrammes auf, die von Katz und Mark eingehend untersucht wurde. Wenn auch zur Zeit das Beobachtungsmaterial die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten noch nicht klar erkennen läßt, so besteht doch kein Zweifel, daß die Methode des Röntgenfaserdiagrammes für das Studium des Verhaltens der natürlichen und künstlichen Textilstoffe gegen Wärme, Licht, chemische Einflüsse u. a. ein äußerst wertvolles Hilfsmittel darstellt.

C. Rekristallisationsstrukturen.

Durch die Glühbehandlung von kaltbearbeiteten Metallstücken kann die Wirkung der Kaltbearbeitung ganz oder teilweise aufgehoben werden. Bei der mikroskopischen Betrachtung des Schliffbildes ist hierbei eine

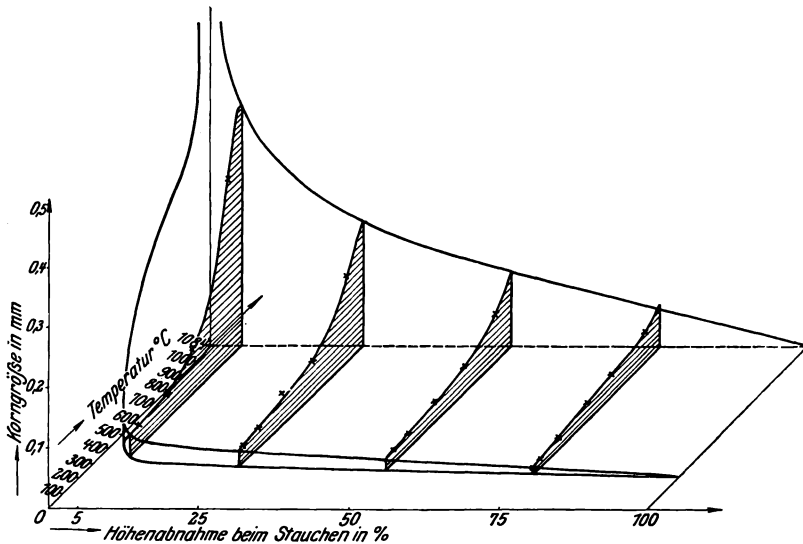


Abb. 229. Rekristallisationsdiagramm von Kupfer nach Rassow und Velde.
(Aus Czochralski, Moderne Metallkunde.)

Neubildung des Gefüges zu erkennen; es bilden sich an den Korngrenzen kleine, mit der Dauer der Glühbehandlung auf Kosten der vorhandenen Kristallite weiter wachsende Kristallite. Man nennt diesen Vorgang

„Rekristallisation“. Das Korn eines durch Glühbehandlung rekristallisierten, vorher kaltbearbeiteten Metalles ist im allgemeinen wesentlich größer als das Korn im kaltbearbeiteten Zustand. Die Korngröße ist eine Funktion der Glühtemperatur und des Kaltbearbeitungsgrades (Czochralski). Die Korngröße nimmt mit steigender Temperatur stark zu und ist um so größer, je kleiner der Kaltbearbeitungsgrad ist (Abb. 229, Rekristallisationsschaubild des Kupfers). Mit fortschreitender Rekristallisation ist ein Rückgang der durch die Kaltbearbeitung erzielten Verfestigung des Materiales verknüpft.

In einem völlig rekristallisierten Metall sind die Kristallite, wie die Röntgenuntersuchung zeigt (Abb. 230), regellos angeordnet.

Wie vollzieht sich nun der Übergang von der gerichteten Kristallitlage der Walzstruktur zu der regellosen Orientierung des völlig rekristallisierten Materiales? Von vornherein sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Die Bildung des neuen Kornes erfolgt völlig ungeordnet ohne Bevorzugung irgendeiner Richtung; während der Dauer der Rekristallisation sind neben zahlreichen, regellos orientierten Kristalliten immer noch einige Kristallite in der typischen Walzlage vorhanden, bis diese gegen das Ende der Rekristallisation von den neugebildeten Körnern aufgezehrt werden und verschwinden.

2. Beim Übergang aus der Walzlage in die regellose Orientierung der völligen Rekristallisation tritt ein Zwischenstadium auf, bei dem eine größere Zahl Kristallite eine gerichtete, von der Walzlage verschiedene Lage, die im folgenden als „Rekristallisationslage“ bezeichnet ist, einnehmen. Erst bei höheren Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes stellt sich die ungeordnete Lage ein.

Dazu kommt noch eine dritte Form der Rekristallisation, die erst durch die Röntgenuntersuchung bekannt wurde:

3. Die aus der gerichteten „Walzlage“ entstehende gerichtete „Rekristallisationslage“ ist auch bei den höchsten Glühtemperaturen bis zur Schmelztemperatur beständig; eine regellose Orientierung tritt überhaupt nicht auf.

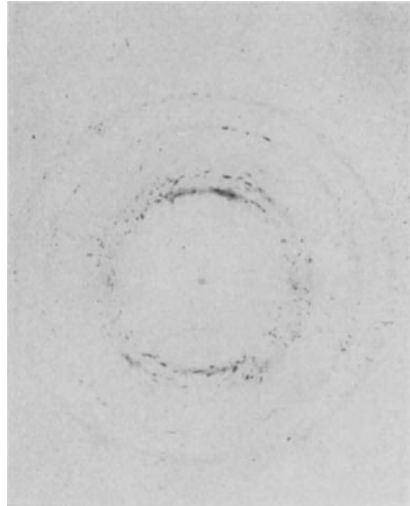


Abb. 230. Aluminium-Rekristallisationsbild.

1. Die erste Form findet sich bei allen kubischen Metallen, wenn der Walzgrad nicht hoch ist, bis etwa 90%; sie tritt ferner für alle Walzgrade auf bei Aluminium. Der Umschlag von der gerichteten Lage der Kristallite zur regellosen Orientierung geht in einem sehr engen Temperaturintervall vor sich. Bei einem 0,2 mm dicken Aluminiumblech (Walzgrad 98%, Reinheitsgrad 99,5%) erhält man bei viertelstündigem Glühen bei 265° C ein typisches Walzbild (Abb. 207), bei 275° eine regellose Orientierung (Abb. 230) mit Spuren der Walzlage (schwache Häufungsstellen oben und unten auf dem innersten Ring). Die feinen, gleichmäßig verteilten Schwärzungsflecken lassen auf eine Bildung größerer ungeordnet gelagerter Kristallite schließen.

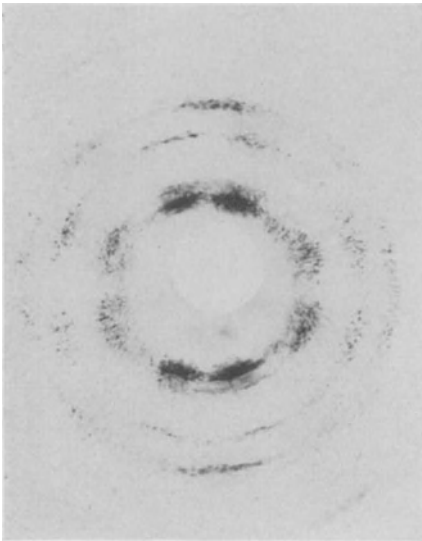


Abb. 231. Silber-Rekristallisationsbild (gerichtete Kristallitlage).

2. Als Vertreter der zweiten Form ist Silber am eingehendsten untersucht worden (Glocker, Kaupp und Widmann). Bei einem 0,1 mm dicken Silberblech von einem Walzgrad von 99% ergibt sich bei viertelstündiger Glühdauer bis zu 200° C ein typisches Walzbild (Abb. 215), während das Bild des bei 212° geglühten Bleches ein ganz anderes Aussehen zeigt; die beiden sehr intensiven Häufungsstellen auf der horizontalen Mittellinie sind bis auf einen kleinen Rest verschwunden und es finden sich an bestimmten Stellen des Bildes zahlreiche, nadelstichförmige Flecken, die von neugebildeten größeren Kristalliten herrühren. Die Ausbildung einer

neuen gerichteten Lage wird bei Glühbehandlung mit höherer Temperatur immer deutlicher bemerkbar und ist am stärksten ausgeprägt auf einem Bild eines bei 700° C geglühten Bleches (Abb. 231); hier sind auch auf den äußeren Ringen charakteristische Häufungsstellen zu erkennen.

Wie die Auswertung mit Hilfe der Drehkurven ergibt, ist eine vierfache Lage der Kristallite vorhanden, die so beschrieben werden kann: Bei allen Kristalliten ist, wie bei der Walzlage, eine $[112]$ -Richtung parallel zur Walzrichtung, aber in der Walzebene liegt nun an Stelle einer (011) -Ebene eine (113) -Ebene. Man kann sich diese vier Lagen aus der Walzstruktur dadurch hervorgegangen denken, daß von jeder der beiden Walzlagen die in der Walzebene liegende Würfelkante nach beiden Seiten unter Beibehaltung ihres Winkels gegenüber der Walz-

richtung aus der Walzebene heraustritt. In Abb. 232 bedeuten AW und BW die Projektionen der Würfelkanten der beiden Kristallitlagen der Walzstruktur, WA' , WA'' , WB' , WB'' die der Würfelkanten der vier Rekristallisationslagen. Beim Betrachten der Figur blickt man in der Walzrichtung WR auf das Walzblech, so daß dieses nur als Linie AB in der Abbildung erscheint. Aus der zweifachen Mannigfaltigkeit von Kristallitlagen im Walzblech entsteht bei der Rekristallisation zunächst eine vierfache Mannigfaltigkeit und aus dieser heraus schließlich die regellose Orientierung. Das Auftreten eines solchen Zwischenstadiums ist also durchaus verständlich. Bei Glühtemperaturen oberhalb von 700° treten mit dem zunehmenden Kornwachstum auch Körner in anderer Lage als in der Rekristallisationslage auf und bei 900° C Glühbehandlung zeigt das Röntgenbild (Abb. 233) eine völlig ungeordnete Orientierung der Kristallite, deren Größe¹ sehr stark zugenommen hat.

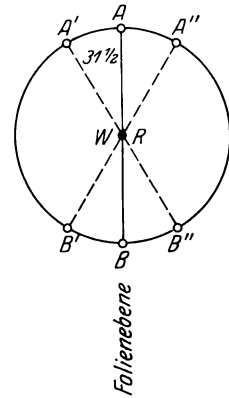


Abb. 232. Lage der Kristallite in rekristallisierten Silberblechen.

Trotz einer Ausdehnung der Glühversuche bis zu 10 Tagen konnte

bei niederen Temperaturen (unterhalb 300°) die Rekristallisationslage nicht in die regellose Orientierung übergeführt werden. Sie entsteht auch bei sehr hohen Temperaturen und entsprechend kurzer Glühbehandlung ($2\frac{1}{2}$ Minuten bei 850°), um dann sofort bei längerer Glühdauer (10 Minuten) in der ungeordneten Lage aufzugehen. Die Rekristallisationslage wird daher bei technischen Glühungen als kurzlebiges Übergangsstadium selten beobachtet werden. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen: Bei sehr stark gewalzten Silberblechen (Walzgrad mindestens 97%) ordnen sich bei niederen Glühtemperaturen die Kristallite in einer ganz bestimmten Lage an, auch wenn die Glühdauer noch so lange ausgedehnt

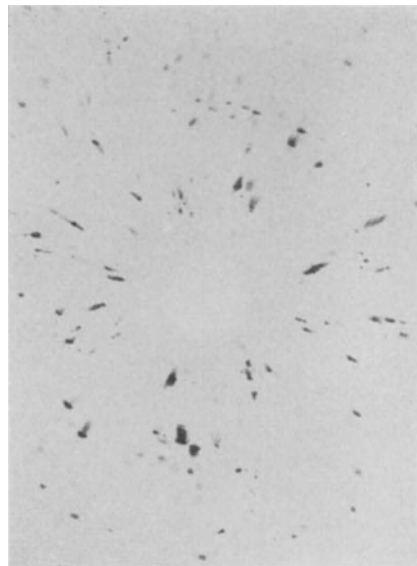


Abb. 233. Silber-Rekristallisationsbild (regellose Orientierung).

¹ Nach der Größe der Interferenzflecken zu schließen.

wird. Bei hohen Glühtemperaturen entsteht innerhalb der technisch üblichen Glühzeiten stets eine regellose Anordnung. Wie später gezeigt wird, bestehen zwischen der Kristallitlage und den technologischen Eigenschaften des Materiales enge Beziehungen, so daß aus diesen Versuchen die praktische Schlußfolgerung zu ziehen ist, daß Glühen bei hoher Temperatur nicht gleichwertig ist einem Glühen bei niedrigerer Temperatur mit entsprechender Verlängerung der Glühdauer, wie in der metallverarbeitenden Industrie häufig angenommen wird.

Die Frage, wie die bei der Rekristallisation auftretende neue gerichtete Lage zustande kommt, ob durch eine Drehbewegung

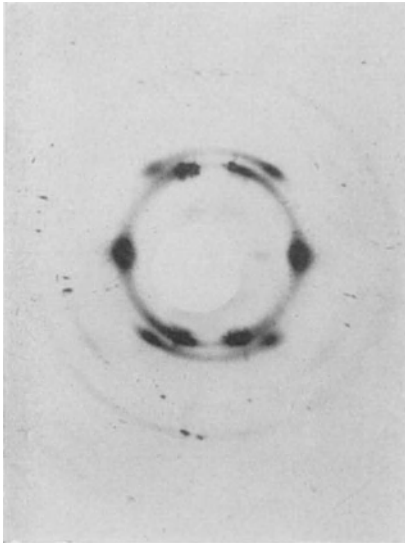


Abb. 234. Silberwalzbild mit ersten Anzeichen einer Rekristallisation.

der schon in dem Blech vorhandenen Kristallite oder durch ein in gewissen bevorzugten Richtungen erfolgreiches Wachstum der neugebildeten Kristallite, ist im letzteren Sinne zu beantworten. Bei entsprechender Verlangsamung des Rekristallisationsablaufes durch langdauerndes Glühen bei 40° C läßt sich feststellen, daß die von den neugebildeten Kristalliten herrührenden nadelstichförmigen Interferenzflecken nur an den Stellen des Bildes auftreten¹, an denen später bei ausgeprägter „Rekristallisationslage“ sich Flecken vorfinden (vgl. Abb. 234 mit Abb. 231). Man beobachtet z. B. niemals auf den beiden hori-

zontalen intensiven Häufungsstellen des innersten Ringes die Bildung neuer Flecken im Einklang damit, daß die Schwärzung an dieser Stelle in dem Maße verschwindet, in dem die Herstellung der Rekristallisationslage fortschreitet.

Interessant ist der Parallelismus zwischen der Änderung der Kristallitlage und der Änderung der Festigkeit und Dehnung. Bei einer Glühbehandlung² bis zu 200° ändert sich die

¹ Diese Vorzugslagen sind um so stärker ausgeprägt, je exakter die Einstellung der Kristallite in die Walzlage ist (Walzen in vielen Stichen mit jeweils geringer Dickenabnahme).

² Bei den 0,1 mm dicken Blechstreifen war eine Glühdauer von 10 Minuten ausreichend, wie Kontrollversuche mit längeren Glühzeiten bestätigten.

Festigkeit und Dehnung des Walzbleches nicht (Abb. 235); dies ist aber genau das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Kristalllage des Walzzustandes aufrecht erhalten bleibt. Bei Glühung mit einer Temperatur von 212° nimmt die Festigkeit ab und die Dehnung zu; das Röntgenbild zeigt die Bildung neuer Kristallite in bestimmten, gerichteten Lagen. Bei Glühtemperaturen bis zu 700° ergibt sich stets praktisch dieselbe Festigkeit und Dehnung; dies ist das Gebiet, in dem nach dem Röntgenbefund die neue gerichtete Lage, die „Rekristallisationslage“, vorherrscht. Sobald diese anfängt bei höheren Temperaturen in die regellose Orientierung überzugehen, tritt ein Abfall der Festigkeit und Dehnung unter gleichzeitigem starkem Kornwachstum (Abb. 236) ein. Damit beginnt das bei der Verarbeitung der Metalle so gefürchtete Gebiet der „Überhitzung“.

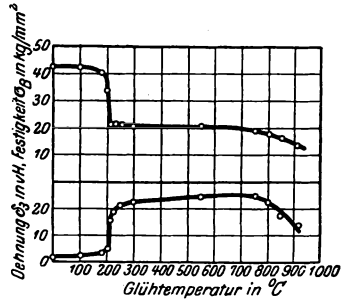


Abb. 235. Festigkeit und Dehnung geglühter Silberbleche nach Widmann.

Die durch die Röntgenuntersuchung gewonnenen Kenntnisse machen eine Neufassung des bisher ausschließlich auf das Kornwachstum gegründeten Begriffes „Rekristallisation“ nötig: Gleiche Korngröße bedeutet noch lange nicht eine gleichweit fortgeschrittene Rekristallisation. Als wesentlicher Faktor ist noch die Kristallitorientierung in Betracht zu ziehen. Als Kennzeichen eines „völlig rekristallisierten Metalles“ ist neben dem Aufhören des Kornwachstums bei Steigerung der Glühdauer und der Glühtemperatur die völlige Entorientierung der Kristallite anzusehen.

Dieselbe Rekristallisationslage wie Silber liefern auch α -Messingbleche¹ (Baß) (Abb. 237, Walzgrad 99%, Glühtemperatur 800° , Glühdauer $\frac{1}{4}$ Stunde). Infolge der stärkeren Absorption des Bleches sind die innerhalb der Debyeringe gelegenen Interferenzflecken der kurzwelligeren Bremsstrahlung, die neben der Eigenstrahlung von der Röntgenröhre ausgesandt wird, wesentlich intensiver als bei den Silberaufnahmen. Daß die Rekristallisationslage auch bei sehr reinen Metallen auftritt, beweisen Versuche mit Silberblechen² von

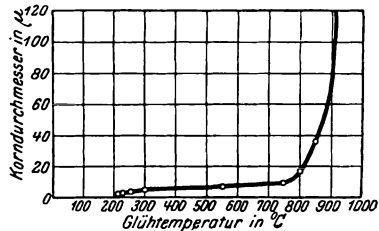


Abb. 236. Korngröße von geglühten Silberblechen nach Widmann.

¹ 62,72% Cu, 37,22% Zn, 0,06% Fe, kein Pb.

² Das Material wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt durch umständliche Reinigungsprozesse hergestellt.

einem außergewöhnlich hohen Reinheitsgrad (99,999%). Im allgemeinen ist die Einstellung der Kristallite in die Rekristallisationslage eine um so exaktere, je reiner das Metall ist. Eisenverunreinigungen machen das Silber grobkörnig und bewirken eine starke Streuung der rekristallisierten Kristallite um die ideale Lage. Der Übergang in die regellose Orientierung erfolgt dagegen bei gleichem Kaltbearbeitungsgrad¹ bei derselben Temperatur, unabhängig von der Art der Verunreinigung, bis zu einem Maximalgehalt von etwa 1% an fremden Zusätzen (Widmann).

Bei Eisenwalzblechen hohen Walzgrades (mindestens 97%) entsteht bei Glühbehandlung mit Temperaturen oberhalb von 600° ebenfalls

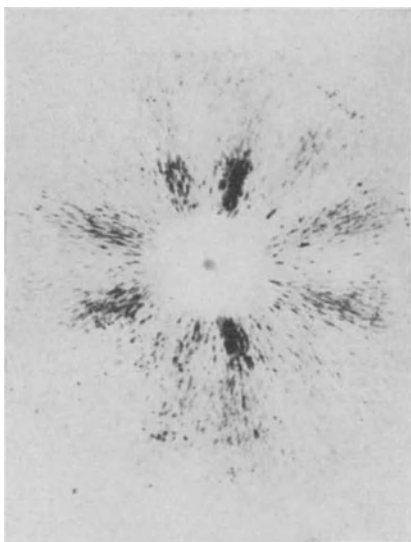


Abb. 237. Messing-Rekristallisationsbild.

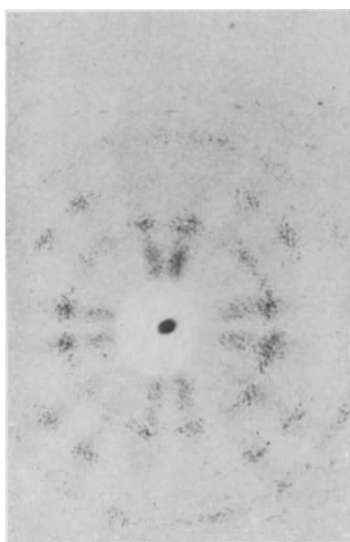


Abb. 238. Eisen-Rekristallisationsbild.

eine neue gerichtete Anordnung der Kristallite, die von der Anordnung im ursprünglichen Walzblech verschieden ist. Die Häufungsstellen des Walzbildes (Abb. 228) sind auf dem Rekristallisationsbild in je zwei aufgeteilt (Abb. 238). Durch die Berechnung der Punktlagen ergibt sich, daß aus der einen möglichen Kristallitlage im Walzblech bei der Re-

¹ Die Angabe des Walzgrades allein genügt nicht, es muß auch die Dickenabnahme pro Walzstich hinzugefügt werden: Zwei Silberbleche gleichen Ursprunges wurden auf $\frac{1}{35}$ ihrer Dicke ausgewalzt, Blech *A* in wenigen Stichen mit jeweils 50% Dickenabnahme, Blech *B* in vielen Stichen mit jeweils 20% Dickenabnahme. Blech *A* ist bei 150° C deutlich rekristallisiert, Blech *B* zeigt nicht einmal Spuren von Rekristallisation (Glocker u. Kaupp). Bei gleichem Walzgrad und bei gleicher Zahl der Walzstiche ist die Verfestigung geringer als bei kleiner Blechbreite und bei kleinem Walzendurchmesser (Widmann).

kristallisationslage zwei entstehen, die so orientiert sind, daß eine (1 0 0)-Ebene parallel zur Walzebene liegt, während die vorher in der Walzrichtung liegende [1 1 0]-Richtung in der Walzebene nach beiden Seiten ausweicht und einen Winkel von etwa 15° mit der Walzrichtung bildet. Das oben ausgesprochene Gesetz, daß die Mannigfaltigkeit der Rekristallisationslage größer ist als die Walzlage, bestätigt sich somit auch bei dem in einem raumzentriert-kubischen Gitter kristallisierenden Eisen. In diesem Zusammenhang erscheint es verständlich, daß beim Aluminium, bei dem schon im Walzzustand eine vierfache Möglichkeit für die Kristallitlage besteht, ohne das Durchlaufen des Zwischenstadiums einer Rekristallisationslage sofort die regellose Orientierung beobachtet wird. Mit Rücksicht auf die Symmetrie des Walzvorganges müßten nämlich 8 oder mehr verschiedene Anordnungen in der Rekristallisationslage auftreten; eine solche Vielfältigkeit liefert aber ein Röntgenbild, das von dem einer ungeordneten Kristallitanordnung nicht mehr zu unterscheiden ist. Vielleicht ist auch noch die beim Aluminium in anderer Weise verlaufende¹ Deformation des Raumgitters bei der Kaltbearbeitung hierbei von Einfluß.

3. Die dritte Form wird bei Kupferblechen hohen Walzgrades (über 95%) beobachtet (Glocker und Widmann²).

Schon bei Beginn der Rekristallisation, die bei 99% Walzgrad je nach dem Reinheitsgrad zwischen 112 und 175°C liegt, stellt sich eine sehr ausgeprägte neue Kristallitlage ein, bei der eine Würfelebene parallel zur Walzebene und eine Würfelkante parallel zur Walzrichtung liegt, im folgenden „Würfellage“ genannt. Das Röntgenbild (Abb. 239) hat große Ähnlichkeit mit dem eines Einkristalles; die Interferenzpunkte sind scharf umgrenzt und die Einstellung der Kristallite ist offenbar eine sehr exakte. Selbst bei Steigerung der Glüh Temperatur bis in die

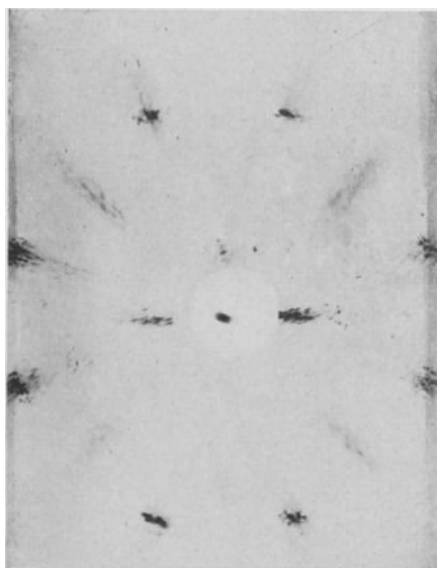


Abb. 239. Kupfer-Rekristallisationsbild.

¹ Vgl. Abschnitt 29.

² Die Würfellage wurde ferner von Köster durch Tiefätzung und von Tammann und Müller nach dem Verfahren des maximalen Schimmers, sowie kürzlich von v. Göler und Sachs durch Röntgenuntersuchungen nachgewiesen.

Nähe des Schmelzpunktes gelingt es nicht, diese „Würfellage“ in die regellose Orientierung überzuführen. Dies wird theoretisch verständlich, wenn man beachtet, daß beim Kupfer die Rekristallisationslage nur eine mögliche, die Walzlage dagegen zwei mögliche Anordnungen enthält. Im Gegensatz zu den unter 2.) behandelten Fällen wird also die Mannigfaltigkeit der Kristallitlage bei der Rekristallisation kleiner und das Kristallwachstum zeigt die Tendenz, alle Kristallindividuen zu einem Einkristall zusammenzuschweißen. Dem unter 2.) aufgestellten Satze über die Vermehrung der Mannigfaltigkeit der Kristallitlagen bei der Rekristallisation ist noch hinzuzufügen: „Enthält die Rekristallisationslage weniger mögliche Anordnungen für die Kristallite als die Walzlage, so die erstere gleichzeitig die Endlage der Rekristallisation“; der Zustand der regellosen Orientierung tritt dann überhaupt nicht auf.

Eine wesentliche Vorbedingung für das Auftreten der Würfellage ist eine dem Kaltwalzen vorhergehende Warmknetung des Materiales (Glocker und Widmann), deren Einfluß sogar noch¹ nach einem Kaltbearbeitungsgrad von 99% für die Rekristallisation merklich ist. Geringe Verunreinigungen von Kupferoxydul oder Eisen üben dagegen keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung der Würfellage aus. Eine andere Art der Kristallitanordnung, etwa die beim Silber gefundene, kann bei Kupfer nicht beobachtet werden. Entweder entsteht die eben beschriebene Würfellage oder eine regellose Anordnung. Ebensovienig gelingt es durch vorhergehende Warmdeformation bei Silber als Rekristallisationslage die Würfellage zu erzeugen. Die Würfellage ist eine spezifische Eigenschaft des Kupfers, die um so mehr erstaunlich ist, als Kupfer und Silber denselben Gittertyp besitzen und eine gleiche Anordnung der Kristallite in der Walzstruktur aufweisen.

Ein solches in der Würfellage rekristallisiertes Kupferblech zeigt anormale Eigenschaften in bezug auf Festigkeit und Dehnung (Köster, Widmann). Entsprechend dem Fehlen der regellosen Orientierung tritt kein Gebiet der Überhitzung bei hohen Glühtemperaturen auf. Die Festigkeit ist vom Eintritt der Rekristallisation ab bis zum Schmelzpunkt konstant; sie ist wesentlich geringer als bei einem Blech mit regelloser Orientierung der Kristallite (Zerreißfestigkeit 15 bis 17 kg/qmm gegenüber durchschnittlich 25 kg/qmm). Ferner ist die

¹ Auch beim Silber wurden Fälle beobachtet, in denen die Wirkung einer Zwischenglühung bei 700° C trotz einer nachfolgenden Walzung von 98% noch bemerkbar ist. Die Bleche zeigten die Neigung, schon bei Zimmertemperatur zu rekristallisieren. Zwischenglühungen bei höherer (800°) oder niedriger Temperatur (500°) waren dagegen ohne merklichen Einfluß (Widmann).

maximale Dehnung viel schlechter, nämlich 10—15% gegenüber 30 bis 40%. Diese für die technische Verarbeitung unerwünschten Eigenschaften werden physikalisch verständlich, wenn man die von Czochralski für verschiedene Richtungen eines Kupfereinkristalles ermittelten Werte der Festigkeit und Dehnung betrachtet. Man findet ein Minimum der Dehnung und Festigkeit in Richtung der Würfelfanten. In dem Kupferblech mit der beschriebenen gerichteten Rekristallisationslage liegen alle Kristallite mit den Würfelfanten parallel zur Walzrichtung, also gerade mit der Richtung ihrer geringsten Zerreißeigenschaft und kleinsten Dehnung. Bei einem Kupferblech mit regelloser Orientierung liefert die Prüfung mit der Zerreißmaschine dagegen einen Mittelwert der Festigkeit und Dehnung, der aus den Einzelwerten für die verschiedenen Richtungen resultiert und infolgedessen größer ist als der Minimalwert.

Gegenüber dem Angriff durch chemische Stoffe besitzt dagegen das in Würfellage rekristallisierte Blech günstigere Eigenschaften; es ist korrosionsbeständiger als ein Blech mit regelloser Orientierung.

Bei der Untersuchung der Silberwalzbleche hohen Walzgrades erwies sich das Röntgenverfahren der mikroskopischen Gefügeuntersuchung gegenüber als wesentlich überlegen zur Feststellung des Beginnes der Rekristallisation. Wenn das Röntgenbild schon unzweifelhafte Zeichen für die Rekristallisation liefert, sind auf dem Schliff bei bester Ätzung nur in den günstigsten Fällen neue Körner zu erkennen. Erst bei Glühtemperaturen, die einen vollständigen Abfall der Festigkeit liefern, wird das neue Gefüge auf dem Schliff sicher erkennbar: Der scharfe Umschlag im Aussehen des Röntgenbildes kann dazu benutzt werden, die Wirkung von Verunreinigungen auf die Grenztemperatur des Rekristallisationsbeginnes zu ermitteln (Glocker und Widmann). Die Wirkung von Verunreinigungen ist um so größer, je reiner das Metall ist; 0,1% Kupferzusatz bewirkt eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur von 150° um 40°, 0,2% Kupferzusatz um 65°. Einen besonders starken Einfluß hat Eisen. Ein Eisenzusatz von 0,05% zu ganz reinem Silber drückt die bei 150° gelegene Rekristallisationsgrenze eines Walzbleches von 99% Walzgrad auf Zimmertemperatur herunter; gleichzeitig wird das Metall sehr grobkörnig, und zwar vom Beginn der Rekristallisation an. Diese unerwünschte Wirkung einer Eisenverunreinigung, die zur Folge haben kann, daß Werkstücke Wochen oder Monate nach der Herstellung infolge Spontanrekristallisation bei Zimmertemperatur brüchig werden, läßt sich durch einen Kupferzusatz von etwa doppelter Höhe vollkommen beseitigen. Die Rekristallisationstemperatur beträgt wieder, wie beim reinen Silber, 150° und eine Bildung eines großen Kornes ist nicht mehr vorhanden. Wie aus den Unter-

suchungen von Widmann hervorgeht, wirken auch beim Kupfer die Zusätze verschiedener Elemente in verschiedener Weise, indem sie die Rekristallisationstemperatur teils erniedrigen (Kupferoxydul, Wismut, Eisen, Zink, Aluminium), teils erhöhen (Silber, Zinn, Mangan, Blei, Phosphor, Antimon, Kadmium). Die Wirkung zweier Zusätze verschiedener Gruppen kompensiert sich gegenseitig. Die Rekristallisationsbeschleunigung durch einen Aluminiumzusatz kann durch einen Silberzusatz entsprechender Größe aufgehoben werden.

Bei der Rekristallisation von Metalldrähten wird im allgemeinen das Auftreten einer neuen gerichteten Kristallitlage nicht beobachtet. Mit steigender Glühtemperatur werden die Häufungsstellen auf den Debyeringen immer schwächer und schwächer, bis sie schließlich bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes verschwinden. Eine Ausnahme bildet stark gezogener Kupferdraht bei Glühungen oberhalb von 1000°C . Hier stellt sich eine neue gerichtete Kristallitlage ein, bei der eine $[112]$ -Richtung parallel zur Drahtachse liegt (Schmid und Wassermann). Im Gegensatz zu den gewöhnlichen geglähten Kupferdrähten mit regelloser Orientierung der Kristallite zeigt dieser Draht keinerlei elastische Nachwirkung bei Verdrillung und verhält sich somit wie ein Einkristall. Daß bei Drähten das Röntgenbild noch keine Veränderung bei Glühtemperaturen anzeigt, bei denen die Festigkeit schon stark abgenommen hat, wurde an Aluminium- und Kupferdrähten beobachtet (Sachs und Schiebold, Schmid und Wassermann). Der Unterschied in der röntgenographisch nachweisbaren Rekristallisation und dem Beginn der Entfestigung kann 100° und mehr betragen. Im Gegensatz zu den Walzblechen ist hier das Röntgenverfahren weniger empfindlich als die bekannten metallographischen Methoden.

29. Innere Spannungen in Kristallen und Kristallhaufwerken.

Von Rinne wurden zuerst eigenartige Veränderungen des Lauebildes von Einkristallen beobachtet, wenn die Kristalle vorsichtig gebogen worden waren, ohne daß eine Zertrümmerung oder Reißbildung auftrat; die vorher elliptischen Interferenzflecken sind in radialer Richtung verzerrt und gehen bei starker Verbiegung des Kristalles in radiale Streifen über. Als Beispiel dieser von Rinne „Asterismus“ genannten Erscheinung ist in Abb. 241 die Laueaufnahme eines gebogenen Gipskristalles (Abb. 240) dargestellt, während die Abb. 242 das Aussehen des Lauebildes vor der Verformung des Kristalles zeigt. Der Kristall war an allen Stellen völlig klar und durchsichtig, so daß der kristalline Zusammenhang des ganzen Stückes durch das Biegen nicht gestört worden war. Auf Grund der von Mügge entwickelten Anschauungen über den

Gleitmechanismus der Kristalle wurden von Groß und Leonhardt die Formen und Bahnkurven¹ der Verzerrung von Lauepunkten bei der Deformation von Kristallen im einzelnen berechnet; bei Gleitung in der Richtung R auf der Ebene E wird das Gitter des Kristalles um eine zu R senkrechte, in der Ebene E liegende Achse gedreht (Biegleitung). Die Folge davon ist, daß die Netzebenen des Gitters zylindrische Krümmungen erleiden und bei der Reflexion der Röntgenstrahlen wie zylindrische Spiegel wirken, während sie im unbeanspruchten Kristall wie ebene Spiegel reflektieren.



Abb. 240. Gebogener Gipskristall nach Czo ch r a l s k i.

Ähnliche Asterismusfiguren finden sich bei polykristallinem Material. Bei Verwendung von homogenen Röntgenstrahlen (z. B. Silberstrahlung) sind nur Teile der Asterismuskurven vorhanden und zwar in Form von radialen Streifen.

Das Auftreten radialer Streifen auf Interferenzaufnahmen von Metallen ist von technischer Bedeutung als ein empfindliches Mittel

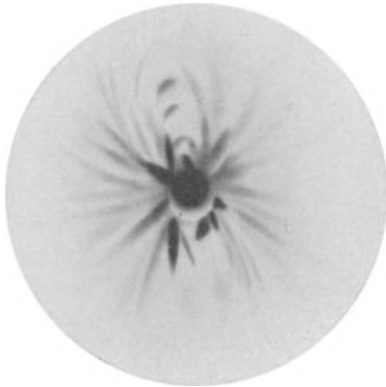


Abb. 241. Lauebild des gebogenen Gipskristalles nach Czo ch r a l s k i.

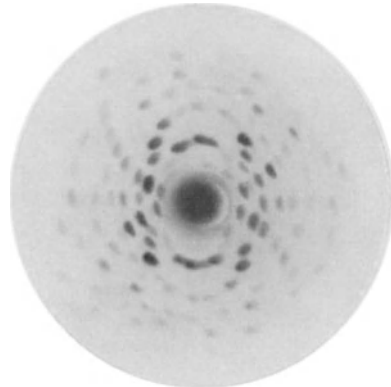


Abb. 242. Lauebild eines undeformierten Gipskristalles nach Czo ch r a l s k i.

zum Nachweis von inneren Spannungen in Metallstücken, insbesondere in Gußstücken (Abb. 243, abgeschrecktes grobkörniges Gußkupfer mit Silberstrahlung aufgenommen). Als Beispiel eines Aste-

¹ Diese sind annähernd Kurven vierten Grades.

rismuseffektes geringeren Grades ist in Abb. 244 die Aufnahme eines Eisenbleches abgebildet. Außer zahlreichen einzelnen Interferenzflecken von undeformierten Kristallen finden sich einzelne radiale Streifen, die erkennen lassen, daß infolge innerer Spannungen das Gitter eines Teiles der Kristallite deformiert ist.

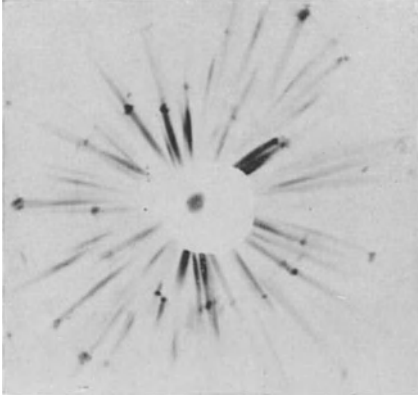


Abb. 243. Gegossenes Kupfer mit Gußspannungen.

Proben zur Herstellung von Interferenzaufnahmen entnommen worden waren, vollständige Kurven für die Spannungsverteilung angegeben und

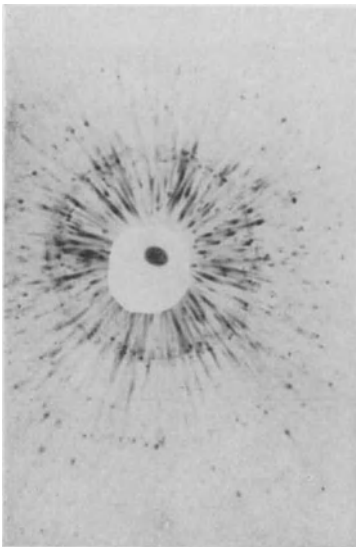


Abb. 244. Eisenblech mit inneren Spannungen.

Einspannkopfes *C* zeigen dagegen das grobkristalline Gußgefüge, und die radialen Streifen des Bildes lassen erkennen, daß das Gitter der Kristallite erhebliche Störungen aufweist.

In Amerika wird das Röntgenverfahren zur Aufdeckung von inneren Spannungen in der Stahlgießerei praktisch angewandt, um je nach dem Röntgenbefund die Gießbedingungen (Abkühlungsverhältnisse, Anwärmdauer usw.) zu verbessern. Von Clark wurden für ein Gußstück von unregelmäßiger Form, bei dem an verschiedenen Stellen

hieraus die Stellen erhöhter Bruchgefahr ermittelt. Die letzten Spuren von Gußspannungen erfordern zu ihrer Beseitigung außergewöhnlich lange Glühzeiten, z. B. für ein Stahlgußblöckchen von 1 cm Dicke 20 Stunden bei 900° C.

Besonders stark sind die örtlichen Materialverschiedenheiten bei Zerreißstäben von Metallen. Bei einem Warmzerreißversuch eines Gußstahles bei 650° C (Abb. 245) wurden an der Bruchstelle *B* zwei Röntgenaufnahmen hergestellt, mit Durchstrahlung in der Richtung der Achse (*d*) und quer dazu (*c*). Es ist eine ausgeprägte Faserstruktur vorhanden mit der Längsachse des Zerreißstabes als Faserachse. Das Gefüge ist sehr feinkörnig. Die Röntgenbilder des

Bei der Entnahme von kleinen Proben aus größeren Metallstücken für die Zwecke der Röntgenstrukturuntersuchung ist besonders darauf zu achten, daß durch die Bearbeitung keine inneren Spannungen oder Umorientierungen der Kristallite hervorgerufen werden. Am besten bewährt hat sich folgendes Verfahren: Ein Stück von etwa $3 \times 5 \times 20$ mm wird herausgesägt und auf der einen Seite plan gedreht. Dann wird in der aus Abb. 246 ersichtlichen Weise von der anderen Seite mit einem scharfen Stahl und langsamer Schnittgeschwindigkeit eine Vertiefung eingedreht, so daß die Wandstärke nur noch etwa $\frac{1}{10}$ mm beträgt. Die Mitte der Probe wird dann senkrecht durchstrahlt.

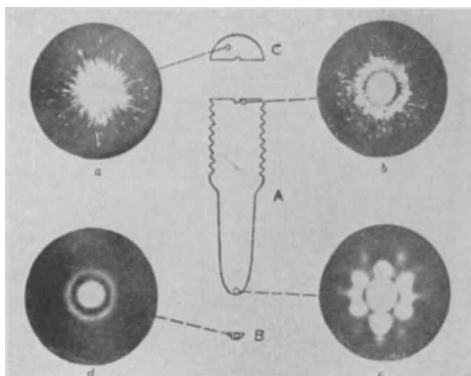


Abb. 245. Zerreißstab von Stahl nach Clark.

Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Gitterstörungen bildet die Aufnahme von Debyeringen mit sehr großen Ablenkungswinkeln. Der Unterschied im Reflexionswinkel der Wellenlängen der α_1 - und α_2 -Linie des K_α -Dublettes der Kupferstrahlung ist dann schon so groß, daß an Stelle eines Debyeringes zwei dicht beieinanderliegende, aber deutlich getrennte Debyeringe entstehen. Eine solche Trennung des K_α -Dublettes ist auf Abb. 247a zu sehen¹. Die beiden Linien verschwimmen in eine, wenn das Metall durch Walzen, Ziehen, Pressen deformiert wird (Abb. 247b). Wie die Untersuchungen von Dehlinger an Walzblechen verschiedener Metalle zeigen, ist die Anschauung, daß die Verbreiterung der Debyelinien durch die Verfestigung des Metalles bei der Kaltbearbeitung bedingt sei, nicht haltbar. Aluminium, das sich stark verfestigt, ergibt bei den höchsten Walzgraden (99%) eine deutliche Aufspaltung des K_α -Dublet-

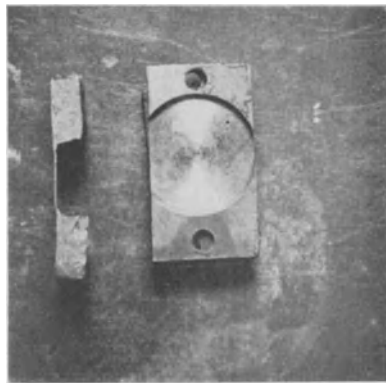
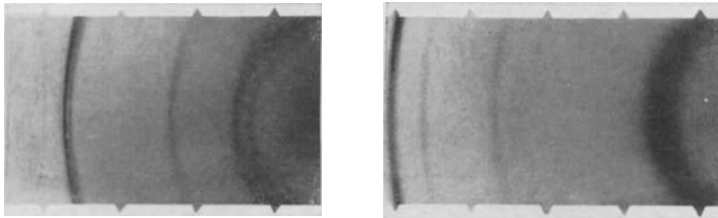


Abb. 246. Zurichtung der Proben zur Röntgenuntersuchung.

¹ Aufnahme mit der Kamera von Dehlinger (Abb. 139).

tes (a), während Tantal, das sich nur sehr wenig durch Kaltreckung verfestigen läßt, ganz verschwommene Linien liefert (b). Diese Verbreiterungen¹ werden von Dehlinger zurückgeführt auf kleine, periodische Verzerrungen des Gitters in der Umgebung der Gleitflächen, die sich über das ganze Kristallkorn erstrecken. Es läßt sich auf Grund der Laueschen Theorie nachweisen, daß große Deformationen des Gitters, wenn sie nur Teilbereiche eines Kornes betreffen, keine meßbare Verbreiterung liefern. Bei Glühbehandlung werden die Debyelinien von Walzblechen aus Silber, Kupfer, Tantal, Messing scharf, wenn die ersten Anzeichen einer Kornneubildung in dem Auftreten von nadelstichförmigen Flecken auf dem Bild sichtbar sind, d. h. wenn die Rekristallisation beginnt. Bei Wolfram mit seinem außerordentlich hohen Schmelzpunkt verschwindet dagegen die Unschärfe der Debyelinien schon bei wesentlich niederen Temperaturen lange vor Beginn der Rekristallisation



a Aluminium.

b Tantal.

Abb. 247 a und b. Verbreiterung der Debyeringe bei deformierten Metallen.

(van Arkel, Becker). Es ist bemerkenswert, daß diese Temperatur ziemlich genau übereinstimmt mit der von Koref beobachteten Temperatur, bei der ohne Anzeichen einer Rekristallisation eine starke Entfestigung der Wolframdrähte auftritt, ein Vorgang, der von Koref als „Kristallvergütung“ bezeichnet wurde. Man hat sich somit vorzustellen, daß bei Wolframdrähten zunächst bei niederen Temperaturen eine Ausglättung der Gitterstörungen erfolgt und daß dann erst bei höheren Temperaturen eine Bildung von neuen Körnern (Rekristallisation) einsetzt. Bei den von Dehlinger untersuchten Metallen mit wesentlich niederem Schmelzpunkt ist möglicherweise die Temperatur der Kristallvergütung und der Rekristallisation so wenig verschieden, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Ein abschließendes Urteil über die möglichen Arten von Gitterstörungen und ihren Beziehungen zur Verfestigung und Entfestigung durch Kristallvergütung bzw. durch Rekristallisation ist zur Zeit jedoch noch nicht möglich.

¹ Eine andere Ursache der Verbreiterung von Debyelinien, die in der allzu-großen Kleinheit der Kriställchen besteht, wurde in Abschnitt 26 besprochen.

VI. Mathematischer Anhang.

30.* Beispiele für Absorptionsberechnungen.

1. Beispiel: Berechnung des Schwächungskoeffizienten von Palladium aus dem des Silbers.

Gesucht ist $\frac{\mu}{\rho}$ von Pd für $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$, bekannt ist $\frac{\mu}{\rho} = 15$ von Ag (Tab. 8).

Zunächst wird an Hand einer Tabelle¹ die Lage der Absorptionskanten von Ag und Pd festgestellt; es ist

$$\lambda_{\text{Ag}} = 0,485 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \lambda_{\text{Pd}} = 0,507 \text{ \AA}.$$

Die Wellenlänge $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$, für welche der Schwächungskoeffizient berechnet werden soll, liegt also für beide Elemente auf der langwelligen Seite ihrer Absorptionskanten, so daß Gl. 6 ohne weiteres anwendbar ist. Hiernach ergibt sich für das Verhältnis der Massenabsorptionskoeffizienten

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ag}}} = \left(\frac{Z_{\text{Pd}}}{Z_{\text{Ag}}}\right)^3 = \left(\frac{46}{47}\right)^3 = 0,94.$$

Da $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ag}} = 15$ (Tabelle 8) und $\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\text{Ag}} = 0,4$ etwa (Tabelle 9) ist, so ist $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ag}} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ag}} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\text{Ag}} = 14,6$ und somit $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}} = 0,94 \cdot 14,6 = 13,7$. Da Silber und Palladium in der Atomzahl sich wenig unterscheiden, ist der Streukoeffizient von Ag und Pd nahezu gleich, also $\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\text{Pd}} = 0,4$, so daß sich der gesuchte Massenschwächungskoeffizient von Palladium zu $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}} = 13,7 + 0,4 = 14,1$ ergibt.

Dasselbe Resultat hätte man einfacher dadurch gewinnen können, daß man im Hinblick auf den kleinen Wert des Streukoeffizienten direkt $\frac{\mu}{\rho} = \frac{\bar{\mu}}{\rho}$ gesetzt und $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}} = 0,94 \cdot 15 = 14,1$ erhalten hätte.

2. Beispiel. Berechnung des Schwächungskoeffizienten von Messing.

Das Messing enthalte in Gewichtsprozenten

63% Cu, 36% Zn, 1% Pb.

¹ Siehe Tabelle 10 und 18. Ausführliche Tabellen in Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tabellen. Berlin: J. Springer 1923 und 1927.

Es ist dann nach Gl. 8

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Messing}} = 0,63 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cu}} + 0,36 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Zn}} + 0,01 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pb}}.$$

Für $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ergibt sich z. B. unter Benutzung der Tab. 8 hieraus

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Messing}} = 56,8.$$

In gleicher Weise ist zu verfahren bei einer chemischen Verbindung, wobei zuerst der Anteil der einzelnen Elemente in Gewichtsprozenten zu ermitteln ist.

Beispiel: Cu Al_2 .

Atomgewicht Cu 63,57

„ Al 27,1,

also Molekulargewicht $\text{CuAl}_2 = 117,77$,

somit Gewichtsprozent Cu $\frac{63,57}{117,77} \cdot 100 = 54,0 \%$,

„ „ Al = 46,0 %.

Es ist dann

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{CuAl}_2} = 0,54 \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cu}} + 0,46 \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Al}}.$$

3. Beispiel. Berechnung eines selektiv absorbierenden Filters.

Für Kristallstrukturuntersuchungen ist die Herstellung einer homogenen Röntgenstrahlung, d. h. einer Röntgenstrahlung, bei der die ganze Intensität praktisch auf eine Wellenlänge konzentriert ist, erforderlich. Bei Verwendung einer Molybdänantikathode z. B. sind zwei Wellenlängen (α - und β -Linie¹ in Abb. 248) besonders intensiv; es sind die Wellenlängen der Eigenstrahlung des Molybdäns. Um nun eine Strahlung zu erzielen, welche nur noch die Intensität einer Wellenlänge, der α -Linie, stark enthält, läßt man die Strahlung durch eine Schicht von Zirkonium hindurchgehen, d. h. man benutzt Zirkon als Strahlenfilter. Da die Absorptionskante des Zirkons bei $0,687 \text{ \AA}$ liegt, so wird die Wellenlänge der β -Linie ($0,631$) viel stärker von dem Zirkonfilter geschwächt als die der α -Linie ($0,710$).

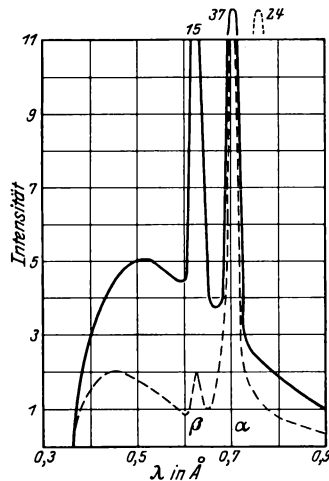


Abb. 248. Wirkung eines Zirkonfilters auf das Röntgenspektrum (aus Siegbahn).

¹ Jede der beiden Linien in Abb. 248 besteht eigentlich aus zwei dicht beieinander liegenden Linien, was aber für die vorliegende Aufgabe unwesentlich ist.

Bekannt ist aus Landolt-Börnstein

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Zr} = 19,7 \text{ für } \lambda_{\alpha} = 0,71 \text{ \AA}.$$

Hieraus berechnet¹ sich gemäß Gl. 6

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Zr} = \left(\frac{0,63}{0,71}\right)^3 \cdot 19,7 = 95,5 \text{ für } \lambda_{\beta} = 0,63 \text{ \AA}.$$

Um die Expositionszeit der Aufnahmen nicht allzusehr verlängern zu müssen, wird man das Zirkonfilter nur so dick wählen, daß die Intensität der α -Linie auf etwa $\frac{2}{3}$ geschwächt wird. Die Dicke D in cm gemessen ergibt sich, da die Dichte $\rho = 6,4$ ist, aus

$$e^{-19,7 \cdot 6,4 \cdot D} = 0,66 \text{ zu } D = 0,003_3 \text{ cm.}$$

Die Schwächung der Intensität der β -Linie ist dann

$$e^{-95,5 \cdot 6,4 \cdot 0,0033} = 0,133, \text{ also rund } \frac{1}{8}.$$

Während das Verhältnis der Intensitäten ohne Filter (Abb. 248)

$$\alpha : \beta = 37 : 15 = 2,5 : 1$$

ist, beträgt es mit Zirkonfilter

$$\alpha : \beta = 24 : 2 = 12 : 1.$$

Gleichzeitig wird durch das Zirkonfilter auch das Bremsspektrum in der aus Abb. 248 ersichtlichen Weise (gestrichelte Linie) geschwächt.

Da der Schwächungskoeffizient auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante proportional mit λ^3 abnimmt, so ist er für die Wellenlängen kleiner² als $0,37 \text{ \AA}$, immer kleiner als für die α -Linie mit der Wellenlänge $\lambda_{\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$. Man kann also mit keinem noch so dicken Zirkonfilter diese Wellenlängen stärker schwächen als die α -Linie. Will man homogene Strahlen erzeugen, welche praktisch nur die α -Linie enthalten, so muß die Spannung an der Röntgenröhre so niedrig gehalten werden, daß kurzwelligere Strahlen als $0,37 \text{ \AA}$ überhaupt nicht entstehen. Daher die praktische Regel³: Man wähle die Spannung nicht größer als das $1\frac{2}{3}$ fache der Mindesterregungsspannung (Tab. 3); also bei Molybdän höchstens $1,66 \cdot 20 \text{ KV} = 33 \text{ KV}$; die kürzeste erzeugte Wellenlänge ist dann nach Gl. 2 $\lambda_0 = 0,37 \text{ \AA}$.

¹ Zu beachten ist, daß $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Zr}$ für alle Wellenlängen kleiner als $0,687 \text{ \AA}$ mit der Größe des Absorptionssprunges ν (etwa 7 nach Tab. 11) zu multiplizieren ist.

² Die Wellenlänge λ_0 , die in gleicher Weise geschwächt wird wie λ_{α} , berechnet sich aus

$$1 = \frac{\mu_0}{\mu_{\alpha}} = 7 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{\alpha}}\right)^3 \text{ zu } \lambda_0 = 0,52 \lambda_{\alpha}.$$

³ Die Mindesterregungsspannung V_A für λ_{α} ist etwa 15% höher (Näheres s. Abschnitt 6) als die aus Gl. 2 für λ_{α} errechnete Spannung V_0 , also $1,15 V_0 = V_A$. Nach Anm. 2 soll die Betriebsspannung V kürzere Wellenlängen als $0,52 \lambda_{\alpha}$ nicht erzeugen; somit

$$V \leq \frac{1}{0,52} V_0 \leq \frac{1}{0,52 \cdot 1,15} V_A \text{ also höchstens } 1\frac{2}{3} \cdot V_A.$$

Zirkonium in reiner Form steht selten zur Verfügung, meist wird das Oxyd ZrO_2 als Pulver mit Zaponlack auf einen Karton aufgetragen.

Einer 0,0033 cm dicken Zirkonschicht entspricht ein Belag, der auf einer Fläche¹ von 1 qcm $p = 0,021$ g Zr bzw. 0,0285 g ZrO_2 enthält².

Durch Steigerung der Filterdicke werden, sofern die Betriebsspannung nicht größer als das $1\frac{2}{3}$ fache der Mindestregnungsspannung ist, alle anderen Wellenlängen gegenüber der α -Linie stärker geschwächt, so daß eine noch homogenere Strahlung entsteht. Da aber auch die Schwächung der α -Linie mit zunehmender Filterdicke wächst, so wird der Vorteil der größeren Homogenität der Strahlung mit dem Nachteil einer Verlängerung der Expositionszeit erkauft.

31.* Kristallographische Formeln.

A. Die kristallographischen Achsensysteme und die entsprechenden Gitterzellen.

Achsenlängen a, b, c	Achsenwinkel α, β, γ	$\sphericalangle \alpha = \sphericalangle (b, c)$ usw.
Triklines System Abb. 95	a, b, c beliebig	α, β, γ beliebig
Monoklines „ Abb. 96	a, b, c beliebig	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$ beliebig
Rhombisches „ Abb. 97	a, b, c beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonales „ Abb. 98	$a = b, a$ und c beliebig	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhomboedrisches System (Rhomb. Unterabt. des hexag. Systems)	$a = b = c, a$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma, \alpha$ beliebig
Tetragonales System Abb. 99	$a = b, a$ und c beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisches „ Abb. 100	$a = b = c, a$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

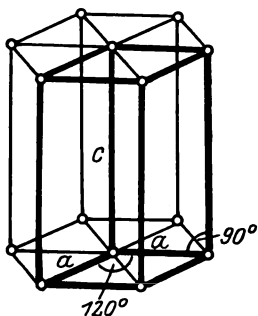


Abb. 249. Hexagonale Zelle.

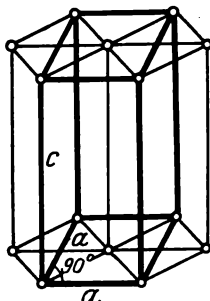


Abb. 250. Orthohexagonale Zelle.

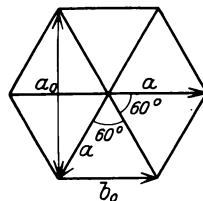


Abb. 251. Zusammenhang zwischen hexagonaler und orthohexagonaler Zelle.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, hexagonale Kristallstrukturen mit rechtwinkligen Achsen, sogenannten „orthohexagonalen“ Achsen zu beschreiben. Der Zusammenhang zwischen den hexagonalen

¹ Es ist $p = 1 \cdot 1 \cdot D \cdot q$.

² ZrO_2 enthält 74 % Zr.

Achsen $a, c, \gamma = 120^\circ$ und den orthohexagonalen Achsen $a_0, b_0, c_0, a_0 = b_0 = \gamma_0 = 90^\circ$ ist aus Abb. 249, 250 und 251 ersichtlich, es gilt

$$a_0 = a\sqrt{3} \qquad b_0 = a \qquad c_0 = c.$$

Zusammenhang zwischen hexagonaler und rhomboedrischer Gitterzelle.

Hexagonale Gitter, deren Elementarzelle außer dem Eckatom zwei nach Art der Abb. 252 eingelagerte Atome [Koordinaten $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3})$ und $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3})$] enthält, können einfacher beschrieben werden mit Hilfe einer (nur 1 Atom enthaltenden) Elementarzelle von rhomboedrischer Gestalt. Die Grundfläche von 4 hexagonalen Zellen ist in Abb. 253 gezeichnet und dazu die Projektionspunkte der im Abstand $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ darüber liegenden Atome. Die Lage der rhomboedrischen Zelle zeigt Abb. 254; 6 der 8 Eckpunkte liegen in Höhe $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ auf den Kanten eines hexagonalen Prismas, dessen Grundfläche, mit gestrichelten Linien umrandet, in Abb. 253 eingezeichnet ist. Die 3 vom Mittelpunkt ausgehenden, punktierten Linien in Abb. 253 sind die Projektionen der drei

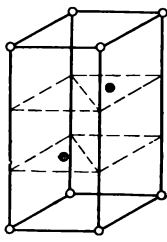


Abb. 252. Hexagonale Zelle, deren Atomlagen der Rhomboederbedingung genügen.

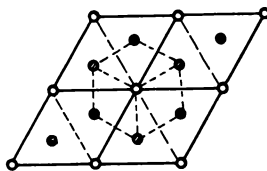


Abb. 253. Zusammenhang zwischen hexagonaler und rhomboedrischer Zelle.

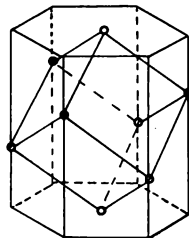


Abb. 254. Rhomboedrische Zellen.

Rhomboederkanten (Länge a_{Rh}), die untereinander gleiche Winkel α bilden. Aus der Kantenlänge des hexagonalen Prismas (a und c) berechnet sich a_{Rh} und α nach folgender Gleichung:

$$a_{Rh} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9}} = a\sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \cdot \frac{1}{9}}$$

$$2 \sin \alpha/2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \cdot \frac{1}{9}}}$$

Beispiele: Aus den Hullschen Kurven (Abb. 150) wird für einen Kristall der rhomboedrischen Unterabteilung des hexagonalen Systemes gefunden:

$$a = 5,03 \text{ \AA} \qquad c = 10,25 \text{ \AA}.$$

Dann ergibt sich die Rhomboederkantenlänge zu $a_{Rh} = 4,49 \text{ \AA}$ und der Rhomboederwinkel zu $\alpha = 68^\circ 20'$.

Die Bedingung dafür, daß ein hexagonales Gitter auf eine rhomboedrische Grundzelle zurückgeführt werden kann, ist folgende:

Bei Benutzung gewöhnlicher hexagonaler Koordinaten dürfen auf dem Röntgendiagramm nur Reflexionen solcher Netzebenen auftreten, für deren Indizes gilt

$$h - k + l = 3n \quad \text{oder} \quad k - h + l = 3n \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Betr. der Ableitung dieser „Rhomboederbedingung“ siehe Abschnitt 31 (Schluß). (Strukturfaktor.)

In den Tabellen der Raumgruppen ist die Zähligkeit der Punktlagen im hexagonalen System häufig auf eine orthohexagonale Zelle (Abb. 250) bezogen; für eine gewöhnliche hexagonale Elementarzelle ist die angegebene Zahl mit 2 zu dividieren. Beim Übergang zu einer rhomboedrigen Zelle ist nochmals zu dividieren und zwar mit 3.

Beispiel: Größte Zahl gleichwertiger Punktlagen in der höchstsymmetrischen Klasse der rhomboedrigen Kristalle ist

72	bezogen auf eine orthohexagonale Elementarzelle	
36	„ „ „ hexagonale	„
12	„ „ „ rhomboedrische	„

Betr. des Überganges von hexagonalen Indizes zu rhomboedrigen siehe Abschnitt 30 B.

Das Volumen V der in Abb. 103–109 abgebildeten Elementarzellen der verschiedenen Raumgittersysteme (Parallelepiped mit den Kanten a, b, c und den Winkeln α, β, γ) berechnet sich folgendermaßen¹:

Triklines System	Abb. 103	$V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$
Monoklines „	Abb. 104	$V = abc \sin \beta$
Rhombisches „	Abb. 105	$V = abc$
Hexagonales „	Abb. 106	$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 c$
Rhomboedrisches System		
(Rhomboed. Unterabt. des hexag. Systems	Abb. 107	$V = a^3 \sqrt{(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Tetragonales System	Abb. 108	$V = a^2 c$
Kubisches „	Abb. 109	$V = a^3$

Die orthohexagonale Elementarzelle (Abb. 250) ist doppelt so groß, die rhomboedrische (Abb. 254) dreimal kleiner als die hexagonale (Abb. 249).

¹ Ableitung am einfachsten mit Vektorenrechnung: Entsprechen die Vektoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ nach Richtung und Größe den Kanten der Elementarzelle, so ist dessen Volumen $V = \mathfrak{A} [\mathfrak{B} \mathfrak{C}]$.

B. Achsen- und Indizestransformation.

Die Indizes (h, k, l) einer Netzebene lauten (h', k', l') beim Übergang zu einem anderen Achsenkreuz; sind die alten Koordinaten der Endpunkte der neuen Achsen

$$\begin{matrix} u_1, v_1, w_1 \\ u_2, v_2, w_2 \\ u_3, v_3, w_3 \end{matrix}$$

so gilt

$$\begin{matrix} h' = u_1 h + v_1 k + w_1 l \\ k' = u_2 h + v_2 k + w_2 l \\ l' = u_3 h + v_3 k + w_3 l. \end{matrix}$$

Die so berechneten Indices (h', k', l') können noch einen gemeinsamen Teiler enthalten.

Beispiel: Alte Achsen: die drei Würfelkanten $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$.

Neue Achsen: zwei Flächendiagonalen $(\mathfrak{A}'$ und $\mathfrak{B}')$ und eine dazu senkrechte Würfelkante (Abb. 255).

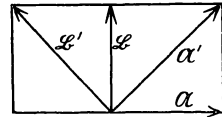


Abb. 255. Achsentransformation. ($\mathfrak{C}' = \mathfrak{C}$, senkrecht auf der Zeichenebene.)

Die alten Koordinaten der Endpunkte der neuen Achsen sind

$$\begin{matrix} \text{für } \mathfrak{A}' & u_1 = 1 & v_1 = 1 & w_1 = 0 \\ \text{,, } \mathfrak{B}' & u_2 = -1 & v_2 = 1 & w_2 = 0 \\ \text{,, } \mathfrak{C}' & u_3 = 0 & v_3 = 0 & w_3 = 1 \end{matrix}$$

Somit wird

$$\begin{matrix} h' = h + k \\ k' = -h + k \\ l' = l. \end{matrix}$$

Die Indizierung von (001) lautet nunmehr (001)

$$\begin{matrix} (100) & (\bar{1}\bar{1}0) \\ (011) & (111) \\ (110) & (200) \\ (111) & (101) \end{matrix}$$

Transformation von hexagonalen Indizes (h, k, l) in orthohexagonale (h', k', l') .

$$\begin{matrix} h' = k + 2h & \text{umgekehrt} & h = \frac{h' - k'}{2} \\ k' = k & & k = k' \\ l' = l & & l = l' \end{matrix}$$

Transformation von hexagonalen Indizes (h, k, l) in rhomboedrische (p, q, r) .

$$\begin{matrix} p = 2h + k + l & \text{umgekehrt} & h = p - q \\ q = k - h + l & & k = q - r \\ r = -2k - h + l & & l = p + q + r \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{abgesehen von einem evtl.} \\ \text{gemeinsamen Teiler.} \end{matrix}$$

Transformation von orthohexagonalen Indizes (h', k', l') in rhomboedrische (p, q, r) .

$$\begin{matrix} p = 2h' + 2l' & \text{umgekehrt} & h' = 2p - q - r \\ q = -h' + 3k' + 2l' & & k' = q - r \\ r = -h' - 3k' + 2l' & & l' = p + q + r \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{abgesehen von einem} \\ \text{evtl. gemeinsamen} \\ \text{Teiler.} \end{matrix}$$

Beispiel: Indizes von gleichen Netzebenen

bei rhomboedrischem Achsenkreuz bei hexagonalem¹ Achsenkreuz

111	0003
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{2}021$
002	$0\bar{2}\bar{2}2$
222	0006
022	$\bar{2}204$
113	$0\bar{2}\bar{2}5$
$\bar{0}\bar{2}\bar{2}$	$2\bar{4}20$
133	$\bar{2}027$
$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ usw.	$\bar{2}\bar{2}43$ usw.

C. Netzebenenabstände und quadratische Form.

Der Abstand d identischer Netzebenen mit den Indizes (h, k, l) berechnet sich in folgender Weise aus den Achsen und Achsenwinkeln,

wobei $s_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$ $s_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$

$s_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$ $s_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$

$s_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$ $s_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

und $V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$ ist.

Triklin $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2 s_{12} hk + 2 s_{23} kl + 2 s_{13} hl\}$

Monoklin $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$

Rhombisch $\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

Hexagonal² $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Orthohexagonal $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

Rhomboedrisch $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$

¹ Der 3. Index i ergibt sich aus den beiden ersten h und k nach der Gleichung $h + k + i = 0$

(vgl. Abschnitt 16 A) und kann auch ebensogut wegleiben. In englischen Arbeiten wird statt des 3. Index ein Punkt geschrieben, z. B. 00.3 statt 0003.

² Bei der gewöhnlichen hexagonalen Indizierung mit 3 Indizes (h, k, l) ist nicht ohne weiteres zu erkennen, welche Netzebenen gleiches d liefern, z. B. (102) und $(1\bar{1}2)$ und $(\bar{1}02)$. Schreibt man aber 4 Indizes (h, k, i, l) an (vgl. Anm. 1), so können wegen der Symmetrie des hexagonalen Systemes alle gleichwertigen Ebenen durch Vertauschung der Indizes h, k, i der 3 Nebenachsen erhalten werden, z. B. gehören zu $(10\bar{1}2)$ als gleichwertig die Ebenen $(1\bar{1}02)$ und $(\bar{1}012)$; nach Weglassung des 3. Index ergeben sich also als gleichwertige Ebenen mit gleichem d (102) und $(1\bar{1}2)$ und $(\bar{1}02)$.

Tetragonal
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Kubisch
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Setzt man in diese Gleichungen der Reihe nach die einfachsten ganzen Zahlen für h, k, l ein, so erhält man sämtliche möglichen Netzebenen.

Aus der Braggschen Reflexionsgleichung

$$\lambda = 2d \sin \vartheta$$

folgt sodann, daß die Reflexionswinkel ϑ aller Netzebenen (h, k, l) eines beliebigen Gitters einer Gleichung von folgender Form gehorchen müssen:

Quadratische Form eines triklinen Gitters

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{V^2} \{s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2s_{12} hk + 2s_{23} kl + 2s_{13} hl\}$$

usf.

Spezialfälle:

Hexagonal
$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right\},$$

Rhombisch
$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right\}.$$

Hieraus tetragonal für $a = b$

„ kubisch „ $a = b = c$.

D. Winkel zwischen zwei Netzebenen bzw. Kristallflächen.

$\sphericalangle \varphi$ ist der Winkel, den die Normalen auf den beiden Netzebenen (h, k, l) und (h', k', l') miteinander bilden; d und d' ist der Netzebenenabstand, V das Volumen der Elementarzelle des Gitters. Bedeutung von s_{11}, s_{22} usw. wie im vorhergehenden Abschnitt.

Triklin:
$$\cos \varphi = \frac{d \cdot d'}{V^2} \left\{ s_{11} h_1 h_2 + s_{22} k_1 k_2 + s_{33} l_1 l_2 + s_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) \right. \\ \left. + s_{13} (l_1 h_2 + l_2 h_1) + s_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1) \right\}.$$

Spezialfälle:

Hexagonal
$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_1^2 \right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_2^2 \right)}}$$

Rhombisch
$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left[\left(\frac{h_1}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_1}{b} \right)^2 + \left(\frac{l_1}{c} \right)^2 \right] \left[\left(\frac{h_2}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_2}{b} \right)^2 + \left(\frac{l_2}{c} \right)^2 \right]}}$$

hieraus tetragonal für $a = b$

„ kubisch „ $a = b = c$.

Beispiele:

Der Winkel φ zwischen der Ebene (100) und der Ebene (101) beträgt im kubischen System $\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$,

also

$$\varphi = 45^\circ,$$

im tetragonalen System $\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 a^2 / c^2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 a^2 / c^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 a^2 / c^2)}} = \frac{1}{1 \cdot \sqrt{1 + \frac{a^2}{c^2}}}$.

Für weißes Zinn ist z. B. $a = 5,83 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 3,16 \cdot 10^{-8}$ cm, also $\frac{a^2}{c^2} = 3,43$, somit $\cos \varphi = 0,475$, $\varphi = 61^\circ 40'$.

Nur im kubischen System sind die Winkel zwischen zwei Ebenen von den Gitterkonstanten unabhängig.

E. Winkel zwischen zwei Gittergeraden bzw. Kristallkanten.

Der Winkel ψ , den zwei Gerade¹ mit den Indizes $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ und $[u_2 \ v_2 \ w_2]$ miteinander bilden, ist zu berechnen aus

$$\cos \psi = f(u_1, u_2, v_1, v_2, w_1, w_2, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma).$$

Allgemeine Form der Funktion f bei Niggli: Lehrbuch der Mineralogie I, S. 108.

Spezialfälle:

$$\text{Hexagonal } \cos \psi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 - \frac{1}{2}(u_1 v_2 + u_2 v_1) + w_1 w_2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 - u_1 v_1 + w_1^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 - u_2 v_2 + w_2^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}},$$

$$\text{Rhombisch } \cos \psi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2} \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2}},$$

hieraus tetragonal für $a = b$

und kubisch „ $a = b = c$.

F. Identitätsabstand auf einer Gittergeraden bei Translationsgittern.

Der kürzeste Abstand J_c identischer Punkte auf einer Gittergeraden $[u, v, w]$ bei „einfachen Translationsgittern“ (Abb. 103 bis 109) ist

$$J_c^2 = u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2 u v a b \cos \gamma + 2 v w b c \cos \alpha + 2 w u c a \cos \beta.$$

(triklines Gitter)

¹ Die Richtung einer Geraden mit den Indizes $[u, v, w]$ ist im allgemeinen verschieden von der Richtung der Normalen auf der Netzebene mit den gleichen Indizes (u, v, w) ; nur im kubischen System fallen beide Richtungen zusammen.

Spezialfälle:

$$\text{Hexagonal } J_c = a \sqrt{u^2 + v^2 - uv + w^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2},$$

$$\text{Rhombisch } J_c = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2},$$

hieraus tetragonal für $a = b$
 und kubisch „, $a = b = c$.

Bei zusammengesetzten Translationsgittern (basiszentrierte, flächenzentrierte und innenzentrierte Translationsgruppen, Tab. 36) ergeben sich folgende Abweichungen:

$$\begin{array}{l} \text{basiszentriert} \\ \text{einfach flächenzentriert} \\ \Gamma'_m, \Gamma'_c \end{array} \left\{ \begin{array}{l} J_{bz} = \frac{1}{2} J_c \text{ für die Gerade}^1 [110], [1\bar{1}0] \\ J_{fz} = \frac{1}{2} J_c \text{ für die Geraden } \begin{cases} [110], [101], [011] \\ [1\bar{1}0], [10\bar{1}], [0\bar{1}1] \end{cases} \\ J_{iz} = \frac{1}{2} J_c \text{ für die Gerade } \begin{cases} [111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], \\ [11\bar{1}]. \end{cases} \end{array} \right.$$

G. Zonengesetz.

Unter einer „Zone“ versteht man alle zu einer Geraden parallelen Ebenen eines Kristalles; diese Gerade heißt „Zonenachse“.

Eine Ebene (h, k, l) gehört der Zone $[u, v, w]$ an, d. h. die Normale auf der Ebene steht senkrecht auf der Zonenachse $[u, v, w]$. wenn

$$uh + vk + wl = 0 \quad \text{ist.}$$

Zur Bestimmung der Indizes (h, k, l) einer Ebene, von der bekannt ist, daß sie den beiden Zonen $[u_1, v_1, w_1]$ und $[u_2, v_2, w_2]$ angehört, schreibt man die Indizes der Zonenachsen in folgender Weise nebeneinander, trennt die ersten und letzten Glieder ab und rechnet den mittleren Teil nach der Determinantenformel aus

$$\begin{array}{c} u_1 \left| \begin{array}{ccc} v_1 & \nearrow w_1 & \nearrow u_1 \\ v_2 & \searrow w_2 & \searrow u_2 \end{array} \right| \begin{array}{c} v_1 \\ w_1 \end{array} \\ u_2 \left| \begin{array}{ccc} v_1 & \nearrow w_1 & \nearrow u_1 \\ v_2 & \searrow w_2 & \searrow u_2 \end{array} \right| \begin{array}{c} v_2 \\ w_2 \end{array} \end{array}$$

Es ist somit

$$h : k : l = (v_1 w_2 - v_2 w_1) : (w_1 u_2 - w_2 u_1) : (u_1 v_2 - u_2 v_1).$$

Die Indizes $[u, v, w]$ einer Geraden, die gleichzeitig in der Ebene (h_1, k_1, l_1) und in der Ebene (h_2, k_2, l_2) liegt, d. h. die Indizes der Zonenachse berechnen sich in analoger Weise,

$$\begin{array}{c} h_1 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & \nearrow l_1 & \nearrow h_1 \\ k_2 & \searrow l_2 & \searrow h_2 \end{array} \right| \begin{array}{c} k_1 \\ l_1 \end{array} \\ h_2 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & \nearrow l_1 & \nearrow h_1 \\ k_2 & \searrow l_2 & \searrow h_2 \end{array} \right| \begin{array}{c} k_2 \\ l_2 \end{array} \end{array}$$

nämlich

$$u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

¹ Und für die Geraden, die aus den angegebenen dadurch hervorgehen, daß die angeschriebenen Indizes mit einem Minuszeichen versehen werden.

Von dem Zonengesetz wird bei der Auswertung von Laue-Aufnahmen Gebrauch gemacht.

Beispiel: Gesucht sind die Indizes der Ebene, welche den Zonen [103] und [023] angehört; sie lauten:

$$\begin{aligned} h : k : l &= (0 - 6) : (0 - 3) : (2 - 0) \\ &= \bar{6} : \bar{3} : 2. \end{aligned}$$

H. Strukturfaktoren.

Sind die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle, ausgedrückt in Bruchteilen der Kantenlänge (m_1, n_1, p_1), (m_2, n_2, p_2] usw. und die Atomnummern (Stellenzahlen im periodischen System Tab. 7) der verschiedenen in dem Gitter vorkommenden Atomarten A, B usw., so ist der Strukturfaktor¹

$$\Sigma = A e^{2\pi i(m_1 h + n_1 k + p_1 l)} + B e^{2\pi i(m_2 h + n_2 k + p_2 l)} + \dots,$$

wobei (h, k, l) die Indizes der reflektierenden Netzebenen bedeuten.

K 1. Körperzentriert-kubisches Gitter (Abb. 110).

2 Atome gleicher Art: (000) und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

$$\Sigma = 2 + e^{\pi i(h+k+l)}$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma &= 0 \text{ für } h+k+l = 2n+1 \\ \Sigma &= 2 \text{ für } h+k+l = 2n \end{aligned} \right\} n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

K 2. Flächenzentriert-kubisches Gitter (Abb. 111).

4 Atome gleicher Art: (000), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

$$\Sigma = 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}$$

$\Sigma = 0$, wenn h, k, l gemischt, d. h. gerade und ungerade Zahlen enthaltend,

$\Sigma = 4$ wenn h, k, l ungemischt, d. h. lauter gerade oder lauter ungerade enthaltend.

K 3. Cäsiumchlorid-Typus.

2 Atome verschiedener Art: A (000), B $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

$$\Sigma = A + B e^{\pi i(h+k+l)}$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma &= A + B, \text{ wenn } h+k+l = 2n \\ \Sigma &= A - B, \text{ „ } h+k+l = 2n+1 \end{aligned} \right\} n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Ist A nahezu $= B$, so fehlen meist die Reflexionen der Netzebenen mit Indizessumme $= 2n + 1$ auf dem Film.

¹ Betr. der Entstehung dieser Beziehung vgl. Abschnitt 19C.

K 4. Zinkblende-Typus.

4 Atome verschiedener Art besetzen je ein flächenzentriertes Gitter, deren Anfangspunkte in Richtung der Raumdiagonale um $\frac{1}{4}$ verschoben sind.

$$\begin{aligned}
 & A \quad (000) \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \\
 & B \quad \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right) \\
 \Sigma &= A \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right] + B \left[e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)} \right. \\
 & \quad \left. + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} \right] \\
 \Sigma &= \left(A + B e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right) \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right).
 \end{aligned}$$

Der 2. Faktor ist der gleiche Ausdruck wie beim flächenzentrierten Gitter K 2.

$$\left. \begin{aligned}
 \Sigma &= 0, \text{ wenn } h, k, l \text{ gemischt} \\
 \Sigma &= 4(A - B), \text{ wenn } h, k, l \text{ ungemischt} \\
 & \quad \text{und } h + k + l = 4n + 2 \\
 \Sigma &= 4(A + B), \text{ ,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\
 & \quad \text{und } h + k + l = 4n \\
 \Sigma &= 4(A \pm iB)^1, \text{ ,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\
 & \quad \text{und } h + k + l = 4n \pm 1
 \end{aligned} \right\} n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Spezialfall: Diamant $A = B$ gibt $|\Sigma| = 0$ bzw. $8A$ bzw. $4A\sqrt{2}$.

K 5. Steinsalz-Typus.

4 Atome verschiedener Art besetzen je ein flächenzentriertes Gitter, deren Anfangspunkte in Richtung der Raumdiagonalen um $\frac{1}{2}$ verschoben sind.

$$\begin{aligned}
 & A \quad (000) \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \\
 & B \quad \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}00\right) \left(0\frac{1}{2}0\right) \left(00\frac{1}{2}\right) \\
 \Sigma &= (A + B e^{\pi i(h+k+l)}) \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right) \\
 \Sigma &= 0, \text{ wenn } h, k, l \text{ gemischt} \\
 \Sigma &= 4(A + B), \text{ wenn } h, k, l \text{ ungemischt} \\
 & \quad \text{und } h + k + l = 2n \\
 \Sigma &= 4(A - B), \text{ ,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\
 & \quad \text{und } h + k + l = 2n + 1
 \end{aligned} \left\} n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

K 6. Flußspat-Typus.

4 Atome A und zweimal 4 Atome B besetzen je ein flächenzentriertes Gitter, deren Anfangspunkte in Richtung der Raumdiagonalen um $+\frac{1}{4}$ und $-\frac{1}{4}$ verschoben sind.

$$\begin{aligned}
 & A \quad (000) \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \\
 & B \quad \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right) \\
 & B \quad \left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right).
 \end{aligned}$$

¹ Somit $|\Sigma| = 4\sqrt{A^2 + B^2}$.

Der Strukturfaktor läßt sich durch passende Zusammenfassung so schreiben

$$\Sigma = \left(A + B e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} [1 + e^{\pi i(h+k+l)}] \right) (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

$\Sigma = 0$, wenn h, k, l gemischt

$$\left. \begin{array}{l} \Sigma = 4(A + 2B), \text{ wenn } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n \\ \Sigma = 4(A - 2B), \text{ ,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n+2 \\ \Sigma = 4A, \text{ ,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n \pm 1 \end{array} \right\} n=0, 1, 2, 3 \dots$$

K 7. Cuprit-Typus.

Atome der Sorte A bilden ein körperzentriertes, der Sorte B ein flächenzentriertes Gitter; die Anfangspunkte beider Gitter sind in Richtung der Raumdiagonalen um $\frac{1}{4}$ verschoben.

$$\begin{array}{l} A \quad (000) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \\ B \quad \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right) \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \right) \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right) \end{array}$$

$$\Sigma = A(1 + e^{\pi i(h+k+l)}) + B e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

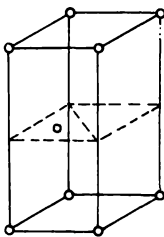


Abb. 256. Zelle der hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

$$\left. \begin{array}{l} \Sigma = 0 \quad \text{wenn } h, k, l \text{ gemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 2n+1 \\ \Sigma = A \quad \text{,, } h, k, l \text{ gemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 2n \\ \Sigma = 2A+4B \quad \text{,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n \\ \Sigma = 2A-4B \quad \text{,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n+2 \\ \Sigma = 4B \quad \text{,, } h, k, l \text{ ungemischt} \\ \text{und ,, } h+k+l = 4n \pm 1 \end{array} \right\} n=0, 1, 2 \dots$$

H 1. Hexagonale dichteste Kugelpackung (Abb. 256).

2 Atome gleicher Art mit den Koordinaten $(000) \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} \right)$.

$$\Sigma = 1 + e^{\frac{\pi i}{3}(2h+4k+3l)} = 1 + e^{\pi i l} e^{\frac{\pi i}{3}(2h+4k)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Sigma = 0 \quad \text{wenn } l \text{ ungerade} \\ \text{und ,, } h+2k = 3n \\ \Sigma = \bar{3} \quad \text{,, } l \text{ ungerade} \\ \text{und ,, } h+2k = 3n+1 \text{ oder } 3n+2 \\ \Sigma = 2 \quad \text{,, } l \text{ gerade} \\ \text{und ,, } h+2k = 3n \\ \Sigma = 1 \quad \text{,, } l \text{ gerade} \\ \text{und ,, } h+2k = 3n+1 \text{ oder } 3n+2 \end{array} \right\} n=0, 1, 2 \dots$$

J. Rhomboederbedingung.

Ein hexagonales Gitter, das in der Elementarzelle zwei weitere Atome mit den hexagonalen Koordinaten $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3})$ und $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3})$ enthält, läßt sich einfacher mit Hilfe einer rhomboedrigen Gitterzelle beschreiben (siehe Abschnitt A). Der Strukturfaktor in hexagonalen Koordinaten lautet

$$\Sigma = 1 + e^{\frac{2\pi i}{3}(h+2k+l)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(2h+k+2l)}$$

Es wird $\Sigma = 0$, wenn $h - k + l = 3n \pm 1$ ist, $n = 0, 1, 2, 3 \dots$, d. h. es fehlen alle Linien, für die $h - k + l$ nicht eine durch 3 ohne Rest teilbare Zahl ist.

Enthält also eine Röntgenaufnahme eines hexagonalen Kristalles nur solche Linien, für die bei hexagonaler Indizierung

$$\left. \begin{array}{l} \text{entweder } h - k + l = 3n \\ \text{oder } k - h + l = 3n \end{array} \right\} n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

ist (Rhomboederbedingung)¹, so kann die Gitterstruktur mit einer rhomboedrigen Gitterzelle beschrieben² werden.

Die zweite Form der Rhomboederbedingung, die durch Vertauschen der Indizes h und k erhalten wird, nämlich

$$k - h + l = 3n,$$

entspricht einer anderen Aufstellung des Rhomboeders; die Koordinaten der zwei inneren Atome in Abb. 252 lauten dann $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$ und $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$.

¹ Ein Vergleich der Hullschen Kurven für ein gewöhnliches hexagonales Gitter (Abb. 149) und für ein rhomboedrisches Gitter (Abb. 150) zeigt, daß im letzteren Falle nur die Linien auftreten, für die entweder $h - k + l$ oder $k - h + l$ eine durch 3 ohne Rest teilbare Zahl ist, Vgl. auch das Beispiel auf S. 351.

² Transformationsformeln für die Indizes vgl. Abschnitt 31 B.

Literaturverzeichnis.

I. Erzeugung der Röntgenstrahlen.

Zusammenfassende Darstellungen:

Großmann, G.: Physikalische und technische Grundlagen der Röntgentherapie. 300 S. Berlin: Urban und Schwarzenberg 1925.

(Röntgenröhren und Röntgenapparate.)

Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 254 S. Berlin: Julius Springer 1924.

Hilfsbücher für Hochvakuumarbeiten:

Angerer, E. v.: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. 116 S. Braunschweig: Fr. Vieweg 1924.

Götz, A.: Physik und Technik des Hochvakuums. 2. Aufl. 260 S. Braunschweig: Fr. Vieweg 1926.

Einzelnachweise:

1. Metallröntgenröhren:

Becker, K. und Ebert, F.: Metallröntgenröhren. 62 S. Braunschweig: Fr. Vieweg 1925.

Günther, P. und Stranski, I.: Zeitschr. f. physikal. Chemie. **106**, 433. 1923.

Hadding, A.: Zeitschr. f. Physik **3**, 369. 1920.

Lange, H.: Ann. d. Physik **76**, 455. 1925.

Ott, H.: Physikal. Zeitschr. **27**, 598. 1926.

Stintzing, H.: Zeitschr. f. physikal. Chemie **107**, 168. 1923.

Wever, F.: Zeitschr. f. Physik **14**, 410. 1923.

2. Röntgenapparate:

Glocker, R.: Konstruktionsprinzipien von Röntgenapparaten. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **15**, 174. 1924.

Glocker, R. und Kaupp, E.: Einfluß der Spannungsform auf das Spektrum der Röntgenstrahlung. Zeitschr. f. techn. Physik **7**, 434. 1926. — Messung der Röhrenspannung auf spektroskopischem Wege. Strahlentherapie **22**, 160. 1926.

3. Röntgenstrahlenschutz:

Glocker, R.: Übersicht über moderne Strahlenschutzeinrichtungen. Naturwissenschaften **12**, Nr. 9. 1924. — Strahlenschutzvorschriften. Strahlentherapie **22**, 193. 1926.

II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen.

Zusammenfassende Darstellungen:

Cermak, P.: Die Röntgenstrahlen. 130 S. Leipzig: J. A. Barth 1923.

Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 254 S. Berlin: Julius Springer 1924.

Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. (Tabellen der Absorptions- und Streukoeffizienten.) Berlin: Julius Springer 1927. 5. Aufl. Ergänzungsband.

Einzelnachweise:

Berthold, R. und Glocker, R.: Ionisation und photographische Wirkung. Zeitschr. f. Physik **31**, 259. 1925.

- Bothe, W.: Absorption und Zerstreuung. Handbuch d. Physik **23**, 307. 1926.
 Busse, W.: Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Physik **34**, 11. 1925.
 Glocker, R.: Grundlagen der Intensitätsmessung. Zeitschr. f. techn. Physik **7**, 571. 1926. — Grundgesetze der Röntgenstrahlenwirkung. Zeitschr. f. Physik **40**, 479. 1926 und **42**. 1927 (im Druck).
 Schlechter, E.: Quantitatives über die Wirkung von Verstärkungsschirmen. Physikal. Zeitschr. **24**, 29. 1923.

III. Materialprüfung mit der Absorptionsmethode.

Zusammenfassende Darstellungen:

1. Clark, G. L.: Applied X-Rays. (S. 92—98.) McGraw-Hill Publishing Co. New York 1927.

Einzelnachweise:

1. Glocker, R., Berthold, R. und Neeff, Th.: 1. Mitteilung über bewegte Blenden für Metalluntersuchungen. Naturwissenschaften **12**, 86. 1924.
2. John, A. St.: Untersuchung von Körpern unregelmäßiger Form. Chem. and Metall. Eng. **29**, 280. 1923.
3. Kantner und Hermann: Untersuchung von Schweißstellen. Z. V. d. I. **71**, 571. 1927.
4. Neeff, Th.: Erkennbarkeit kleiner Schwärzungsverschiedenheiten, Einfluß von Spannung, Brännfleckgröße, Schwärzungsgrad usw. auf die Nachweisbarkeit von Fehlstellen, Angabe der Konstruktionsprinzipien für Rasterblenden. Zeitschr. f. techn. Physik **6**, 208. 1925.
5. Pilon, H. und Laborde, A.: Untersuchung von Körpern unregelmäßiger Form. Compt. Rend. **183**, 658. 1926.
6. Röntgen, W. C.: Röntgenbild eines Jagdgewehres. Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Mai 1897.
7. Sterzel, K. A.: Diskussion der theoretischen Grundlagen der Röntgenmaterialprüfung, insbesondere für Eisen. Zeitschr. f. techn. Physik **5**, 22. 1924.
8. Zacher, F.: Praktische Anwendungsbeispiele und umfangreiches Literaturverzeichnis der bis 1922 erschienenen Arbeiten. Feinmechanik 1922. Nr. 3.

IV. Spektralanalyse.

Zusammenfassende Darstellungen und Tabellenwerke:

- Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 254 S. Berlin: Julius Springer 1924.
 Günther, P.: Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. 61 S. Berlin: Julius Springer 1924.
 Landolt-Börnstein: Physikal.-chemische Tabellen. (Wellenlängentabellen bearbeitet von Behnken.) 5. Aufl., Ergänzungsband 1927. Berlin: Julius Springer.

Einzelnachweise¹:

1. Röntgenspektrographen.
 Friedrich, W. und Seemann, H.: Fenstermethode. Physikal. Zeitschr. **20**, 55. 1919.
 Günther, P. und Stranski, I.: Röntgenspektrograph für chemische Analysen. Zeitschr. f. physikal. Chemie **106**, 433. 1923.

¹ Ein vollständiges Literaturverzeichnis der bis Anfang 1924 erschienenen Arbeiten ist in dem Siegbahnschen Buch enthalten.

- Hadding, A.: Röntgenspektrograph für chemische Analysen. *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **122**, 195. 1922.
- Seemann, H.: Schneiden- und Lochkammermethode. *Annal. d. Physik* **49**, 470. 1916. *Physikal. Zeitschr.* **18**, 242. 1917. — Spektrograph für kurze Wellenlängen. *Zeitschr. f. techn. Physik* **3**, 57. 1922. — Spektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 10. 1926.
- Siebahn, M., Lindh, A. E. und Stensson, N.: Spektrograph für chemische Analysen. *Zeitschr. f. Physik* **4**, 61. 1921.
- Siegbahn, M. und Thoræus, R.: Hochvakuumspektrograph. *Journ. of Opt. Soc. Americ.* **13**, 235. 1926.
- Stintzing, H.: Spektrograph für chemische Analysen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **108**, 51. 1923. *Physikal. Zeitschr.* **24**, 469. 1922.
2. Wellenlängenbestimmungen¹:
- Coster, D. und Mulder, F. P.: L-Serie von Rb bis Sn. *Zeitschr. f. Physik* **38**, 264. 1926.
- Cork, I. M. und Stephenson, B. R.: K-Serie von Sn bis Bi. *Physical Review* **27**, 103, 138, 530. 1926.
- Friman, E.: L-Serie von W bis U. *Zeitschr. f. Phys.* **39**, 813. 1926.
- Jönsson, E.: Intensitäten der Linien der L-Serie. *Ebenda* **36**, 426. 1926.
- Leide, A.: K-Serie von Cu bis W. *Ebenda*, **39**, 686. 1926.
- Thoræus, R.: L-Serie von Cr bis Rb. *Phil. Mag.* **1**, 312. 1926.
3. Anwendungen der Spektralanalyse:
- Coster, D.: Quantitative Analysen mit der Emissionsmethode. *Chem. News* **127**, 65. 1923.
- Coster, D. und Nishina, Y.: Fehlerquellen bei quantitativen Analysen. *Ibid.* **130**, 149. 1925.
- Coster, D. und Hevesy, G. v.: Entdeckung des Elementes Hafnium. *Nature* **111**, 79. 1923.
- Dehlinger, U., Glocker, R. und Kaupp, E.: Nachweis der seltenen Erde Z = 61. *Naturwissenschaften* **14**, 772. 1926.
- Glocker, R. und Frohnmayer, W.: Quantitative Spektralanalysen mit der Absorptionsmethode. *Ann. d. Physik* **76**, 369. 1925.
- Goldschmidt, V. M. und Thomassen, L.: Mineralanalysen auf röntgenspektroskopischem Weg. *Norsk. Geolog. Tidsskr.* **7**, 61. 1923. *Norweg. Akad. Ber.* 1924. Nr. 5.
- Günther, P. und Stranski, I.: Fehlerquellen bei quantitativen Spektralanalysen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **118**, 257. 1925.
- Günther, P. und Wilcke, G.: Messung der Linienintensitäten durch Auszählung der Silberkörnchen. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **119**, 219. 1926.
- Hadding, A.: Quantitative Spektralanalysen nach der Emissionsmethode. *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **122**, 195. 1922.
- Hevesy, G. v.: Quantitative Bestimmung des Hafniumgehaltes auf röntgenspektroskopischem Weg. *Das Element Hafnium*. Berlin: Julius Springer 1927.
- Stintzing, H.: Fehlerquellen bei quantitativen Spektralanalysen. *Physikal. Zeitschr.* **27**, 484. 1926.
- Tacke, I. und Berg, O.: Entdeckung der Elemente Masurium und Rhenium. *Naturwissenschaften* **13**, 571. 1925.
- Thomassen, L.: Mineralanalysen auf röntgenspektroskopischem Weg. *Mitteilungen des Norweg. Rohstoffkomitees Nr. 21*. 1926.

¹ Aufgeführt sind nur die neueren Arbeiten seit 1925.

V. Interferenzmethoden.

Zusammenfassende Darstellungen:

- Bragg, W. H. und Bragg, W. L.: X-rays and Crystal Structure. 322 S. London: G. Bell 1924.
- Clark, G.: Applied X-rays. 251 S. London: McGraw Hill 1927.
- Ewald, P.: I. Kristalle und Röntgenstrahlen. 327 S. Berlin: Julius Springer. 1923. — II. Handbuch der Physik **24**, 191—369. Ebenda 1927.
- Mark, H.: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. 528 S. (Ausführliche Anleitung zu Strukturbestimmungen.) Leipzig: J. A. Barth 1926.
- Wyckoff, R.: The Structure of Crystals. New York: Chem. Cat. Comp. 462 S. 1924.

Einzelnachweise:

16. und 17. Kristallographische Grundlagen.

- Niggli, P.: I. Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. 576 S. Berlin: Gebr. Bornträger 1918. — II. Lehrbuch der Mineralogie **1**, 2. Aufl., 712 S. Ebenda 1924.

18. Debyeaufnahmen.

- Debye, P. und Scherrer, P.: Prinzip der Pulverdiagramme. Physikal. Zeitschrift **17**, 271. 1916. — **18**, 291. 1917.
- Hull, A.: Prinzip der Pulverdiagramme. Physical Review **10**, 661. 1917.
- Cork, I. M.: Schrumpfung phot. Filme. Journ. Opt. Soc. of Americ. **11**, 505. 1925.
- Ebert, F.: Aufspaltung von Debyeringen bei Graphit. Greifswalder Diss. 1925.
- Küstner, H.: Scharfe Linien mit der Fadenmethode. Physikal. Zeitschr. **23**, 257. 1922.
- Blake, C. F.: Absorptionskorrektion. Physical Review **26**, 60. 1925.
- Hadding, A.: Absorptionskorrektion. Zentralbl. f. Mineral. **20**, 631. 1921.
- Ott, H.: Absorptionskorrektion. Bayer. Akad. Ber. S. 31. 1924. — Physikal. Zeitschr. **24**, 209. 1923.
- Wyckoff, R. G.: Absorptionskorrektion. Zeitschr. f. Kristallogr. **59**, 55. 1923.
- Lehmann, W. M.: Debyekamera, Schwenkblende. Ebenda **60**, 379. 1924.
- Schleede, A. und Gantzkow, H.: Debyekamera, Vakuum. Zeitschr. f. Physik **15**, 184. 1923.
- Westgren, A. und Phragmen, G.: Debyekamera, hohe Temp. Zeitschr. f. physikal. Chem. **102**, 1. 1922.
- Keesom, W. H. und de Smedt, J.: Debyekamera, tiefe Temp. Akad. Amsterdam **33**, 571. 1924.
- Mark, H. und Pohland, E.: Debyekamera, tiefe Temp. Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 293. 1925.
- Simon, F. und Simson, C. v.: Debyekamera, tiefe Temp. Zeitschr. f. Physik **25**, 160. 1925.
- Davey, W. P.: Vielfachkamera. Gen. Electr. Rev. S. 565. 1922. — S. 127. 1926.
- Hull, A.: Vielfachkamera. Journ. Frankl. Inst. **193**, 189. 1922. — Ders.: Große Kamera. Physical Review **17**, 571. 1921.
- Jette, E. R. und Phragmen, G.: Präzisionsbest. von Gitterkonstanten. J. Inst. of Metals **31**, 193. 1924.
- Dehlinger, U.: Präzisionsbest. von Gitterkonstanten. Zeitschr. f. Kristallogr. **65**, 161. 1927.
- Seemann, H.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Ann. d. Physik **59**, 455. 1919.
- Bohlin, H.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Ebenda **61**, 421. 1920.
- Kirchner, F.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Ebenda **69**, 59. 1922.
- Lange, H.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Ebenda **76**, 455. 1925.

Sacklowski, A.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Ebenda **77**, 241. 1925.
 Westgren, A. und Phragmen, G.: Seemann-Bohlin-Verfahren. Phil. Mag. **50**, 311. 1925.

19. Auswertung von Debyeaufnahmen. I.

Simon, A. und Schmidt, Th.: Anwendungsbeispiele. Kolloid-Zeitschr. Erg.-Bd. **36**, 65. 1925.
 Stollenwerk, W.: Anwendungsbeispiele. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **156**, Nr. 1/2. 1926.
 Dietzel, Th.: Anwendungsbeispiele. Diss. Karlsruhe, Glasforschungslab. 1926.
 Riedel, W.: Anwendungsbeispiele. Ebenda 1927.
 Bredig, G. und Allolio, R.: Debeyaufnahmen von katalytisch wirkenden Metallen. Zeitschr. f. physikal. Chem. **126**, 41. 1927.

20. Auswertung von Debyeaufnahmen. II.

Johnson, A. und Töplitz, O.: Mathemat. Auswertungsverfahren. Physikal. Zeitschr. **19**, 47. 1918.
 Runge, C.: Mathemat. Auswertungsverfahren. Ebenda **18**, 509. 1917.
 Hull, A. W. und Davey, W. P.: Graph. Auswertungsverf. Physcial Review **17**, 549. 1921.

21. Laueaufnahmen.

Friedrich, W., Knipping, P. und v. Laue, M.: Grundlegende Arbeit über Beugung der Rstr. in Kristallen. Bayer. Akad. Ber. S. 303. 1912.
 v. Laue, M. und von der Lingen: Kamera für hohe Temperaturen. Physikal. Zeitschr. **15**, 75. 1914.
 Groß, R.: Indexfeld. Zentralbl. f. Mineralog. 1918.
 Schiebold, E. und Sachs, G.: Bestimmung der Kristallorientierung aus Laueaufnahmen. Zeitschr. f. Kristallogr. **63**, 34. 1926.
 Hartree, D. R.: Atomfaktoren (Streuvermögen verschiedener Atomarten). Phil. Mag. **46**, 1091. 1923; **50**, 289. 1925.

22. Drehkristall- und Spektrometerverfahren.

Schiebold, E.: Zus. Darstellung über Apparaturen u. Auswertung mit ausführl. Literaturverzeichnis. Fortschr. d. Mineralog. **11**, 113. 1927.
 Hermann, K.: Kristalljustierungsvorrichtung. Ztschr. f. Kristallogr. **62**, 218. 1925.
 Friauf, J.: Berechnung der Drehherzform. Journ. Opt. Soc. Americ. **11**, 289. 1925.
 Polanyi, M. und Weißenberg, K.: Schichtlinienbeziehung. Zeitschr. f. Physik **9**, 123. 1922. **10**, 44. 1922.
 Mark, H. und Weißenberg, K.: Graph. Auswertung. Ebenda **17**, 301. 1923.
 Schiebold, E.: Graph. Auswertung. Ebenda **28**, 355. 1924.
 Mark, H. und Polanyi, M.: Bestimmung der Gleitrichtung von Metalleinkristallen. Ebenda **18**, 75. 1923.

Beispiele für Strukturbestimmungen mit dem Drehkristallverfahren:

Basche, W. und Mark, H.: Baryt, Anhydrit. Zeitschr. f. Kristallogr. **64**, 1. 1926.
 Hofmann, H. und Mark, H.: Oxalsäure. Zeitschr. f. physikal. Chem. **111** 322. 1924.
 Hassel, O. und Mark, H.: Wismut. Zeitschr. f. Physik **23**, 269. 1924. — Graphit. Ebenda **25**, 317. 1924.
 Mark, H. und Wigner, E.: Schwefel. Zeitschr. f. physikal. Chem. **111**, 398. 1924.
 Mark, H. und Weißenberg, K.: Harnstoff. Zeitschr. f. Physik. **16**, 1. 1923.
 Ott, H.: Karborund. Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 515. 1925; **62**, 201. 1925; **63**, 1. 1926.

- Mark, H.: Beschreibung von Ionisationsspektrometern. Buch S. 185.
 Weißenberg, K.: Röntgengoniometer. Zeitschr. f. Physik **23**, 229. 1924.
 Böhm, J.: Röntgengoniometer. Ebenda **39**, 557. 1926.

23. Bestimmung der Raumgruppe und Atomlagen.

Tabellen zur Raumgruppenbestimmung:

- Niggli, P.: (I.) l. c.
 Mark, H.: l. c. (Tabellen von P. Rosbaud berechnet).
 Wyckoff, R.: Tabellen der Auslöschungskriterien. Zeitschr. f. Kristallogr. 1913 bis 1927. — The analytic expression of the results of the Theory of Space-groups. Washington 1922 (zur Zeit vergriffen).

Einzelnachweise:

- Hettich, A.: Ätzfiguren. Zeitschr. f. Kristallogr. **64**, 265. 1926.
 Nehmitz, A.: Ätzfiguren. Ebenda **65**, 291. 1927.
 Beispiele für Raumgruppenbestimmung siehe Literatur zu 21.

24. Beschreibung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer chemischer Stoffe und Grundzüge der Kristallchemie.

Tabellen von Kristallstrukturen:

- Ewald, P. (I) und (II): l. c.
 Ewald, P. und Hermann, C.: Strukturbericht, abgedruckt in Zeitschr. f. Kristallogr., ab Anfang 1927.
 Wyckoff, R.: International Critical Tables **1**, 340. New York: Mc Gray 1926.

Einzelnachweise:

- Grimm, H.: Zusammenfassender Bericht über Kristallchemie und Atomchemie. Handbuch der Physik **24**, 466. 1927.
 Goldschmidt, V. M.: Konstanz der Atomradien. Norw. Akad. Ber. Nr. 2. 1926. — Gesetze des Kristallbaues. Ebenda Nr. 8. 1926. — Anwendungen der Kristallbaugesetze. Zeitschr. f. Techn. Phys. **8**, 251. 1927.
 Niggli, P.: Gesetze des Kristallbaues. Zeitschr. f. Kristallogr. **56**, 12. 1921; **60**, 249. 1924. **63**, 49. 1926.
 Dehlinger, U.: Struktur der Antimonoxyde. Ebenda 1927.
 Dehlinger, U. und Glocker, R.: Struktur der Antimonoxyde. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1927.
 Weißenberg, K.: Systematik der Atomgruppen in Gittern. Zeitschr. f. Kristallogr. **62**, 13 u. 52. 1925. — Zeitschr. f. Physik **34**, 406ff. 1925. — Zeitschrift f. Elektrochemie **32**, 470. 1926.
 Reis, A.: Beziehungen zwischen Molekülbau und Kristallbau. Zeitschr. f. Physik **1**, 308. 1920. — Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1543—1553. 1926.
 Brill, R.: Beispiel für die Anwendung der Weißenbergschen Systematik bei Strukturbestimmungen. Zeitschr. f. Kristallogr. **65**, 85 u. 93. 1927.

25. Struktur von Legierungen¹.

Zusammenfassende Darstellungen.

1. Metallographische Daten:

- Czochralski, J.: Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. 292 S. Berlin, Julius Springer 1924.

¹ Für jede Legierungsreihe sind nur die umfassendsten, bzw. neuesten Bestimmungen angegeben. Sämtliche Arbeiten sind bei Wyckoff: Intern. Crit. Tables 1926 zusammengestellt.

- Goerens, P.: Einführung in die Metallographie. 3. Aufl., 344 S. Halle: W. Knapp 1922.
- Sachs, G.: Mechanische Technologie der Metalle. 319 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1925.
- Tammann, G.: Lehrbuch der Metallographie. 450 S. 3. Aufl. Leipzig: L. Voss 1923.
2. Röntgenographische Daten (Strukturtabellen):
- Wyckoff, R.: International Critical Tables 1, 348—352. New York: Mc Gray. 1926.

Einzelnachweise:

- van Arkel, E.: Mo—W. *Physica* **6**, 64. 1926.
- Barth, T. und Lunde, G.: Mischkristallbildung. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **122**, 293. 1926.
- Davey, W. P.: Ag—Al, Ag—Sn, Cu—Si. *Transact. of the Americ. Soc. f. Steel Treating* **6**, 375. 1924.
- Holgersson, S.: Au—Ag, Ni—Cu. *Ann. d. Physik* **79**, 35. 1926.
- Holgersson, S. und Sedström, E.: Pd—Au, Pd—Cu. *Ebenda* **75**, 143. 1924.
- Hüttig, G.: Vagabundierende Gitterbestandteile. *Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie*, **18**, H. 1. Berlin: Gebr. Bornträger 1924.
- Johansson, C. H. und Linde, J. O.: Pd—Cu. *Ann. d. Physik* **78**, 439. 1925.
- Lange, H.: Au—Cu. *Ebenda* **76**, 476. 1925.
- Krüger, F. und Sacklowski, A.: Ag—Pd, Pd + H, Ag—Pd + H. *Ebenda* **78**, 72. 1926.
- Mac Keehan: Pd + H. *Physical Review* **21**, 334. 1923; **21**, 402. 1923.
- Owen, E. A. und Preston, G. D.: Al—Mg. *Pro. Phys. Soc.* **36**, 14. 1923.
- Phebus-Blake: Al—Zn, Cr—Ni, Pb—Sn. *Physical Review* **25**, 107. 1925.
- Sacklowski, A.: Cu—Ni, Mg—Pb, Mg—Sn. *Ann. d. Physik* **77**, 241. 1925.
- Phragmen, G.: Fe—Si. *Stahl u. Eisen* **45**, 51 u. 211. 1925.
- Vegard, L.: Mischkristalle. *Zeitschr. f. Physik* **5**, 17 u. 393. 1921.
- Weiß, R.: Cu—Sn. *Proc. of the Roy. Soc.* **108**, 643. 1925.
- Westgren, A. und Phragmen, G.: Fe, Fe + C. *J. Iron and Steel Inst.* **105**, 241. 1922; **109**, 159. 1924. — Cu—Al. *Journ. of the Inst. of Metals* **31**, 193. 1924. — Cu—Zn, Ag—Zn, Au—Zn. *Phil. Mag.* **50**, 311. 1925. — Verwandtschaft von Legierungsstrukturen. *Z. f. Metallkunde* **18**, 279. 1926. — Unterschied zwischen festen Lösungen u. Metallverbindungen. *Kolloid-Zeitschr. (Zsigmondy-Festschrift)* **36**, 86. 1925. — Cr—C. *Schwed. Akad. Ber.* **2**, 3. 1926. — W—C, Mo—C. *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **156**, 27. 1926.
- Wever, F.: Cementit. *Mitt. K. W. I. f. Eisenforsch.* **4**, 67. 1922. — Austenit. *Stähle. Ebenda* **3**, 45. 1921.
- Wever, F. und Rütten, P.: Fe—C. *Ebenda* **6**, 1. 1924.

26. Bestimmung der Kristallgröße.

- Baß, A.: Korngrößenbestimmung von 10—100 μ . *Diss. Stuttgart* 1927.
- Bredig, G. und Allolio, R.: Katalysatoren. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **126**, 41. 1927.
- v. Laue, M.: Theorie der Verbreiterung von Interferenzlinien. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **64**, 115. 1926.
- Scherrer, P. in Zsigmondy: Submikroskopisch kleine Kristalle. *Lehrbuch der Kolloidchemie* 3. Aufl., S. 401ff. Leipzig: O. Spamer 1920.
- De Smedt: Bestimmung des Polymerisationsgrades. *Bull. Soc. Chem. Belg.* **10**, 366. 1924.
- Wever, F.: Abbinden von Zement. *Zement Nr. 12.* 1926.

27. Faserdiagramme.

- Herzog, R., Jancke, W. und Polanyi, M.: Erste Beobachtung von Faserstrukturen. *Zeitschr. f. Physik* **3**, 343. 1920.
 Polanyi, M.: Theorie der Faserstruktur. *Ebenda* **7**, 149. 1921.
 Polanyi, M. und Weißenberg, K.: Theorie der Faserstruktur. *Ebenda* **9**, 123. 1922. **10**, 44. 1922. — *Z. f. techn. Phys.* **4**, 199. 1923.
 Weißenberg, K.: Anisotropieklassen der Faserstruktur. *Ann. d. Physik* **69**, 409. 1922. — *Spiral- u. Ringfaser. Zeitschr. f. Physik* **8**, 20. 1921.
 Glocker, R.: Auswertung mit „Drehkurven“. *Ebenda* **31**, 386. 1925.
 Wever, F.: Flächenpolfigur. *Ebenda* **28**, 69. 1924.
 Sachs, G. und Schiebold, E.: Flächenpolfigur. *Z. d. V. D. I. S.* 1557. 1925.
 Göler, V. und Sachs, G.: Flächenpolfigur. *Zeitschr. f. Physik* **81**, 873. 1927.

28. Technische Anwendung von Faserdiagrammen.

Wachstumsstrukturen:

- Mark, H.: Zusammenf. Bericht. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **61**, 75. 1925.
 Glocker, R. und Kaupp, E.: Elektrolyt. Niederschläge Ag., Cr., Cu, Fe, Ni. *Zeitschr. f. Physik* **24**, 121. 1924.
 Bozorth, R.: Cu, Fe, Ni. *Physical Review* **26**, 390. 1925.
 Clark, G. und Frölich, P.: Elektrolyt.-Ni. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **31**, 655. 1925.
 Clark, G., Frölich, P. und Arbor: Elektrolyt—Pb. *Ebenda* **32**, 295. 1926.
 Herzog, R., Jancke, W. und Polanyi, M.: Cellulosefasern. *Zeitschr. f. Physik* **3**, 343. 1920.
 Herzog, R. und Jancke, W.: Cellulosefasern. *Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 2162. 1920.

Deformationsstrukturen von Metallen:

- Polanyi, M.: Biegegleitung u. Entstehung von Faserstr. *Zeitschr. f. Physik* **17**, 42. 1923.
 Polanyi, M. und Schmid, E.: Biegegleitung u. Entstehung von Faserstr. *Z. f. techn. Phys.* **5**, 580. 1924.
 Masing, G. und Polanyi, M.: Verfestigung von Metallen. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **2**, 177. 1923.
 Körber, F.: Faserstruktur und Verfestigung. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **29**, 295. 1923.

Ziehstrukturen von Drähten:

- Ettisch, M., Polanyi, M. und Weißenberg, K.: (Al, Cu, Fe, Mo, Pd, W). *Zeitschr. f. Physik* **7**, 181. 1921. — *Zeitschr. f. physikal. Chem.* **99**, 332. 1921.
 Ono, A.: (Cu). *Mem. Coll. Eng. Fukuota* **2**, 241. 1922.

Druckstrukturen:

- Sachs, G. und Schiebold, E.: (Al). *Z. d. V. D. I. S.* 1557. 1925. — *Naturwissensch.* **13**, 964. 1925.

Walzstrukturen:

- Nishikawa, S. und Asahara, G.: (Ag, Sn, Cd, Tl) *Physical Review* **15**, 38. 1920.
 Uspenski, N. und Konobejewski, S.: (Al, Cu, Pt). *Zeitschr. f. Physik.* **16**, 215. 1923. (Russisch 1922 veröffentl.)
 Mark, H. und Weißenberg, K.: (Al, Ag, Au, Cu, Pt). *Ebenda* **14**, 328. 1923; **16**, 314. 1923.
 Wever, F.: (Al, Fe). *K. W.-Inst. f. Eisenforsch.* **5**, 69. 1923. — *Zeitschr. f. Physik* **28**, 69. 1924.
 Glocker, R.: (Ag). *Zeitschr. f. Physik* **41**, 386. 1925.
 v. Göler und Sachs, G.: (Al, Cu). *Ebenda* **41**, 873 u. 889. 1927.

Dehnungsstrukturen von organischen Stoffen:

- Katz, J.: Zusammenfassender Bericht, insbesondere über Kautschuk. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **3** u. **4**. Berlin: Julius Springer 1925/26.
 Katz, J. und Mark, H.: Hydratcellulose. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **31**, 105. 1925.
 Katz, O. und Gerngroß, F.: Gelatine. *Naturwiss.* **44**, 901. 1925.
 Hauser, E. und Mark, H.: Erklärung der Faserstruktur von Kautschuk. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **32**, 463. 1926.

Rekristallisationsstrukturen:

- Glocker, R.: Ag-Bleche. *Zeitschr. f. Physik.* **31**, 386. 1925.
 Glocker, R. und Kaupp, E.: Ag-Bleche. *Z. f. Metallkunde* **16**, 180. 1924.
 Glocker, R., Kaupp, E. und Widmann, H.: Ag-Bleche. *Ebenda* **17**, 353. 1925.
 Glocker, R. und Widmann, H.: Al-, Ag-, Cu-Bleche. *Ebenda* **18**, 41. 1927.
 Widmann, H.: Wirkung von Verunreinigungen bei Ag u. Cu. *Zeitschr. f. Physik (im Druck)*. 1927.
 Baß, A.: Messing-Bleche. *Diss. Stuttgart* 1927.
 v. Göler und Sachs, G.: Cu-Bleche. *Zeitschr. f. Physik* **41**, 889. 1927. — Al-Drähte. *Zeitschr. f. Metallkunde* **19**, 90. 1927.
 Sachs, G. und Schiebold, E.: Al-Drähte. *Zeitschr. f. Metallkunde* **17**, 400. 1925.
 Schmid, E. und Wassermann, G.: Cu-Drähte. *Zeitschr. f. Physik* **40**, 451. 1926; **42**, 779. 1927.
 Köster, W.: Nachweis der Rekristallitlage von Cu durch Tiefätzung. *Zeitschr. f. Metallkunde* **18**, 112. 1926.
 Tammann, G. und Müller, A.: Nachweis der ger. Kristallitlage durch das Verfahren des maximalen Schimmers. *Ebenda* **18**, 69. 1926.

29. Innere Spannungen in Kristallen und Kristallhaufwerken.

- van Arkel, E.: Verbreiterung von Debyelinien u. Verfestigung. *Physica* **5**, 208. 1925.
 Becker, K.: Verbreiterung von Debyelinien u. Verfestigung. *Zeitschr. f. Physik* **42**, 226. 1927.
 Clark, G.: Anwendung des Röntgenverfahrens zum Nachweis von Gußspannungen. *Buch*, S. 231 ff.
 Czochralski, J.: Gitterdeformationen auf Lauebildern. *Buch*, S. 181 ff.
 Dehlinger, U.: Verbreiterung von Debyelinien und Berechnung der Art der Gitterstörungen. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **65**, 162. 1927.
 Gross, R.: Deutung des Asterismus von Lauebildern. *Zeitschr. f. Metallkunde* **16**, 344. 1924.
 Leonhardt, J.: Deutung des Asterismus von Lauebildern. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **61**, 100. 1925.
 Koref, F.: Kristallvergütung. *Zeitschr. f. Metallkunde* **17**, 213. 1925.
 v. Laue, M.: Theorie der Interferenzen gestörter Gitter. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **64**, 115. 1926.
 Masing, G.: Zusammenfass. Bericht über Rekristallisation u. Kristallvergütung. *Wiss. Veröffentl. d. Siemenskonzern* **4**, 230. 1925.
 Rinne, F.: Asterismus von Lauebildern. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **59**, 230. 1924.
 Schiebold, E.: Zusammenfass. Bericht über Verfestigung und Röntgenbild. *Zeitschrift f. Metallkunde* **16**, 417. 1924.

Sachverzeichnis.

- Ableitungskoeffizienten 146.
Absorptionsanalyse 135ff.
— Anwendungsbeispiele 139ff.
Absorptionsgesetze 39ff., 44.
— Anwendungsbeispiele 347ff.
Absorptionskante 40, 43, 45, 92, 97, 104, 135ff.
Absorptionskoeffizient 39.
Absorptionskorrektur 175.
Absorptionsmethode, Allgemeines 2, 59ff.
— Anwendungsbeispiele 73ff.
— Dicke des Stückes 61.
— Entwicklungsverfahren 65.
— Expositionszeit 61.
— Kostenberechnung 77.
— Leistungsfähigkeit 73.
— Leuchtschirmbeobachtung 70.
— Praktische Regeln 68.
— Rasterblenden 62, 70ff.
— Sekundärstrahlung 63.
— Spannung der Röhre 61.
— Tiefenbestimmung 78.
— Vorzüge des Verfahrens 69.
— Zeichenschärfe der Röhre 64.
Absorptionsspektrum 92, 103ff., 135ff.
Absorptionssprung 43, 103, 137.
Achsenabschnitte bei Kristallen 146.
Achsenysteme, kristallographische 150, 350.
Achsentransformation 353.
Additivitätsgesetz bei Mischkristallen 282.
Amorphe Körper 145, 151, 297, 298, 331.
Angström 11, 83.
Anisotropie der Kristalle 145.
Anspruchungsvermögen von Netzebenen 195.
Anode 4.
Antikathode 4.
— Eigenstrahlung 12, 14, 171.
Antimonbestimmung 134, 140.
Antimonoxyde, Struktur 270ff.
Asterismus 342ff.
Atom Aufbau von Kristallen 144, 151ff., 246ff., 253ff.
Atomgewicht 41.
Atomgewichtsberechnung bei Mischkristallen 281.
Atomgruppentheorie 275.
Atomnummer 40, 93, 136.
Atomprozent 282.
Atomradien 247, 273, 274.
Atomsubstitution bei Mischkristallen 280.
Atomzahl 40, 93, 136.
Auflösungsvermögen 85, 178, 180, 181.
Auslöschungskriterien für Raumgruppen 164ff., 246, 249.
Backstein, Schutzwirkung 36.
Barytstein, Schutzwirkung 36.
Bariumbestimmung 139.
Basis eines Gitters 154.
Beton, Schutzwirkung 36.
Beugung der Röntgenstrahlen 2, 47ff., 82.
Beugungswinkel bei Spektralaufnahmen 82, 110.
Bezifferung von Debyeaufnahmen 196ff.
— Drehkristallaufnahmen 237ff.
— Laueaufnahmen 217ff.
Bezugslinien 83, 111ff.
Biegegleitung 327, 343.
Bleibestimmung 111.
Bleiglas, Schutzwirkung 35.
Bleigummi, Schutzwirkung 35.
Bravaisgitter 153, 165.
Bremspektrum und Spannung 11, 32, 51.
Brennfleckschärfe 8, 15, 64.
Bunsensches Gesetz 56.
Caesiumchloridtypus 257, 269, 358.
Chromstahlröhre 21.
Comptoneffekt 39, 46.
Coolidge röhre 4ff.
Cuprittypus 258, 360.
Debyeaufnahmen, Absorptionskorrektur 175.
— Anwendungsbeispiele 168, 182ff.

- Debyeaufnahmen, Auflösungsvermögen 178ff.
 — Ausrechnungsbeispiele 186, 190.
 — Auswertungsverfahren 184ff.
 — Bezifferung 196ff.
 — Elementarzelle eines Gitters 196, 202.
 — Hullsche Kurven 197ff.
 — Kamera 172ff., 178ff.
 — Kristallstrukturbestimmung 196ff.
 — Kosten 177.
 — Linienintensitätsberechnung 193ff.
 — Linienlageberechnung 187ff.
 — Linienverbreiterung 346.
 — Präzisionskamera 178.
 — Prinzip 166.
 — Seemann-Bohlin-Verfahren 180.
 — Strahlungsquelle 169ff.
 — Strukturfaktor 191.
 Deckoperationen 150, 156ff.
 Deformationsstrukturen 327ff.
 Dehnung 331, 337.
 Dessauerschaltung 27.
 Diagnostikröhren 8.
 Diatrophe Ebenen 310.
 Divergenz von Strahlen 79, 180, 298, 299.
 Drehachsen 158.
 Drehkristall-Spektralapparate 79, 86 ff.
 Drehkristallverfahren (Strukturbestimmung), Anwendungen 232, 234, 236, 239.
 — Apparatur 227.
 — Bezifferung 237ff.
 — Ermittlung der Gitterzelle 232, 235.
 — Intensitätsgesetze 243ff.
 — Prinzip 225ff.
 — Schichtliniengesetz 230ff.
 — Strahlungsquelle 229.
 — Translationsgruppenbestimmung 236.
 Drehkurven bei Faserdiagrammen 315ff.
 Drehspiegelung 158ff.
 Druckstrukturen 328, 331.
 Eigenstrahlung der Antikathode 12, 14 45, 170.
 — Erregungsspannung 14, 46, 93ff., 172.
 Eisenbestimmung 113.
 Elektrolytische Niederschläge, Struktur 302, 324 ff.
 Elektronenemission 46.
 Elementarzelle eines Gitters, Form 152ff., 165, 197, 202, 232, 246, 254ff., 284, 350.
 — Volumen 352.
 — Zahl der Atome 203, 246, 249.
 Emissionsanalyse, qualitative 105.
 — quantitative 129ff.
 Emissionsspektrum, Allgemeines 92.
 — K-Serie 93ff.
 — Intensität der Linien 93, 98, 129ff.
 — L-Serie 95ff.
 — M-Serie 102.
 — N-Serie 103.
 Entwicklungsverfahren 56, 68.
 Erregungsspannung einer Serie 14, 45, 46, 93ff.
 Eutektikum 276, 278.
 Faserachse 302ff.
 — Indizesbestimmung 310ff.
 — Neigungswinkel gegenüber wichtigen Netzebenen 306, 308.
 Faserdiagramme, Anwendung 144, 324 ff.
 — Apparatur 207ff., 303.
 — Auswertung 304ff., 312ff.
 — — (Tabelle) 308.
 — Diatrophe Netzebenen 310.
 — Drehkurven 315ff.
 — Durchstrahlung in der Faserachse 311.
 — — schief zur Faserachse 310.
 — Entstehung 300ff.
 — Flächenpolfigur 324.
 — Strahlungsquelle 303.
 Faserstruktur, Allgemeines 144, 300ff.
 — beschränkte 303, 312ff.
 — Deformationsstruktur 327ff.
 — Dehnungsstruktur 301, 302, 327ff.
 — Druckstruktur 328, 331.
 — mehrfache 312.
 — organische Stoffe 302, 312, 331.
 — Rekrystallisationsstruktur 328, 332ff.
 — Ringfaser 312.
 — Spiralfaser 312.
 — Streuung der Kristallite 309, 319.
 — vollständige 303.
 — Wachstumsstruktur 324ff.
 — Walzstruktur 301, 303, 313ff., 328ff.

- Faserstruktur, Ziehstruktur 301, 302, 327ff.
 Faserstoffe, organische 302, 312, 331.
 Fechnersches Gesetz 65.
 Fehlstellen in Metallstücken 59ff.
 Fenstermethode (Spektroskopie) 81.
 Feste Lösungen 277, 280ff.
 — — im Gegensatz zu Metallverbindungen 284.
 Festigkeit 333, 337.
 Filterung 14, 72, 171.
 — Berechnungsbeispiele 348.
 Flächenpolfigur 324.
 Flächenzentriertes Gitter 153ff., 165, 248, 358.
 Fluoreszenz-Röntgenstrahlung 44ff., 170.
 Flußspat-Typus 258, 269, 359.
 Fokusdistanz 61.
 Fokussierungsbedingung 80, 180.
 Funkenschlagweite 33.

Gasunterbrecher 24.
 Gitterdeformation 145, 342ff.
 Gittergerade, Winkel 356.
 Gitterkonstanten von Kristallen 82, 254ff., 289ff.
 — — Mischkristallen 282.
 Gitterstörungen 145, 342ff.
 Gittertypen 152ff., 165, 254ff., 269ff., 289ff.
 Gitterzellen der 7 Kristallsysteme 152ff., 350ff.
 Gleichspannungsapparate 29ff.
 Gleichwertigkeit von Flächen und Punkten 150, 157ff.
 Gleitflächen und Gleitrichtungen 327, 329, 343.
 Gleitspiegelung 163.
 Glühbehandlung von Metallen 332ff.
 Glühkathodenröhren 4ff.
 Glühventilröhren 23.
 Gnomonische Projektion 217ff.
 Grenzwellenlänge 12, 34.
 Größenbestimmung von Kriställchen 144, 296ff.

Haddingröhre 17.
 Haddingspektrograph 84, 86.
 Häufigkeitsfaktor bei Debyeaufnahmen 194.
 — — Drehkristallaufnahmen 243.
 Häufungsstellen auf Debyeringen 167, 301ff.
 Hafniumbestimmung 133.
 Halbwertschicht 44.
 Heiztransformator 24.
 Hemiedrie 151.
 Heteropolare Verbindungen 273.
 Hexagonale, dichteste Kugelpackung 204, 360.
 Hexagonales Kristallsystem 148ff., 165, 204, 350ff.
 Hochspannungsgleichrichter 26.
 Hochvakuumpektrograph 86.
 Holoedrie 151, 160.
 Holthusen-kammer 53.
 Homöopolare Verbindungen 273.
 Homogene Strahlung 2, 14, 59.
 Hullsche Kurven für Debyeaufnahmen 197ff.

Ideale Kristalle, Intensität der Reflexion 224.
 Identitätsabstand 156, 226, 231ff., 356.
 Indizes von Kristallebenen 146.
 Indizestransformation 353.
 Indizierung von Debyeaufnahmen 196ff.
 — — Drehkristallaufnahmen 237ff.
 — — Laueaufnahmen 217ff.
 Induktorapparate 23, 25.
 Interferenzmethoden, Überblick 2, 142.
 Interferenzstrahlen 48ff.
 Ionengitter 273.
 Ionenradien 273, 274.
 Ionenröhren 4.
 Ionisationsmessung 52ff.
 Ionisationspektrometer 245.

Kaltbearbeitung von Metallen 327ff.
 Kathode 4.
 Kautschuk, Struktur 331.
 Kilovolt 17.
 Körperzentriertes Gitter 153ff., 165, 248, 358.
 Koinzidenz von Spektrallinien 108, 118.
 — (Tabelle) 119ff.
 Kolloide Stoffe, Größenbestimmung 296ff.
 Konstantunterbrecher 24.
 Korngrößenbestimmung 296ff.

- Kornzählung bei Schwärzungsmessungen 132.
 Korrosionsbeständigkeit 341.
 Kosten der Röntgenaufnahmen 77, 177.
 Kristallchemische Gesetze 272ff.
 Kristalldeformation 143, 145, 342ff.
 Kristalleigenschaften 145ff.
 Kristallflächenbezeichnung 146.
 Kristallflächenform 161.
 Kristallflächenwinkel 355.
 Kristallflächen. Zonengesetze 148, 357.
 Kristallgröße, Bestimmung 144, 296ff.
 Kristallit 143.
 Kristallitlagerung 144, 300ff.
 Kristallkanten 148.
 — Winkel 356.
 Kristallklassen 150.
 Kristallstrukturen, Elemente und anorganische Verbindungen 254ff.
 — Organ. Verbindungen 268.
 — Legierungen 289ff.
 Kristallsymmetrie 156ff.
 — Bestimmung aus Laueaufnahmen 215ff.
 Kristallsysteme 148, 350ff.
 Kristallvergütung 346.
 Kubisches Kristallsystem 148ff., 153, 165, 350ff.
 Kühlpumpe 7.
 Kühlvorrichtungen 6.
 Kupfer-Zinklegierungen, Struktur 286ff.
- Lagekugel 311.
 Laueaufnahmen, Allgemeines 47, 207ff.
 — Apparaturen 207ff.
 — Bezifferung 214, 217ff.
 — Gesetzmäßigkeiten 48, 214.
 — Gnomonische Projektion 218ff.
 — Intensitätsgesetze 224.
 — Strukturbestimmungen 215, 224.
 — Symmetriestimmungen 215ff.
 — Wellenlängenbestimmungen 222ff.
 Legierungen 276ff.
 Leuchtschirmbeobachtung 70.
 Lindemannglas 14.
 Linienkoinzidenzen 108, 119ff.
 Linienspektrum, Allgemeines 92.
 — K-Serie 93ff.
 — L-Serie 95ff.
 — M-Serie 102.
 — N-Serie 103.
- Lochkameramethode (Spektroskopie) 81, 89.
 Lorentzfaktor 195, 224, 243.
 Lüftung von Röntgenräumen 36.
 Lunken, Nachweis 59, 75.
- Magnesium-Typus 264, 269, 360.
 Manganbestimmung 112.
 Mediaröhre 6, 15.
 Merkblatt über Strahlenschutz 37.
 Metallröntgenröhren 17, 20, 22.
 Metallverbindungen 284ff., 289ff.
 Millersche Indizes 146.
 Mischkristalle, Allgemeines 277ff.
 — Vegardsches Gesetz 282.
 Molekülgitter 275.
 Monoklines Kristallsystem 148, 153, 165, 350ff.
 Mosaikkristalle, Intensität der Reflexion 225, 244.
- Neo-Intensiv-Apparat 27.
 Netzebene 155.
 Netzebenenabstand 49, 82, 155ff., 354.
 Netzebenenwinkel 355.
 Nitröse Gase 23, 36.
- Orthohexagonales Achsensystem 350ff.
- Parallelfunkenstrecke 33.
 Parameterbestimmung 251ff.
 Periodisches System der Elemente 41.
 Philipsröhre 21.
 Photoelektronen 46.
 Photographische Wirkung 55ff., 65ff., 103, 132.
 Polarisation der Atome 274.
 Polarisationsfaktor 195, 224, 243.
 Primärstrahlung 47.
 Pulverdiagramme siehe Debyeaufnahmen.
 Pumpisch 19.
- Quadratische Form eines Gitters 187ff. 197ff., 237ff., 354.
- Radikalgitter 275.
 Rasterblenden 62, 70ff.
 Rationalitätsgesetz bei Kristallen 146.
 Raumgitter 47, 152ff., 254ff., 289ff.
 Raumgittersymmetrie 161ff.
 Raumgruppen 163ff.
 — Bestimmung 165, 206, 246, 248ff.

- Raumladung 20.
 Raumzentriertes Gitter 153, 165ff., 248, 358.
 Reflexionsbedingung 49ff.
 Reflexionswinkel und Wellenlänge 82, 110.
 Regenerierung 10.
 Reinheitsprüfung von Metallen 283, 341.
 Rekristallisation, Definition 333, 337.
 — Entfestigung 336.
 — Kristallitlage 333ff.
 — Verunreinigungen 341.
 Rekristallisationsbeginn, Nachweis 341.
 Rekristallisationslage 333.
 Rekristallisationssschaubild 332.
 Rekristallisationsstrukturen 332ff.
 — Aluminium 334.
 — Eisen 338.
 — Kupfer 339ff.
 — Messing 338.
 — Silber 334ff.
 Rhombisches Kristallsystem 148, 153, 165, 350ff.
 Rhomboederbedingung 352, 361.
 Rhomboedrisches Kristallsystem 149, 153, 165, 204, 350ff.
 Ringfaser 312.
 Röntgenapparate, Dessauerschaltung 27.
 — Gasunterbrecher 24.
 — Heiztransformator 24.
 — Hochspannungsgleichrichter 26.
 — Induktor 23, 25.
 — Konstantunterbrecher 24.
 — Neo-Intensiv-Apparat 27.
 — Spektralkonstant-Apparat 30.
 — Stabilvolt-Apparat 29.
 — Stufentransformator 23.
 — Symmetrie-Apparat 25.
 — Transverter-Apparat 26.
 — Ventilvorrichtungen 23.
 Röntgengoniometer 245.
 Röntgenröhren, Brennfleckschärfe 8, 15, 64.
 — Coolidgegeröhren 4, 8ff.
 — Diagnostikröhren 8.
 — Elektronenröhren 4, 8ff.
 — Evakuieren 18.
 — Glühkathodenröhren 4, 8ff.
 — Haddingröhre 17.
 — Ionenröhren 4.
 — Kühlvorrichtungen 6.
 Röntgenröhren, Mediaröhre 6, 15.
 — Metallröhren 17, 20, 22.
 — Ottröhre 22.
 — Philipsröhre 21.
 — Regenerierung 10.
 — Siegbahnöhre 16, 20.
 — Spezialröhren für Materialprüfung 13ff.
 — Therapieröhren 8.
 — Zeichenschärfe 8, 15, 64.
 Röntgenspektrographen 79ff.
 Röntgenspektrum, Absorptionsspektrum 92, 103ff., 135ff.
 — Erzeugung 50, 79ff.
 — kontinuierliches 50.
 — Linienspektrum 51, 92ff.
 Röntgenstrahlen, Absorptionsgesetze 39ff., 44.
 — Beugung 2, 47ff.
 — Eigenstrahlung 12, 14, 45ff., 170.
 — Erzeugung homogener Strahlen 14.
 — Härte 1, 59.
 — Interferenzstrahlen 47ff.
 — Ionisation 52ff.
 — kontinuierliches Spektrum 11, 32, 51.
 — photographische Wirkung 55ff.
 — Qualität und Spannung 11ff., 31.
 — — und Vakuum 10.
 — Reflexion an Kristallebenen 47ff.
 — Schwächungskoeffizient 39ff.
 — sekundäre Elektronenemission 46.
 — Sekundärstrahlungen 35, 44ff., 63.
 — Strahlungsintensität 39.
 — Streustrahlung 39ff., 46.
 — Wellenlänge 1, 96ff., 99ff.
 Rückstoßelektronen 46, 54.
 Rutil-Typus 262, 270.
 Rydbergsche Konstante 93.
 Sättigungsstrom, Ionisation 53.
 Schichtlinienbeziehung 230ff.
 Schlackenader, Nachweis 73.
 Schleierschwärzung 55.
 Schneidmethode (Spektroskopie) 80, 89.
 Schraubenachse 158.
 Schwächungskoeffizient 39ff., 44, 347ff.
 Schwärzungsgesetz, photographische Platte 55ff., 67.
 Schweißnaht, Röntgenprüfung 75.
 Schwellenwert, Schwärzung 58.

- Schwellenwert, Erkennbarkeit 65.
 Schwenkblende 174.
 Seemann-Bohlin-Kamera 180.
 Seemannspektrograph 84, 88ff.
 Seigerungen, Nachweis 59.
 Sekundärstrahlungen 35, 44ff., 47, 63, 171.
 — Rasterblenden 62, 70ff.
 Seltene Erden, Spektralanalyse 106, 115, 118.
 Senarmontit-Typus 260, 270.
 Siegbahnspektrograph 84, 87.
 Siegbahnöhre, Glühkathodenöhre 20.
 — Ionenöhre 16.
 Spannungsabfall bei Röntgenapparaten 32.
 Spannungen in Gußstücken, Nachweis 344.
 — in Kristallen 143, 145ff., 342ff.
 Spannungsmessung 33ff.
 Spannung und Strahlenqualität 11, 32.
 Spektralanalyse, Allgemeines 2, 105.
 — qualitative 105ff.
 — — Anwendungen 105ff., 110ff.
 — — Empfindlichkeit 107, 137.
 — quantitative 129ff.
 — Anwendungen 117, 129ff., 133, 139ff.
 Spektralapparate 85ff.
 Spektralaufnahmen, Auswertung 84, 110ff.
 Spektral-Konstant-Apparat 30.
 Spektrallinien 51, 92ff.
 — Intensität 93, 98, 128ff.
 Spektrographenkonstante 84.
 Spektrometerbestimmung von Strukturen 244ff.
 Spektrum, Absorptionsspektrum 92, 103ff., 135ff.
 — Bremsspektrum 11, 51.
 — Linienspektrum 51, 92ff., 129ff.
 — — K-Serie 93ff.
 — — L-Serie 95ff.
 — — M-Serie 102.
 — — N-Serie 103.
 Spiegelebene 150, 157.
 Spinell-Typus 259, 271.
 Spiralfaser 312.
 Spühlkühlung 7.
 Stabilivolt-Apparat 29.
 Steinsalztypus 269, 359.
 Stereographische Projektion 322.
 Strahlenfilter 14, 72, 348.
 Strahlenschutz-Merkblatt 37.
 Strahlenschutzvorrichtungen 35ff.
 Strahlungsintensität 39.
 Strahlungskühlung 7.
 Streukoeffizient 39, 42.
 Streustrahlung 46.
 Streuung von Kristallitlagen bei Faserstrukturen 309, 319, 330.
 Streuvermögen, der Atome 195, 224ff.
 Strukturbestimmung, Beispiel 248ff.
 — Überblick 246.
 Strukturfaktor 191ff., 224, 243.
 — Berechnungsbeispiele 250, 358ff.
 Strukturtafel, Elemente und anorganische Verbindungen 254ff.
 — organische Verbindungen 268.
 — Legierungen 289ff.
 Strukturzusammenhänge 272ff.
 Stufentransformator 27.
 Symmetrie von Atomen und Molekülen 275ff.
 — — Kristallen 49, 150, 156ff., 161ff.
 — — — Bestimmung 215ff.
 — — Punkthaufen 157.
 Symmetrieachsen 150, 157ff.
 Symmetrieebenen 150, 157ff.
 Symmetrieelemente 157ff., 162ff.
 Symmetriehauptgruppen 275.
 Symmetrieklassen 159.
 Symmetrie-Induktor 25.
 Symmetrieeoperationen 150, 156ff.
 Symmetriezentrum 158.
 Tetartoedrie 151.
 Tetragonales Kristallsystem 148ff., 153, 165, 204, 350ff.
 Therapieröhren 8.
 Translationsgitter 152, 165.
 Translationsgruppen 153, 164ff.
 — Bestimmung 236, 246, 248.
 Transverter-Apparat 22.
 Triklines Kristallsystem 148ff., 153, 165, 350ff.
 Überstrukturlinien 285.
 Urotropin-Typus 268, 271.
 Vakuum, Erzeugung 18ff.
 — von Röntgenröhren 5.
 Vakuumspektrograph 86ff.
 Ventilfunkenstrecke 23.
 Ventilröhren 23.
 Verbiegung von Kristallen 342ff.

- Verbreiterung von Debyelinien 296, 345.
 Verfestigung von Metallen 329, 332, 345.
 Verstärkungsschirme 57, 68.

 Wachstumsstrukturen 324ff.
 Wärmefaktor 195, 224, 243.
 Walzstrukturen 303, 313ff., 328ff.
 Warmbearbeitung von Metallen 340.
 Wechselstrombetrieb von Röntgenröhren 31.
 Wellenlängentabellen, Absorptionskanten, K-Serie 43, 97.
 — — L-Serie 99ff.
 — — Linien, K-Serie 96.
 — — L-Serie 99ff.
 — — M-Serie 102.
 — — Koinzidenzen 119ff.

 Wellenlänge und Reflexionswinkel 82, 110.
 Winkel zwischen Netzebenen und Gittergeraden 355ff.
 Wismuthbestimmung 140.

 X-Einheiten, Definition 83.

 Zähligkeit von Atomlagen 246, 352.
 — — Punktlagen 160, 352.
 Zeichenschärfe von Röntgenröhren 8, 15, 64.
 Zellulose, Struktur 332.
 Zerstreuung von Röntgenstrahlen 39, 46.
 Ziegelstein, Schutzwirkung 36.
 Ziehstrukturen 302, 327ff.
 Zinkblende-Typus 257, 359.
 Zonengesetze 148, 214, 357.

Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Von Dr. **Manne Siegbahn**, Professor an der Universität Upsala. Mit 119 Abbildungen. VI, 257 Seiten. 1924. RM 15.—

Kristalle und Röntgenstrahlen. Von Dr. **P. P. Ewald**, Professor der Theoretischen Physik an der Technischen Hochschule zu Stuttgart. Mit 189 Abbildungen. („Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher“, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften“, Band VI.) VIII, 327 Seiten. 1923. RM 25.—

Die Bezahler der „Naturwissenschaften“ erhalten die Monographien mit einem Nachlaß von 10%.

Valenzkräfte und Röntgenspektren. Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Von Dr. **W. Kossel**, o. Professor an der Universität Kiel. Zweite, vermehrte Auflage. Mit 12 Abbildungen. 89 Seiten. 1924. RM 3.60

Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. Von **Paul Günther**, Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin. 61 Seiten. 1924. RM 4.80

Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente nach Wellenlänge geordnet. Von **H. Kayser**, Geheimer Regierungsrat, Professor der Physik an der Universität Bonn. VIII, 198 Seiten. 1926. Gebunden RM 24.—

Seriengesetze der Linienspektren. Gesammelt von Prof. Dr. **F. Paschen**, Direktor des Physikalischen Instituts an der Universität Tübingen, und Dr. **R. Gütze**. IV, 154 Seiten. 1922. Gebunden RM 11.—

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Dr. **Walter A. Roth**, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel**, Professor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. XIX, 1695 Seiten. 1923. Gebunden RM 106.—

Erster Ergänzungsband nebst Generalregister. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Professor Dr. **Walter A. Roth**, und Professor Dr. **Karl Scheel**. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 114.—

Glocker, Materialprüfung.

Struktur der Materie

in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von

Dr. M. Born

Professor, Direktor des Instituts
für Theoretische Physik
der Universität Göttingen

und

Dr. J. Franck

Professor, Direktor des
zweiten Physikalischen Instituts
der Universität Göttingen

Fertig liegen vor:

- I. **Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Dr. E. Back, Privatdozent für Experimentalphysik in Tübingen, und Dr. A. Landé, a. o. Professor für Theoretische Physik in Tübingen. Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 213 Seiten. 1925. RM. 14.40; gebunden RM 15.90
- II. **Vorlesungen über Atommechanik.** Von Dr. Max Born, Professor an der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. Friedrich Hund, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50
- III. **Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.** Von Dr. J. Franck, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. P. Jordan, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Mit 51 Abbildungen. VIII, 312 Seiten. 1926. RM 19.50; gebunden RM 21.—
- IV. **Linienpektren und periodisches System der Elemente.** Von Dr. Friedrich Hund, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 43 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. VI, 221 Seiten. 1927. RM 15.—; gebunden RM 16.20
- V. **Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaus.** Von Dr. Georg v. Hevesy, o. Professor der Physikalischen Chemie und Vorstand des Physikalisch-chemischen Instituts an der Universität Freiburg i. Br. Mit 15 Abbildungen. VIII, 140 Seiten. 1927. RM 9.—; gebunden RM 10.20
- Ende 1927 wird erscheinen:
- VI. **Fluorescenz und Phosphorescenz im Lichte der neueren Atomtheorie.** Von Professor Dr. Peter Pringsheim. Dritte Auflage. Mit etwa 85 Textabbildungen.

Die weiteren Bände werden behandeln:

Strahlungsmessungen. Von Professor Dr. W. Gerlach-Tübingen. — **Graphische Darstellung der Spektren.** Von Privatdozent Dr. W. Grotrian-Potsdam. — **Lichtelektrizität.** Von Professor Dr. B. Gudden-Erlangen. — **Atombau und chemische Kräfte.** Von Professor Dr. B. Kossel-Kiel. — **Bandenspektren.** Von Professor Dr. A. Kratzer-Münster. — **Starkeffekt.** Von Professor Dr. R. Ladenburg-Berlin. — **Kern-Physik.** Von Professor Dr. Lise Meitner-Berlin. — **Kristallstruktur.** Von Professor Dr. P. Niggli-Zürich und Professor Dr. P. Scherrer-Zürich. — **Periodisches System und Isotopie.** Von Professor Dr. F. Paneth-Berlin. — **Das ultrarote Spektrum.** Von Professor Dr. C. Schaefer und Dr. Natossi-Breslau. — **Vakuumspektroskopie.** Von Privatdozent Dr. Hertha Sponer-Göttingen. — **Atomtheorie der Gase und Flüssigkeiten.** Von Privatdozent Dr. R. Fürth-Prag. — **Plastizität von Kristallen.** Von Dr. E. Schmidt-Frankfurt a. M. — **Astrophysikalische Anwendungen der Atomphysik.** Von Dr. Sven Rosseland-Oslo.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Negative und positive Strahlen

Zusammenhängende Materie

Redigiert von **H. Geiger**

Mit 374 Abbildungen. XI, 604 Seiten. 1927

Bildet Band XXIV des „Handbuch der Physik“
Herausgegeben von **H. Geiger** und **Karl Scheel**

RM 49.50; gebunden RM 51.60

Inhalt:

Durchgang von Elektronen durch Materie. Von Dr. **W. Bothe**, Charlottenburg.
Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie. Von Professor Dr. **E. Rüdhardt**,
München und Professor Dr. **H. Baerwald**, Darmstadt. — Durchgang von α -Strahlen
durch Materie. Von Professor Dr. **H. Geiger**, Kiel. — Der Aufbau der festen
Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen. Von Professor Dr. **P. P.**
Ewald, Stuttgart. — Der Aufbau der festen Materie. Theoretische Grundlagen.
Von Professor Dr. **M. Born** und Dr. **O. F. Bollnow**, Göttingen. — Atombau
und Chemie (Atomchemie). Von Professor Dr. **H. G. Grimm**, Würzburg.

Probleme der Atomdynamik. Erster Teil: Die Struktur
des Atoms. Zweiter Teil: Die Gittertheorie des festen
Zustandes. 30 Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26
am Massachusetts Institute of Technology von Dr. **Max Born**, Pro-
fessor der theoretischen Physik an der Universität Göttingen.
Mit 42 Abbildungen und einer Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926.
RM 10.50; gebunden RM 12.—

Aus den Besprechungen:

Der Verfasser des vorliegenden Buches ist in diesem Schrifttum seit langem hervorragend ver-
treten und einer der besten Kenner dieses Gebietes. Auf Grund dieser Tatsache wurde er einge-
laden, in der Zeit vom 14. XI. 1925 bis zum 27. I. 1926 in Massachusetts Institute of Technology
in Cambridge (Mass.) Vorlesungen über dieses Gebiet zu halten. Die Vorlesungen bilden die
Grundlage des vorliegenden Buches. Es ist bezeichnend, daß in der kurzen Zeit vom Ende der
Vorlesungen bis zum Druck des Buches die neue Quantenmechanik sich in solchem Maße weiter
entwickelte, daß es dem Verfasser nicht zugänglich erschien, die neuen Resultate unberücksichtigt
zu lassen, so daß sich die deutsche Ausgabe erheblich von der früher erschienenen englischen
unterscheidet.

„Zentralblatt für die gesamte Radiologie.“

Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne
Atomistik und Elektronentheorie von Professor Dr. **Max Born**,
Direktor des Instituts für theoretische Physik der Universität
Göttingen. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 37 Textabbildungen.
VI, 86 Seiten. 1922. RM 2.—

Stereoskopbilder von Kristallgittern. Unter Mitarbeit von
Cl. von Simson und **E. Verständig** herausgegeben von **M. von**
Laue, Professor an der Universität Berlin, und **R. von Mises**,
Professor an der Universität Berlin. I. Mit 24 Tafeln und 3 Text-
figuren. 43 Seiten. Deutsch-englischer Text. 1926.

Gebunden RM 15.—

Die Materialprüfung der Isolierstoffe der Elektrotechnik.

Herausgegeben von **Walter Demuth**, Oberingenieur, Vorstand des Mech.-Techn. Laboratoriums der Porzellanfabrik Hermsdorf i. Th., unter Mitarbeit der Oberingenieure **Hermann Franz** und **Kurt Bergk**. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 132 Abbildungen im Text. VIII, 254 Seiten. 1923. Gebunden RM 12.—

Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. Von Oberingenieur **J. Czochralski**. Mit 298 Textabbildungen. XIII, 292 Seiten. 1924. Gebunden RM 12.—

Lagermetalle und ihre technologische Bewertung. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Betriebs-, Konstruktions- und Materialprüfungs-Ingenieur von Oberingenieur **J. Czochralski** und Dr.-Ing. **G. Welter**. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 135 Textabbildungen. VI, 117 Seiten. 1924. Gebunden RM 4.50

Über die Festigkeit elektrisch geschweißter Hohlkörper. Versuche, veranstaltet vom Schweizerischen Verein von Dampfkessel-Besitzern. Bericht-erstatte: Oberingenieur **E. Höhn**. 130 Seiten. 1924. RM 4.50

Hilfsbuch für Metalltechniker. Einführung in die neuzeitliche Metall- und Legierungskunde, erprobte Arbeitsverfahren und Vorschriften für die Werkstätten der Metalltechniker, Oberflächenveredlungsarbeiten u. a. nebst wissenschaftlichen Erläuterungen. Von Chemiker **Georg Buchner**. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 14 Textabbildungen. XIII, 397 Seiten. 1923. Gebunden RM 12.—

Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem. Erscheinen in einzeln berechneten Heften.

Sonderheft Nr. I. Das Verhalten von Eisen, Rotguss und Messing gegenüber den in Kaliabwässern enthaltenen Salzen und Salzgemischen bei gewöhnlicher Temperatur und bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drücken. Untersuchungen, auf Veranlassung des Reichsgesundheitsamts ausgeführt von Professor Dr.-Ing. e. h. O. Bauer, Materialprüfungsamt, unter Mitwirkung von Dr. O. Vogel, Materialprüfungsamt und Dr. K. Zepf, Ammoniakwerk Merseburg. Mit 47 Abbildungen. 62 Seiten. 1925. RM 6.—

Sonderheft Nr. II. Mit 316 Abbildungen. I, 279 Seiten. 1926. RM 24.—

Sonderheft Nr. III. Mit 434 Abbildungen. II, 243 Seiten. 1927. RM 24.—

Über die Einwirkung von Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium auf kupferoxydulhaltiges Kupfer. Von O. Bauer und H. Arndt. — Der Aufbau des Rotgusses. Von M. Hansen. — Über die magnesiumreichen Kupfermagnesiumlegierungen. Von M. Hansen. — Die Bedeutung des Gußgefüges für die Eigenschaften von Kupfer. Von O. Bauer und G. Sachs. — Das Verhalten von Industriekupfer bei der Beanspruchung; erläutert bei Kaltbehandlung. Bedeutung der Kristalltextur und der dadurch bedingten Verteilung von Kupferoxydul und Gasparten. Von E. Seidl und E. Schiebold. (Unter Mitwirkung von Charlotte Zierold, Berlin.) — Härtebestimmungen und Spannungsmessungen mit Zink-Kupfer-Legierungen. Von O. Bauer und O. Vollenbruck. — Einige Beobachtungen an Aluminium und Aluminiumlegierungen. Von G. Sachs. — Die Eigenschaften des Scleronmetalls. Von O. Bauer und O. Vollenbruck. — Seigerungen und Festigkeitseigenschaften. Von G. Fiek und G. Sachs. — Werkstoffprüfung und Werkstoffeigenschaften. Bemerkungen über die Bedeutung des Zugversuches. Von G. Sachs. — Der Zugversuch am Flachstab. Von W. Kuntze und G. Sachs. — Beitrag zum Härteproblem. Von G. Sachs. — Örtlicher Massenausgleich unter der Wirkung örtlich angreifender Kräfte in Technik und Geologie. Von G. Sachs und E. Seidl. — Anwendung der Röntgenstrahlen für die Werkstoffuntersuchung. Von G. Sachs. — Graphische Bestimmung der Gitterorientierung von Kristallen mit Hilfe des Laue-Verfahrens. Gesetzmäßiges Wachstum von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation. Von E. Schiebold und G. Sachs. — Walz- und Rekristallisationstextur regulärfächenzentrierter Metalle I, u. II. Von v. Göler und G. Sachs. — Rekristallisation und Entfestigung im Röntgenbild. Von G. Sachs und E. Schiebold. — Versuche über die Rekristallisation von Metallen. Von R. Karnop und G. Sachs. — Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. I. Geometrische Grundlagen. Von v. Göler und G. Sachs. II. Experimenteller Teil. Von R. Karnop und G. Sachs. — Kristallbau und chemische Konstitution. I. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung. II. Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle. III. Die Analyse des Kristallbaues. Von K. Weissenberg.

Prospekt Nr. 10

Dresdner Bank.
Städt. Sparkasse.
Postscheckkonto
Karlsruhe 335 67.



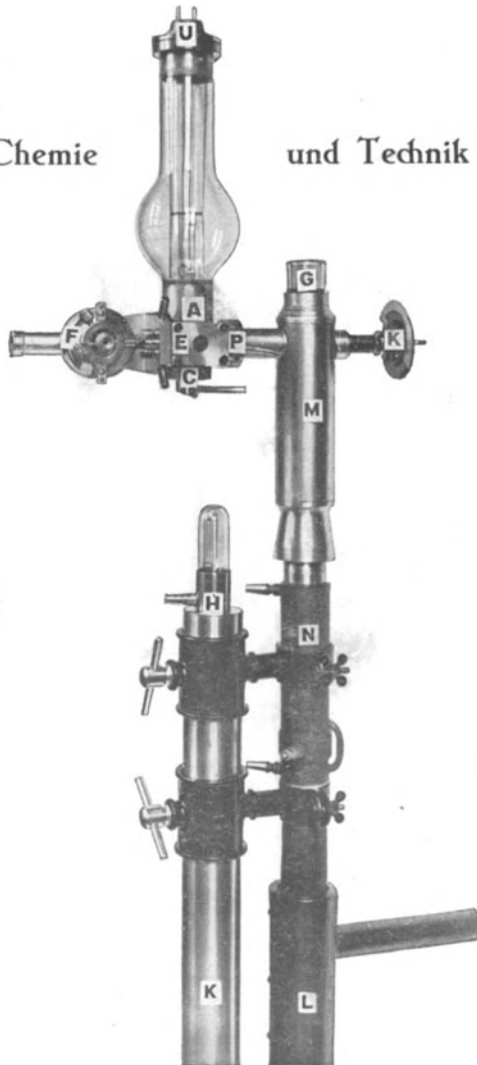
Telephon 3333.
Telegramme:
Seemannlabor
Freiburgbreisgau

Freiburg i. Br., Rheinstr. 4

Älteste und größte Spezialfabrik von Röntgenspektral-Apparaten.

Für Chemie

und Technik



Analysen-Apparat

Komplette Röntgen-Spektral-Einrichtung für chemische Analyse und Struktur-Untersuchung von Kristallen und Stoffen aller Art (auch Kolloiden) bestehend aus:

1. Röntgen-Transformator-Anlage
 2. Pumpen-Anlage N L H K G M mit demontierbarer Philipsröntgenröhre U A E C (vergl. Figur) zwecks beliebig auswechselbarer monochromatischer Strahlungsart (Molybdän-, Kupfer-, Eisen-, Chrom- usw. -Strahlung), auch für Lenard-Kathodenstrahlen zur direkten Materialdifferenzierung ohne Kamera (Neu!)
- oder 2a. Fertige technische Röntgenröhren für je eine monochromatische Strahlungsart (Mo oder Cu) ohne Pumpen
3. Universal-Spektrographen mit Präzisions-Uhrwerk. Seemann-Spektrographen für Schneiden-, Lochkamera- und Fenstermethode, offen verwendbar oder in Vakuumtrommel bis zu den kürzesten Wellenlängen (Uran-K-Serie). Bragg-Spektrograph (sogenannte Siegbahn-Spektrographen), nur für weiche Strahlungen geeignet. Beide in die gleiche Vakuumtrommel passend.
 4. Kameras für Laue-Friedrich-Diagramme, Debye-Scherrer-Hull-Diagramme, Seemann-Bohlin-Diagramme (fokussierender Pulver-Methode), vollständige Spektraldiagramme nach Seemann-Schiebold-Polany, Viel-Schichtlinien-Diagramme nach Polany, Ein-Schichtlinien-Diagramme nach Weissenberg-Böhm.

Sämtliche Teile können einzeln bezogen werden. Alle passen zueinander und sind auf das genaueste aufeinander abgestimmt und miteinander ausprobiert. Die Aufnahmekameras unter 3 und 4 können einzeln oder auch gleichzeitig in Verbindung mit ein und derselben Röntgenröhre betrieben werden. Alle Dimensionen sind seit Jahren normiert, sodaß nachträglich bestellte Apparate zu den früher bestellten passen.

Umseitige Abbildung zeigt ein Aggregat bestehend aus 2. und 4. Der Kameralhalter gibt der Debye-Scherrer-Kamera F eine zwangsläufige Führung an der Philips-Röhre, sodaß sie zwecks Füllung mit Films in der Dunkelkammer leicht abgenommen und ebenso leicht wieder in die fixierte Lage zurückgebracht werden kann, ohne daß die genaue Richtungseinstellung sich verändern kann. Diese Vorrichtung bedeutet Beseitigung der am meisten vorkommenden Fehltaufnahmen infolge schiefer Richtungs-Einstellung.

Es können 3 Kameras an den 3 hierfür vorgesehenen Fenstern der Röhre gleichzeitig in dieser Weise angebracht werden, jede an besonderen Haltern, die mit Wasserkühlung versehen sind, um Erwärmung zu verhindern.

Das Aggregat stellt in allen Einzelheiten die technische Höchstleistung auf diesem Gebiete dar, besonders was die Einfachheit und Sicherheit der Bedienung betrifft. Die Formen und Größenverhältnisse der Kameras sind das Produkt langjähriger Erfahrungen in den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Faserstoff-Chemie und für Physikalische Chemie (nach Dr. Böhm).

Ein Meisterstück der Röntgentechnik ist auch die **demontierbare Philips-Röhre aus Chromstahl**, deren Alleinvertrieb wir besitzen. Sie kann durch Eintauchen in starke Säuren mühelos chemisch gereinigt werden, um alle Spuren des untersuchten Präparates zu beseitigen, bevor das neue analysiert werden soll. Der fast kohlenstofffreie Stahl enthält etwa 40 Prozent Chrom. Er zerstäubt daher äußerst wenig und gibt weniger Gas ab als das reinste Kupfer.

Die Röhre ist als geschlossene evakuierte Röntgenröhre in vielen tausend Exemplare in Gebrauch (Metalix-Röhre der Firmen Philips Glühlampenfabriken-Eindhoven und Röntgenröhrenfabrik C. H. F. Müller-Hamburg).

Verlangen Sie nähere Auskunft. Sie erhalten von unserm Herrn Dr. Seemann die beste Beratung. **Wir haben bereits über 300 Seemann-Spektrographen verkauft.** Er wurde für die Ausarbeitung der von ihm meist schon vor 8-10 Jahren ersonnenen Röntgen-Spektral-Methoden, die heute vorzugsweise benutzt werden und uns durch mehrere meist über 8 Jahre alte Patente geschützt sind, sowie für seine wissenschaftlichen Verdienste von der Preussischen Akademie der Wissenschaften mit der Silbernen Leibniz-Medaille ausgezeichnet.