

R. Glocker

---

# Materialprüfung mit Röntgenstrahlen

Zweite Auflage

# Materialprüfung mit Röntgenstrahlen

unter besonderer Berücksichtigung  
der Röntgenmetallkunde

Von

**Dr. Richard Glocker**

Professor für Röntgentechnik  
an der Technischen Hochschule Stuttgart

Zweite umgearbeitete Auflage

Mit 315 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH  
1936

ISBN 978-3-662-26959-6      ISBN 978-3-662-28436-0 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-28436-0

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

Copyright 1936 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1936.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage hat sich das Anwendungsgebiet der Werkstoffprüfung mit Röntgenstrahlen sehr stark vergrößert. Wenn der Zweck dieses Buches, den Leser in das Gebiet so weit einzuführen, daß er selbst imstande ist diese Verfahren auszuüben, erreicht werden soll, ohne daß der Umfang des Buches sich verdoppelt, so war dies nur durch eine vollständige Umarbeitung zu ermöglichen. Durch Kürzung von Teilgebieten, die sich im Laufe der Entwicklung als weniger wichtig erwiesen haben, wurde Raum geschaffen für das viele Neue. Wie in der ersten Auflage, wurden die physikalischen Grundlagen nur kurz behandelt und das Schwergewicht auf die Beschreibung der Anwendungsweise der Verfahren an Hand von praktischen Beispielen gelegt.

Eine Zusammenstellung der Legierungsstrukturen nach dem neuesten Stand hat in dankenswerter Weise Herr Professor Dr. U. Dehlinger für das Buch angefertigt. Meinem Mitarbeiter Herrn Dr. habil. H. Kiessig habe ich für freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen zu danken.

Den Firmen Koch & Sterzel in Dresden, Müller in Hamburg, Osramwerke in Berlin, Sanitas in Berlin, Seemann-Laboratorium in Freiburg i. Br., Seifert in Hamburg, Siemens & Halske in Berlin-Siemensstadt, Siemens-Reiniger-Werke in Erlangen danke ich auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung von Druckstöcken.

Stuttgart, im September 1936.

Röntgeninstitut der Techn. Hochschule und Institut  
für Röntgenmetallkunde am Kaiser Wilhelm-Institut  
für Metallforschung.

**R. Glocker.**



# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
1. Die Natur der Röntgenstrahlen und die verschiedenen Verfahren der Werkstoffprüfung mittels Röntgenstrahlen . . . . .	1
I. Erzeugung der Röntgenstrahlen. . . . .	3
2. Allgemeines über Röntgenröhren . . . . .	3
3. Ausführungsformen von Röntgenröhren und Glühventilröhren . . . . .	8
4. Röntgenapparate . . . . .	22
5. Strahlenschutz . . . . .	35
II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen. . . . .	40
6. Absorption und Sekundärstrahlung . . . . .	40
7. Beugung und Brechung . . . . .	48
8. Ionisation und photographische Wirkung . . . . .	55
III. Grobstrukturuntersuchung . . . . .	63
9. Allgemeine Grundlagen der Grobstrukturuntersuchung . . . . .	63
10. Praktische Anwendung der Grobstrukturuntersuchung . . . . .	77
IV. Spektralanalyse . . . . .	88
11. Röntgenspektroskopische Apparate . . . . .	88
12. Gesetzmäßigkeiten des Röntgenspektrums . . . . .	100
A. Emissionsspektrum . . . . .	101
B. Absorptionsspektrum . . . . .	111
C. Röntgenspektrum und chemische Bindung . . . . .	111
13. Qualitative Röntgenspektralanalyse . . . . .	113
14. Quantitative Röntgenspektralanalyse . . . . .	120
A. Emissionsanalyse . . . . .	120
B. Absorptionsanalyse . . . . .	128
V. Feinstrukturuntersuchung . . . . .	133
15. Überblick über die verschiedenen Verfahren der Feinstrukturunter- suchung und ihre Anwendungsgebiete . . . . .	133
16. Kristallographische Grundlagen I. . . . .	135
A. Eigenschaften und Einteilung der Kristalle . . . . .	135
B. Der innere Aufbau der Kristalle. . . . .	141
17. Kristallographische Grundlagen II . . . . .	146
A. Symmetriegesetze . . . . .	146
B. Raumgruppen und Translationsgruppen . . . . .	152
18. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Pulverdiagramme) . . . . .	154
A. Allgemeine Grundlagen . . . . .	154
B. Technische Apparaturen und Sonderausführungen . . . . .	165
C. Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen . . . . .	169

	Seite
19. Laue-Aufnahmen . . . . .	180
20. Drehkristallverfahren und Spektrometerverfahren. . . . .	185
A. Aufnahmetechnik und allgemeine Gesetzmäßigkeiten. . . . .	185
B. Verwendung des Drehkristallverfahrens zur Strukturbestimmung	193
C. Verwendung des Drehkristallverfahrens zur Bestimmung der Kristallorientierung . . . . .	199
D. Spektrometerverfahren . . . . .	201
21. Röntgengoniometerverfahren . . . . .	204
A. Röntgengoniometer nach Weissenberg-Böhm . . . . .	204
B. Schiebold-Sauter-Röntgengoniometer . . . . .	209
22. Intensitätsgesetze der Röntgeninterferenzen . . . . .	215
23. Überblick über den Gang einer Strukturbestimmung. . . . .	224
24. Beschreibung von Kristallstrukturen anorganischer und organischer chemischer Stoffe und Grundzüge der Kristallchemie. . . . .	227
A. Beschreibung von Kristallstrukturen . . . . .	227
B. Grundzüge der Kristallchemie . . . . .	257
25. Struktur von Legierungen . . . . .	265
A. Gleichgewichtszustände . . . . .	265
B. Zwischenzustände und Umwandlungsvorgänge. . . . .	277
C. Tafel der Strukturen der wichtigsten Legierungen. . . . .	284
26. Verbreiterung der Röntgeninterferenzen und Bestimmung der Kristall- größe . . . . .	296
A. Verbreiterung der Interferenzen . . . . .	296
B. Bestimmung der Kristallgröße . . . . .	300
27. Messung von elastischen Spannungen . . . . .	304
28. Kristalltexturen . . . . .	321
A. Allgemeines über Texturaufnahmen . . . . .	321
B. Auswertung von Fasertexturen und Walztexturen. . . . .	325
C. Beispiele für die verschiedenen Texturarten. . . . .	332
29. Mathematischer Anhang . . . . .	343
A. Beispiele für Absorptionsberechnungen . . . . .	343
B. Kristallographische Formeln. . . . .	345
C. Reziprokes Gitter . . . . .	351
D. Gnomonische Projektion einer Laue-Aufnahme . . . . .	355
E. Stereographische Projektion . . . . .	358
Schrifttumsverzeichnis . . . . .	367
Sachverzeichnis . . . . .	383

## Einleitung.

### 1. Die Natur der Röntgenstrahlen und die verschiedenen Verfahren der Werkstoffprüfung mittels Röntgenstrahlen.

Die Röntgenstrahlen gehören zu der großen Klasse der elektromagnetischen Schwingungen, deren Vertreter, entsprechend der großen Verschiedenheit der Wellenlänge, außerordentliche Unterschiede in ihren Eigenschaften aufweisen.

Zahlentafel 1.

Name der Strahlung	Wellenlänge
Drahtlose Telegraphie und Rundfunk. . . . .	einige cm bis km
Wärmestrahlen (ultrarote Strahlen). . . . .	0,001 bis 0,5 mm
Optisch sichtbares Licht . . . . .	0,4 bis $0,8 \cdot 10^{-3}$ mm
Ultraviolettes Licht . . . . .	0,1 bis $0,4 \cdot 10^{-3}$ mm
Röntgenstrahlen <sup>1</sup> (röntgentechnisches Gebiet) . . .	2 bis $0,02 \cdot 10^{-7}$ mm
Durchdringungsfähigste $\gamma$ -Strahlen des Radiums <sup>2</sup> .	etwa $0,005 \cdot 10^{-7}$ mm

Zur Bezeichnung der Röntgenstrahlenqualität sind verschiedene Benennungen üblich; die in der gleichen Horizontalreihe der Zahlentafel 2 aufgeführten Namen sind gleichbedeutend.

Zahlentafel 2.

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

Trotzdem Röntgen in seinen drei grundlegenden Mitteilungen (1895—1898) bereits alle wesentlichen Eigenschaften dieser Strahlung beschrieben hatte, wurde doch erst 1912 durch v. Laue, Friedrich und Knipping der unmittelbare experimentelle Beweis für die elektromagnetische Natur der Strahlen erbracht durch die Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Kristalle. Dieser Versuch war von größter Bedeutung für die weitere Entwicklung der

<sup>1</sup> Die unter besonderen Versuchsbedingungen hergestellten Röntgenstrahlen von viel größerer Wellenlänge finden noch keine technische Anwendung.

<sup>2</sup> Die  $\gamma$ -Strahlen der radioaktiven Stoffe haben die gleichen Eigenschaften wie Röntgenstrahlen, die mit außerordentlich hohen Spannungen erzeugt werden.

Röntgenstrahlenforschung; er ermöglichte einerseits eine Messung der Wellenlängen der Röntgenstrahlen, andererseits eine Untersuchung des Atomaufbaues der Kristalle.

Drei verschiedene Eigenschaften der Röntgenstrahlen bilden die Grundlage von Werkstoffprüfverfahren:

1. Die Absorption<sup>1</sup> (Grobstrukturuntersuchung).
2. Die Erregung von Eigenstrahlung (Spektralanalyse).
3. Die Beugung in Kristallgittern (Feinstrukturuntersuchung).

Die „Grobstrukturuntersuchung“ hat die Aufgabe, makroskopische Fehlstellen und Einschlüsse in Werkstücken nachzuweisen. Bei dicken Stücken sind Röntgenstrahlen von größtem Durchdringungsvermögen, also Apparate und Röhren für höchste Spannungen, notwendig. Die obere Grenze liegt zur Zeit bei 600 kV. Werden Strahlen von noch größerem Durchdringungsvermögen benötigt, so kommen die harten  $\gamma$ -Strahlen von Radium und Mesothorium zur Anwendung.

Die „Spektralanalyse“ benützt die Eigenschaft der Atome unter bestimmten Bedingungen eine für jede Atomart charakteristische Röntgenstrahlung (Eigenstrahlung) auszusenden; sie dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes. Das Verfahren erfordert besondere Röntgenröhren mit auswechselbarer Antikathode zum Aufbringen des zu analysierenden Stoffes. Höhere Spannungen als 100 kV werden im allgemeinen nicht benötigt.

Die „Feinstrukturuntersuchung“ beruht auf der in allen kristallinen Stoffen auftretenden Beugung der Röntgenstrahlen. Sie liefert Aufschlüsse über die Atomanordnung im Kristall (Kristallstruktur) und über die Lage der Kristalle im Werkstoff (Fasertextur); sie ermöglicht ferner eine Bestimmung der Größe von submikroskopisch kleinen Kriställchen und eine Messung der elastischen Spannungen in einem Werkstück. Erforderlich sind Röntgenröhren, welche eine homogene Strahlung, d. h. eine Strahlung einheitlicher Wellenlänge liefern. Die Spannung ist ziemlich niedrig (20—50 kV).

---

<sup>1</sup> Auf der Absorption beruht ferner die „Absorptionsanalyse“; aus den Absorptionskanten im Spektrum wird die chemische Zusammensetzung erschlossen (vgl. Abschnitt 14 B).

# I. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen.

## 2. Allgemeines über Röntgenröhren.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn Kathodenstrahlen (rasch fliegende Elektronen<sup>1</sup>) auf einen festen Körper auftreffen und abgebremst werden. Für die technische Erzeugung von Kathodenstrahlen kommen zwei Verfahren in Betracht:

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

Demgemäß sind zu unterscheiden:

1. gashaltige Röhren oder Ionenröhren,
2. gasfreie Röhren oder Elektronenröhren (Glühkathodenröhren).

Die erstere Art von Röhren, zu der die von Röntgen bei seiner Entdeckung im Jahre 1895 benutzte Röhre gehört, wurde im Laufe des letzten Jahrzehntes völlig durch die zweite Art verdrängt. Ionenröhren werden nur noch zu Sonderzwecken benutzt, und zwar als „offene“, dauernd an einer Luftpumpe betriebene Röhren.

Das Prinzipbild einer Röntgenröhre ist in Abb. 1 enthalten. In einem evakuierten Glasgefäß sind 2 Elektroden eingeschmolzen, an die eine gleichgerichtete Hochspannung angelegt wird. Die mit dem -Pol verbundene Elektrode heißt „Kathode“, die mit dem + -Pol verbundene „Anode“ oder „Antikathode“. Die Kathode sendet unter bestimmten Umständen, die noch näher zu besprechen sind, Elektronen (Kathodenstrahlen) aus; diese Elektronen werden durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt und treffen mit großer Geschwindigkeit auf die „Antikathode“ auf. Bei der raschen Abbremsung wird der größte Teil der Bewegungsenergie der Elektronen in Wärme verwandelt, der Rest (weniger als ein Prozent) wird in Röntgenstrahlenenergie umgesetzt.

Die Erzeugung freier Elektronen erfolgt bei den Ionenröhren durch Stoßionisation: Die in einem Vakuum von etwa  $\frac{1}{1000}$  mm Quecksilberdruck immer vorhandenen spärlichen Ionen<sup>2</sup> werden in dem

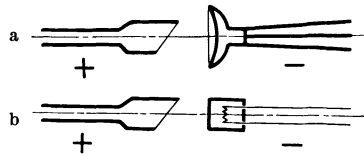


Abb. 1a und b.

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

<sup>1</sup> Elektronen sind die Bausteine der Atome; ein Elektron ist mit einem Elementarquantum negativer Elektrizität geladen; seine Masse ist etwa 2000mal kleiner als die des leichtesten Atomes.

<sup>2</sup> Elektrisch geladene Moleküle bzw. Atome.

Hochspannungsfeld beschleunigt und erzeugen beim Auftreffen auf Gasmoleküle neue Ionen. Der Stromtransport in dem verdünnten Gas erfolgt so, daß die  $+$ -Ionen zur Kathode, die  $-$ -Ionen zur Anode wandern. Die auf die Kathode aufprallenden  $+$ -Ionen lösen aus den Metallatomen Elektronen aus.

Bei den Elektronenröhren wird das Vakuum so weit gesteigert, bis zu einem Druck von etwas  $10^{-7}$  mm Quecksilber, daß die geringen Gasreste den Entladungsvorgang nicht mehr beeinflussen können. Die von Richardson entdeckte Elektronenaussendung eines im Hochvakuum befindlichen glühenden Körpers wurde von Lilienfeld (1912) und Coolidge (1913) für die Röntgenstrahlenerzeugung nutzbar gemacht. Das von Coolidge angegebene Verfahren, das die Grundlage für die weitere Entwicklung der Elektronen-Röntgenröhren bildete, ist in Abb. 1 b schematisch dargestellt. Die Kathode besteht aus einer Wolframspirale, die durch Stromzufuhr von außen bis zur Weißglut erhitzt wird.

Der über den Glühdraht vorstehende Zylinder heißt „Richtungszylinder“ oder „Sammelvorrichtung“. Er befindet sich auf dem gleichen Potential wie der Glühdraht; die seitlich austretenden Elektronen werden abgestoßen und je nach der Form des Zylinders wird das Elektronenbündel auf eine kleine Fläche der Antikathode konzentriert. Bei Ionenröhren (Abb. 1 a) gibt man der Kathode zu diesem Zweck eine hohlspiegelförmige Form. Da die Kathodenstrahlen senkrecht zur Oberfläche der Kathode austreten, so werden sie, wie das Licht von einem Hohlspiegel, in dem Brennpunkt vereinigt. Daher stammt die Bezeichnung „Brennfleck“ oder „Fokus“ für die Auftreffstelle der Kathodenstrahlen auf der Antikathode. Je kleiner der Brennfleck einer Röhre ist, desto punktförmiger ist der Entstehungsort der Röntgenstrahlen und desto besser ist die Zeichenschärfe des erhaltenen Röntgenschatenbildes<sup>1</sup>. Besonders günstig ist in vielen Fällen ein strichförmiger Brennfleck (Götze-Prinzip). Beträgt seine Breite  $b$  cm und seine Länge z. B.  $3 \times b$  cm, so ist seine Zeichenschärfe für Richtungen in der Nähe der Strichachse so groß wie die eines quadratischen Brennfleckes mit der Seitenlänge  $b$  cm. Die Fläche des strichförmigen Brennfleckes und demgemäß seine Strombelastbarkeit ist dann aber 3mal größer.

Die Belastbarkeit einer Röntgenröhre in Watt hängt von der Größe des Brennfleckes, der Art des Anodenstoffes und der Kühlung ab. Unter günstigsten Bedingungen (Wolframanode mit Wasserkühlung) dürfen auf die Dauer 200 Watt pro 1 qmm Brennfleckfläche nicht überschritten werden.

Als Material der Antikathode wird meist Wolfram verwendet, einmal wegen der mit dem Atomgewicht zunehmenden Ausbeute an Röntgen-

<sup>1</sup> Auch für Anordnungen mit enger Ausblendung des Strahlenbündels, z. B. für Kristallstrukturuntersuchungen, ist ein scharfer Brennfleck vorteilhaft, da er besser ausgenutzt wird als ein großer Brennfleck.

strahlen und dann wegen seines hohen Schmelzpunktes. Wie schon erwähnt, wird der weitaus größte Teil der Kathodenstrahlenenergie in Wärme verwandelt, so daß eine außerordentlich starke Erhitzung der Brennfleckfläche stattfindet. Es müssen daher besondere Kühlvorrichtungen vorgesehen werden<sup>1</sup>. Die Kathoden von Ionenröhren werden aus Aluminium gefertigt, da Aluminium beim Ionenaufprall im Vakuum nur wenig zerstäubt.

Die Abhängigkeit der Strahlungsqualität von den elektrischen Betriebsbedingungen ist bei Elektronenröhren ziemlich einfach. Die entstehende Röntgenstrahlung ist um so durchdringungsfähiger, je größer die Geschwindigkeit  $v$  der auf die Antikathode auftreffenden Elektronen ist; diese ist aber bedingt durch die an der Röhre liegenden Spannung  $V$ . Es ist

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

$e$  und  $m$  Ladung und Masse eines Elektrons.

Die gesamte Strahlungsintensität ist proportional der Zahl der in einer Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Elektronen, d. h. proportional der durch die Röhre fließenden Stromstärke. Bei Elektronenröntgenröhren kann Strahlungsintensität und Strahlungsqualität unabhängig voneinander durch Regelung von Stromstärke und 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 ausgesandt. Die Regelung der Spannung, etwa durch Änderung des Übersetzungsverhältnisses des Transformatores bewirkt eine Veränderung der Strahlungsqualität; je höher die Spannung, desto größer das Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen.

Wie ändert sich nun im einzelnen die Strahlungsqualität bei Änderung der Spannung? Die Strahlung einer technischen Röntgenröhre ist ein Gemisch von Strahlen verschiedenster Wellenlänge. Die Verteilung der Gesamtintensität auf die einzelnen Wellenlängen ist in

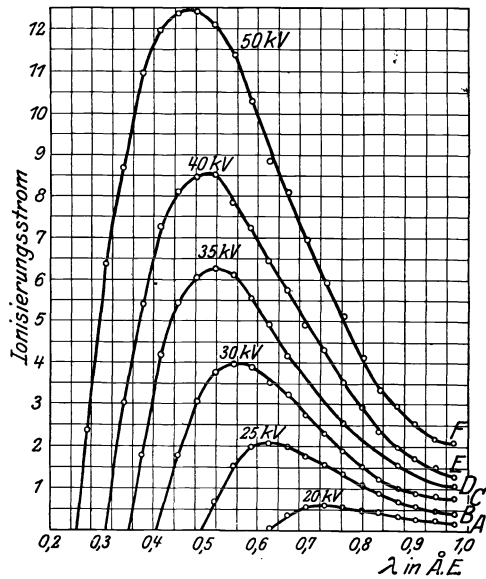


Abb. 2. Spektrale Energieverteilung (Bremsstrahlung) aus Siegbahn.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 3.

Abb. 2<sup>1</sup> nach Messungen von Ulrey für verschiedene Spannungen zwischen 20 und 50 kV dargestellt: Mit zunehmender Spannung verschiebt sich die kurzwellige Grenze und das Intensitätsmaximum; gleichzeitig nimmt die gesamte Strahlungsintensität (Fläche zwischen Kurve und horizontaler Achse) erheblich zu, und zwar ungefähr mit dem Quadrat der Spannung.

Zwischen dem Scheitelwert  $V_s$  der Röhrenspannung und der kürzesten in der Strahlung enthaltenen Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  besteht folgende Beziehung

$$\lambda_{\min} = \frac{12,345}{V_s}, \quad (2)$$

wobei  $V_s$  in Kilovolt und  $\lambda_{\min}$  in Ångström<sup>2</sup> zu messen ist.

Es treten also bei einer Erhöhung der Spannung in dem Strahlungsgemisch vorher nichtenthaltene Strahlen von besonders großem Durchdringungsvermögen hinzu.

Der rasche Abfall der Kurven in Abb. 2 nach der langwelligen Seite ist eine Folge der Absorption der Strahlung in der Röhrenwand. Bei den gewöhnlichen technischen Röhren treten langwelligere Strahlen als 1 Å nicht mehr in merklicher Intensität aus.

Bei Steigerung der Stromstärke unter Konstanthaltung der Spannung ergibt sich derselbe Kurvenzug mit entsprechend vergrößerten Ordinaten; die Intensität aller Wellenlängen wird im gleichen Verhältnis erhöht.

Daß auch beim Betrieb mit konstanter Gleichspannung eine Vielheit von Wellenlängen entsteht, ist darauf zurückzuführen, daß nicht alle Elektronen beim Stoß auf ein Metallatom der Antikathode ihre Energie auf einmal abgeben. Die Bremsung kann in mehreren Stufen erfolgen. Je größer die Energieabgabe beim ersten Bremsvorgang ist, desto kürzer ist die Wellenlänge des entstehenden Röntgenstrahles. Die kürzeste Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  entspricht einer Bremsung in einem Akt.

Unter Umständen kann zu der in Abb. 2 dargestellten Röntgenbremsstrahlung eine charakteristische Eigenstrahlung<sup>3</sup> der Atome der

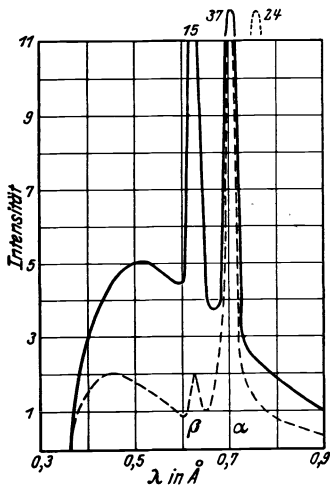


Abb. 3. Spektrale Energieverteilung (Bremsstrahlung mit Eigenstrahlung) nach Ulrey.

<sup>1</sup> Betr. Zusammenhang zwischen wahrer Intensität und mittels Ionisation gemessener Intensität vgl. Abschnitt 8.

<sup>2</sup> Einheit der Wellenlängenmessung ist 1 Å = 1 Ångström =  $1 \cdot 10^{-8}$  cm.

<sup>3</sup> Betr. der Erregungsbedingungen vgl. Abschnitt 12.



Antikathode hinzukommen; bestimmte Wellenlängen treten mit überragender Intensität auf (Abb. 3, Molybdänanode). Durch Einschaltung von dünnen Schichten von Stoffen mit geeigneten Absorptionseigenschaften (Strahlenfilter) können die kurzen Wellenlängen verhältnismäßig stärker geschwächt werden als die intensivste Wellenlänge der Eigenstrahlung (Abb. 3, gestrichelte Kurve). Solche praktisch „homogenen“<sup>1</sup> Strahlungen werden für die Kristallstrukturuntersuchung vielfach benützt. Einige Zahlenangaben mit Einschluß der erforderlichen Mindestspannung der Röntgenröhre sind in Zahlentafel 3 enthalten.

Zahlentafel 3. Erzeugung homogener Strahlung.

Antikathodenstoff	Mindestspannung in kV	Intensivste Wellenlänge der Eigenstrahlung in Å	Filterstoff	Filterdicke in mm	Stoffmenge in g/qcm
Chrom . . .	6	2,287	Vanadium .	0,0084	0,0048
Eisen . . .	7	1,934	Mangan . .	0,0075	0,0055
Kobalt . . .	8	1,787	Eisen . . .	0,0077	0,0067
Kupfer . . .	9	1,539	Nickel . . .	0,0085	0,0076
Molybdän . .	20	0,710	Zirkon . . .	0,037	0,024
Silber . . .	25	0,560	Palladium .	0,030	0,036

Wird streng homogene Strahlung verlangt, so soll die Spannung nicht höher sein als das  $1\frac{1}{2}$ -fache der Mindestspannung<sup>2</sup>. Mit Rücksicht auf die Verkürzung der Aufnahmedauer<sup>3</sup> wird im allgemeinen mit Spannungen gearbeitet, die ein Mehrfaches der Mindestspannungen betragen.

Bei der angegebenen Filterdicke wird die intensivste Wellenlänge der Eigenstrahlung auf  $\frac{2}{3}$ , die kürzeren Wellenlängen der Eigenstrahlung auf  $\frac{1}{7}$  (Ag, Mo) bzw.  $\frac{1}{9}$  (Cu, Co) bzw.  $\frac{1}{11}$  (Fe, Cr) geschwächt; die Belichtungsdauer ist also  $1\frac{1}{2}$ mal so groß wie bei Aufnahmen ohne Filter. Als Filterstoffe können statt der reinen Elemente auch chemische Verbindungen, bei denen die übrigen Bestandteile nur leichtatomige Elemente sein dürfen, angewandt werden. Maßgebend für die Filterwirkung ist der Gewichtsanteil des betreffenden Elementes<sup>2</sup>.

Für die langwelligen Strahlungen oberhalb 1 Å muß die Röntgenröhre mit einem besonders leicht durchlässigen Fenster versehen werden. Bei technischen Röhren werden kleine Ausbuchtungen aus einem sehr dünnen und sehr wenig absorbierenden Glas angeblasen, sog. „Lindemann-Fenster“.

<sup>1</sup> Eine streng homogene Strahlung wird durch Reflexion an Kristallen erhalten (Abschnitt 7 und 18, Kristallmonochromator).

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt 29 A.

<sup>3</sup> Betr. Zunahme der Intensität der Eigenstrahlung mit der Spannung vgl. Abschnitt 12.

Die Gesetzmäßigkeiten der Strahlungsqualität bei Ionenröhren sind außerordentlich verwickelt, da sie hauptsächlich durch die Höhe des Vakuums der Röhre bedingt sind. Mit einer Ionenröhre von bestimmten Vakuum kann nur eine einzige Strahlungsqualität hergestellt werden. Arbeitet man mit abgeschmolzenen technischen Röhren, so sind für die verschiedenen Aufnahmezwecke mehrere Röhren mit verschiedenem Vakuum vorrätig zu halten. Als erschwerender Umstand kommt noch hinzu die zeitliche Schwankung des Vakuums der Röhren. Nur wer selbst noch mit technischen Ionenröhren gearbeitet hat, vermag zu ermessen, welchen Fortschritt die Einführung der Elektronenröhren in die Röntgentechnik bedeutete. Eine Werkstoffprüfung mit Röntgenstrahlen wäre bei Verwendung technischer Ionenröhren undenkbar! Bei Ionenröhren, die als „offene“ Röhren an einer Luftpumpe betrieben werden, lassen sich diese Schwierigkeiten durch Zufuhr kleiner Gasmengen mit Hilfe eines Nadelventiles bis zu einem gewissen Grade beheben. Ionenröhren sind dort unentbehrlich, wo der bei Elektronenröhren auf der Antikathode sich bildende Wolframniederschlag störend sein würde, z. B. in der Röntgenspektralanalyse.

### **3. Ausführungsformen von Röntgenröhren und Glühventilröhren.**

Das Gesicht der Röntgenröhre hat im Laufe der Zeit sehr starke Wandlungen erfahren. Ganz besonders gilt dies für die letzten Jahre, die von der Forderung beherrscht waren, Röntgenröhren mit vollkommenem Strahlungs- und Hochspannungsschutz zu schaffen. Damit war zum Teil eine Abkehr von dem klassischen Baustoff der Röntgenröhre, dem Glas, verbunden und der metallische Entladungsraum erlangte eine beherrschende Stellung im Röhrenbau. Ermöglicht wurde diese Entwicklung durch die gewaltigen Fortschritte der Vakuumtechnik.

Eine schwierige Aufgabe war die Vermeidung der Gasabgabe der Metallteile der Elektroden und der Glaswand der Röhre infolge der Erwärmung während des Betriebes. Die Metallteile werden nunmehr vor dem Einbau sorgfältig im Vakuum ausgeglüht. Es wurden Metalle (Chrom Eisen) und Glasarten gefunden, die praktisch nicht mehr zum Nachgasen neigen. Das Hartglas gestattet es, die Röhre während des Auspumpens auf sehr hohe Temperatur zu erhitzen, um die sonst so schädliche Wasserhaut auf der inneren Glaswand zu vertreiben. Eine weitere Störungsquelle liegt in dem Auftreffen von sekundären Elektronen auf Metall- und Glasteile. Es findet nicht nur eine starke Erwärmung statt, sondern auch eine elektrische Aufladung, die die Entstehung von Durchschlägen begünstigt. Besondere Formgebung der Anode und Kathode dienen dazu, die diffuse Reflexion der Elektronen von der Anodenplatte möglichst unschädlich zu machen.

Auf diese Weise ist es gelungen, die Spannungsbelastbarkeit der technischen Röntgenröhren immer weiter zu steigern. Die in Abb. 4 dargestellte ungeschützte Röntgenröhre<sup>1</sup> kann dauernd bei 600 kV mit 2 mA, bei 300 kV mit 4 mA Stromstärke betrieben werden. Ihre Länge beträgt fast 1½ m. Die Anode besteht nach dem Vorgang der ursprünglichen Coolidge-Röhre aus einem keulenförmigen, massiven Wolframkörper, der sich beim Betrieb auf Weißglut erhitzt. Die Abkühlung durch Wärmestrahlung ist dann so stark, daß weitere Kühlvorrichtungen entbehrlich sind. Die Sammelvorrichtung über der Glühspirale der Kathode ist sorgfältig abgerundet. Bei diesen hohen Spannungen müssen an den Teilen mit negativem Potential gegenüber ihrer

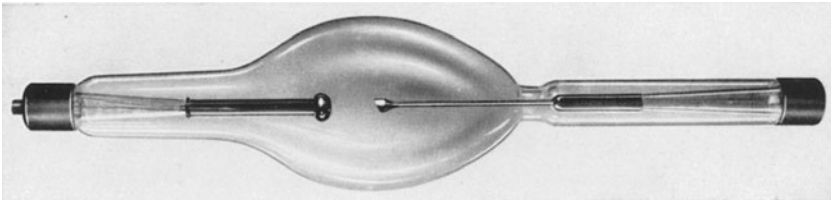


Abb. 4. Ungeschützte Röntgenröhre für hohe Spannungen.

Umgebung alle scharfen Kanten vermieden werden; sonst wird die Feldstärke so groß, daß schon in kaltem Zustand eine Elektronenaussendung stattfindet. Die abgebildete Röhre ist vorzugsweise für Untersuchungen im Freien bestimmt, bei denen das Gelände in größerem Umkreis abgesperrt werden kann, z. B. für Untersuchungen an Eisenbahn- und Straßenbrücken. Die Strahlungskühlung mit dem Fortfall von Kühlschläuchen ermöglicht hier eine einfache Handhabung.

Unter einer Strahlenschutzröhre versteht man eine Röntgenröhre, die nur durch ein oder mehrere Fenster ein engbegrenztes Röntgenstrahlenbündel austreten läßt, während sie nach allen übrigen Richtungen praktisch undurchlässig ist<sup>2</sup>. Eine unmittelbare Bedeckung der Glaswand der Röhre in ihrem mittleren Teil mit Bleiblech oder anderen absorbierenden Metallen ist nicht möglich. Infolge der Aufladung der inneren Glaswand durch sekundäre Elektronen würde bei einer Bedeckung der Außenwand mit einem elektrischen Leiter unfehlbar ein Durchschlag der Glaswand herbeigeführt werden. Die Lösung der Aufgabe wurde auf verschiedenen Wegen in Angriff genommen:

1. Einschränkung des Röntgenstrahlenbündels am Ort seiner Entstehung durch entsprechende Gestaltung von Anode und Kathode.
2. Metallisches Mittelstück mit vakuumdichter Verschmelzung des gläsernen Anoden- und Kathodenhalses (Metalix-Prinzip).

<sup>1</sup> Hersteller: Osramwerk A, Berlin.

<sup>2</sup> Näheres s. Abschnitt 5 (Strahlenschutz).

3. Verlegung der Glaswand in einen feldfreien Raum durch Anbringen eines Elektronenschutzzyinders im Röhreninneren (Multix-Prinzip).

4. Schutz der äußeren Glaswand vor dem Elektronenaufprall durch Anbringen einer zweiten, durch eine Vakuumzwichenschicht getrennten Glaswand (Doglas-Prinzip).

1. Die von Hauser, Bardehle und Heisen angegebene Anodenschutzhaube (Abb. 5) enthält zwei Bohrungen:  $B_1$  zum Eintritt der Kathodenstrahlen,  $B_2$  zum Austritt der Röntgenstrahlen.  $B_2$  kann noch mit einer Metallfolie bedeckt werden, die die Elektronen absorbiert, die Röntgenstrahlen aber nur wenig schwächt. Außer der Einschränkung des Röntgenstrahlenbündels wird so auch die Elektronenbeschießung von Wandteilen durch die diffus von der Anode  $A$  zurückreflektierten Elektronen weitgehend vermindert. Diese Wirkung wird unterstützt durch die schirmförmige, über die Anode übergreifende Form der Sammelvorrichtung der Kathode  $K$ . In der Kathode befindet sich eine Metalleinlage, um die axial durch die Öffnung  $B_1$  austretenden Röntgenstrahlen abzuschirmen. Diese Anordnung bedeutete eine erste, wenn

auch nicht vollständige Lösung des Strahlenschutzproblems. Sie verzichtet auf die strahlensicheren Wände und bedarf daher eines ergänzenden Schutzes durch einen mit geringerer Schutzdicke ausgestatteten Röhrenkasten<sup>1</sup>. Der Grundgedanke, die Formgebung der

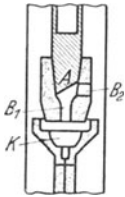


Abb. 5. Teilweiser Strahlenschutz durch Anodenschutzhaube.

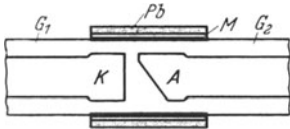


Abb. 6. Strahlenschutz nach dem Metalix-Prinzip.

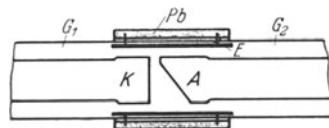


Abb. 7. Strahlenschutz nach dem Multix-Prinzip.

Elektroden zum Strahlenschutz nutzbar zu machen, findet sich in Verbindung mit den unter 2 bis 4 aufgeführten Maßnahmen bei neuzeitlichen Strahlenschutzröhren immer wieder.

2. Die erste völlig geschützte, technische Röntgenröhre wurde von Bouwers geschaffen, nachdem es ihm gelungen war, die großen Schwierigkeiten einer vakuumdichten Verschmelzung von Metall und Glas zu überwinden. Die Anordnung ist in Abb. 6 schematisch gezeichnet. Der eigentliche Entladungsraum zwischen Kathode  $K$  und Anode  $A$  hat metallische Wände; der Chromeisenzyylinder  $M$  ist beiderseits mit den Glasrohren  $G_1$  und  $G_2$  verschweißt. Dieser Metallmantel kann dann unbedenklich auf der Außenseite mit Bleiblech belegt werden.

<sup>1</sup> Angaben über die erforderlichen Schutzdicken im Abschnitt 5.

Zur Vervollständigung des Schutzes werden in die Enden des Anoden- und Kathodenhalses Bleigummischeiben eingelegt. Zur Abhaltung von schräg austretenden Röntgenstrahlen wird die Röhre mit Ausnahme des Mittelstückes mit einem Mantel aus Bakelit, dem absorbierende Stoffe zugesetzt sind, umgeben.

3. Bei der in Abb. 7 wiedergegebenen Anordnung ist im Inneren des mittleren Röhrenteiles ein mit einem Austrittsfenster für die Röntgenstrahlen versehener Elektronenschutzzylinder  $E$  aus Chromeisenblech angebracht, der mit Hilfe von eingeschmolzenen Platindrähten mit dem auf der äußeren Glaswand befindlichen Bleibelag  $Pb$  elektrisch leitend verbunden ist. Die Glaswand liegt also zwischen zwei auf gleichem Potential befindlichen Leitern und kann nicht durchschlagen werden. Zum Schutz gegen axial und schräg austretende Röntgenstrahlen dienen wieder Endabdeckungen der Hälse mit Bleigummischeiben und eine Umkleidung der Röhre mit einer porzellanähnlichen, stark absorbierenden Masse.

4. Die zur Vermeidung der elektrischen Beanspruchung der Glaswand dienende „Vakuumzwischen-schicht“ wird durch Einziehen eines weiten, auf der Kathodenseite offenen Glasrohres ( $R$  in Abb. 8) hergestellt. Das Vakuum zwischen der Röhrenwand und dem Rohr  $R$  ist ein so guter Isolator, daß ein äußerer Metallbelag ohne weiteres möglich ist. Diese Ausführung findet besonders Anwendung bei Mittelhalterung der Röhre in strahlungs- und hochspannungssicheren Schutzhauben<sup>1</sup>.

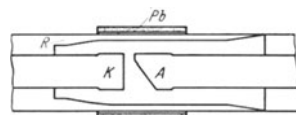


Abb. 8. Strahlenschutz nach dem Doglas-Prinzip.

Diese grundsätzlichen Überlegungen haben zu einer Reihe von technischen Ausführungsformen geführt, von denen die für Werkstoffprüfung wichtigen im folgenden kurz beschrieben werden.

Die in Abb. 4 dargestellte 600 kV-Röntgenröhre<sup>2</sup> wird auch als teilweise geschützte Röhre ausgeführt. Auf der Anode ist eine dicke Wolframhaube mit 2 Bohrungen (vgl. Abb. 5) aufgesetzt; eine dicke Wolframscheibe in der Kathode schirmt die in der Längsachse austretenden Röntgenstrahlen ab. Der Schutzwert der Röhre entspricht etwa 8 mm Blei; um diesen Betrag vermindert sich der erforderliche Bleibelag des Röhrengehäuses. Eine solche Verteilung des Schutzes auf Röhre und Gehäuse ist bei hohen Spannungen wegen des großen Gewichtes der Bleimassen zweckmäßig.

Die Röntgenröhre für Betrieb unter Öl in Abb. 9<sup>3</sup> (Länge nur 43 cm, Durchmesser 10,5 cm) ist dazu bestimmt, Röntgenuntersuchungen innerhalb von Dampfkesseln und an anderen schwer zugänglichen Orten,

<sup>1</sup> Tutohauben der Siemens-Reiniger-Werke, Berlin, vorwiegend für medizinische Zwecke.

<sup>2</sup> Hersteller: Osramwerk A, Berlin.

<sup>3</sup> Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke, Rudolstadt.

z. B. Schiffsböden, auszuführen. Die Anode wird mit Öl gekühlt, das von einer isoliert aufgestellten Pumpe umgetrieben wird. Zur Erreichung eines völligen Strahlenschutzes wird die Röhre in einem zylindrischen,

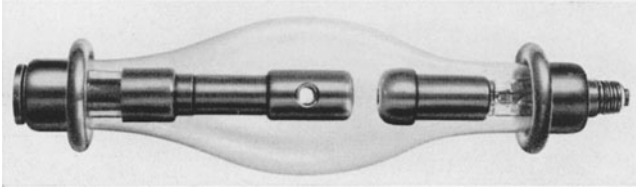


Abb. 9. 200 kV-Röntgenröhre mit kurzer Baulänge.

ölgefüllten und mit Blei belegten Metallgehäuse (Abb. 10) untergebracht, dessen Durchmesser mit Rücksicht auf den Bestimmungszweck möglichst klein gemacht wird. Der Abstand zwischen Röhrenwand und Gehäusewand kann dann sehr klein sein, ohne daß ein Überschlag zu befürchten

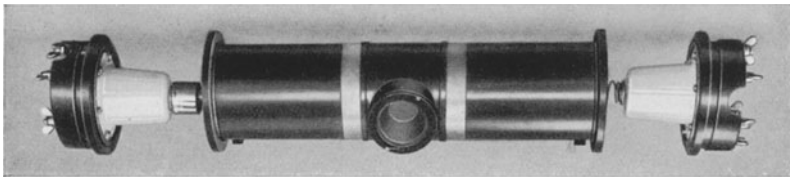


Abb. 10. Strahlensicheres Gehäuse mit Ölfüllung für die Röhre der Abb. 9.

ist. Bei 200 kV kann mit Dauerstromstärken von 10 mA gearbeitet werden. Dieselbe Röhrentype wird neuerdings für Spannungen bis zu 400 kV bei 5 mA Stromstärke gebaut; die Abmessungen betragen etwa das Doppelte der 200 kV-Röhre.

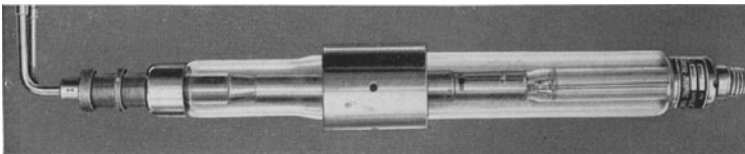


Abb. 11. Feinstrukturröhre nach dem Multix-Prinzip.

Während die beiden bisher besprochenen Röhren für Grobstrukturuntersuchungen bestimmt sind und Wolframanoden besitzen, zeigt Abb. 11 eine teilweise geschützte Feinstrukturröhre nach dem Multix-Prinzip<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke, Rudolstadt.

Die Anode kann nach Wahl aus einem der in Zahrentafel 3 aufgeführten Stoffe bestehen; mit Rücksicht auf die bessere Kühlung wird eine Platte des betreffenden Stoffes in einen ausgebohrten und von Wasser durchströmten Kupferklotz eingeschweißt. Die beiden in Abb. 11 am Ende der Röhre sichtbaren Kühlrohrstutzen werden mit einer isoliert aufgehängten Wasserpumpe<sup>1</sup>, die unten mit einem wabenförmigen Kühler versehen ist, verbunden (Abb. 12). Ist der Transformator einseitig erdbar, so kann das Kühlwasser unmittelbar der Wasserleitung entnommen werden, andernfalls muß beim Fehlen einer Wasserpumpe zwischen Wasserleitung und Röhre zur Erhöhung des Widerstandes des Wasserweges eine Glasspirale von einigen Metern Länge eingeschaltet werden. Bei Spannungen über 100 kV und für hoch belastete Röhren ist eine Wasserpumpe vorzuziehen. Die für langwellige Strahlung notwendigen Lindemann-Fenster aus leichtdurchlässigem Glas liegen in dem feldfreien Raum zwischen dem inneren Elektronenschutzzyylinder (vgl. Abb. 7) und dem auf Abb. 11 sichtbaren, äußeren Metallzyylinder; beide Zylinder sind durch eingeschmolzene Drähte leitend miteinander verbunden. Eine unmittelbare Erdung des Metallzylinders ist nicht zulässig<sup>2</sup>. Die durchschnittliche Belastbarkeit dieser Röhren beträgt bei der üblichen Brennfleckgröße je nach der Wärmeleitfähigkeit des Antikathodenmaterials 250—500 Watt (für Wolfram 800 Watt) bei einer Höchstspannung von 60—70 kV.



Abb. 12. Wasserpumpe.

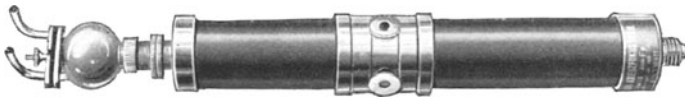


Abb. 13. Feinstrukturröhre nach dem Metalix-Prinzip.

Unter den Strahlenschutzröhren für Werkstoffprüfung sind folgende zu nennen:

<sup>1</sup> Hersteller: Koch & Sterzel, Dresden.

<sup>2</sup> Bei 40 kV Spannung ist z. B. zwischen dem Mittelstück der Röhre und einer geerdeten Aufnahmekammer ein Mindestabstand von 3 cm einzuhalten bzw. von 5 cm bei einseitiger Erdung der Röhre.

Zwei Metalixröhren<sup>1</sup> mit strichförmigem Brennfleck für Feinstrukturuntersuchung bzw. Grobstrukturuntersuchung zeigen Abb. 13 und Abb. 14. Die Röhre in Abb. 13 ist mit 4 Lindemann-Fenstern versehen, die an das Chromeisenmittelstück angeblasen sind.

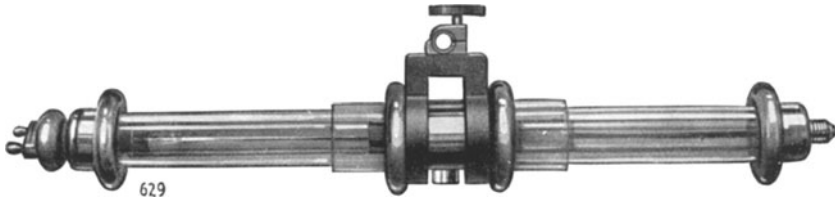


Abb. 14. Grobstrukturröhre nach dem Metalix-Prinzip.

Ihre vertiefte Lage gegenüber der Außenfläche des metallischen Mittelstückes schützt sie vor mechanischer Beschädigung. Als Antikathodenmaterial kann eines der in Zahlentafel 3 genannten Elemente eingebaut werden. Für Spannungen bis zu etwa 50 kV kann das Mittelstück und die Anode gleichzeitig geerdet werden, so daß eine Kühlung aus der Wasserleitung und die unmittelbare Annäherung einer Aufnahme kammer an das Mittelstück zulässig ist. Diese Verminderung des Brennfleckabstandes erlaubt eine Verkürzung der Belichtungszeit, da die Strahlungsintensität mit dem Quadrate der Entfernung vom Entstehungsort abnimmt<sup>2</sup>. Die Dauerbelastbarkeit beträgt bei guter Wasserkühlung (Kühlpumpe 2 l pro Minute) und Kupferanode 700 Watt. Die Röhre in Abb. 14 ist fast 1 m lang, da sie für hohe Spannungen bestimmt ist. Der Strahlenschutz ist entsprechend verstärkt. An Stelle der Bakelitrohre der Feinstrukturröhre (Abb. 13) wird Bleiglas verwendet, das unmittelbar an den metallischen Mittelkörper angeschmolzen ist und gleichzeitig als Röhrenwand dient. Röhren dieser Bauart werden bis zu 400 kV als Strahlenschutzröhren ausgeführt.

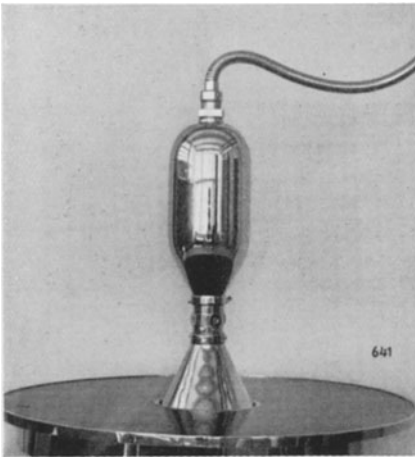


Abb. 15. Hochspannungsschutz der Röhre Abb. 13.

Bei einer hochspannungssicheren<sup>3</sup> Ausführung der Metalix-Feinstrukturröhre (Abb. 15) umfassen zwei geerdete Metallhohl-

<sup>1</sup> Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg.

<sup>2</sup> Streng gültig ist diese Beziehung erst von solchen Abständen an, für die die Brennfleckfläche als Punkt betrachtet werden darf.

<sup>3</sup> Weitere hochspannungssichere Anordnungen, insbesondere für Grobstrukturuntersuchungen sind im Abschnitt 4 beschrieben.



zylinder die beiden Röhrenenden derart, daß sie sich mit Annäherung an die Mitte immer mehr der Röhrenwand anschmiegen. Wird auch noch das Hochspannungskabel mit einem geerdeten Metallmantel versehen, so können alle Teile gefahrlos berührt werden.

Eine Grobstrukturröhre mit innerem Elektrodenschutz-zylinder<sup>1</sup> ist in Abb. 16 dargestellt. Ihre Länge beträgt 90 cm, die

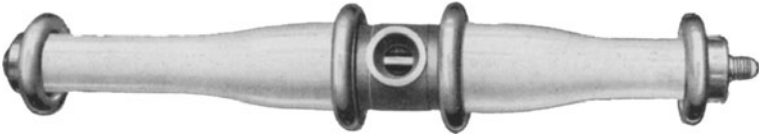


Abb. 16. Grobstrukturröhre nach dem Multix-Prinzip mit Schutzmantel.

höchstzulässige Spannung 190 kV bei 8 mA Stromstärke. Der Schutz-mantel zur Abschirmung der schief austretenden Strahlen besteht aus

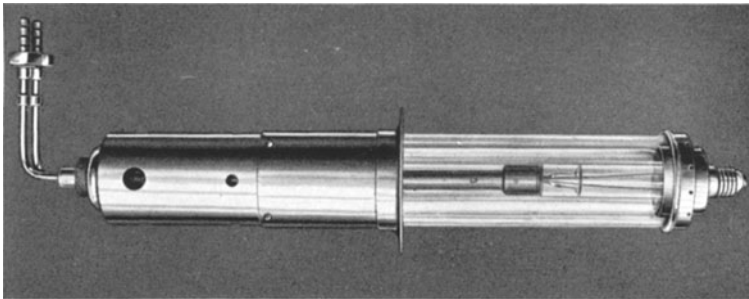


Abb. 17. Feinstrukturröhre mit Überfanganode (Ansicht).

einem porzellanähnlichen Bleiglas; er ist abnehmbar und kann nach Unbrauchbarwerden der Röhre wieder verwendet werden.

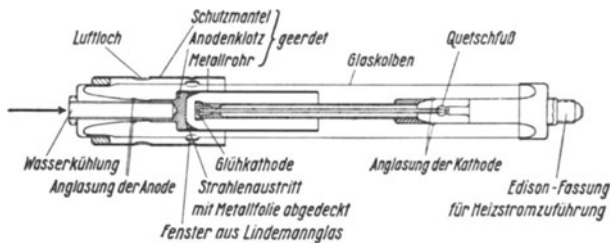


Abb. 18. Feinstrukturröhre mit Überfanganode (Schnitt).

Bei der Feinstrukturröhre<sup>2</sup> mit Hochspannungs- und Strahlenschutz in Abb. 17 und 18 wird die Kathode überfangen von der röhrenförmig verlängerten Anode, so daß die Lindemann-Fenster

<sup>1</sup> Hersteller: Osramwerk A, Berlin.

<sup>2</sup> Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke, Rudolstadt.

gegen Aufladung geschützt sind. Die Bohrungen im Anodentopf sind mit Metallfolien verschlossen, z. B. mit Nickel bei Kupferanoden; ein besonderes Strahlenfilter (vgl. Zahlentafel 3) ist dann entbehrlich. Der äußere Metallmantel der Röhre ist ebenso wie die Anode geerdet<sup>1</sup>. Die Aufnahmekammern können daher bis zur Berührung mit der Röhrenwand herangerückt und dem Brennfleck auf 40 mm angenähert werden. Durch den auf der Kathodenseite übergeschobenen Bleiglaszylinder wird ein vollkommener Strahlenschutz erreicht. Der Hochspannungsschutz ist sehr einfach. Auf dem Tisch, der die Aufnahmekammern trägt, sitzt die Röhre mit dem Metallmantel auf (vgl. Abb. 29). Alle Teile (einschl. der Zuleitung) oberhalb des Tisches sind gefahrlos zu berühren. In kurzem Abstand von dem unteren Röhrenende steht unter dem Tisch der Transformator, so daß die spannungsführende Leitung leicht vor ungewollter Berührung geschützt werden kann. Die Belastbarkeit der Röhre ist die gleiche wie bei den oben beschriebenen Feinstrukturröhren.

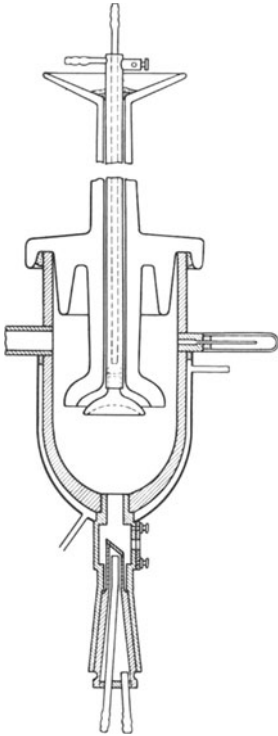


Abb. 19. Offene Ionenröhre mit Metallentladungsraum (Seemann-Hadding).

Von den „offenen“, dauernd an einer Luftpumpe betriebenen Röntgenröhren haben sich nur die Metallröhren durchgesetzt. Die erste praktisch brauchbare Ionenröhre mit metallischem Entladungsraum wurde 1917 von Seemann angegeben in Erkenntnis der großen Vorteile der wegen der Metallwände konstanten Feldverteilung, die eine störungsfreie Entladung gewährleistet. In weiteren Kreisen bekannt geworden sind Röhren dieser Art durch eine Mitteilung von Hadding im Jahre 1920, die offenbar ohne Kenntnis der Seemannschen Arbeit erfolgt ist. Der große, auf einem weitbauchigen Metallkörper aufge kittete Porzellanisolator (Abb. 19)<sup>2</sup> trägt den Schaft der hohlspiegelförmigen Kathode. Die wassergekühlte Antikathode, die mit einem fettgedichteten Schliff zwecks leichter Auswechslung eingeführt ist, sitzt in einem engen Ansatzrohr, um den Abstand Brennfleck-Fenster möglichst klein zu halten. Antikathode und Metallmantel der Röhre, der als Doppelmantel mit Wasserkühlung ausgeführt werden kann, haben gleiches Potential und werden am besten geerdet. Die Kühlung kann

<sup>1</sup> Der Transformator muß einseitig erdbar sein.

<sup>2</sup> Die abgebildete Röhre entspricht einer Ausführungsform von C. Leiß, Berlin-Steglitz (Belastbarkeit 20 mA dauernd bei 40 kV).

dann direkt aus der Wasserleitung erfolgen. Der Induktor oder Transformator muß einseitig erdbar sein. Die Kathode erfordert eine schwache, gegen Erde isolierte Kühlung. Die Strahlenaustrittsfenster sind mit dünner Aluminiumfolie verschlossen (Fettdichtung oder Aufkitten). Die Aluminiumhohlkathode ändert bei längerem Betrieb infolge Zerstäubung ihren Krümmungsradius. Der engste Querschnitt des Kathodenstrahlenbündels fällt dann nicht mehr auf die Antikathode; die Ausbeute an Röntgenstrahlen nimmt ab. Nach einigen hundert Betriebsstunden muß daher die Röhre aufgekittet und mit einem neuen Kathodenhohlspiegel versehen werden.

Metallische Glühkathodenröhren für spektroskopische Zwecke sind von Siegbahn und seinen Mitarbeitern entwickelt worden. Eine neuere Form ist in Abb. 20 zu sehen. Bemerkenswert ist vor allem die Verwendung von sorgfältig geschliffenen Porzellan-konussen als Träger für das Kathodenrohr. Der Gegenschliff besteht aus einem Hohlkonus aus Stahl; die Abdichtung erfolgt mit Fett. Die Metallhülse der Kathodenzuführung ist an der anderen Seite des Porzellanrohres mit Pizein so aufgekittet, daß die Kathode selbsttätig zentriert wird. Der von Kühlkanälen durchzogene Metallkörper und die wassergekühlte Antikathode befinden sich auf gleichem Potential und werden am einfachsten geerdet. Die Verbindung der Röhre mit der Pumpe erfolgt durch einen vakuumdichten, biegsamen Metallschlauch. Die höchstzulässige Spannung ist 50 kV bei 30 mA Stromstärke. Der Abstand des Brennflekes von der Röhrenwand beträgt 25–30 mm.

Beim Betrieb von offenen Glühkathodenröhren sind einige Punkte besonders zu beachten. Die Röhre muß zuerst gut entgast sein, ehe die Heizung des Glühdrahtes eingeschaltet werden darf. Glühendes Wolfram oxydiert sich nämlich sehr leicht und wird dann brüchig. Ebenso greifen Quecksilberdämpfe die Wolframspirale an und bewirken eine vorzeitige Zerstörung. Bei Betrieb an Quecksilberdiffusionspumpen, z. B. an einer drei- oder vierstufigen Gädediffusionspumpe, muß in die Hochvakuumleitung ein Kühlgefäß mit flüssiger Luft oder Kohlesäureschnee und Äther zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe eingeschaltet werden. Bei rotierenden Molekularluftpumpen und bei Apiezonöl-Diffusionspumpen ist ein Kühlgefäß nicht erforderlich. Bei Glühkathodenröhren

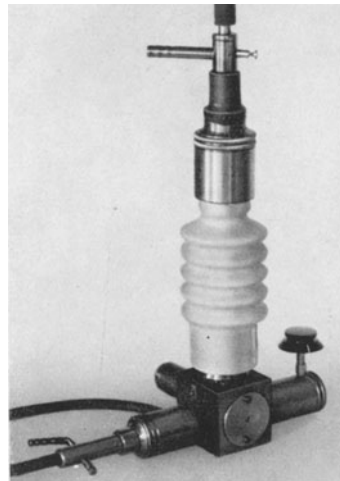


Abb. 20. Offene Glühkathodenröhre für spektroskopische Zwecke nach Siegbahn.

treten bei niederen Spannungen mitunter sogenannte „Raumladungen“ auf, die von einer auf der Vorderseite der Antikathode sich bildenden und durch das Feld nicht weggeführten Elektronenwolke herrühren. Die

Zahlentafel 4.

Spannung in kV . . . . .	7	9	14	18
Höchststromstärke in mA .	14	32	90	200

Stromstärke kann dann durch stärkeres Heizen des Glühdrahtes nicht mehr weiter gesteigert werden. Sie nimmt dagegen sofort zu, wenn die Spannung an der Röhre erhöht wird. Einige Messungen von Siegbahn an einer kleinen Metall-Röntgenröhre sind in Zahlentafel 4 enthalten. Zur Verminderung des Raumladungseffektes muß entweder der Brennfleck vergrößert oder der Abstand zwischen Kathode und Anode verkürzt werden.

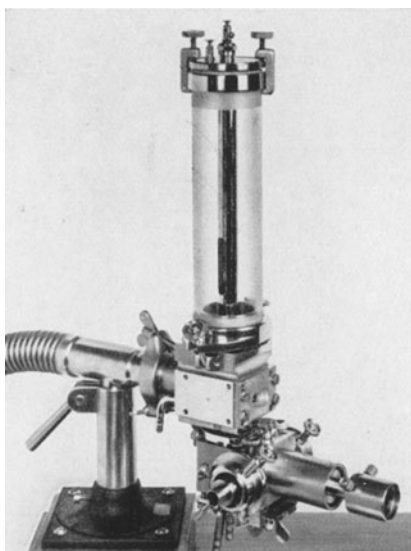


Abb. 21. Seemann-Universal-Röntgenröhre.

Die von Seemann entwickelte Universalröntgenröhre<sup>1</sup> (Abb. 21) besteht aus einzelnen Teilen, die unter Vermeidung von Fettdichtungen und Kittstellen vakuumdicht aufeinandergeschraubt werden<sup>2</sup>. Sie bietet, wie die folgenden schematischen Zeichnungen zeigen, sehr vielseitige Verwendungsmöglichkeiten als Elektronen- und als Ionenröhre. Die Zwei-Elektrodenröhre in Abb. 22 besteht aus einem hohlen Chromeisenkörper, der den

Entladungsraum bildet. Auf der einen Seite ist eine kurze wassergekühlte Antikathode aufgeschraubt, auf der anderen Seite ein Glasrohr, das die lange Kathode mit dem Glühdraht trägt.

Die Entladungskammer und die Anode sind geerdet, ebenso wie der eine Pol des Transformators. Anders ist die Schaltung bei der für höhere

<sup>1</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br.

<sup>2</sup> Mit Hilfe von drei Überfangschrauben, die von Hand angezogen werden, werden die abgeschliffenen und polierten Endplatten der betreffenden Teile aufeinandergepreßt, nach Einlegen eines Dichtungsringes aus Zinnkomposition bzw. aus Gummi bei Stellen, an denen eine Erhitzung ausgeschlossen ist. Am unteren Ende der Röhre ist in Abb. 21 eine Momentkamera angeschraubt für Aufnahmen mit größter Intensität von schnellverlaufenden Vorgängen (z. B. Fasertexturaufnahmen beim Dehnen).

Spannungen bestimmten (Abb. 23) Drei-Elektrodenröhre, die durch Anflanschen eines weiteren Glasrohres leicht herzustellen ist. Das Mittelstück ist geerdet. Kathode und Antikathode werden mit den Polen des Transformators verbunden, der in der Mitte, aber nicht an einem Ende geerdet sein kann.

Die Entladungsvorgänge in diesen Röhren<sup>1</sup> sind von Seemann und Schotzky im einzelnen untersucht worden. Verbindet man die Antikathode mit der Mittelelektrode leitend, so wird der ganze innere Mantel des Mittelstückes von reflektierten Elektronen getroffen und zur Aussendung einer kräftigen Röntgenstrahlung angeregt. Gleichzeitig findet durch den Elektronenaufprall eine starke Erwärmung statt, welche dünne Metallfolien als Fensterbelag gefährden kann. Ein Vorteil dieser Schaltung ist die einfache Kühlung von Röhrenkörper und Antikathode aus der Wasserleitung. Wird andererseits Kathode und Mittelelektrode auf gleiches Potential gebracht, so zeigen Lochkammeraufnahmen, daß Röntgenstrahlen nur von der Vorder- und Seitenfläche der Anode ausgehen; die reflektierten Elektronen werden durch das Feld wieder auf die Anode zurückgebogen. Das Mittelstück bleibt kalt, was in manchen Fällen von Vorteil ist. Dafür muß die umständlichere Kühlung der jetzt auf Hochspannung befindlichen Anode in Kauf genommen werden. Diese Untersuchungen zeigen auch, wie ungleichmäßig die Elektronendichte im Brennfleck von Glühkathodenröhren sein kann, was bei der Spektralanalyse leicht verdampfbarer Stoffe sehr zu beachten ist.

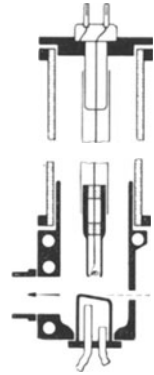


Abb. 22. Zwei-Elektrodenröhre nach Seemann.



Abb. 23. Drei-Elektrodenröhre nach Seemann.

Für Ionenbetrieb bei niedrigen Spannungen wird die Glühkathode ersetzt durch eine hohlspiegelförmige Aluminiumkathode. Bei Spannungen über 60 kV empfiehlt es sich zur Erzielung einer ruhigen Entladung den Querschnitt des Entladungsraumes zu vergrößern (Abb. 24). Auf das Metallmittelstück wird eine Metallglocke aufgesetzt und auf diese folgt das die Kathode tragende Glasrohr. Gekühlt wird mit stehendem

<sup>1</sup> Sonderausführungen dieser Röntgenröhre für „Kalterregung“ des Spektrums in Abb. 120 und 121. Durch auswechselbare Ansatzstücke kann der Brennfleck bis auf einige Millimeter dem Fenster genähert oder auf das, in diesem Fall senkrecht zur Röhrenachse angebrachte Fenster gelegt werden (Fensterantikathode nach Seitz-Seemann für Weitwinkeldiagramme bei Kristallstrukturbestimmungen).

Wasser (Siedekühlung). Bemerkenswert ist noch, daß der Brennfleck von Ionenröhren im inneren Teil immer gleichmäßig mit Elektronen belegt ist, eine Folge des andersartigen Spannungsgefälles.



Abb. 24.  
Die Röhre der  
Abb. 21 als  
Ionenröhre.

Metallröntgenröhren<sup>1</sup> mit Metall- oder Gummidichtung haben gegenüber gekitteten und mit Fettschliffen<sup>2</sup> versehenen Röhren den Vorzug besserer Evakuierbarkeit. Wenige Minuten nach dem Zusammensetzen ist die Röhre betriebsbereit. Bei ausschließlicher Verwendung von Metalldichtungen kann die Röhre durch Erhitzung während des Auspumpens rasch und gründlich von Dämpfen befreit werden.

Vergleicht man die Vor- und Nachteile der technischen und der offenen Röntgenröhren, so sind folgende Gesichtspunkte hervorzuheben:

Die technische Röhre hat einen solchen Entwicklungsstand erreicht, daß sie (abgesehen von den ganz hohen Spannungen) keine wesentlich größeren Ansprüche an die Bedienung stellt als eine Glühlampe. Ihre Lebensdauer entspricht auch etwa der einer Glühlampe. Die Betriebskosten sind höher als bei einer offenen Röhre, deren abnutzbare Teile nur geringe Erneuerungskosten verursachen. Außerdem ist die offene Röhre vielseitiger zu verwenden. Durch Auswechseln der Anode können homogene Strahlungen von verschiedenen Wellenlängen hergestellt werden, was bei technischen Röhren die Anschaffung einer ebenso großen Zahl von verschiedenen Röhren erfordert. Bei Feinstrukturuntersuchungen wird man also je nach dem Aufgabenkreis eines Institutes zu technischen oder zu offenen

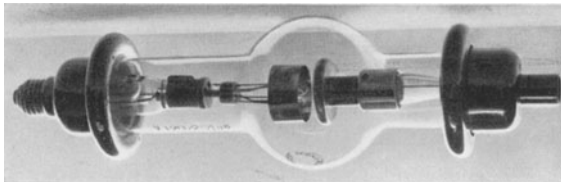


Abb. 25. Glühventilröhre für mittlere Spannungen.

Röntgenröhren greifen. Bei Grobstrukturuntersuchungen, die häufig Untersuchungen mit hohen Spannungen und an Orten außerhalb des Laboratoriums erfordern, sind technische Röhren unbedingt vorzuziehen,

<sup>1</sup> Weitere Ausführungsformen wurden von Ott und von Berg beschrieben.

<sup>2</sup> Auf alle Fälle sind Fette mit niederem Dampfdruck (Ramsayfett, Apiezonfett) zu verwenden und die Schliffe so einzufetten, daß das innere Drittel des Konus fettfrei bleibt und eine Diffusion der Fettdämpfe in das Vakuum erschwert.

während für Spektralanalysen mit Hilfe von Spektrallinien nur offene Röhren mit ihrer frei zugänglichen Antikathode in Frage kommen.

Auf dem gleichen Grundprinzip wie die Glühkathodenröntgenröhren beruhen die Glühventilröhren (Gleichrichterröhren). Der Stromdurchgang kann nur in der Richtung erfolgen, in der die glühende Elektrode zum Minuspol (Kathode) wird. Infolge dieser Sperrwirkung gegenüber von Strömen entgegengesetzter Richtung ist die Glühventilröhre zu einem wichtigen Bestandteil einer neuzeitlichen Röntgenanlage geworden. Diese Sperrwirkung hört auf, wenn auch die andere Elektrode (Anode) zum Glühen kommt. Dies ist der Fall, wenn

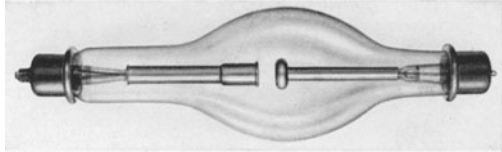


Abb. 26. Glühventilröhre für Spannungen bis 400 kV.

infolge ungenügender Heizung des Glühdrahtes der Spannungsabfall an der Röhre, der etwa 1—2 kV beträgt, auf das Vielfache dieses Betrages ansteigt, so daß die Elektronen auf die Anode mit großer Geschwindigkeit aufprallen. Es ist wichtig, während des Betriebes von Glühventilröhren sich zu überzeugen, daß keine an einem Rotglühen der Anode erkennliche Unterheizung auftritt. Glühventilröhren, deren Glaswände grün leuchten, haben ein schlechtes Vakuum und drosseln nicht mehr sicher die unerwünschte Stromrichtung ab.



Abb. 27. Glühventilröhre mit metallischem Entladungsraum für mittlere Spannungen.

Eine Gleichrichterröhre von gedrungener Bauart<sup>1</sup> für Betrieb unter Öl zeigt Abb. 25. Die Anode besteht aus einer Scheibe aus Eisen; ihr gegenüber ist in nahem Abstand der Glühdraht der Kathode angebracht, der von einem Metallring umgeben ist. Der Spannungsabfall der Röhre während des Stromdurchganges kann durch elektrische Ladungen auf der Glaswand oder auf anderen nicht geerdeten Körpern in der Umgebung sehr stark erhöht werden (bis zum 10fachen des normalen Wertes). Der Metallring schirmt diese störenden elektrischen Felder ab. Die abgebildete Röhre ist für Sperrspannungen bis zu 120 kV benützbare. Eine Gleichrichterröhre<sup>2</sup> nach Müller und Zimmer für Sperrspannungen bis 400 kV zeigt Abb. 26. Die Länge beträgt fast 1 m. Die höchstzulässige Stromstärke ist 300 mA. Alle Metallteile im Inneren sind zur Vermeidung von kalter Elektronenaussendung sorgfältig abgerundet. Der Glühdraht ist wieder durch einen Metallzylinder vor äußeren Feldern geschützt.

<sup>1</sup> Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke, Rudolstadt.

<sup>2</sup> Hersteller: Osramwerk A, Berlin.

Eine Gleichrichterröhre mit metallischem Entladungsraum<sup>1</sup> ist in Abb. 27 dargestellt. Der Kopf der Röhre besteht aus einem mit dem Glasrohr verschmolzenen Chromeisenhohlkörper, der die Anode bildet und in dessen Innerem sich der Glühdraht der Kathode befindet. Diese Anordnung bietet eine Abschirmung gegen fremde Felder und einen Schutz gegen Röntgenstrahlen im Falle einer Unterheizung.

#### 4. Röntgenapparate.

Für die Entwicklung der Röntgenapparate waren lange Zeit nur die medizinischen Bedürfnisse maßgebend. Der entscheidende Schritt zu den Röntgenapparaten hoher Leistung (mehrere hundert mA Stromstärke, Spannungen über 200 kV)

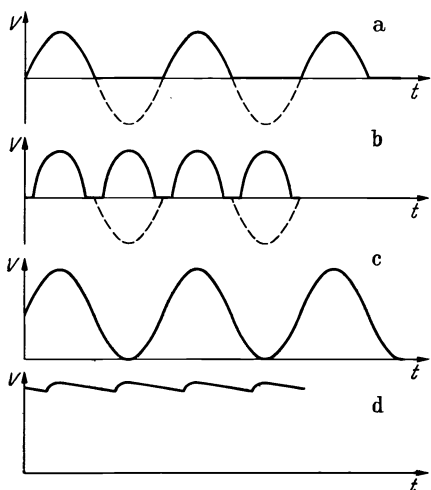


Abb. 28 a—d. Spannungsverlauf an der Röntgenröhre. a Halbwellenapparat. b Mechanischer Hochspannungsgleichrichter. c Villard-Schaltung mit Spannungsverdopplung. d Greinacher-Schaltung mit Spannungsverdopplung (Gleichspannung).

wurde vor etwa 10 Jahren durch die Schaffung praktisch brauchbarer Glühventilröhren ermöglicht. Nachdem sich im weiteren Verlauf der Grundsatz der strahlungs- und hochspannungssicheren Röntgenanlage im Apparatebau mehr und mehr durchgesetzt hatte, entstanden besondere, den Bedürfnissen der Werkstoffprüfung angepaßte Ausführungsformen; an Stelle der in der medizinischen Röntgentechnik üblichen ortsfesten Röntgenanlage erfordert die praktische Grobstrukturuntersuchung leicht transportable Röntgenapparate von hoher Spannung, um eine Prüfung in den verschiedenen Betrieben vornehmen zu können. Die Abmessungen von Röntgenröhre und Gehäuse

sollen so klein als möglich sein, da die zu untersuchenden Körper (z. B. Dampfkessel) häufig schwer zugänglich sind.

Beim Betrieb einer Röntgenröhre darf der hochgespannte Strom nur in einer Richtung durch die Röhre hindurchgehen. Bei einem Stromdurchgang in beiden Richtungen würden die Röntgenstrahlen abwechselnd an der Anode und an der Kathode entstehen. Das Röntgenbild würde ganz unscharf werden, und die Röhre würde infolge der starken Erhitzung der nun als Anode wirkenden, nicht gekühlten Kathode rasch zu Bruch gehen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich eine Ionenröhre unmittelbar aus einem Wechselstromtransformator zu speisen.

<sup>1</sup> Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg.



Dagegen kann eine Glühkathodenröhre bei guter Kühlung der Anode und nicht zu hohen Betriebsspannungen an einen Wechselstromtransformator unmittelbar angeschlossen werden, da sie, wie schon früher erwähnt, den Stromdurchgang in umgekehrter Richtung sperrt. Bei höheren Spannungen und bei großen Stromstärken müssen zur Gleichrichtung des Stromes besondere, meist aus Glühventilen bestehende Einrichtungen vorgesehen werden. Es lassen sich folgende Klassen von Röntgenapparaten unterscheiden:

1. Wechselstrombetrieb (Halbwellenapparat).

2. Betrieb mit pulsierender Gleichspannung<sup>1</sup> (mechanischer Hochspannungsgleichrichter oder Glühventilgleichrichter).

3. Betrieb mit konstanter Gleichspannung.

Der zeitliche Spannungsverlauf an der Röntgenröhre ist für die verschiedenen Betriebsarten in Abb. 28 schematisch dargestellt.

Voraussetzung für den Wechselstrombetrieb

ist eine gute Wasserkühlung der Anode, damit die selbsttätige Gleichrichterwirkung der Glühkathodenröntgenröhre gewährleistet ist. 60 kVs<sup>2</sup> und 15 mA dürften die obere Grenze der Belastbarkeit darstellen; bei Anoden aus Eisen und anderen Elementen mit schlechter Wärmeleitung darf nicht so hoch gegangen werden. Zweckmäßig werden beide Phasen des Wechselstromes dadurch ausgenutzt, daß zwei gleiche, parallel zueinander geschaltete Röhren entgegengesetzt an die Transformatorpole angeschlossen werden. Anlagen mit Wechselstrombetrieb finden viel Verwendung zu Feinstrukturuntersuchungen, meist mit vollkommenem Strahlungs- und

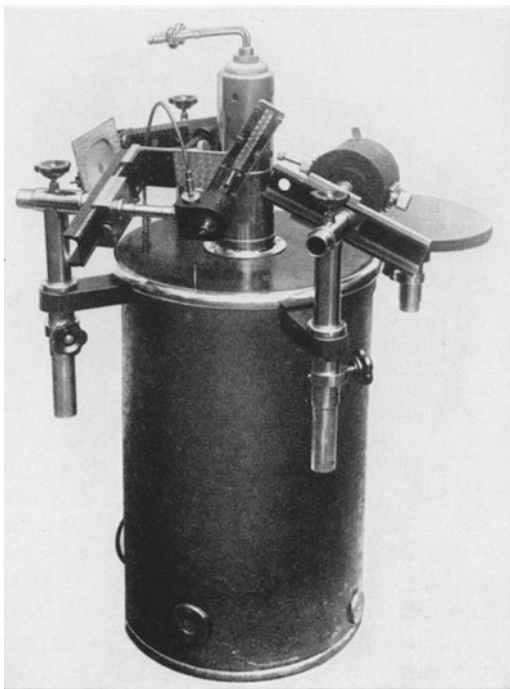


Abb. 29. Halbwellenapparat für Feinstrukturuntersuchungen.

<sup>1</sup> Von dem Induktor-Unterbrecher-Betrieb, der nur noch gelegentlich für Ionenröhren Verwendung findet, wird abgesehen.

<sup>2</sup> Das Zeichen s bedeutet Scheitelwert der Spannung.

Hochspannungsschutz. Ein Beispiel einer solchen Anlage<sup>1</sup> zeigt Abb. 29. Der obere Teil der strahlengeschützten Röhre (vgl. Abb. 17) ist geerdet; die Zuführung der Hochspannung zu der nicht geerdeten Elektrode erfolgt berührungssicher von unten. Der Transformator kann bis 75 kV mit 30 mA belastet werden. In einigen Fällen wird (zur Verstärkung der Gleichrichtung) bei höheren Spannungen eine Glühventilröhre der Röntgenröhre vorgeschaltet. Meist ist es aber dann vorteilhafter, sich der im folgenden Absatz beschriebenen Schaltungen zu bedienen. Apparate, bei denen die Röntgenröhre unmittelbar oder unter Vorschaltung eines Glühventiles an einen Wechselstromtransformator

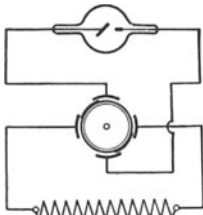


Abb. 30. Transverterapparat (Schaltbild).

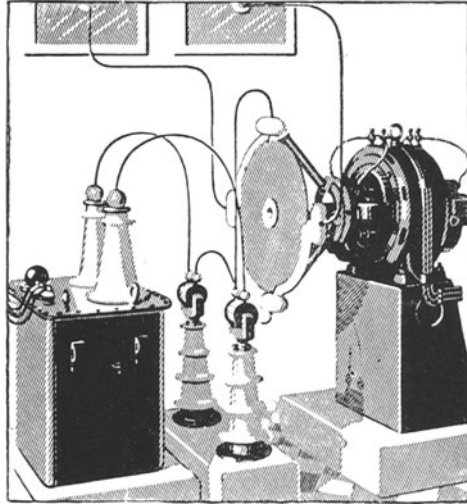


Abb. 31. Transverterapparat (Ansicht).

angeschlossen ist, heißen „Halbwellenapparate“, weil nur eine Phase des Wechselstromes ausgenützt wird.

Bei dem mechanischen Hochspannungsgleichrichter werden die Stromzuführungen zu der Röntgenröhre über eine rotierende Schaltungsvorrichtung, z. B. eine Pertinaxscheibe mit Metallsegmenten (Abb. 30) geleitet, die im Takte des Wechselstromes umläuft und dafür sorgt, daß immer der Minuspol des Transformators mit der Kathode, der Pluspol mit der Anode verbunden wird. Der kleine Luftzwischenraum von 1—2 mm zwischen den festen und den rotierenden Metallkontakten wird durch Funkenübergang überbrückt. Der Betrieb ist mit ziemlichem Geräusch und einer starken Bildung von nitrosen Gasen verbunden, so daß Arbeitsraum und Maschinenraum voneinander getrennt sein müssen. Die äußere Ansicht einer solchen in jahrelangem Dauerbetrieb bewährten und in der Wartung sehr anspruchslosen Anlage<sup>2</sup> für etwa 200 kV zeigt Abb. 31. Bei dem für Gleichstromanschluß bestimmten

<sup>1</sup> Hersteller: R. Seifert, Hamburg. An dem Transformatorokessel sind 3 Aufnahmekammern (nach Sachs und Weerts) befestigt.

<sup>2</sup> Hersteller: Koch & Sterzel, Dresden.

Apparat sitzt die Gleichrichterscheibe auf der Achse des vierpoligen Einankerumformers, der den 220 Volt-Gleichstrom in 150 Volt-Wechselstrom verwandelt.

Die Regelung der Spannung von Röntgenapparaten erfolgt meist mit Hilfe von Stufentransformatoren, die mitsamt den übrigen Schalt- und Meßgeräten in einem fahrbaren Schalttisch untergebracht sind. Aus Abb. 32 ist die Schaltung eines Stufentransformators in „Spartransformatorschaltung“, d. h. mit einer gemeinsamen primären und sekundären Spule ersichtlich. Von den an den Enden  $P_1$  und  $P_2$  liegenden Netzspannung kann ein von der Stellung der Kurbel abhängiger Bruchteil abgenommen und bei  $S_1$  und  $S_2$  der Primärspule des Transformators zugeführt werden.

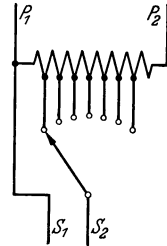


Abb. 32. Stufentransformator.

Bei den Glühventilgleichrichtern, die infolge der verschiedenen Schalmöglichkeiten immer mehr die beherrschende Stellung im Bau von Röntgenapparaten eingenommen haben, sind zwar die Betriebskosten wegen der Abnutzung der Glühventilröhren etwas höher als bei den mechanischen Gleichrichtern. Mit dem Vorteil der Geräuschlosigkeit und der Freiheit von der Erzeugung nitroser Gase verbinden sie aber die ausschlaggebende Eigenschaft, wesentlich höhere Spannungen und Stromstärken liefern zu können als die mechanischen Gleichrichter.

Bei der Villardschaltung (Abb. 33) wird in der einen Halbperiode der Kondensator  $C$  über das Glühventil  $G$  aufgeladen; die Röntgenröhre  $R$  ist dann praktisch kurzgeschlossen. In der anderen Halbperiode bei

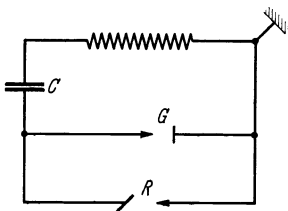


Abb. 33. Villard-Schaltung.

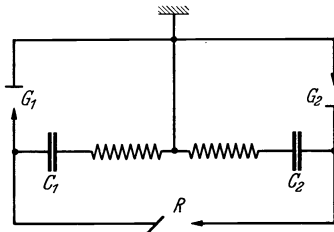


Abb. 34. Symmetrische Villard-Schaltung.

Umkehrung der Stromrichtung sperrt das Ventil  $G$ ; die Spannung an der Röntgenröhre ist dann = Spannung des Transformators + Spannung des Kondensators. Ist  $V_s$  der Scheitelwert der Transformatorspannung, so pendelt die Röntgenröhrenspannung<sup>1</sup> während jeder Periode nach der Kurve  $c$  in Abb. 28 zwischen den Werten 0 und  $2V_s$ .

<sup>1</sup> Abgesehen von der Asymmetrie der Spannungskurve wegen des Spannungsabfalles der Kondensatoren in den Pausen zwischen den Aufladestößen.

Bei der symmetrischen Villardschaltung (Abb. 34) werden zwei Transformatoren, jeder mit der Scheitelspannung  $V_s$ , zwei Glühventile  $G$  und zwei Kondensatoren  $C$  benützt. In der Ladehalbperiode wird jeder Kondensator auf die Spannung  $V_s$  gebracht; in der folgenden Halbperiode addiert sich für die Röntgenröhre die Spannung der in Serie mit den Transformatoren liegenden Kondensatoren zu der Transformatorspannung, so daß sich als Höchstwert der Röhrenspannung  $4 V_s$  ergibt. Der Mindestwert ist wieder, wie oben,  $= 0$ . Der Vorteil der Schaltung besteht darin, daß mit kleinen leicht beweglichen Transformatoren sehr hohe Spannungen an der Röntgenröhre erzielt werden können.

Die Verdreifachungsschaltung nach Zimmermann (Abb. 35) erzeugt eine Röhrenspannung, die zwischen der einfachen und der dreifachen Scheitelspannung des Transformators pulsiert.

Im Gegensatz zu diesen Schaltungen liefert die Greinacher-schaltung (Abb. 36) eine praktisch konstante Gleichspannung. In der

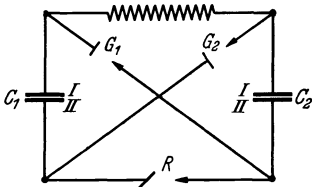


Abb. 35. Verdreifachungsschaltung nach Zimmermann.

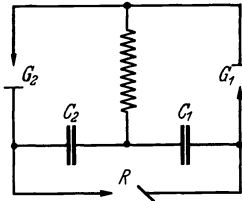


Abb. 36. Greinacher-Schaltung.

einen Halbperiode wird  $C_1$ , in der anderen  $C_2$  auf den Wert der Transformatorscheitelspannung  $V_s$  aufgeladen. Die Rückentladung wird durch das Glühventil  $G_1$  bzw.  $G_2$  verhindert. Die Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  liegen in Serie miteinander, parallel zur Röntgenröhre  $R$ , deren Spannung gleich der Summe der Spannungen von  $C_1$  und  $C_2$ , also gleich  $2 V_s$  ist. Da die Kapazitäten dauernd Strom durch die Röntgenröhre schicken, selbst aber nur während eines kurzen Bruchteiles einer Periode vom Transformator aufgeladen werden, so fällt ihre Spannung ein wenig ab, um dann wieder anzusteigen. Diese, etwa 5% bei den üblichen Ausführungen betragenden Schwankungen sind in etwas überhöhtem Maßstab in Kurve  $d$  der Abb. 28 dargestellt.

Um den Einfluß der Spannungsform auf die spektrale Zusammensetzung der entstehenden Röntgenstrahlung zu betrachten, kann von der Abb. 2 ausgegangen werden. Wird die Röhre mit 50 kV konstanter Gleichspannung betrieben, so entspricht die Strahlungszusammensetzung der eingezeichneten Kurve für 50 kV. Beim Betrieb mit pulsierender Spannung vom Scheitelwert 50 kV hat man die Kurven für 50 kV, 45 kV, 40 kV usw. zu summieren unter Berücksichtigung

der Zeitdauer des Momentanwertes der Spannung. Es ist leicht ersichtlich, daß dann bei konstanter Gleichspannung die gesamte Strahlungsintensität größer ist und daß ein größerer Anteil der Intensität auf das kurzwellige Gebiet entfällt. Der Vorteil des größeren Durchdringungsvermögens der mit konstanter Gleichspannung erzeugten Strahlung macht sich in der Grobstrukturuntersuchung in einer Verkürzung der Belichtungsdauer deutlich bemerkbar (Zahlentafel 5).

Zahlentafel 5.

Dicke des Messingstückes in mm	Verhältnis der Belichtungszeiten bei konstanter Gleichspannung ( $K$ ) bzw. <sup>1</sup> pulsierender Gleichspannung ( $P$ ) von gleichem Scheitelwert
	$K : P$
0,5	1 : 1,50
2,5	1 : 1,60
5,0	1 : 1,80
7,5	1 : 1,85

Demgegenüber hat die pulsierende Spannung den Vorzug, daß bei sehr hohen Spannungswerten die Röntgenröhren ruhiger laufen und weniger zu Gasausbrüchen neigen als bei konstanter Gleichspannung. Anlagen über 300 kV werden zur Zeit im allgemeinen für pulsierende Spannung gebaut.

Als Beispiel einer ortsfesten Röntgenanlage zeigt Abb. 37 einen Glühventilapparat<sup>2</sup>, der je nach der Schaltung pulsierende Gleichspannung bis 340 kVs oder konstante Gleichspannung bis 230 kV liefert, bei einer Höchststromstärke von 10 mA, für gleichzeitigen Betrieb zweier Glühkathodenröntgenröhren. Als Halbwellenapparat kann er bei anodenseitiger Erdung der Röntgenröhre mit 30 mA bis 120 kVs betrieben werden. Die säulenförmigen, nahezu 3 m hohen Kapazitäten tragen die als Porzellandurchführungen ausgebildeten Heiztransformatoren für die Glühventilröhren. Die Heiztransformatoren müssen in allen Fällen zwischen Primär- und Sekundärwicklung eine hochspannungssichere Isolation haben; sie liefern den für den Heizdraht des Glühventiles erforderlichen Strom von 6 bis 8 A bei 12—15 V Spannung. Der Heiztransformator für die Röntgenröhre befindet sich im Kessel des Haupttransformators.

Die 800 kV-Anlage<sup>3</sup> (Abb. 38) arbeitet in symmetrischer Villardschaltung. Die Durchführungen von dem Hochspannungstransformator in der Mitte zu den beiden links und rechts angeordneten Papierölkondensatoren sind der großen Spannung entsprechend besonders stark

<sup>1</sup> Spannungsform etwa sinusförmig.

<sup>2</sup> Hersteller: Koch & Sterzel, Dresden (der Schalttisch ist nicht abgebildet).

<sup>3</sup> Hersteller: Siemens-Reiniger-Werke Erlangen.

bemessen. Von der Metallhaube am oberen Ende jedes Kondensators führt die Hochspannungsleitung einerseits über ein Glühventil zur Erde, andererseits zur Röntgenröhre. Bemerkenswert ist die Art der Erzeugung des Heizstromes. In den beiden äußeren Metallhauben ist ein kleiner rotierender Generator untergebracht, der mittels einer Isolierwelle von einem in der mittleren Haube sitzenden Drehstrommotor angetrieben

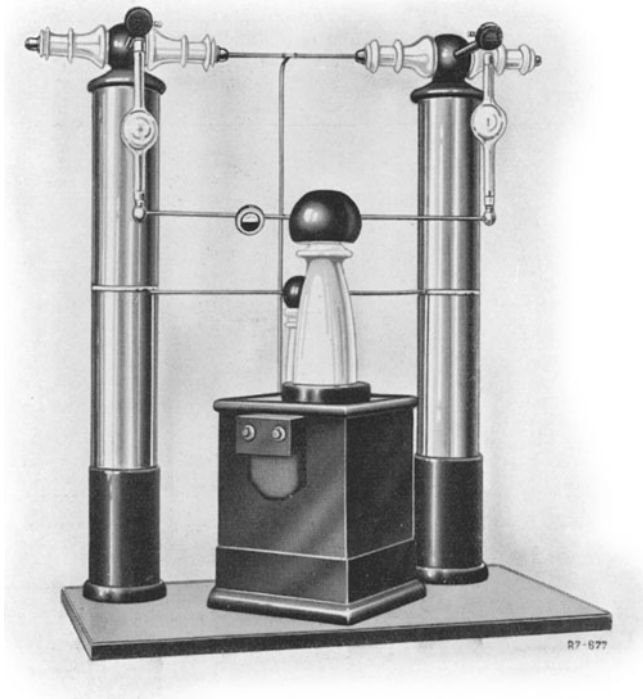


Abb. 37. Glühventil-Röntgenapparat.

wird. Die Glühventilröhren sind mit Sprühschutzwülsten versehen. 800 kV ist zur Zeit die obere Grenze der Spannung von Röntgenanlagen. Ein weiterer Fortschritt ist wesentlich von der Entwicklung des Röntgenröhrenbaues abhängig.

Für die besonderen Bedürfnisse der Werkstoffprüfung sind in den letzten Jahren verschiedene transportable Röntgenanlagen entwickelt worden. Der Hochspannungserzeuger und die Röntgenröhre werden von einem allseitig geschlossenen, geerdeten Metallmantel umgeben, so daß eine Berührung irgendwelcher Teile während des Betriebes keine Gefahren bringt. Um der Röntgenröhre eine gewisse Beweglichkeit

zu verschaffen, wird die Verbindung zum Transformator durch Gummikabel mit Metallmantel hergestellt. Damit ist ein starker kapazitiver

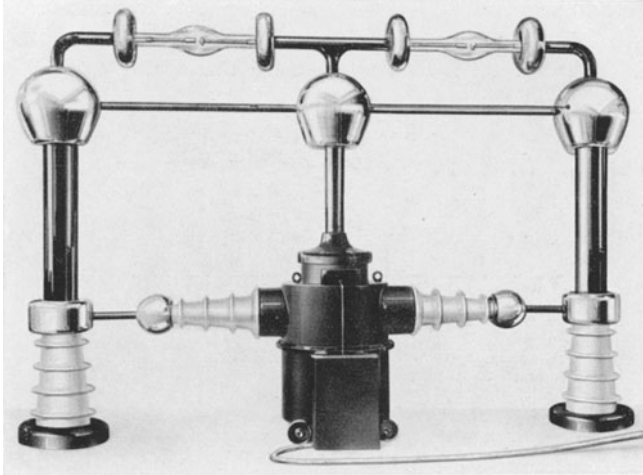


Abb. 38. Röntgenanlage für 800 kV Spannung.

Spannungsabfall verknüpft, der bei Kabeln von 10 m einseitiger Länge 25 % der Betriebsspannung betragen kann. Entweder muß man die

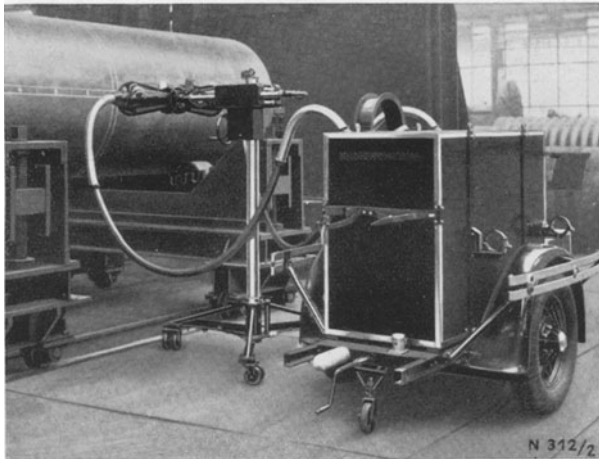


Abb. 39. Makro-Metalix-Röntgenapparat.

Transformatorspannung entsprechend höher bemessen oder man wählt die Schaltung so, daß die Kabelkapazitäten an Stelle der Kondensatoren der Villardschaltung ausgenutzt werden (vgl. Abb. 40). Durch Erdung

des Mittelpunktes der Transformatorwicklung von Kabelapparaten wird erreicht, daß jedes Kabel nur die halbe Betriebsspannung gegen Erde auszuhalten braucht. Röntgenanlagen mit metallarmierten Kabeln werden bis 300 kV gebaut (vgl. Abb. 41). Für höhere Spannungen müssen Gummikabel ohne äußeren Metallbelag verwendet werden, die während des Betriebes durch Absperrung vor einer Berührung geschützt werden müssen.

Als Beispiel einer fahrbaren Röntgenanlage zeigt die Abb. 39 die Makro-Metalix-Apparatur<sup>1</sup> bei der Schweißnahtprüfung. Auf

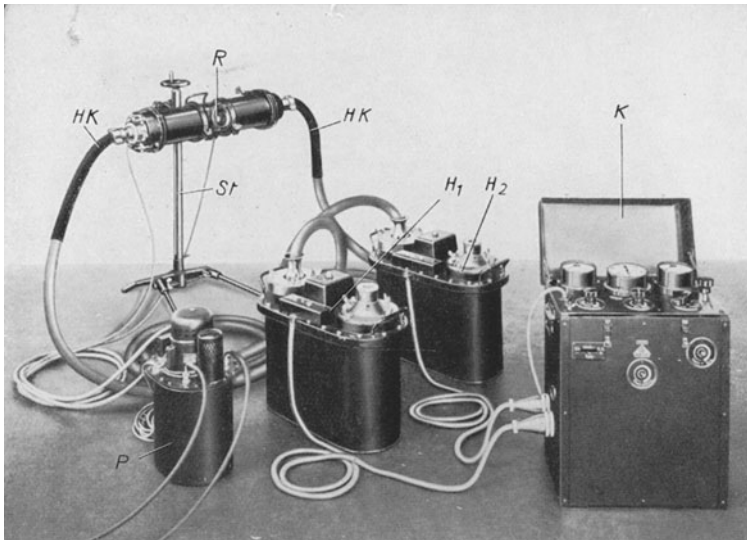


Abb. 40. Siemens-Grobstruktur-Apparat.

einem Autoanhänger befindet sich ein großes Metallgehäuse, das den Hochspannungstransformator, zwei Kondensatoren und zwei Glühventile enthält. Der abnehmbare Schaltkasten ist seitlich angebracht. Die Röntgenröhre samt Stativ, Schutzgehäuse und Kabel kann ebenfalls noch aufgeschraubt werden. In Villardschaltung werden Spannungen bis zu 180 kVs erzeugt, bei einer Stromstärke von 4 mA. Die Anlage ist strahlungs- und hochspannungssicher. Die in Abb. 14 abgebildete Strahlenschutzröhre ist in ein nach den Enden zu sich erweiterndes geerdetes Metallgehäuse eingebaut, das unter Zwischenschaltung eines Hochspannungswiderstandes<sup>2</sup> mit dem Chromeisenmittelstück der Röntgenröhre verbunden ist.

<sup>1</sup> Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg.

<sup>2</sup> Durch Elektronenaufprall lädt sich das Mittelstück auf mehrere tausend Volt auf.



In dem Inneren des Anodenkabels wird die Wasserkühlung der Anode zugeführt. Das Kathodenkabel enthält außer der Heizstromzuführung einen Schlauch, der Luft von 1 at Überdruck in das Röhrengehäuse zwecks Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit einpreßt.

Ein beim Transport in einzelne Teile zerlegbarer Grobstrukturapparat<sup>1</sup> für 200 kVs und 10 mA Stromstärke ist in Abb. 40 zu sehen.

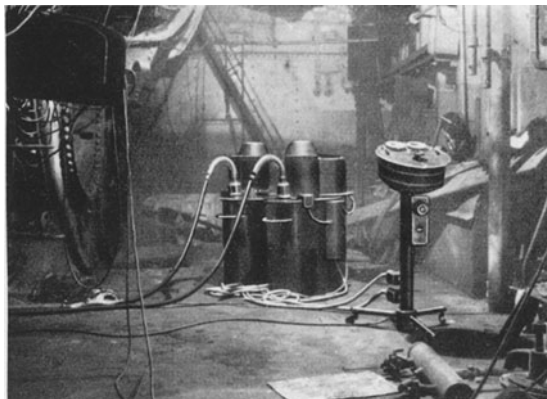


Abb. 41. Isoluxröntgenapparat bei der Prüfung von Schiffskesseln.

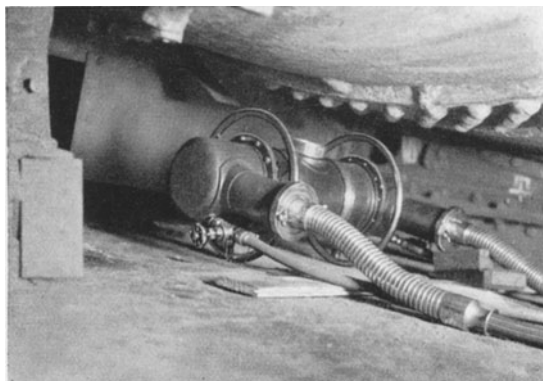


Abb. 42. Einstellung der Röntgenröhre des Apparates Abb. 41.

In den Kesseln  $H_1$  und  $H_2$  befindet sich je ein Hochspannungstransformator, ein Heiztransformator und unter Öl eingebaut, eine Glühventilröhre. Kondensatoren sind nicht erforderlich, da hiefür die Kabelkapazität benützt wird. Der Schaltkasten  $K$  enthält die Schalt- und Meßgeräte. Die Röntgenröhre<sup>2</sup>  $R$  befindet sich in einem ölgelüllten Metallkasten

<sup>1</sup> Hersteller: Siemens & Halske, Berlin.

<sup>2</sup> Vgl. Abb. 9.

(Abb. 10), an den die beiden Hochspannungskabel (*HK* in Abb. 40) angeschlossen werden. Die Kühlung der Anode erfolgt mit Öl, das von der Pumpe *P* umgetrieben wird. Keiner der Einzelteile der Anlage ist schwerer als 95 kg. Die Schaltung entspricht im Prinzip der symmetrischen Villardschaltung. Bei Feinstrukturuntersuchungen können beide Transformatoren parallel geschaltet werden; sie liefern dann 20 mA bei 100 kVs.

Diese zerlegbaren strahlungs- und hochspannungssicheren Apparaturen haben sich für die Untersuchung schwer zugänglicher Teile sehr gut bewährt. Die Anwendung des Isolux-Röntgenapparates<sup>1</sup> zur Untersuchung von Schiffskesseln ist aus den Abb. 41 und 42 zu ersehen. Der Röhrenkasten wird im Zwischenboden des Schiffes angebracht, während die Transformatoren in den Raum vor den Kesseln aufgestellt werden. Die Hochspannungstransformatoren sind auf den Behälter, der das Glühventil und die Kondensatoren enthält, aufgesetzt und werden beim Transport abgenommen. Das Anoden- oder Kathodenaggregat kann auch je für sich zu Untersuchungen mit niederen Spannungen verwendet werden. Die Ausführung der Anlage mit metallgeschützten Kabeln und vollkommenem Strahlenschutz erfolgt bis 300 kV Spannung unter Benützung der Spannungsverdreifachungsschaltung. Anlagen bis zu 200 kV arbeiten nach der symmetrischen Villardschaltung. Die Röntgenröhre entspricht im wesentlichen der Abb. 9.

Eine in einen Eisenbahnwagen eingebaute 500 kV-Röntgenanlage<sup>2</sup> wird von der Deutschen Reichsbahn zur Röntgenprüfung von Brücken benützt. Die Abb. 43 gibt einen Blick in den Hochspannungsraum des Röntgenmeßwagens: Im Vordergrund sind die Kondensatoren zu sehen, sowie ein Glühventil, in der Mitte eine große Funkenstrecke aus Kugeln mit 500 mm Durchmesser zur Messung der Spannung, in der linken Ecke ein Hochspannungstransformator. Die Hochspannung wird durch die Fensteröffnung mit dickwandigen Gummikabeln<sup>3</sup>, die nicht berührt werden dürfen, der im Freien aufgestellten Röntgenröhre zugeführt. Von der Verdreifachungsschaltung mit 500 kVs ist die Anlage umschaltbar auf Greinacherschaltung; sie liefert dann 300 kV konstante Gleichspannung. Als Röntgenröhren werden die Osramröhren nach Abb. 4 verwendet.

Es ist kein Zweifel, daß durch die Entwicklung zweckmäßiger Sonderausführungen von Röntgenapparaten die praktische Werkstoffprüfung sehr gefördert und in manchen Fällen überhaupt erst möglich gemacht worden ist. Vor allem ist die Grobstrukturuntersuchung in hohem Maße auf besondere, den jeweiligen Bedürfnissen angepaßte technische Hilfs-

<sup>1</sup> Hersteller: R. Seifert, Hamburg.

<sup>2</sup> Groß-Isovolt-Anlage von R. Seifert, Hamburg.

<sup>3</sup> Metallarmierte Kabel, die 250 kV gegen Erde abisolieren, können zur Zeit noch nicht hergestellt werden.

mittel angewiesen und es ist erfreulich festzustellen, daß gewisse Hemmungen von der Apparateseite her nunmehr beseitigt sind.

Die Messung der an der Röntgenröhre liegenden Spannung (Scheitelwert der Spannung) kann mit Hilfe von Funkenstrecken, die zur Röhre parallel geschaltet werden, oder durch spektroskopische Messung der kürzesten in der Strahlung enthaltenen Wellenlänge erfolgen. Das

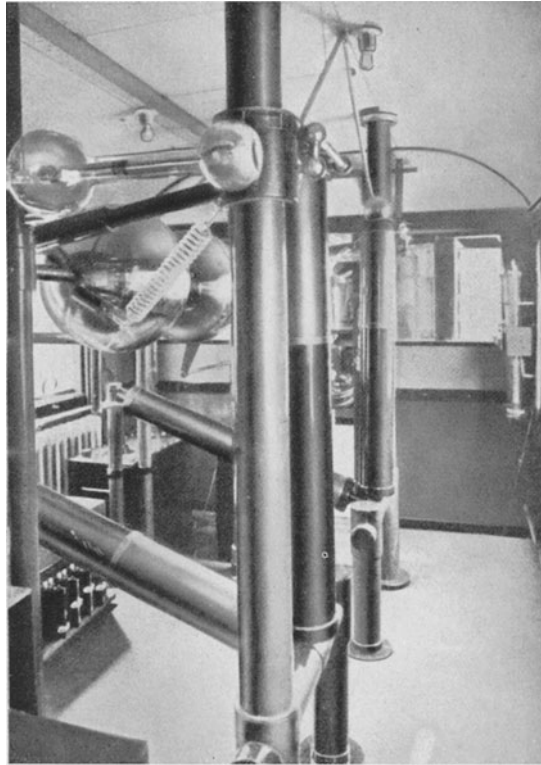


Abb. 43. Röntgenmeßwagen der Reichsbahn (Groß-Isolt-Anlage für 500 kV Höchstspannung).

erste Verfahren gibt etwas zu große Werte, wenn sich Hochfrequenzschwingungen der zu messenden Spannung überlagern. Genaue Regeln zur Messung der Überschlagspannung in Röntgenanlagen sind in dem Normblatt<sup>1</sup> DIN RÖNT 7 (1933) enthalten.

Die Funkenschlagweite bei gegebener Spannung ist abhängig von der Form der Elektroden; sie ist um so größer, je kleiner der Krümmungsradius der Elektroden ist. Die für die verschiedenen Spannungsbereiche zweckmäßigen Kugel- und Spitzenelektroden sind nach den Angaben von DIN RÖNT 7 in Zahlentafel 6 zusammengestellt.

<sup>1</sup> Zu beziehen vom Beuthverlag Berlin SW 19, Dresdener Str. 97.

Bei anderen Werten von Luftdruck und Temperatur sind die Überschlagnspannungen proportional mit der Luftdichte umzurechnen. Je größer die Dichte, desto größer die Spannung, die eine gegebene Luftstrecke durchschlägt. Bei Spitzenfunkenstrecken ist diese Abhängigkeit weniger einfach; außerdem ist hier noch die Luftfeuchtigkeit mit-

Zahlentafel 6. Überschlagnspannungen (Scheitelwerte) von Funkenstrecken bei 20°C, 760 mm Hg Luftdruck, 50% Luftfeuchtigkeit.  
(Beide Elektroden isoliert.)

Schlagweite mm	Spitzen kV	5 cm Ø Kugel kV	15 cm Ø Kugel kV	25 cm Ø Kugel kV	50 cm Ø Kugel kV
10	—	32,7	—	—	—
15	—	46,1	46,6	—	—
20	—	57,9	60,8	—	—
25	—	—	74,5	74,8	—
30	—	—	87,5	88,7	—
40	—	—	112	115	—
50	—	—	135	141	143
60	—	—	155	165	170
70	—	—	174	187	196
80	—	—	193	209	222
90	—	—	208	230	246
100	—	—	—	249	270
120	—	—	—	285	316
140	—	—	—	319	361
160	—	—	—	349	402
180	—	—	—	—	441
200	110	—	—	—	479
250	134	—	—	—	565
300	158	—	—	—	642
350	181	—	—	—	—
400	205	—	—	—	—
450	229	—	—	—	—
500	253	—	—	—	—

(Kugeln poliert, tunlichst aus Kupfer; Kegel der Spitzenelektroden mit Öffnungswinkeln von 25—40° und abgestumpfter Kegelspitze.)

ist den Funkenstrecken ein induktionsfreier Dämpfungswiderstand vorzuschalten<sup>1</sup>, etwa 50 000 Ω für je 1 kV Spannung. Bei genauer Einhaltung der in DIN RÖNT 7 angegebenen Regeln soll sich bei Kugelfunkenstrecken eine Genauigkeit der Spannungsmessung von ±2% bei Spitzenfunkenstrecken von ±5% erzielen lassen.

Bei der spektroskopischen Messung der Spannung wird der kurzwellige Teil des Spektrums mit einem Röntgenspektrographen photographisch aufgenommen und der Abstand des kurzwelligen Endes des

<sup>1</sup> Bei Halbwellenapparaten ist zur Drosselung der Leerlaufspannung noch ein Glühventil vorzuschalten (näheres DIN RÖNT 7 § 8).

bestimmend. Andererseits haben die Spitzenfunkenstrecken in dem angegebenen Spannungsgebiet den Vorzug, daß sie unempfindlich sind gegen den Einfluß fremder elektrischer Felder und gegen eine Ionisierung des Luftraumes zwischen den Elektroden. Sie werden daher empfohlen zur Spannungsmessung an Röntgenapparaten mit Funkenstrecken (z. B. Hochspannungsgleichrichtern). Bei Kugelfunkenstrecken müssen benachbarte leitende oder nicht leitende Körper mindestens das 2½fache des Kugeldurchmessers entfernt sein; bei sprühenden Leitungen erhöht sich dieser Wert auf das 5fache des Kugeldurchmessers. In allen Fällen

Spektrums (Abb. 44) von einer Linie bekannter Wellenlänge (z. B. einer Wolframlinie bei Verwendung einer Röhre mit Wolfram-anode) ausgemessen. Hieraus berechnet sich der Scheitelwert der Spannung nach Gleichung (2). Zur direkten Ausmessung mit dem Meßstab muß die Schwärzung sehr kräftig sein, damit der äußerste Saum des Spektrums noch deutlich hervortritt; sonst wird die Spannung zu klein gefunden. Anwendung eines Verstärkungsschirmes ist zu empfehlen, weil die kurzwelligsten Strahlen besonders stark verstärkt werden. Sehr genaue Spannungswerte ( $\pm 1\%$ ) werden bei mikrophotometrischer Ausmessung der Aufnahmen erhalten, unabhängig vom Grad der Schwärzung. Bei Benutzung der neueren Seemann-Spektrographen beträgt die Aufnahmedauer einige Minuten bei den üblichen Röhrenbelastungen.

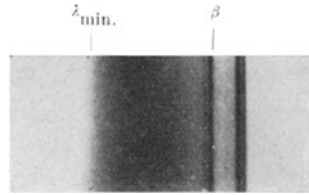


Abb. 44. Kurzwellige Grenze des Spektrums mit Wolframlinien (2fach vergrößert).

## 5. Strahlenschutz.

Das Arbeiten mit Röntgenstrahlen ist gesundheitsschädlich; als Wirkung länger dauernder oder öfters wiederholter Bestrahlung treten Hautverbrennungen, Blutzersetzung und Schädigungen innerer Organe insbesondere der Sexualorgane auf, die häufig erst nach einiger Zeit in Erscheinung treten. Jeder, der mit Röntgenstrahlen arbeitet, ist verpflichtet, sich und seine Mitarbeiter gegen Röntgenbestrahlung zu schützen. Der Schutz hat sich zu erstrecken nicht bloß auf die unmittelbar von der Röntgenröhre kommenden Strahlung, sondern auch auf die Sekundärstrahlung (Streustrahlung), die in dem untersuchten Werkstoff, an den Wänden und dem Boden des Untersuchungsraumes, sowie an irgendwelchen von Röntgenstrahlen getroffenen Gegenständen entsteht. Der Sekundärstrahlungsschutz ist besonders wichtig beim Arbeiten mit sehr durchdringungsfähigen Röntgenstrahlen.

Als Schutzstoffe kommen Elemente mit hohem Atomgewicht in Betracht, vor allem Blei. Für Sonderzwecke wird bleihaltiger Gummi und bleihaltiges Glas verwendet. Das Bleiglas ist optisch so gut, daß durch eine 20 mm starke Scheibe hindurch das Milliamperemeter des Röntgenapparates gut abgelesen werden kann. Bei Neuanlage von Röntgenräumen ist es zweckmäßig, die strahlensicheren Trennwände aus 60 mm dicken Kämpfe-Lorey-Platten herzustellen. Diese aus einer Mischung von Zement und Schwerspat bestehenden Platten werden fugenlos ineinandergreifend, mit Zementmörtel verlegt. Bei genügender Stärke können auch vorhandene Wände oder Decken einen ausreichenden Schutz gewähren. Bei Röntgenstrahlen von 200 kV Spannung sind für gleiche Schutzwirkung folgende Dicken nötig:

Blei	: Bleigummi	: Bleiglas	: Barytplatten	: Beton	: Ziegelstein
1	: 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	: 4	: 13	: 60	: 110

Auch die über, unter und neben einem Röntgenraum gelegenen Räume sind zu schützen, wenn sich dauernd Personen darin aufhalten.

Die Entwicklung des Strahlenschutzes läßt deutlich drei verschiedene Stufen erkennen: Völlige Abkapselung des Röntgenraumes durch strahlensichere Wände mit Unterteilung in einen Bestrahlungsraum und einen davon strahlensicher abgetrennten Schaltraum. Dann Unterbringung der ungeschützten Röntgenröhre in großen Gehäusen mit strahlensicheren

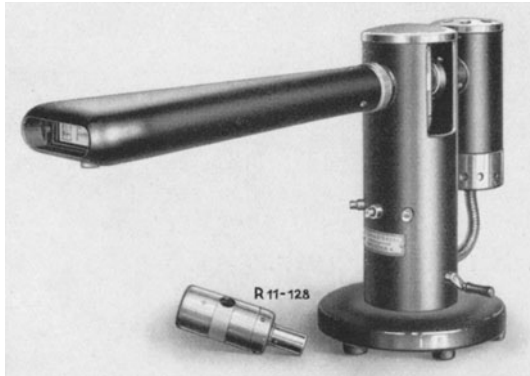


Abb. 45. Strahlenschutzionometer nach Leistner.

Wänden und schließlich die an sich einfachste, aber technisch schwierigste Lösung, die Röhre mit strahlensicheren Wänden.

Für die Bemessung der Dicke der Strahlenschutzstoffe muß von einem gewissen Mindestwert der Röntgenstrahlenmenge ausgegangen werden, die ein röntgenologisch berufstätiger Mensch auf die Dauer ohne gesund-

heitliche Schädigung aushalten kann. Nach Messungen von Mutscheller u. a. ist dies im Monat etwa der hundertste Teil der Strahlenmenge, die eine eben sichtbare Hautrötung hervorrufen würde. Nach Umrechnung auf die internationale Röntgeneinheit<sup>1</sup> 1 r (1 Röntgen) ergibt sich hieraus bei 200stündiger monatlicher Arbeitszeit als eben noch zulässige Dosis in der Sekunde  $1 \cdot 10^{-5}$  r. Diese Zahl bildet die Grundlage für die in den deutschen Strahlenschutzvorschriften für die verschiedenen Betriebsbedingungen angegebenen Mindestbleidicken.

Ein handliches Gerät, das diese sehr kleine Röntgenstrahlenmenge noch zu messen gestattet und das namentlich bei Untersuchungen außerhalb des Laboratoriums (z. B. Brückenuntersuchungen) zur Überprüfung der Strahlenschutzmaßnahmen mit gutem Erfolg angewandt worden ist, zeigt Abb. 45. Das Strahlenschutzionometer nach Leistner<sup>2</sup> besteht aus zwei Teilen; eine etwa 12 cm lange Kapsel, die leicht in die Tasche gesteckt werden kann, enthält die Ionisationskammer und das Elektrometer. Für die Aufladung und für die Ablesung der in einer gewissen Zeit unter der Wirkung der Röntgenstrahlen eingetretenen Entladung wird die Kapsel auf das Ablesegerät aufgesetzt, das aus einer Skala mit Projektionseinrichtung besteht. Der Hebel

<sup>1</sup> Betreffend der Definition s. Abschnitt 8.

<sup>2</sup> Hersteller: Koch & Sterzel, Dresden.

rechts unten führt zu einer kleinen Lademaschine. Ein ganzer Ablauf des Elektrometerfadens tritt auf, wenn die sekundliche Mutscheller-Dosis von  $1 \cdot 10^{-5}$  r eine halbe Stunde eingewirkt hat.

Von der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde beim Deutschen Verband für Materialprüfung und von der Deutschen Röntgen-gesellschaft sind vor kurzem gemeinsam Vorschriften über den Strahlenschutz in nichtmedizinischen Röntgenanlagen erlassen worden<sup>1</sup>, die sich in Bauvorschriften und Betriebsvorschriften gliedern. Einige wesentlichen Punkte der Bauvorschriften sind im folgenden auszugsweise wiedergegeben. Die Betriebsvorschriften müssen in jedem Röntgenarbeitsraum ausgehängt und jeder in einem Röntgenbetrieb beschäftigten Person vor dem Dienstantritt gegen Unterschrift ausgehändigt werden.

Den Bauvorschriften liegt die Forderung zugrunde, daß an keiner Stelle der näheren oder weiteren Umgebung der Röntgenröhre, sofern sich dort Personen aufhalten können, die Sekundendosis von  $1 \cdot 10^{-5}$  r bei durchschnittlich 200 Stunden monatlicher Arbeitszeit überschritten wird unter Annahme einer Röhrenstromstärke von 10 mA bei Durchleuchtung und Aufnahme bzw. 20 mA bei Spektralanalyse und Feinstrukturuntersuchung.

Strahlenschutzstoffe müssen vom Hersteller mit einem Kennzeichen versehen sein, aus dem die für 180 kV Röhrenspannung gültige gleichwertige Bleidicke ersichtlich ist. Ebenso muß für Strahlenschutzröhren durch eine Bescheinigung oder ein Kennzeichen vom Hersteller angegeben werden, bis zu welcher Spannung die Röhre den Strahlenschutzvorschriften genügt.

Es folgen dann Einzelangaben für Durchstrahlungsanlagen, wobei unterschieden wird zwischen Anlagen für Durchleuchtungen und Anlagen für Aufnahmen.

Bei Durchleuchtungsanlagen muß die Röntgenröhre allein oder zusammen mit den Wänden des Röhrengehäuses folgender Bedingung genügen: Außerhalb des Nutzstrahlenkegels darf die durchgelassene Strahlung in mehr als einem halben Meter Abstand nicht stärker sein wie die in gleichem Brennfleckabstand gemessene und durch eine Bleidicke  $d$  geschwächte Nutzstrahlung. Die Werte von  $d$  sind für verschiedene Spannungen in Zahlentafel 7 angegeben.

Zahlentafel 7. Durchleuchtungen.

Höchstspannung in kV	50	75	100	150	200
Bleiwert in mm . . .	1,5	2	3	4	6

<sup>1</sup> Zu beziehen vom Beuthverlag Berlin SW 19, Dresdener Str. 97 als Normblatt DIN RÖNT 6. Es wird ferner hingewiesen auf das Normblatt DIN RÖNT 5 (Hochspannungsschutz in nichtmedizinischen Röntgenanlagen).

In Anlagen für Röntgenaufnahmen gelten für die Schutzwerte der Röhre und des Röhrengehäuses sinngemäße Bedingungen. Ein Teil des Bleischutzes kann dadurch ersetzt werden, daß eine große Entfernung zwischen die Röhre und dem Beobachter gelegt wird, was besonders bei Aufnahmen im Freien leicht möglich ist (Zahlentafel 8).

Zahlentafel 8. Aufnahmen.

Betriebshöchstspannung in kV	50	100	150	200	250	300	350	400
Mindestabstand in m	Bleiwert in mm							
1	1	2,5	3	4	6	10	15	22
3	0,5	1,5	2	3	5	8	11	17
6	0,5	1	1,5	2	3,5	6	8	12
12	0,5	0,5	1	1,5	2,5	4	6	9
24	0,5	0,5	0,5	1	1	2	4	6
50	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	2	3
100	0	0	0	0	0	0,5	0,5	1

Eine besondere Gefährdung von Personen tritt bei der Durchleuchtung ein. Es ist daher vorgeschrieben, daß der Leuchtschirm mit einer Bleiglasplatte bedeckt sein muß, deren Schutzwirkung den in Zahlentafel 7 angegebenen Bleiwerten entspricht. Ist die Schutzwirkung kleiner, so darf nur mittelbar mit Hilfe eines Spiegels beobachtet werden<sup>1</sup>. Über die täglich zulässige Durchleuchtungsdauer sind in den Betriebsvorschriften noch besondere Bestimmungen getroffen.

Bei Aufnahmen muß die durch den durchstrahlten Körper hindurchgehende Strahlung durch Schutzschichten von

	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	mm Bleiwert
bei Höchstspannung	50	100	150	200	250	300	350	400	kV

aufgefangen werden, sofern hinter der photographischen Schicht begehbbare Räume sich befinden.

Die von dem untersuchten Körper bzw. der Blende der Röhre ausgehende Streustrahlung muß in Richtung auf den Beobachter durch Schutzschichten von

	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	mm Bleiwert
bei Höchstspannung	50	100	150	200	250	300	350	400	kV

abgeschirmt werden, außer wenn der Abstand des Beobachters vom Werkstück

<sup>1</sup> Vgl. z. B. die Anordnung in Abb. 79.



bis 100 kV	mindestens	5 m
„ 200 kV	„	10 m
„ 300 kV	„	15 m
„ 400 kV	„	25 m

beträgt. Zur Verminderung der Raumstreustrahlung sollen außerdem bei höheren Spannungen als 150 kV Strahlenfilter am Fenster der Röhre angebracht werden.

Bei Feinstrukturuntersuchungen und Spektralanalyse gelten für die Röhre die bei Durchleuchtungen oben aufgeführten Bedingungen, aber mit folgenden Bleiwerten

1 mm	bis	50 kV
2 mm	„	100 kV
3 mm	„	150 kV

Ebenso groß muß auch der Bleiwert der Schutzschichten zur Abschirmung der aus der Kammer oder dem Spektrographen austretenden Strahlung sein.

Im Schlußteil werden Anweisungen über die technische Durchführung des Strahlenschutzes gegeben (Einlassen der Schutzwände in den Fußboden, Überlappen von Bleiglasfenstern, Nägeln, Schrauben).

## II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen.

### 6. Absorption und Sekundärstrahlung.

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

1. infolge Absorption,
2. infolge Zerstreuung.

Die Absorption ist 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. Die Zerstreuung ist eine Richtungsänderung der Strahlung infolge des Mitschwingens der Elektronen im Felde der einfallenden Röntgenwelle. Abgesehen von dem noch zu besprechenden Compton-Effekt bei sehr harten Röntgenstrahlen und bei  $\gamma$ -Strahlen tritt eine Änderung der Strahlungsqualität nicht ein.

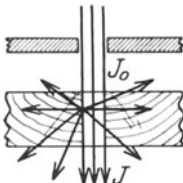


Abb. 46 Absorption und Sekundärstrahlung.

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. 46) auffallen, so lehrt die Erfahrung, daß die Strahlungsintensität<sup>1</sup>  $J_0$  vor und  $J$  hinter der Schicht durch eine einfache Beziehung verknüpft ist

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

Die Größe  $\mu$  heißt Schwächungskoeffizient und hängt ab (1) von der Wellenlänge der Strahlung und (2) von der chemischen Zusammensetzung und Dichte 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:

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

Das Auftreten der  $e$ -Funktion in Gleichung (3) bewirkt, daß die Schwächung der Strahlungsenergie viel stärker zunimmt als die Schichtdicke; Zahlentafel 9 gibt die Schwächung einer für Strukturunter-

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

suchungen häufig benutzten Wellenlänge  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$  in Aluminiumfolie verschiedener Dicke an.

Zahlentafel 9. Schwächungskoeffizient  $\mu = 14$ .

Schichtdicke $D$ in mm . .	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Verhältnis der Strahlungsintensitäten vor und hinter der Schicht $\frac{J}{J_0}$ . . . . .	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  $\rho$  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<sup>1</sup> für den Massenabsorptionskoeffizienten

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

Hiebei bedeutet  $c$  eine universelle Konstante,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlen,  $Z$  die Atomzahl des betreffenden absorbierenden Elementes. Unter der „Atomzahl“ oder „Atomnummer“<sup>2</sup> versteht man die Stellenzahl eines Elementes im periodischen System<sup>3</sup> (Zahlentafel 10). 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 ebenfalls näherungsweise gilt

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = c \cdot \lambda^3 Z^3, \quad (7)$$

solange  $\frac{\bar{\mu}}{\rho} \gg \frac{\sigma}{\rho}$  ist.

<sup>1</sup> Betreffend der umfassenden Formel von Jönsson vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen Erg.-Bd. 2 (1930) S. 575. (Infolge eines Versehens sind die Überschriften der Spalten jeweils zu vertauschen.)

<sup>2</sup> Auch „Ordnungszahl“ genannt.

<sup>3</sup> Das periodische System gibt Auskunft über die chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen; am nächsten verwandt sind die in einer Spalte stehenden Elemente, z. B. die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb.



In Zahlentafel 11 und 12 sind Zahlenwerte des Massenschwächungskoeffizienten und des Massenstreuoeffizienten für einige, besonders

Zahlentafel 11<sup>1</sup>. Massenschwächungskoeffizient einiger Elemente  $\frac{\mu}{\rho}$ .

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	—	1,6	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	0,63	1,16	5,3	38	52	59	27	140
1,00	1,50	2,92	14,2	102	133	152	73	77
1,54	4,9	—	48,5	330	50	59	225	230
1,93	9,2	—	94	71	99	115	410	420

Zahlentafel 12<sup>1</sup>. Massenstreuoeffizient einiger Elemente  $\frac{\sigma}{\rho}$ .

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

wichtige Elemente angegeben. Wie aus Zahlentafel 11 zu ersehen ist, nimmt  $\frac{\mu}{\rho}$  für Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Kupfer und Zink für

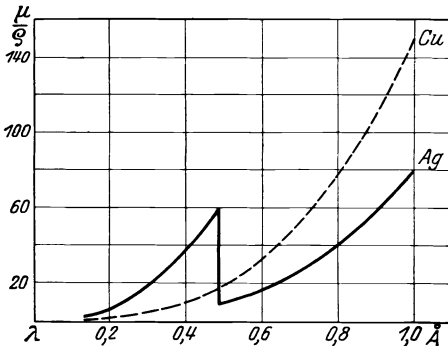


Abb. 47. Absorption von Kupfer und Silber.

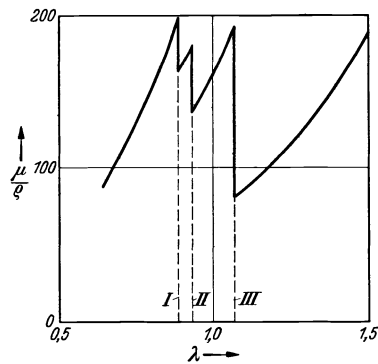


Abb. 48. Absorption von Platin.

Wellenlängen kleiner als 1 Å (Gebiet der technischen Röntgenstrahlungen) stetig mit der Wellenlänge ab, während bei Silber und Blei der

<sup>1</sup> Ausführliche Zahlenwerte sind enthalten in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Abschnitt „Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen“, 5. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923 und Ergänzungsbände 1927, 1930, 1935.

Schwächungskoeffizient von einer bestimmten Wellenlänge an plötzlich zunimmt, um dann wieder aufs neue mit abnehmender Wellenlänge kleiner zu werden (Abb. 47). Die Sprungstelle des Silbers liegt bei 0,49 Å. Ein Element mit drei dicht beieinander liegenden Sprungstellen, Platin zeigt Abb. 48 nach Messungen von Backhurst.

Der einfache Absorptionssprung, K-Absorptionskante genannt, ist bei jedem Element immer kurzwelliger als die dreifache Sprungstelle, L-Absorptionskante genannt. Bei allen Elementen treten diese

Zahlentafel 13.

Wellenlänge der Absorptionskanten einiger Elemente in Ångström.

Element	K-Absorptionskante	L-Absorptionskanten		
		I.	II.	III.
Al . . .	7,94	—	—	—
Cu . . .	1,38	—	—	—
Zn . . .	1,28	—	—	—
Ag . . .	0,485	3,25	3,51	3,69
Pb . . .	0,14	0,78	0,81	0,95

beiden Sprungstellen auf, nur liegen sie teilweise in dem schwieriger zugänglichen Gebiet der sehr langwelligen Röntgenstrahlen. Zahlenwerte für die Absorptionskanten sind in Zahlentafel 13 enthalten.

Bei der Besprechung der Röntgenspektren wird die Bedeutung der Absorptionskanten

in einem neuen Lichte erscheinen und es wird sich ergeben, daß von Element zu Element mit wachsender Atomzahl die Wellenlänge

einer Absorptionskante stetig kleiner wird.

Zahlentafel 14. Größe des Absorptionssprunges  $v$  der K-Absorptionskante.

Element	Al	Cu	Ag	Pt	Pb
$v$	12,6	8,2	6,7	6,0	5,2

Die Größe des Absorptionssprunges  $v$ , das heißt 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  $v$  am größten (Zahlentafel 14).

Die Sprünge der L-Absorptionskanten sind immer kleiner als die der K-Absorptionskante; für Platin ist zum Beispiel

$$\begin{aligned} v &= 1,25 \text{ für L-Kante I} \\ v &= 1,37 \text{ „ „ II} \\ v &= 2,47 \text{ „ „ III} \end{aligned}$$

gegenüber  $v = 6,0$  für die K-Kante.

Die Absorption und Streuung sind Atomeigenschaften und setzen sich beim Zusammentreten mehrerer Atome zu einem Molekül (Bildung einer chemischen Verbindung) additiv zusammen. Die Koeffizienten  $\frac{\mu}{\rho}$  bzw.  $\frac{\bar{\mu}}{\rho}$  bzw.  $\frac{\sigma}{\rho}$  einer Mischung oder chemischen Verbindung können daher in einfacher Weise aus den Koeffizienten

$$\frac{\mu_1}{\rho_1}, \frac{\mu_2}{\rho_2} \dots \text{ bzw. } \frac{\bar{\mu}_1}{\rho_1}, \frac{\bar{\mu}_2}{\rho_2} \dots \text{ bzw. } \frac{\sigma_1}{\rho_1}, \frac{\sigma_2}{\rho_2} \dots$$

der in ihr mit den Gewichtsprozenten  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  enthaltenen Elemente berechnet werden<sup>1</sup>:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\alpha_1}{100} \frac{\mu_1}{\rho_1} + \frac{\alpha_2}{100} \frac{\mu_2}{\rho_2} + \frac{\alpha_3}{100} \frac{\mu_3}{\rho_3} + \dots \quad (8)$$

Eine anschauliche Vorstellung vom Durchdringungsvermögen einer Strahlung vermittelt die Angabe der Halbwertschicht, das heißt derjenigen Schichtdicke, welche die Strahlungsintensität durch Absorption und Zerstreuung auf die Hälfte herabsetzt. Zwischen Schwächungskoeffizient  $\mu$  und der Halbwertschicht  $h$ , gemessen in cm, besteht<sup>2</sup> die Beziehung

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

Zahlentafel 15.

Wellenlänge in Å	Halbwertschicht in cm Aluminium
0,71	0,05
0,56	0,10
0,30	0,46
0,12	1,44

Einige Zahlenwerte der Halbwertschicht von Aluminium (Dichte  $\rho = 2,7$ ) sind in Zahlentafel 15 zusammengestellt.

Einige praktisch wichtige Beispiele für die Anwendung der Absorptionsgesetze sind im mathematischen Anhang (29 A) näher erläutert. Dort finden sich auch Angaben über die Herstellung homogener Strahlungen mit Hilfe von Filtern aus selektiv absorbierenden Stoffen.

Jeder von Röntgenstrahlen getroffene Stoff sendet verschiedene Strahlungen aus, die unter dem Sammelnamen „Sekundärstrahlung“ zusammengefaßt werden:

1. die charakteristische Sekundärstrahlung, auch Eigenstrahlung oder Fluoreszenzröntgenstrahlung genannt,
2. die zerstreute Strahlung (Streustrahlung),
3. die sekundäre Elektronenemission.

Die beiden letzten Strahlungen entstehen immer, die erste nur unter bestimmten Bedingungen.

1. Die Eigenstrahlung wird nur erregt, wenn die Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlen etwas kürzer ist als die kürzeste Wellenlänge der betreffenden Eigenstrahlung. Genau lautet diese Bedingung so: Die auffallende Wellenlänge darf nicht größer sein als die Wellenlänge  $\lambda_A$  der Absorptionskante des Stoffes. Die Erregung der Eigenstrahlung erfolgt um so stärker, je weniger sich die erregende Wellenlänge von  $\lambda_A$  unterscheidet (vgl. Abb. 49, für Kupfer ist  $\lambda_A = 1,38 \text{ Å}$ ). Unter sonst gleichen Umständen ist die Intensität der Eigenstrahlung direkt proportional mit der Intensität der erregenden Strahlung. Die Ausstrahlung ist nach allen Richtungen gleichgroß. Die Anregung kann auch durch Kathodenstrahlen erfolgen, z. B. durch Aufbringen des

<sup>1</sup> Berechnungsbeispiel vgl. Abschnitt 29 A.

<sup>2</sup> Gleichung (9) lautet  $\frac{1}{2} = e^{-\mu h}$ , hieraus  $h = \frac{\log \text{nat } 2}{\mu} = \frac{0,69}{\mu}$ .

Stoffes auf der Antikathode. Die zur Erregung erforderliche Mindestspannung  $V_A$  berechnet sich dann aus der Wellenlänge  $\lambda_A$  der Absorptionskante des Stoffes mit Hilfe der Gleichung (2)

$$V_A = \frac{12,345}{\lambda_A} \text{kV.} \quad (10)$$

Es ist z. B. für Kupfer  $V_A = \frac{12,345}{1,38} = 8,9 \text{ kV.}$

Die Eigenstrahlung besteht aus Gruppen von einigen wenigen benachbarten Wellenlängen, deren Lage im Spektrum für das betreffende Element kennzeichnend ist (vgl. Abb. 3).

Die Wellenlängen jeder Gruppe liegen in der Nähe der zugehörigen Absorptionskante, und zwar auf der langwelligen Seite. Die einzelnen Gruppen werden als K-, L-, M-,.... Serie<sup>1</sup> bezeichnet; die härteste

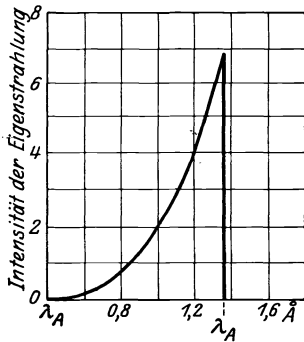


Abb. 49. Intensität der Kupfer-Eigenstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlung.

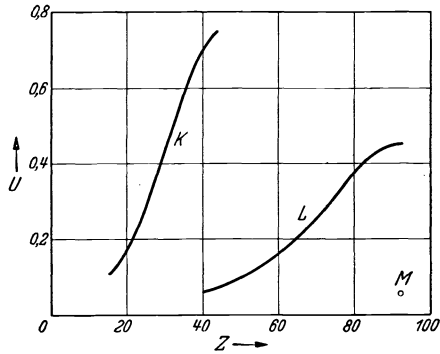


Abb. 50. Eigenstrahlungsausbeute (K-Strahlung) nach Berkey, Haas, Lay und Locher.

Gruppe ist immer die K-Eigenstrahlung. Die L-Eigenstrahlung besteht aus Wellenlängen, die viele Mal länger sind als die der K-Serie des gleichen Elementes. Innerhalb des technischen Röntgengebietes liegt nur die K-Eigenstrahlung, sowie die L-Eigenstrahlung der schweratomigen Elemente.

Die Ausbeute<sup>2</sup>  $U$  an Eigenstrahlung nimmt für ein und dieselbe Serie mit der Atomnummer zu (Abb. 50); sie ist bei der K-Eigenstrahlung erheblich größer als bei der L-Eigenstrahlung und bei dieser wieder größer als bei der M-Eigenstrahlung.

2. Die Streustrahlung ist im Gegensatz zur Eigenstrahlung in ihrer Zusammensetzung von der Qualität der auffallenden Strahlung abhängig, dagegen unabhängig von der chemischen Natur des bestrahlten

<sup>1</sup> Näheres s. Abschnitt 12.

<sup>2</sup> Die gesamte aus der Vorderseite einer  $\infty$  dicken Platte austretende Eigenstrahlungsintensität verhält sich bei den verschiedenen Elementen ungefähr proportional mit der Ausbeute  $U$ .



Stoffes. Solange die Wellenlänge groß ist gegenüber dem Atomradius, findet keine Änderung der Wellenlänge beim Streuvorgang statt (klassische Streuung). Im kurzwelligem Gebiet, in dem die Wellenlängen klein sind gegenüber dem Atomradius, befolgt der Streuvorgang andere Gesetze (Comptonstreuung): Bei Streuung an leichtatomigen Elementen tritt eine mit dem Streuwinkel (Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl) zunehmende Wellenlängenvergrößerung ein, die unabhängig von der Wellenlänge und von der Art des Stoffes für einen Streuwinkel von  $180^\circ$  den Höchstwert  $0,048 \text{ \AA}$  erreicht. Die Erweichung der Streustrahlung ist somit um so größer, je kurzwelliger die Einfallstrahlung ist. Beide Arten von Streuvorgängen können gleichzeitig auftreten. Bei der Comptonstreuung wird ein Teil der einfallenden Energie dazu verwandt, Elektronen aus den Atomen auszulösen, sogenannte Rückstoßelektronen. Ihre Geschwindigkeit ist wesentlich kleiner als die der Elektronen, welche bei der Absorption entstehen. Ihre Flugrichtungen liegen in dem Winkelbereich  $0$  bis  $90^\circ$  gegenüber der Einfallrichtung der Röntgenstrahlen. Eine

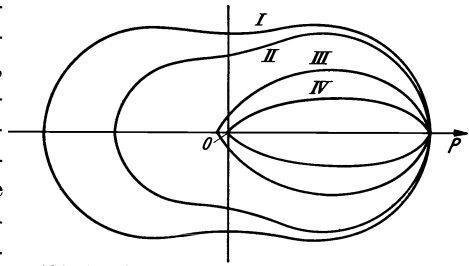


Abb. 51. Theoretische Abhängigkeit der Streuintensität von der Richtung gegenüber dem Primärstrahl  $P$  für die Wellenlängen I.  $2,4 \text{ \AA}$ , II.  $0,24 \text{ \AA}$ , III.  $0,024 \text{ \AA}$ , IV.  $0,0048 \text{ \AA}$ .

sehr bemerkenswerte und für die Werkstoffprüfung wichtige Eigenschaft der Streustrahlung ist in Abb. 51 dargestellt. Die von dem Röntgenstrahl  $P$  an dem kleinen Körper  $O$  in verschiedenen Richtungen ausgelöste Streustrahlungsintensität<sup>1</sup> ist durch die Länge des Abstandes der Kurvenpunkte von  $O$  wiedergegeben. Je kurzwelliger die Primärstrahlung ist, desto mehr beschränkt sich die Streustrahlung auf die nach vorn gelegenen Richtungen; Kurve III entspricht Röntgenstrahlen von  $500 \text{ kV}$  Spannung, Kurve IV der härtesten  $\gamma$ -Strahlung. Je mehr die Richtung der Streustrahlung mit der Primärstrahlrichtung übereinstimmt, desto geringer ist aber die bildverschleiende Wirkung der Streustrahlung bei Grobstrukturaufnahmen. Die Abb. 51 gibt damit eine Erklärung für die zunächst überraschende Beobachtung von der verhältnismäßig geringen Bildverschleierung bei Aufnahmen mit  $\gamma$ -Strahlen<sup>2</sup>.

3. Die Emission von Elektronen aus den bestrahlten Atomen erfolgt beim Absorptionsvorgang als „Photoelektronen“ und bei der Comptonstreuung als „Rückstoßelektronen“. Die Geschwindigkeit der Photoelektronen ist von der Qualität der Röntgenstrahlen abhängig. Es treten immer gleichzeitig Elektronen von verschiedener Geschwindigkeit auf; die höchste vorkommende Geschwindigkeit  $v_{\max}$  ist bedingt

<sup>1</sup> Ohne die Intensität der Rückstoßelektronen.

<sup>2</sup> Näheres s. Abschnitt 9.

durch die kürzeste in der Röntgenstrahlung enthaltene Wellenlänge  $\lambda_{\min}$ .

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}}, \quad (11)$$

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

Selbst bei sehr harten Röntgenstrahlen beträgt die Reichweite<sup>1</sup> der Photoelektronen in Wasser nur einige Millimeter (Zahlentafel 16). Die

Zahlentafel 16.  
Reichweite von Photoelektronen  
und Rückstoßelektronen.

Wellenlänge in Å	Photoelektronen mm Wasser	Rückstoßelektronen mm Wasser
0,56	0,012	—
0,20	0,108	0,0015
0,08	0,60	0,030
0,04	2,40	0,230

Reichweite der bei der gleichen Wellenlänge erzeugten Rückstoßelektronen ist immer wesentlich kleiner; angegeben ist die Reichweite des schnellsten bei der betreffenden Wellenlänge auftretenden Rückstoßelektrons.

Wird keine Eigenstrahlung erregt, so wird die gesamte absorbierte Strahlungsenergie umgesetzt in kinetische Energie von Photo-

elektronen. Alle Wirkungen von Röntgenstrahlen gehen zunächst über die Wirkung der ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen<sup>2</sup> und lassen sich aus einfachen physikalischen Konstanten im voraus berechnen. Im kurzwelligen Gebiet ist die Wirkung der Rückstoßelektronen vorherrschend, da der Intensitätsverlust einer Strahlung durch Streuung den Verlust durch Absorption mehr und mehr überwiegt.

## 7. Beugung und Brechung.

Bei dem grundlegenden Beugungsversuch von v. Laue, Friedrich und Knipping (1912) diente als Beugungsgitter die regelmäßige Anordnung der Atome in einem Kristall. Die Erwartung, daß die Abstände zwischen den Atomen in einem Kristall von solcher Kleinheit<sup>3</sup> sind, daß daran eine Beugung der vermutlich sehr kurzwelligen Röntgenstrahlen erfolgen könnte, wurde durch den Versuch glänzend bestätigt.

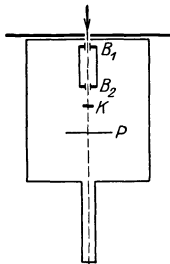


Abb. 52.  
Laue-Versuch  
(schematisch).

Ein durch zwei Bleiblen  $B_1$  und  $B_2$  (Abb. 52) von etwa 1 mm Öffnung begrenztes Röntgenstrahlenbündel durchsetzt die etwa 1 mm dicke Schicht eines Kristalles  $K$ , z. B. eines Steinsalzkrystalles und trifft dann in einem Abstand von einigen Zentimetern auf die photographische

<sup>1</sup> Näherungsweise nimmt die Reichweite der Photoelektronen mit dem Quadrate der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ab. — <sup>2</sup> Vgl. Abschnitt 8.

<sup>3</sup> Das beugende Objekt (z. B. der Spalt bei der Beugung des Lichtes) und die Wellenlänge der Strahlung müssen von gleicher Größenordnung sein, wenn eine Beugung möglich sein soll.

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. Die Aufnahme (Abb. 53) zeigt außer dem runden, sehr kräftigen Schwärzungsfleck des direkt hindurchgegangenen Strahlenbündels eine Reihe weniger intensiver, gesetzmäßig angeordneter Schwärzungsflecken. 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 je nach ihrer 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 klarmachen:

Die Elektronen der Atome des Kristalles werden durch die Röntgenstrahlen zu erzwungenen Schwingungen im Rhythmus der Röntgenstrahlenfrequenz angeregt und wirken so als neue Schwingungszentren. Nun befinden sich aber nicht alle Atome zu gleicher Zeit im gleichen Schwingungszustand, da die Atome der tiefer liegenden Schichten um eine endliche, sehr kleine Zeit später von einer Röntgenwelle erfaßt

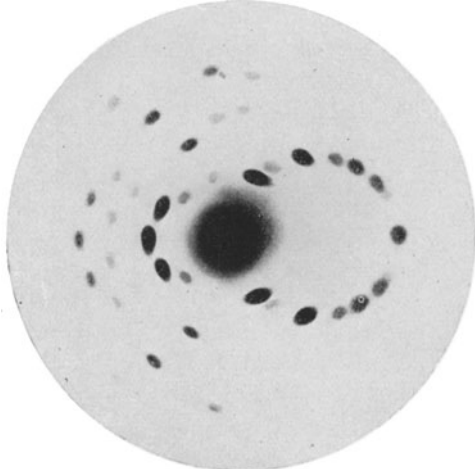


Abb. 53 Laue-Bild von Steinsalz.

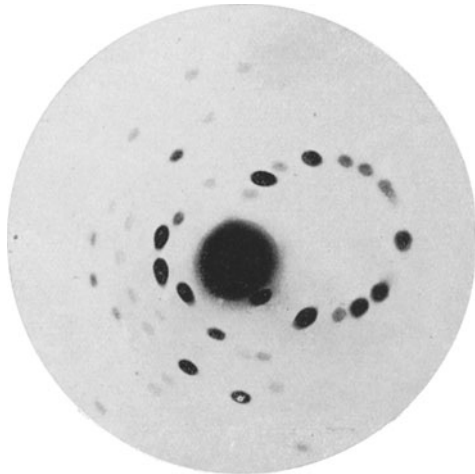


Abb. 54 Aufnahme der Abb. 53 mit anderer Durchstrahlungsrichtung.

werden als die Atome der Oberfläche. Die aus dem Kristall austretende von den Atomschwingungen 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 Einfallrichtung der Röntgenstrahlen.

Auf Abb. 54 sind die Flecken nicht mehr symmetrisch zur Horizontalen, wie in Abb. 53, da die Durchstrahlungsrichtung nicht mehr in einer Würfelebene liegt.

Von W. H. und W. L. Bragg wurde nachgewiesen, daß bei streifendem Auffallen der Röntgenstrahlen auf Spaltflächen von Kristallen besonders intensive Interferenzstrahlen entstehen. Spaltflächen sind kristallographische Ebenen, die mit Atomen besonders dicht besetzt sind; 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“<sup>1</sup> an den zu einer äußeren Kristallfläche parallelen, mit Atomen besetzten inneren Ebenen (Netzebenen) des Kristalls.

Läßt man ein enges, paralleles Röntgenstrahlenbündel (Abb. 55) von der Wellenlänge  $\lambda$  auf die Spaltfläche eines Steinsalzkrystalles (Würfel­fläche) unter einem kleinen Winkel  $\varphi$  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  $\varphi$  nur eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  und ihre Obertöne<sup>2</sup> reflektiert werden können:

$$n \lambda = 2 d \sin \varphi \quad (\text{Braggsche Gleichung}) \quad (12)$$

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

<sup>1</sup> Die Reflexionsauffassung ermöglicht in vielen Fällen, besonders bei der Spektroskopie, eine einfache Beschreibung der Beugungsvorgänge.

<sup>2</sup> 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.

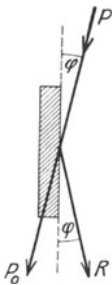


Abb. 55. Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallflächen.

$d$  ist der kürzeste Abstand zwischen den zur Spiegelfläche parallelen, mit Atomen besetzten Kristallebenen und heißt Netzebenenabstand. Für die Würfel­fläche von 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 (12) genügen.

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

$$\begin{aligned} 1 \cdot \lambda_1 &= 5,628 \cdot \sin 9^\circ = 0,8804 \text{ \AA} \\ 2 \cdot \lambda_2 &= 5,628 \cdot \sin 9^\circ = 0,880 \text{ \AA}, \text{ also } \lambda_2 = 0,440 \text{ \AA} \\ 3 \cdot \lambda_3 &= 5,628 \cdot \sin 9^\circ = 0,880 \text{ \AA}, \text{ ,, } \lambda_3 = 0,293 \text{ \AA} \\ 4 \cdot \lambda_4 &= 5,628 \cdot \sin 9^\circ = 0,880 \text{ \AA}, \text{ ,, } \lambda_4 = 0,220 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Das auffallende Strahlenbündel  $P$  (Abb. 55) enthält alle Wellenlängen von 2,0 bis 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  $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$  verhalten.

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

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

Die für den Wert  $n = 1$  aus der Bragg'schen Gleichung sich ergebende Reflexion heißt Reflexion erster Ordnung usw. 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 (12) 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. 56) stetig hin- und hergedreht 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 reflektierten Strahlen. Jeder reflektierte Strahl enthält nur eine Wellenlänge  $\lambda$ , ferner mit geringerer<sup>1</sup> Intensität  $\frac{\lambda}{2}$ , sowie noch schwächer<sup>1</sup>  $\frac{\lambda}{3}$  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. Bei Ausblendung des Strahlenbündels durch einen engen Spalt (etwa  $0,1 \cdot 10$  mm) aus strahlenundurchlässigem Material (Abb. 56) entstehen auf der photographischen Platte  $Pl$  linienförmige Schwärzungen, deren Lage von Wellenlänge zu Wellenlänge verschieden ist und deren Stärke ein Maß für die Intensität der an die betreffende Stelle reflektierten Wellenlänge liefert.

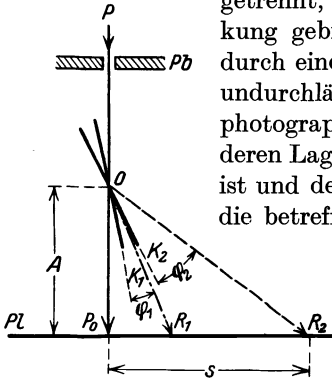


Abb. 56.  
Prinzip eines Drehspektrographen.

In der Abb. 57 ist eine Spektralaufnahme der gesamten von einer technischen Elektronenröhre bei einer Betriebsspannung von 160 kV ausgesandten Strahlung abgebildet. Man sieht eine stetig verlaufende kontinuierliche Schwärzung, welche von der Bremsstrahlung herrührt und als Bremspektrum oder kontinuierliches Spektrum bezeichnet wird. An einzelnen Stellen treten beiderseits scharf begrenzte linienförmige<sup>2</sup> Schwärzungen auf, Spektrallinien, die ihre Entstehung der Eigenstrahlung des

oder kontinuierliches Spektrum bezeichnet wird. An einzelnen Stellen treten beiderseits scharf begrenzte linienförmige<sup>2</sup> Schwärzungen auf, Spektrallinien, die ihre Entstehung der Eigenstrahlung des

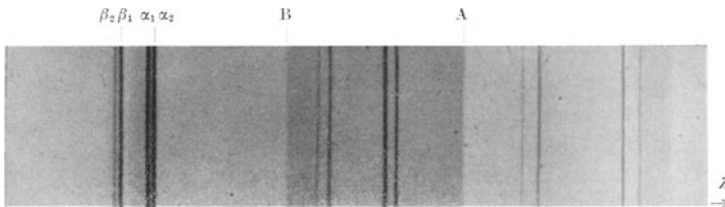


Abb. 57. Spektrum der Strahlung einer Röntgenröhre mit Wolframanode in verschiedenen Ordnungen, aufgenommen mit einem Seemann-Spektrographen (2fach vergrößert).

Antikathodenstoffes (Wolfram) verdanken. Die Aufnahme zeigt die vier dicht beieinander liegenden Wellenlängen der K-Strahlung des Wolframs, welche mit  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  bezeichnet werden. Entsprechend der Bragg'schen Gleichung können diese vier Wellenlängen unter dem doppelten,

<sup>1</sup> Weil in 2. bzw. 3. Ordnung reflektiert.

<sup>2</sup> 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.

dreifachen Winkel<sup>1</sup> usw. ebenfalls reflektiert werden. Man nennt die in zweiter Ordnung reflektierten Wellenlängen das Spektrum zweiter Ordnung usw.<sup>2</sup> Der Abstand zweier Spektrallinien wächst mit der Ordnung, eine Tatsache, von der mit Vorteil Gebrauch gemacht wird bei Präzisionsmessungen von Wellenlängen. Dagegen ist die Intensität der Linien, wie erwähnt, in der ersten Ordnung am größten.

An der Stelle *A* ist auf der Platte (Abb. 57) 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 Silbers<sup>3</sup>; 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 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 an der aus der Röntgenröhre austretenden Strahlung weniger intensiv vertreten sind als die Strahlen mit etwas längerer Wellenlänge.

Erst viele Jahre nach der Laueschen Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlung an Kristallgittern gelang es Beugungserscheinungen an Spalt und Strichgittern aufzufinden und die Existenz einer Brechung und Reflexion der Röntgenstrahlen nachzuweisen.

Andeutungen einer Beugung am Spalt wurden schon vor Laues Entdeckung von Walter und Pohl erhalten. Erst 1924 konnte aber von Walter mit monochromatischen Röntgenstrahlen an einem keilförmigen Spalt von  $\frac{1}{100}$  mm Weite und darunter ein einwandfreies Beugungsbild gewonnen werden, das die wesentlichen Züge eines optischen Spaltbeugungsbildes zeigt.

Ein entscheidender Schritt in der Optik der Röntgenstrahlen ist der Versuch von Larsson, Siegbahn und Waller (1924) zum Nachweis

<sup>1</sup> Genauer unter den Winkeln  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , die sich verhalten  $\sin \varphi_1 : \sin \varphi_2 : \sin \varphi_3 = 1 : 2 : 3 : \dots$

<sup>2</sup> Entspricht z. B. 1 mm auf der Platte einem Wellenlängenunterschied von  $\Delta \text{ \AA}$ , so ist der Abstand zweier Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda'$  in erster Ordnung,  $\frac{\lambda - \lambda'}{\Delta}$ , in zweiter Ordnung  $\frac{2(\lambda - \lambda')}{\Delta}$  usw. 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.

<sup>3</sup> Ein zweiter Schwärzungssprung liegt an der Stelle der Absorptionskante des Broms (0,918  $\text{ \AA}$ ); er ist auf der Aufnahme nicht mehr enthalten.

der Brechung und Reflexion der Röntgenstrahlen an einem Glasprisma. Unter den günstigsten Umständen beträgt der Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahles nur wenige Winkelminuten; der Brechungsexponent des Glases für Strahlen von  $1,5 \text{ \AA}$  Wellenlänge unterscheidet sich erst in der 6. Dezimale nach dem Komma von der Zahl  $1,000000$ ; er ist kleiner als 1. Dies hat zur Folge, daß beim Übergang von Röntgenstrahlen aus der Luft in Glas oder andere feste Stoffe eine Totalreflexion auftreten muß, die schon vor der Brechung durch A. H. Compton 1922 nachgewiesen worden war. Es ist dann kein gebrochener Strahl vorhanden, die ganze einfallende Intensität wird reflektiert. Da der Brechungsexponent nahezu 1 ist, so umfaßt das Ge-

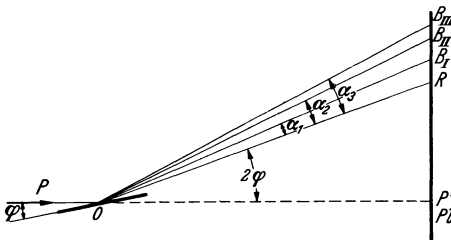


Abb. 58. Beugung der Röntgenstrahlen an einem Strichgitter.

biet der Totalreflexion für  $1,5 \text{ \AA}$  nur wenige Minuten bei Glas; der Strahl muß ganz streifend auf die Oberfläche auftreffen.

Brechung und Reflexion der Röntgenstrahlen sind so kleine Effekte, daß sie nur unter besonders günstigen Umständen beobachtet werden können. Im großen und ganzen besteht die

Feststellung von Röntgen auch weiterhin zu Recht, daß diese Strahlen im gewöhnlichen Sinne keine Brechung und Reflexion zeigen.

Von der Erscheinung der Totalreflexion wird Gebrauch gemacht bei der Beugung der Röntgenstrahlen an Strichgittern. Ein Strichgitter besteht z. B. aus einer Metall- oder Glasoberfläche, mit zahlreichen in genau gleichen Abständen mit einem Diamanten eingeritzten Strichen. Die regelmäßige Anordnung von reflektierenden und nicht reflektierenden Stellen gibt dann Anlaß zu einer Beugung des Lichtes und, wie zuerst von A. H. Compton und Doan 1925 gefunden wurde, auch der Röntgenstrahlen. Nur muß in dem letzten Falle, um genügende Intensität zu erhalten, im Gebiet der Totalreflexion, d. h. bei ganz streifendem Eintritt des Strahlenbündels beobachtet werden.

Die Anordnung ist in ihren Grundzügen in Abb. 58 gezeichnet. Ein eng ausgeblendetes, nur eine Wellenlänge<sup>1</sup> enthaltendes Röntgenstrahlenbündel  $P$  trifft streifend die Oberfläche des Gitters  $O$ . Auf der photographischen Platte  $Pl$  finden sich außer dem nach dem optischen Reflexionsgesetz gespiegelten Strahl  $R$  die in verschiedenen Ordnungen nach der Gleichung

$$n \cdot \lambda = d (\cos \varphi - \cos (\varphi + \alpha_n)) \quad (13)$$

$d = \text{Gitterkonstante, } n = 1, 2, 3 \dots$

<sup>1</sup> Beim Auftreffen eines Wellenlängengemisches enthält der reflektierte Strahl alle Wellenlängen, während in den gebeugten Strahlen immer nur eine Wellenlänge enthalten ist.



gebeugten Strahlen  $B_{-1}, B_1, \dots$ , die beiderseits des reflektierten Strahles  $R$  liegen. Die vom reflektierten Strahl nach der Gitteroberfläche zu gelegenen negativen Ordnungen sind meist schwierig zu beobachten und in Abb. 58 nicht eingezeichnet. Für die Spektroskopie verwendet werden die nach der anderen Seite gelegenen positiven Ordnungen. Mit Hilfe einer Winkelmessung kann dann aus Gleichung (13) die Wellenlänge erhalten werden. Ein solches Beugungsgitter wirkt wie eine Anhäufung von Spalten; die Linien sind um so schärfer, je größer die Strichzahl ist.

Glasgitter<sup>1</sup> mit 50 bis 600 Strichen auf 1 mm (also  $d = 20$  bis  $1,66 \cdot 10^{-4}$  cm) haben sich für die Röntgenspektroskopie der langen Wellenlängen, etwa von 20 Å aufwärts, als ein wertvolles Hilfsmittel erwiesen, weil dort Kristallgitter wegen ihrer zu kleinen Gitterkonstante nicht mehr benützt werden können. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist allerdings das Auflösungsvermögen von Kristallgittern wesentlich besser. Die Verwendung eines Strichgitters bietet ferner die Möglichkeit einer Absolutmessung der Röntgenwellenlängen (Bäcklin, Bearden, Cork).

### 8. Ionisation und photographische Wirkung.

Die beiden wichtigsten Verfahren zur Intensitätsmessung 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 Röntgenstrahlung, ist 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. 59. Der Luftraum zwischen zwei 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. 60) nach Überschreiten der Spannung  $V_s$  (Sättigungsspannung) keine weitere Stromzunahme.

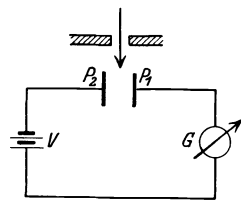


Abb. 59. Ionisationsmessung (schematisch).

<sup>1</sup> Mit steigender Strichzahl wächst das Auflösungsvermögen, aber die Intensität nimmt stark ab.

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 ausgelöst werden, die ionisierend wirken. 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 zeigt Abb. 61 (Schnitt und Vorderansicht). Die Stromstärke

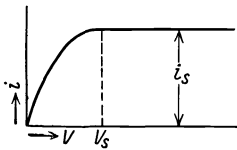


Abb. 60. Ionisationsstrom in Abhängigkeit von der Spannung.

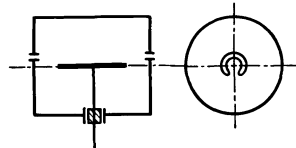


Abb. 61. Ionisationskammer nach Holthusen.

wird durch Beobachtung der Entladungsgeschwindigkeit eines vor Beginn der Bestrahlung aufgeladenen, mit der Stiftelektrode verbundenen Elektrometers gemessen.

Die Forderung, nur die reine Luftionisation zu messen, läßt sich nach Fricke und Glasser auch bei kleinen Kammern (z. B. in Form eines Fingerhutes) verwirklichen, wenn als Wandmaterial ein Stoff verwendet wird, dessen Absorption mit der der Luft übereinstimmt. Für technische Zwecke geeignete Kammern dieser Art, meist mit Graphit<sup>1</sup> als Hauptbestandteil, sind von Glocker und Kaupp, Braun und Küstner, Jäger, Behnken und Graf u. a. angegeben worden.

Die Luftionisationsmessung hat erhöhte Bedeutung erlangt, seitdem sie die Grundlage der Einheit der Röntgenstrahlenmessung bildet. Im Anschluß an die von Behnken 1924 geschaffene deutsche Einheit „Röntgen“ wurde eine internationale Einheit festgesetzt, deren Definition nach der Fassung des III. Internationalen Radiologenkongreß in Paris 1931 folgendermaßen lautet:

„Die internationale Einheit der Röntgenstrahlen soll durch die Röntgenstrahlenmenge dargestellt werden, die bei voller Ausnützung der sekundären Elektronen und unter Vermeidung der Wandwirkungen in der Ionisationskammer, in 1 cm atmosphärischer Luft bei 0° C und 76 cm Quecksilberdruck eine solche Leitfähigkeit bewirkt, daß eine Ladung von einer elektrostatischen Einheit bei Sättigungsstrom gemessen wird. Die internationale Einheit soll „Röntgen“ genannt und mit dem Buchstaben r bezeichnet werden. Die

<sup>1</sup> Z. B. 97% Achesongraphit + 3% Silizium.



wenn  $\frac{\bar{\mu}_1 L}{\bar{\mu}_2 L} \ll 1$  ist, wobei  $\bar{\mu}_1$  und  $\bar{\mu}_2$  die Absorptionskoeffizienten der beiden Strahlungen sind.

Diese Gleichung ist der besondere Fall der allgemeinen aus dem Grundgesetz der Röntgenstrahlenwirkung (Glocker) sich ergebenden Gleichung (15). Es ist die Wirkung  $W$  in einem Meßkörper von der Dicke  $D$  (Ionisationsstrom, photographische Schwärzung, Leuchtschirmhelligkeit, chemische Ausscheidung usw.) gegeben durch

$$W = I_0 (1 - e^{-\mu D}) \frac{\alpha \bar{\mu} + \sigma_v}{\mu}, \quad (15)$$

wenn  $I_0$  die auffallende Strahlungsintensität ist, wobei  $\mu$  Schwächungskoeffizient,  $\bar{\mu}$  Absorptionskoeffizient,  $\sigma_v$  Rückstoßkoeffizient,  $\alpha$  Photoelektronenausbeute des betreffenden Stoffes bedeutet.

Der Inhalt der Gleichung (15) läßt sich in Worten so ausdrücken: Maßgebend für die Wirkung ist unabhängig von der Wellenlänge der Bruchteil der auffallenden Röntgenenergie, der in Energie von Photo- und Rückstoßelektronen verwandelt wird.

Eine Röntgenstrahlenmenge von 1 r bedeutet demgemäß, daß die Energie der in 1 ccm Luft von 0° C und 76 cm Quecksilberdruck ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen unabhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen<sup>1</sup> 0,11 erg beträgt.

Bei einer Ionisationskammer mit reiner Luftionisation genügt eine Eichung in Röntgeneinheiten für eine beliebige Strahlungsqualität; dann mißt die Kammer auch andere Strahlungsqualitäten richtig. Man bezeichnet solche Kammern oft als „wellenlängenunabhängig“<sup>2</sup>, im Gegensatz zu den Kammern, bei denen die Beziehung zwischen Ionisationsstrom und Röntgeneinheit von Wellenlänge zu Wellenlänge sich ändert.

Für die Messung sehr kleiner Intensitäten ist die Füllung der Kammer mit schweratomigen Gasen, die stark absorbieren, zweckmäßig (Argon, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, ICH<sub>3</sub>).

Das Elektronenzählrohr nach Geiger und Müller hat eine um Zehnerpotenzen größere Empfindlichkeit als die gewöhnliche Ionisationskammer. Ein zylindrisches Rohr (etwa 20 bis 40 mm  $\varnothing$ ) mit leitenden Innenwänden ist mit 2 isolierenden Stopfen verschlossen, die axial einen oxydierten Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser halten. Pumpt man auf 50 mm Quecksilberdruck aus und legt man 1200 bis 1500 V Gleichspannung an die Innenwand, so zeigt das Rohr die Auslösung eines Elektrons durch einen Absorptions- oder Comptonprozeß der Röntgenstrahlen durch einen Stromstoß an, der mit einem Elektrometer unter

<sup>1</sup> Die Beziehung zwischen auffallender Strahlungsenergie  $E_0$  und Röntgeneinheit ist dagegen von der Wellenlänge abhängig; 1 r entspricht bei  $\lambda = 0,16 \text{ \AA}$   $E_0 = 3000 \text{ erg/qcm}$  und bei  $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$   $E_0 = 280 \text{ erg/qcm}$ .

<sup>2</sup> Zu ergänzen ist eigentlich „in bezug auf die Röntgeneinheit“.

Benützung eines geerdeten Ableitungswiderstandes von der Größenordnung  $10^8 \Omega$  beobachtet werden kann. Wesentlich für das Abreißen der Entladung ist die geeignete Beschaffenheit der halbleitenden Oberfläche des Drahtes. Zur Beobachtung über längere Zeiträume dienen Registrierwerke mit Verstärkerröhrenschtaltung. Es ist leicht möglich, äußerst schwache Strahlungen bis  $10^{-7}$  r/sec mit Zählrohren zu messen. Eine einfache Beziehung zwischen der Empfindlichkeit eines aus „luftwertigen“ Wänden gebauten Zählrohres und der Röntgeneinheit in Abhängigkeit von der Wellenlänge besteht dagegen nicht (Wilhelm). Das Zählrohr eröffnet für die Grobstrukturuntersuchung sehr dicker Stücke bei geeigneter Ausbildung neue Möglichkeiten.

Die Helligkeit eines Leuchtschirmes bei Aufsicht<sup>1</sup> ändert sich mit der Wellenlänge viel weniger stark als die Empfindlichkeit einer Luftionisationskammer (Abb. 62). Zinksilikatschirme leuchten grün, Cadmium-Wolframatschirme blau. Bei Betrachtung der Rückseite sind die letztgenannten Schirme bei sehr harten Strahlen heller als die ersten; bei weichen Strahlen ist es gerade umgekehrt. Cadmium-Wolframatschirme haben den Vorzug des feineren Kornes und des Freiseins von Nachleuchten (Phosphoreszenz). Schirme von wesentlich größerer Helligkeit, die neuerdings hergestellt werden, enthalten Zinksulfid als Hauptbestandteil; sie sind vor starkem Licht (Tageslicht) durch Lichtfilter zu schützen. Für Intensitätsmessungen kommen Leuchtschirme nicht in Betracht.

Unter dem Schwärzungsgesetz einer photographischen Schicht versteht man den Zusammenhang zwischen der absoluten Schwärzung<sup>2</sup>  $S$  der fertigen Aufnahme und der auftreffenden Röntgenstrahlenintensität  $I$  oder der Bestrahlungsdauer  $t$  bei konstanter Strahlungsqualität. Die Schwärzungskurve („Gradationskurve“) verläuft zunächst ziemlich steil, um dann bei großen Schwärzungen immer flacher zu werden (Abb. 63). Ihre Form ist abhängig von der Art der Emulsion und der Entwicklungsweise (Art und Konzentration des Entwicklers, Temperatur und Dauer der Entwicklung). Bei genügender Ausentwicklung ist der Anfangsteil der Röntgenschwärzungskurve<sup>3</sup> (Abb. 64) ziemlich genau eine gerade

<sup>1</sup> Betrachtung der der Röntgenröhre zugekehrten Seite (Vorderseite) des Schirmes.

<sup>2</sup> Definition:  $S = \lg \left( \frac{L_0}{L} \right)$ , wobei  $L_0$  und  $L$  die beim Photometrieren der entwickelten, fixierten, gewässerten und getrockneten Platte (Film) auf die Schicht auftreffende bzw. hindurchtretende Lichtintensität bedeutet. Bei der Photometrierung rasch veränderlicher Schwärzungen (z. B. Spektrallinien) müssen Mikrophotometer (Hartmannsches Mikrophotometer, Kochsches Registrierphotometer, Zeißsches Registrierphotometer usw.) verwendet werden, die eine Messung mikroskopisch kleiner Flächen ermöglichen.

<sup>3</sup> Angabe geeigneter Entwicklungsverfahren als Beispiele: Hauff-Aduroil-Entwickler 1 : 5 verdünnt, 5 Minuten, 19° C für Hauff-Röntgenplatten. Hauff-Metol-Hydrochinon-Entwickler 1 : 5 verdünnt, 6 Minuten, 18–19° C für Doneo-films (Ende des geradlinigen Teiles bei  $S = 1,5$ ).

Linie (bis etwa  $S = 0,7$  bei einer Schicht und  $S = 1,2$  bis  $1,5$  bei doppelseitig begossenen Films). Das größtmögliche Schwärzungsverhältnis wird für ein gegebenes Intensitätsverhältnis dann erhalten, wenn die

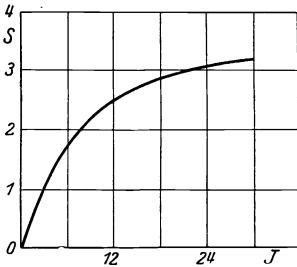


Abb. 63. Photographisches Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen.

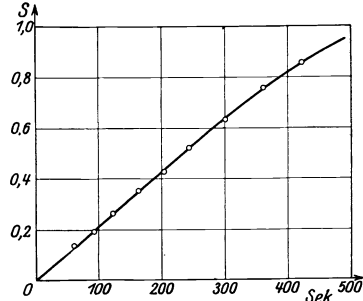


Abb. 64. Photographisches Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen (Anfangsteil).

beiden Schwärzungen auf dem geradlinigen Teil der Kurve liegen. In diesem Fall kann bei gleichbleibender Strahlenqualität das Verhältnis

der auftreffenden Röntgenintensitäten  $I_1$  und  $I_2$  aus dem gemessenen Schwärzungsverhältnis  $S_1/S_2$  unmittelbar ermittelt werden:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{S_1 - S_0}{S_2 - S_0} \quad (16)$$

Die in Abzug zu bringende Schleierschwärzung  $S_0$  rührt davon her, daß auch ein Teil des unbestrahlten Bromsilbers vom Entwickler angegriffen wird; ihre Messung erfolgt an einer von Strahlung nicht getroffenen Stelle der Schicht.

Bei konstanter Strahlungsqualität gilt das Bunsensche Gesetz: gleiche Schwärzung entsteht, wenn

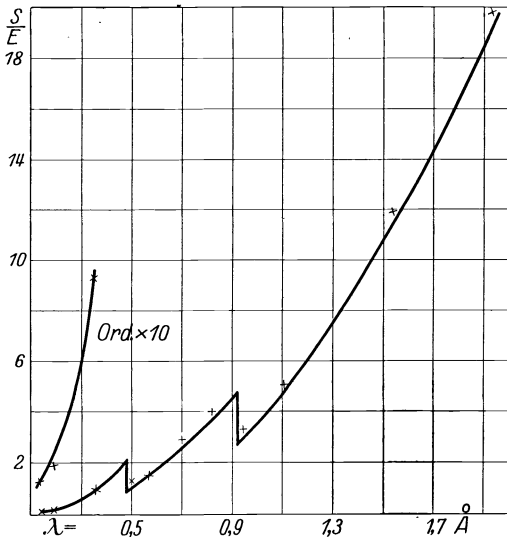


Abb. 65. Photographische Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge bei gleicher auffallender Strahlungsenergie.

das Produkt aus Strahlungsintensität und Bestrahlungsdauer den gleichen Wert hat.

Bei einem Vergleich der Schwärzungen von Strahlungen verschiedener Härte ist die Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Schicht zu berücksichtigen. Läßt man homogene Röntgenstrahlen mit verschiedener Wellenlänge, aber gleicher Energie auftreffen, so ändert

sich die Empfindlichkeit der photographischen Schicht nach der in Abb. 65 gezeichneten Kurve<sup>1</sup>. Bei langwelligen Strahlen ist die Schwärzung sehr viel größer. Die Empfindlichkeit ändert sich näherungsweise wie der Absorptionskoeffizient des Bromsilbers. Infolgedessen treten an den Wellenlängen der Absorptionskanten des Silbers und des Broms die schon<sup>2</sup> erwähnten Empfindlichkeitssprünge auf.

Die doppelseitig begossenen Röntgenfilme haben nicht nur den Vorzug infolge des größeren Absorptionsweges der Strahlung eine Abkürzung der Aufnahmedauer zu ermöglichen, sondern sie besitzen auch den Vorteil einer steileren Gradation, da sich die Schwärzungen der beiden Schichten addieren. Eine steile Schwärzungskurve ist aber günstig für die Erkennbarkeit kleiner Intensitätsverschiedenheiten. Der Nachteil der leichten Entflammbarkeit und der damit verknüpften Explosionsgefahr der Filme, wodurch besondere Sicherheitsvorkehrungen<sup>3</sup> bei der Aufbewahrung erforderlich wurden, konnte durch Ersetzung der Unterlage aus Nitrocellulose durch Acetylcellulose beseitigt werden. Filme der letzten Art kommen unter der Bezeichnung „Sicherheitsfilme“ in den Handel; ihre Feuergefährlichkeit ist nicht größer als von gewöhnlichem Papier.

Für Untersuchungen, bei denen es nicht auf die Wahrnehmbarkeit kleinster Schwärzungsunterschiede ankommt, kann auch das wesentlich billigere Röntgenpapier benützt werden; eine Betrachtung des Bildes ist nur in der Aufsicht möglich.

Eine wesentliche Verbesserung der photographischen Wirkung bieten die Verstärkungsschirme (Verstärkerfolien). Auf Celluloid- oder Pappunterlage ist eine dünne, feinkörnige Schicht eines bei Röntgenbestrahlung blauleuchtenden Stoffes (z. B. Calciumwolframat) aufgetragen. Die zusätzliche Schwärzung des Lichtes der auf die photographische Schicht angepreßten<sup>4</sup> Verstärkerfolie ist so groß, daß die Aufnahmedauer auf  $\frac{1}{50}$  oder noch mehr abgekürzt<sup>5</sup> werden kann.

Die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von der Wellenlänge ist von Schlechter untersucht worden; im allgemeinen ist eine starke Zunahme mit abnehmender Wellenlänge zu beobachten. Bei 80 kV und 16 mm Aluminium ist z. B. der Verstärkungsfaktor bei Aufnahmen mit doppelt begossenem Film und zwei Gehlerfolien 20 statt 40 bei 175 kV

<sup>1</sup> Hauff-Röntgenplatte, Aduroentwicklung.

<sup>2</sup> Abschnitt 7.

<sup>3</sup> Normblatt DIN RÖNT 3 der Deutschen Röntgengesellschaft, zu beziehen vom Beuthverlag, Berlin SW 19, Dresdener Str. 97.

<sup>4</sup> Gutes Anliegen ist wichtig, weil sonst die Umriss des Bildes verzeichnet werden.

<sup>5</sup> Diese Zahlen gelten für Aufnahmedauern von Minuten; bei Aufnahmen von mehreren Stunden ist der Verstärkungsfaktor viel kleiner. Bei außergewöhnlich starker Erregung (z. B. durch intensive, ungeschwächte Röntgenstrahlung) kann ein Minuten dauerndes Nachleuchten auftreten, das vor dem Auflegen eines neuen Films durch leichtes Erwärmen des Schirmes zu rascherem Abklingen gebracht werden kann.

und 16 mm Eisen bei gleicher Schwärzung (Wiest). Für größere Wellenlängen als  $0,7 \text{ \AA}$  sind Verstärkungsschirme ungeeignet, weil der Absorptionsverlust der Röntgenstrahlen in dem Schirm zu groß wird.

Da bei Aufnahmen mit Verstärkungsschirm die Schwärzung zum weitaus größten Teil von der Wirkung des Fluoreszenzlichtes herrührt, gilt das Schwärzungsgesetz für Licht, das sich von dem für Röntgenstrahlen in wesentlichen Punkten unterscheidet. In Abb. 66 sind nach Eggert die beiden Schwärzungskurven für dieselbe Emulsion dargestellt. Als Abszisse dient üblicherweise der Logarithmus mit dem

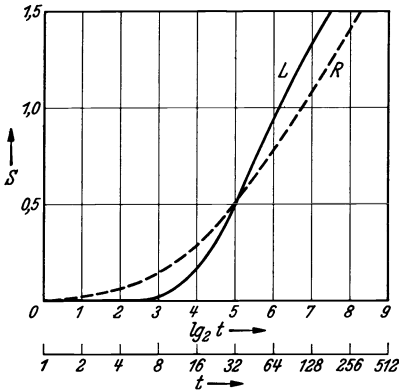


Abb. 66. Licht- und Röntgenschwärzungskurve nach Eggert.

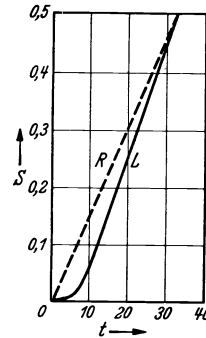


Abb. 67. Licht- und Röntgenschwärzungskurve nach Eggert (Anfangsteile).

Numerus 2 der Belichtungszeit  $t$  (bzw. der Intensität  $I$ ). Der Anfangsteil ist in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  in linearem Maßstab in Abb. 67 gezeichnet. Die Lichtkurve hat einen Schwellenwert; zur Erreichung einer nachweisbaren Schwärzung ist ein gewisser Mindestwert an auffallender Strahlungsenergie erforderlich. Die Lichtkurve steigt dann steiler an als die Röntgenkurve. Einfache Gesetzmäßigkeiten zwischen Schwärzung und Intensität bzw. Zeit lassen sich bei der Lichtkurve nicht angeben<sup>1</sup>.

Für die Lichtschwärzung gilt das Bunsensche Gesetz nicht, so daß Intensität und Zeit nicht ohne weiteres vertauscht werden dürfen.

Dem Vorteil der steileren Gradation der Aufnahmen mit Verstärkungsschirmen steht als Nachteil die geringere Zeichenschärfe<sup>2</sup> gegenüber<sup>3</sup>. Durch Einbetten der leuchtenden Körnchen des Schirms in einen lichtabsorbierenden Farbstoff<sup>4</sup> ist es gelungen, allerdings auf Kosten der Aufnahmedauer, diesen Übelstand zu beheben (Hartmann); die Verlängerung der Belichtungszeit beträgt gegenüber gewöhnlichen Verstärkungsschirmen bei Grobstrukturaufnahmen das 3–4fache (Wiest).

<sup>1</sup> Für den mittleren Teil gilt genähert eine Proportionalität mit dem Logarithmus der Zeit (bzw. Intensität).

<sup>2</sup> Ein Verfahren zur Absolutmessung der Unschärfe von Verstärkungsschirmen ist kürzlich von Wiest angegeben worden.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt 9. <sup>4</sup> Rubrafolie der Siemens-Reiniger-Werke, Rudolstadt.



### III. Grobstrukturuntersuchung.

#### 9. Allgemeine Grundlagen der Grobstrukturuntersuchung.

Die Durchstrahlung von Werkstücken zum Nachweis von äußerlich nicht wahrnehmbaren Fehlstellen (Risse, Lunken, Gasblasen, Seigerungen usw.) beruht auf den örtlichen Unterschieden in der Schwächung der Röntgenstrahlen, die mit dem Leuchtschirm oder der photographischen Platte beobachtet werden. Schon Röntgen war sich dieser Anwendungsmöglichkeit der neuen Strahlung bewußt; eine wohlgelungene Aufnahme eines Jagdgewehres aus dem Jahre 1896 ist uns mitsamt den erläuternden Bemerkungen von Röntgens Hand erhalten geblieben (Abb. 68). Da die Werkstoffprüfung wesentlich höhere Spannungen erfordert als die medizinische Diagnostik, so sind noch viele Jahre vergangen, bis dieses technische Anwendungsgebiet erschlossen wurde.

Die Nachweisbarkeit einer kleinen Fehlstelle von der Länge  $d$  cm in der Strahlrichtung hängt von verschiedenen Einflüssen ab, deren Wirkung gesondert zu betrachten ist:

1. Härte der Röntgenstrahlung,
2. Sekundärstrahlung des Stückes und seiner Umgebung,
3. Zeichenschärfe der Röntgenröhre,
4. Eigenschaften der photographischen Schicht bzw. des Leuchtschirmes.

1. Zur Besprechung des Einflusses der Härte der Röntgenstrahlen sei der einfache Fall eines Werkstückes mit ebener Begrenzung nach Art der Abb. 69 behandelt. In dem Stück (z. B. aus Metall) von der Dicke  $D$  und dem Schwächungskoeffizienten  $\mu$  befinde sich eine Luftblase von der Dicke  $d$  cm. Es sei weiter vorausgesetzt, daß die Strahlung homogen sei, so daß ihr Schwächungskoeffizient für alle Dicken einen gleichbleibenden Wert hat. Die auf die photographische Platte  $P$  an der Stelle  $A$  bzw.  $B$  auftreffenden Intensitäten sind nach Gleichung (3)

$$I_A = I_0 e^{-\mu(D-d)} \quad (17)$$

bzw.

$$I_B = I_0 e^{-\mu D},$$

wenn  $I_0$  die Strahlungsintensität bedeutet, die nach Wegnahme des Stückes auf die Platte auftreffen würde. Die Schwächung auf der Luftstrecke  $d$  cm ist vernachlässigbar klein. Es ist dann<sup>1</sup>

$$\frac{I_A}{I_B} = e^{\mu d}. \quad (18)$$

<sup>1</sup> Ist der Hohlraum mit einem stärker schwächenden Stoff (Schwächungskoeffizient  $\mu'$ ) ausgefüllt, so ergibt sich

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

Je mehr sich das Verhältnis  $\frac{I_A}{I_B}$  von 1 unterscheidet, desto besser ist die Erkennbarkeit der Schwärzungsverschiedenheit der Stellen  $A$  und  $B$ . Es ist also günstig mit möglichst weicher Strahlung zu arbeiten,

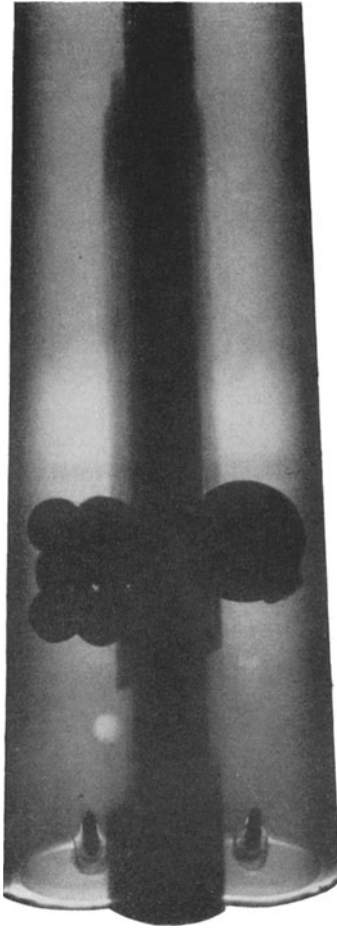


Abb. 68. Aufnahme eines Jagdgewehres von Röntgen aus dem Jahre 1896.

um bei einem gegebenen Wert von  $d$  auf der Aufnahme einen möglichst großen Kontrast zu erzielen. Dem stehen wirtschaftliche Erwägungen entgegen; die Belichtungsdauer nimmt zu mit einer Exponentialfunktion, nämlich proportional mit  $e^{\mu D}$  und wächst daher viel stärker als  $\mu D$ . Bei Eisenplatten von 1, 2, 3, 4, 5 cm Stärke verhalten sich bei 200 kV die zur Erreichung gleicher Schwärzung erforderlichen Zeiten<sup>1</sup> nach Sterzel wie 1 : 8 : 20 : 60 : 140.

<sup>1</sup> Die Aufnahmen wurden mit einer technischen Röntgenröhre also mit einem Strahlengemisch gemacht. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Strahlung

Der Zusammenhang zwischen Strahlungshärte und Mindestgröße einer Fehlstelle ist von Neeff an 40 mm Aluminium untersucht worden (Zahlentafel 17).

Man sieht aus diesen Zahlenwerten, daß der Gewinn an Nachweisbarkeit bei sehr starker Verringerung der Spannung mit einer außerordentlichen Erhöhung der Zeitdauer erkauft wird. Es gibt also gewisse günstige Spannungsbereiche für jeden Stoff und jede Dicke, bei denen ausreichende Werte der Nachweisbarkeit bei wirtschaftlich tragbaren Belichtungszeiten erzielt werden<sup>1</sup> (z. B. 80 kV für 40 mm Aluminium, 110 kV für 100 mm Aluminium, 160 kV für 250 mm Aluminium, 200 kV für 60 mm Eisen, 230 kV für 60 mm Kupfer). Die Spannung ist um so höher zu wählen, je stärker die Absorption des Stückes ist, also je größer Atomzahl, Dichte und Dicke ist.

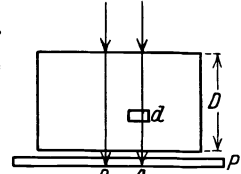


Abb. 69. Nachweis von Fehlstellen (schematisch).

Es ist überraschend, daß in Gleichung (18) die Dicke  $D$  des Stückes nicht mehr auftritt; bei gleicher Strahlungsbeschaffenheit und entsprechend verlängerter Belichtungszeit sollte also eine kleine Gußblase von gegebener Größe in einem dicken Stück ebensogut zu sehen sein wie in einem dünnen. Diese Folgerung<sup>2</sup> ist offenbar im Widerstreit mit der praktischen Erfahrung, nach der die Erkennbarkeit mit zunehmender Dicke des Stückes sich erheblich verschlechtert.

Dies ist zurückzuführen auf die Wirkung des nunmehr zu besprechenden Einflusses der Streustrahlung.

2. Innerhalb des untersuchten Werkstückes und in seiner Umgebung, z. B. am Boden des Untersuchungsraumes entstehen Sekundärstrahlen<sup>3</sup> (Streustrahlung und charakteristische Eigenstrahlung), die

härter, so daß die Schwächung in den ersten Schichten wesentlich größer ist als bei einer homogenen Strahlung. Deshalb nehmen die Bestrahlungszeiten mit der Dicke noch stärker zu als bei einer homogenen Strahlung.

<sup>1</sup> Bei Anwendung von Streustrahlenblenden oder -filtern kann die Spannung um 20 bis 30% erhöht werden ohne Verschlechterung der Bildgüte.

<sup>2</sup> Die Voraussetzungen für die Gl. 18 sind praktisch nur verwirklicht bei Aufnahmen mit einem sehr engen Strahlenbündel und mit Konstanthaltung des Plattenabstandes der Fehlstelle.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt 6.

Zahlentafel 17.

Einfluß der Spannung auf die Nachweisbarkeit einer Fehlstelle in 40 mm Aluminium (Hauff-Röntgenplatte mit Verstärkungsschirm).

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

von jedem bestrahlten Raumteil nach allen Richtungen ausgehen und die Platte so verschleiern, daß die feinen Schwärzungsunterschiede des von der direkten Röntgenstrahlung erzeugten Schattenbildes des Körpers nicht mehr zu erkennen sind. Die Fälle, in denen bei Grobstrukturuntersuchungen eine Eigenstrahlung erregt wird, sind selten, so daß die folgende Darstellung sich auf die Streustrahlung beschränkt. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Stoffes und gleicher Strahlungsqualität ist die auf die Platte gelangende Streustrahlung um so intensiver, je größer das bestrahlte Volumen ist. Bei Zunahme der Strahlungshärte nimmt auch die Wirkung der Streustrahlung auf die Platte zu, weil die Streustrahlen auf dem Weg vom Ort ihrer Entstehung bis zur photographischen Schicht bei harten Strahlen weniger geschwächt werden. Zur Beschränkung des Streustrahleneinflusses gibt es zwei Mittel:

1. enge Ausblendung des Röntgenstrahlenbündels,
2. Einschaltung einer Streustrahlenblende zwischen Werkstück und Meßvorrichtung<sup>1</sup>.

Die erste Möglichkeit den bestrahlten Querschnitt auf einige qcm zu verkleinern, ist zeitraubend und kostspielig und kommt praktisch nicht in Betracht.

Streustrahlenblenden sind zuerst bei medizinischen Röntgenaufnahmen angewandt worden (Bucky-Potter). Geeignete Blenden für die hohen Spannungen der Grobstrukturaufnahmen wurden von Neeff gebaut und eingehend geprüft.

Der Grundgedanke ist aus Abb. 70 ersichtlich. Zwischen das Stück *K* und der Platte *P* werden Bleistreifen von 20 mm Höhe und 1 (bis 2) mm

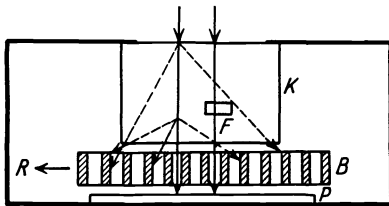


Abb. 70. Sekundärstrahlenblende (schematisch).

Dicke, die in genau gleichen Abständen von 2 (bis 3 mm) aufeinanderfolgen, angeordnet. Durch dieses Spaltsystem können von den Streustrahlen nur diejenigen hindurchtreten, die ungefähr die gleiche Richtung wie die direkten Strahlen haben. Um eine Abbildung der Blendenstreifen auf der

Aufnahme zu verhindern, wird der Rahmen mit den Bleistreifen in Richtung *R* mit gleichförmiger Geschwindigkeit hin- und hergeschoben. Da ein Teil der Platte immer von Blendenstreifen überdeckt ist und außerdem der größte Teil der Streustrahlung abgefangen wird, so ist die Belichtungszeit etwa 3fach größer, wenn die Spaltbreite doppelt so groß als die Breite eines Bleistreifens. Zur Abhaltung der *K*-Eigenstrahlung der Bleistreifen wird vor die photographische Schicht ein

<sup>1</sup> Photographische Platte oder Film, Leuchtschirm, Zählrohr.

Filter vorgeschaltet, das aus 1 mm Zinn + 0,2 mm Kupfer + 0,1 mm Aluminium besteht<sup>1</sup>. Jedes folgende Filter absorbiert die Eigenstrahlung des vorhergehenden. Bei niederen Spannungen 120 bis 180 kV genügen 1½ bis 2 mm dicke Blendenstreifen aus Zinn, dessen Eigenstrahlung sich infolge der längeren Wellenlänge besser beseitigen läßt (Filter 0,2 Cu).

Die Ausführungsform einer großen Streustrahlenblende mit Translationsbewegung nach Widmann ist in Abb. 71 dargestellt.

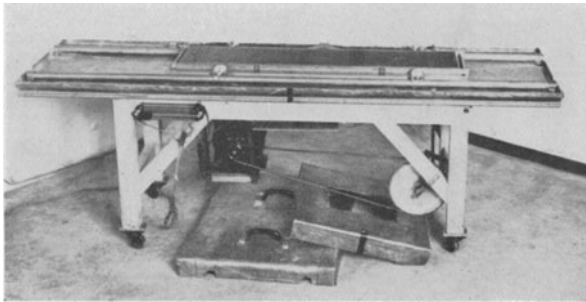


Abb. 71. Sekundärstrahlenblende mit Translationsbewegung.

Der Blendeneinsatz besteht aus einem  $800 \times 170$  qmm großen Metallrahmen, der mittels Rollen auf zwei gezogenen Stahlrohren genau senkrecht zur Streifenbreite von einem Elektromotor unter Zwischenschaltung eines Schneckengetriebes hin- und herbewegt wird. In den Umkehrstellungen ist eine  $13 \times 18$  cm große Platte noch ganz von Blendenstreifen bedeckt. Die Blende ist allseitig mit einem 4 mm dicken Bleischutz zur Abhaltung der Streustrahlung der Umgebung versehen. Die oberen abnehmbaren Teile des Bleischutzes sind in der Mitte mit Bandeisen verstärkt und tragen das zu untersuchende Werkstück, das am besten in 10 mm dickes Blei eingegossen wird<sup>2</sup>. Die Kassette wird von unten eingeführt.

Die Verbesserung der Bildgüte durch eine Streustrahlenblende ist besonders groß bei Leichtmetallen. Bei 100 mm dickem Aluminiumguß konnte bei 125 kV Spannung eine Luftblase von  $d = 0,3$  mm noch sicher auf Aufnahmen mit Verstärkungsschirm nachgewiesen werden, während ohne Blende unter sonst gleichen Bedingungen eine Blase von  $d = 1,2$  mm gerade noch erkennbar war (Neeff). Bei 60 mm Flußeisen betragen bei 230 kV die Werte von  $d = 0,15$  mm (mit Blende) gegenüber  $d = 0,6$  mm (ohne Blende). Bei dicken Stücken ist die Wirkung noch größer; bei

<sup>1</sup> Bei Kassetten mit Aluminiumdeckel kommt das Al-Filter in Wegfall.

<sup>2</sup> Zwischen dem Stück und dem Bleiguß dürfen keine Fugen vorhanden sein; sonst trifft ungeschwächte Röntgenstrahlung auf die Platte auf und erzeugt einen ausgedehnten Schwärzungshof.

200 mm dickem Aluminium verbessert<sup>1</sup> sich bei 200 kV die Erkennbarkeit von 6,0 mm auf 2,0 mm (Berthold).

Bei der sehr handlichen, aber nicht für allzu harte Strahlen brauchbaren Lisholm-Blende wird auf eine Bewegung verzichtet; die 3 mm hohen, sehr dünnen und durch nur kleine Zwischenräume getrennten Bleilamellen erzeugen auf der Aufnahme eine enge, nur wenig störende Riefelung von weißen Streifen.

Die von Fink und Archer angegebenen Streustrahlenfilter wurden von Berthold zur praktischen Brauchbarkeit entwickelt. Sie beruhen auf folgender Überlegung. In einer der photographischen Schicht vorgelegten Schicht eines stark absorbierenden Stoffes werden die Streustrahlen stärker geschwächt werden als die direkten Strahlen, weil sie größtenteils schief hindurchtreten und einen größeren Absorptionsweg haben und weil sie infolge der Erweichung durch Comptonprozesse leichter absorbierbar geworden sind. Wegen der in ausgedehnten Streukörpern möglichen mehrfachen Comptonprozesse ist die Wellenlängenzunahme im Mittel größer als der theoretische Höchstwert<sup>2</sup> von 0,048 Å. Da die Wellenlängenzunahme bei der Streuung unabhängig ist von der Größe der einfallenden Wellenlänge, so wird der Unterschied in der Absorbierbarkeit der gestreuten und der direkten Strahlung um so größer, je kürzer die Wellenlänge ist. Streustrahlenfilter sind daher bei Röntgenstrahlen hoher Spannungen und bei  $\gamma$ -Strahlen besonders wirkungsvoll. Bei Strahlungen bis etwa 200 kV Spannung wird als Filter 1 bis 2 mm Zinn benützt, bei härteren Strahlungen  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm Blei mit 1 mm Zinn dahinter<sup>3</sup>. Die Schwächung der direkten Strahlung in dem Filter kann ohne Nachteile durch Erhöhung der Spannung ausgeglichen werden. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist nach Berthold in einem 280 mm dicken Aluminiumblock bei 200 kV eine Luftblase von 5 mm noch erkennbar bei Anwendung eines Streustrahlenfilters von 1,5 mm Zinn, während ohne Filter bei 170 kV die Erkennbarkeitsgrenze bei 10 mm liegt. Wenn auch das Streustrahlenfilter nicht ganz die Wirkung einer guten Streustrahlenblende erreicht, so bringt es doch auf einfache Weise eine überraschende Verbesserung der Bildgüte; so konnte z. B. von Berthold eine in der Mitte einer 50 mm starken Eisenplatte gelegene Fehlstelle von 0,15 mm bei 200 kV mit einem Filter von 0,8 mm Pb + 1,0 Sn nachgewiesen werden. Für die praktische Durchführung der noch zu besprechenden Untersuchungen mit  $\gamma$ -Strahlen bildet das Streustrahlenfilter geradezu die unerläßliche Voraussetzung<sup>4</sup>. Einige Angaben über die zweckmäßige Filterdicke finden sich in Zahlentafel 18.

<sup>1</sup> Bei Benützung einer handelsüblichen Drehblende.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt 6.

<sup>3</sup> Das Zinn absorbiert die K-Eigenstrahlung des Bleies, während die weichere Zinneigenstrahlung in dem Aluminiumdeckel der Kassette absorbiert wird.

<sup>4</sup> Betreffend des Absorptionsausgleiches bei unregelmäßig begrenzten Stücken durch Umwickeln mit Zinn- oder Bleifolie siehe Abschnitt 10.

3. Einen wesentlichen Einfluß auf die Bildgüte hat die Größe des Brennfleckes und der Abstand des Brennfleckes vom Probekörper und von der Platte. Das Röntgenbild ist ein Schattenriß der in einem Körper enthaltenen Räume verschiedener Absorption. Für den zweidimensionalen Fall sind die Verhältnisse in Abb. 72 dargestellt. Der Brennfleck  $F$  entwirft von der Geraden  $AB$  einen Schatten auf der photographischen Platte  $Pl$ , der beiderseits von einem Halbschattengebiet  $A_1A_2$  bzw.  $B_1B_2$  umgeben ist. Dieses Halbschattengebiet, das die Begrenzung der einzelnen Bildteile unscharf macht, nimmt zu mit der Größe des Brennfleckes und mit der Entfernung des Körpers und der Platte; es nimmt ab mit wachsendem Abstand des Brennfleckes von der Platte. Bei einem punktförmigen Brennfleck ist kein Halbschatten vorhanden. Im einzelnen sind diese Verhältnisse für medizinische Aufnahmen von Bronchostich eingehend theoretisch untersucht worden. In der Praxis kann man sich über die für jede Röntgenröhre zur Abbildung eines Körpers von gegebener Ausdehnung zulässigen Mindestabstand leicht mit Hilfe des Heilbronschen Drahtfokometers ein Urteil verschaffen.

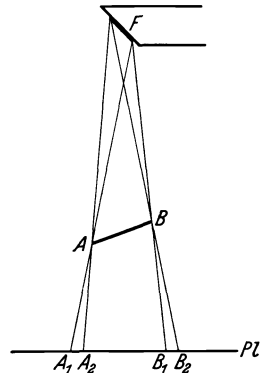


Abb. 72. Brennfleckgröße und Zeichenschärfe.

Auf einem rechteckig gebogenen Holzrähmchen (Abb. 73) ist ein Drahtnetz (Drahtstärke 0,4 mm, Maschenweite  $2 \times 2$ ) schräg angebracht und mit Marken  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  versehen, die sich mitsamt den Maschen auf der Platte  $Pl$  abbilden, wenn in der Pfeilrichtung Röntgenstrahlen einfallen. Bei der Aufnahme (Abb. 74) ist die Zeichenschärfe bis zur zweiten Marke, die 5 cm vom Film entfernt ist, gut und nimmt dann rasch ab; bei Abständen über 10 cm sind Einzelheiten nicht mehr zu erkennen. Bei einer Röhre mit kleinerem Brennfleckabstand ist unter sonst gleichen Verhältnissen das Bild bis zur vierten Marke, entsprechend 15 cm Abstand vom Film gut durchgezeichnet. Diese einfache Vorrichtung ermöglicht auch eine Prüfung der Zeichenschärfe auf eine Richtungsabhängigkeit. Bei zu kleinem Abstand einer Röhre mit strichförmigem Brennfleck ist z. B. in den Randpartien des Bildes die Drahtreihe in einer Richtung scharf, in der dazu senkrechten unscharf. Zur Vermeidung eines solchen Astigmatismus soll bei Röhren mit strichförmigem Brennfleck der Abstand des Brennfleckes von der photographischen Schicht mindestens doppelt so groß sein als die größte Kante der Platte bzw. des Films.

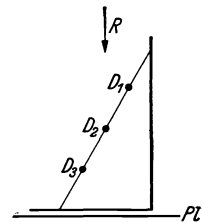


Abb. 73. Bestimmung der Zeichenschärfe mit einem Drahtnetz.

Die Bildschärfe ist für die Erkennbarkeit kleiner Fehlstellen von großer Bedeutung; zwei aneinander grenzende, verschieden geschwärzte Felder sind um so leichter als verschieden wahrzunehmen, je rascher der Übergang der Schwärzung erfolgt. Ganz besonders groß ist dieser Einfluß bei Feldern mit sehr kleinen Schwärzungsverschiedenheiten, die an sich schon an der Grenze der Erkennbarkeit liegen. Einige Zahlenangaben aus Untersuchungen von Neeff mögen diese allgemeinen Ausführungen im einzelnen veranschaulichen:

Die kleinste in einem Aluminiumblock von 40 mm Dicke an der Oberseite desselben angebrachte, bei 80 kV Spannung und 50 cm Plattenabstand eben noch erkennbare Nute lag in den Grenzen von 0,5 bis

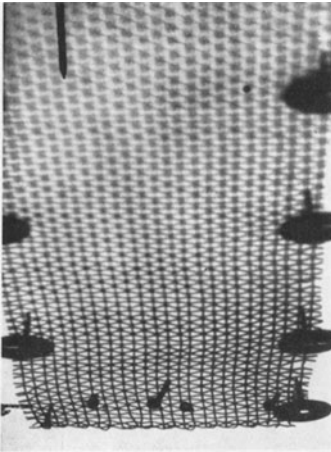


Abb. 74. Drahtnetzaufnahme eines großen Brennfleckes.

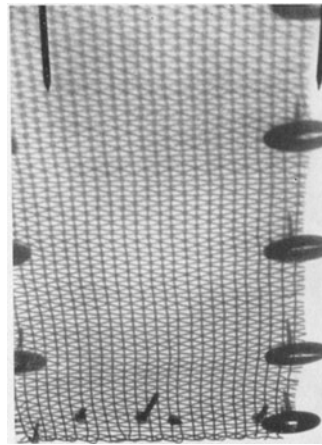


Abb. 75. Drahtnetzaufnahme eines kleinen Brennfleckes.

1,0 mm<sup>1</sup> je nach der Größe und Form des Brennfleckes. Die Wirkung einer Vergrößerung der Entfernung des Brennfleckes von der Platte ist für denselben Körper bei gleichbleibender Spannung folgende:

Kleinste erkennbare Nute .	0,9	0,7	0,6	0,5 mm
Brennfleckabstand . . . .	30	50	70	100 cm

Da die Belichtungsdauer mit dem Quadrat des Brennfleckabstandes zunimmt, wird man im allgemeinen über Brennfleckabstände von 70 cm nicht hinausgehen. Allen Angaben von Grenzwerten der Erkennbarkeit für eine bestimmte Dicke ist hinzuzufügen, ob die Fehlstelle auf der filmnahen oder filmfernen Seite sich befindet. Der letzte Fall ist der ungünstigere und sollte daher stets zugrunde gelegt werden, da dann für alle anderen Punkte im Inneren des Stückes die Erkennbarkeit sicher noch besser ist als der angegebene Wert.

<sup>1</sup> Tiefenausdehnung.



4. Bei den teilweise recht beträchtlichen Belichtungszeiten der Grobstrukturuntersuchung fallen kleine Verbesserungen des photographischen Verfahrens stark ins Gewicht. Vor allem ist die Frage von großer praktischer Bedeutung, bei welchem Schwärzungsgrad kleine Schwärzungsunterschiede zweier benachbarter Felder vom Auge am leichtesten wahrgenommen werden können. Nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz über die Stärke der Sinnesempfindungen wäre zu erwarten, daß eine gegebene Schwärzungsdifferenz  $S_1 - S_2$  unabhängig von der Größe der Grundschwärzung  $S_1$  für das Auge gleich gut erkennbar ist<sup>1</sup>. Vorausgesetzt ist dabei eine scharfe Grenzlinie zwischen den beiden zu vergleichenden Schwärzungsfeldern, ebenso eine gewisse Mindestgröße der Felder.

Für Betrachtung bei Tageslicht bei gleichmäßig bedecktem Himmel zur Mittagszeit erweist sich nach Neeff die Empfindlichkeit des Auges für einen gegebenen Schwärzungsunterschied abhängig von der Grundschwärzung (Abb. 76). Der Kontrast wird am stärksten empfunden bei Schwärzungen, die etwas größer sind als  $S = 1$ . Bei Schwärzungen kleiner

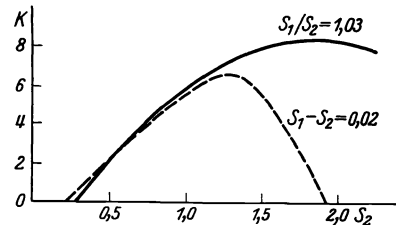


Abb. 76. Kontrastempfindung des Auges für Schwärzungsverschiedenheiten nach Neeff.

als 0,3 ist ein Unterschied zwischen den beiden Feldern mit der Schwärzungsdifferenz  $S_1 - S_2 = 0,02$  nicht mehr wahrnehmbar. Von Berthold ist darauf hingewiesen worden, daß bei den sehr kleinen und sehr großen Schwärzungen bei Tageslichtbetrachtung die Lichtintensitäten unterhalb bzw. oberhalb der Reizstärken liegen, für die das Weber-Fechnersche Gesetz gültig ist. Durch Verwendung eines Beleuchtungskastens mit sehr stark veränderlicher<sup>2</sup> Beleuchtungsstärke läßt sich der Gültigkeitsbereich der Beziehung, daß eine konstante Schwärzungsdifferenz unabhängig vom Schwärzungsgrad gleich gut vom Auge wahrgenommen wird, wesentlich nach der Seite der kleinen und großen Schwärzungen erweitern. Die „Unterschiedsschwelle“, d. h. die kleinste Differenz  $S_1 - S_2$ , die mit gut ausgeruhtem Auge noch eben erkennbar ist, ist von Neeff an Röntgenaufnahmen zu  $S_1 - S_2 = 0,01$  bestimmt worden. Für die praktische Bildbetrachtung wird meist der Wert  $S_1 - S_2 = 0,02$  als Grundlage der Erkennbarkeitsgrenze angesetzt<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Das Weber-Fechnersche Gesetz lautet: „gleichen Verhältniswerten der Reize entsprechen gleiche Empfindungsunterschiede“. Eine Reihe von Lichtintensitäten  $L_1 : L_2 : \dots = 1 : 2 : 4 : 8 \dots$  würde also vom Auge als gleichstufig empfunden werden. Es muß  $L_1/L_2 = \text{const}$  sein. Hieraus folgt nach der Definition der absoluten Schwärzung  $S = \lg L_0/L_1$ , daß  $S_1 - S_2 = \text{const}$  wird.

<sup>2</sup> Die handelsüblichen Betrachtungskästen genügen meist nicht diesen Ansprüchen.

<sup>3</sup> E. Goldberg: Aufbau des photographischen Bildes. Halle: W. Knapp 1922, gibt als Grenzwert in besonders günstigen Fällen  $S_1 - S_2 = 0,004$  an.

Auf welche Schwärzung soll man belichten, um auf einem Röntgenbild ein gegebenes kleines Intensitätsverhältnis  $\frac{I_1}{I_2}$  zur bestmöglichen Wahrnehmbarkeit zu bringen? Im allgemeinen nimmt die hierfür maßgebende Größe  $S_1 - S_2$  mit  $S_1$  ständig zu. Andererseits aber ist der einem bestimmten  $\frac{I_1}{I_2}$  entsprechende Betrag von  $S_1 - S_2$  von der Steilheit der Gradation abhängig. Berechnet man z. B. das Röntgenintensitätsverhältnis  $\frac{I_1}{I_2}$  für einen Schwärzungsunterschied  $S_1 - S_2 = 0,02$  aus den beiden Schwärzungskurven in Abb. 66, so ergibt sich, daß für Aufnahmen mit Verstärkungsschirm  $\frac{I_1}{I_2}$  bei den kleinen Schwärzungen bis etwa  $S = 0,5$  abnimmt und dann bis nahezu  $S = 1,5$  konstant bleibt. Bei Aufnahmen ohne Verstärkungsschirm ist im wesentlichen derselbe Gang vorhanden, nur daß der kleinste Wert von  $\frac{I_1}{I_2}$  erst oberhalb  $S = 1,0$  erreicht wird. Da lange Aufnahmezeiten aus wirtschaftlichen Gründen zu vermeiden sind, so wird man Röntgenaufnahmen mit Verstärkungsschirm bis zu Schwärzungen  $S = 0,5$  bis 1,0 und solche ohne Verstärkungsschirm bis  $S = 0,8$  bis 1,2 belichten. Dann sind die Voraussetzungen für die Wahrnehmbarkeit kleiner Intensitätsverschiedenheiten am günstigsten. Wegen der steileren Gradation der

Zahlentafel 18.

Grenzen der Nachweisbarkeit für Eisen nach Berthold.

Dicke in mm	Scheitel- spannung in kV	Filter	Eben erkennbarer Drahtdurchmesser in mm	Belichtungs- größe in mA $\times$ Sek
10	100	—	0,1	500
20	120	—	0,2	1200
30	145	—	0,3	1200
40	165	—	0,4	2000
50	190	—	0,45	2000
60	200	—	0,55	4000
70	200	—	0,7	12000
80	250	—	1,0	—
100	300	—	1,5	—
40	180	1,0 Sn	0,35	2000
60	200	1,0 Sn	0,5	7000
70	MTh- $\gamma$ <sup>1</sup>	1,0 Pb + 0,5 Sn	1,2	500 mg $\times$ h
120	MTh- $\gamma$ <sup>1</sup>	1,0 Pb + 1,0 Sn	1,7	1800 mg $\times$ h

Die Eisendrähte befanden sich auf der dem Film abgewandten Seite des Stückes. Der Brennfleckabstand betrug 50 cm. Die Belichtungsgrößen angegeben als Produkt aus Milliampere und Sekunden bzw. als Produkt der Aktivität in Milligramm Radiumelement  $\times$  Stunden gelten für eine mittlere Schwärzung  $S = 0,5$  bei Benützung von Agfa-Superspezialfilmen mit Rubraverstärkungsschirmen.

<sup>1</sup> Mesothorium- $\gamma$ -Strahlung.

Lichtschwärzungskurve ist z. B. bei  $S = 0,50$  mit Verstärkungsschirm<sup>1</sup> noch ein Verhältnis 1,03 der Intensitäten erkennbar, statt 1,05 ohne Verstärkungsschirm<sup>2</sup>. Zum Vergleich sei angeführt, daß auf dem Leuchtschirm die Verschiedenheit zweier Röntgenintensitäten größer (mindestens 1,15) sein muß, um als solche vom Auge wahrgenommen werden zu können (Berthold). Die Fehlererkennbarkeit bei der Leuchtschirmbeobachtung ist also wesentlich schlechter als bei photographischen Aufnahmen; sie beträgt im ersten Fall 5—7% der Dicke, im zweiten etwa 1% der Dicke (vgl. Zahlentafel 18).

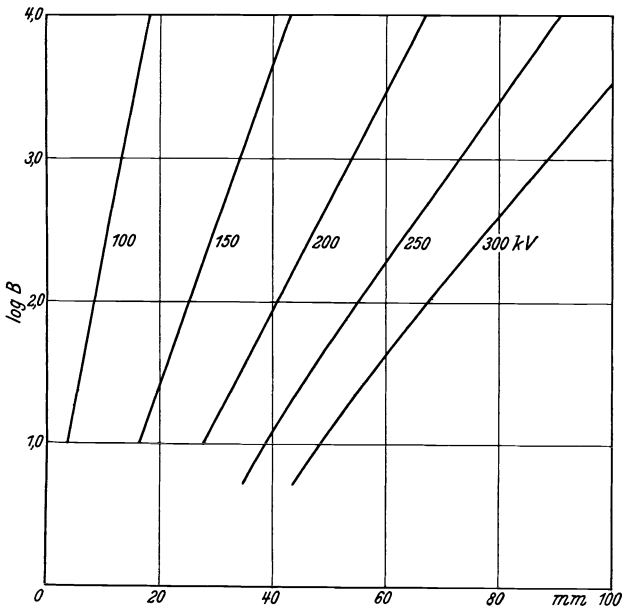


Abb. 77. Belichtungsschaubild für Eisen nach Berthold.

Die beim Zusammenwirken aller besprochenen Einflüsse praktisch erreichbaren Grenzen der photographischen Nachweisbarkeit sind in Zahlentafel 18 unter Angabe der günstigsten Spannung für Eisen enthalten.

Die Belichtungsgrößen  $B$  in  $\text{mA} \times \text{Sek}$  für andere Spannungen können aus dem Schaubild für Eisen in Abb. 77 entnommen werden<sup>3</sup>. Die

<sup>1</sup> Für Aufnahmen mit Verstärkungsschirm gilt das Lichtschwärzungsgesetz (Abb. 66).

<sup>2</sup> Die Zahlen 1,03 und 1,05 sind von der Art der Emulsion und der Entwicklung abhängig. Zwischen den handelsüblichen Filmsorten bestehen Unterschiede von praktischer Bedeutung. Bei Emulsionen mit flacher Gradation sind kleine Fehlstellen des untersuchten Werkstückes oft nicht mehr wahrnehmbar, die bei hart arbeitenden Emulsionen sicher zu erkennen sind.

<sup>3</sup> Versuchsbedingungen: Schwärzung  $S = 0,7$ , Brennfleckabstand 70 cm, doppelseitig begossener Agfa-Superspezialfilm mit Heyden-Verstärkungsfolien, Prokemoentwickler ( $20^\circ \text{C}$ , 5 min), großes Feld, pulsierende Spannung.

absoluten Werte von  $B$  ändern sich mit der Verbesserung der Filmempfindlichkeit; die relativen Werte bleiben davon unberührt.

Die Frage der Zweckmäßigkeit der Verwendung von Verstärkungsschirmen für Grobstrukturaufnahmen ist von verschiedenen Seiten mit wechselnden Ergebnissen untersucht worden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Verhältnisse bei dünnen Werkstücken und niederen Spannungen ganz andere sind als bei dicken Stücken und hohen Spannungen. Im ersten Fall ist die Fehlererkennbarkeit fast ausschließlich bedingt durch die Zeichenschärfe, so daß bei den an sich kurzen Belichtungszeiten die Aufnahmen am besten ohne Verstärker hergestellt werden. Im zweiten Fall wird die Bildgüte stark durch die im Stück entstehende Streustrahlung beeinträchtigt; Anwendung eines Verstärkers ermöglicht eine Herabsetzung der Spannung und eine Verminderung der Streustrahlung; die erreichte Verbesserung ist größer, wie die ausgedehnten Untersuchungen von Berthold und Zacharow zeigen, als die Verschlechterung der Zeichenschärfe durch den Verstärkungsschirm. Hieraus folgt die praktische Regel: Für Stahlplatten bis zu 10 mm und 100 kV Spannung keine Verstärkungsschirme, von 10 bis 35 mm Dicke und 100 bis 160 kV scharfzeichnende und wenig verstärkende Schirme, bei größeren Dicken und höheren Spannungen Schirme mit hohem Verstärkungsgrad und geringerer Zeichenschärfe; abgesehen von ganz dünnen Blechen ist dann die prozentuale Fehlererkennbarkeit im ganzen Gebiet konstant etwa 1%.

Die Grenzdicken der Durchstrahlbarkeit von Werkstoffen sind nicht eindeutig zu ermitteln, weil sie von der Größe der Belichtungszeit abhängen, die man noch zulassen will. Allerdings steigt die erforderliche Zeit, wie schon früher erwähnt, exponentiell mit der Dicke des Stückes an, so daß man bald zu praktisch unmöglichen Zeiten kommt. Durch Spannungssteigerung kann man auf Kosten der Erkennbarkeit naturgemäß die durchstrahlbare Dicke steigern. Für 200 kV Spannung liegen die Grenzdicken bei einstündiger Aufnahmedauer unter den sonst üblichen Bedingungen (ohne Ausschluß der Streustrahlung) bei 400 mm Aluminium, 80 mm Eisen und 50 mm Kupfer. Bei 500 kV erhöhen sich die Grenzdicken auf das 1,5fache (Berthold). Durch die Verwendung der  $\gamma$ -Strahlen von Radium und Mesothorium wird der Bereich nach oben erweitert bis zu etwa 200 mm Eisen bzw. 150 mm Kupfer; wie aus Zahlentafel 18 hervorgeht, ist die Fehlernachweisbarkeit geringer als im Röntgenbild. Bei Leuchtschirmbeobachtung sind die zulässigen Höchstwerte der Dicke wegen der zu geringen Helligkeit des Bildes viel kleiner. Eisen mit mehr als 15 mm Dicke dürfte auch mit den in letzter Zeit verbesserten, lichtstärkeren Leuchtschirmen nicht mehr mit ausreichender Fehlererkennbarkeit zu untersuchen sein, so daß die Leuchtschirmprüfung hauptsächlich auf Leichtmetallteile und keramische Stoffe beschränkt ist.

Die Ausarbeitung der Verfahren zur Werkstoffprüfung mit  $\gamma$ -Strahlen von radioaktiven Stoffen erfolgte in Amerika durch Mehl und Mitarbeiter, in Deutschland durch Berthold und Riehl, die in planmäßiger Untersuchung die wissenschaftlichen Grundlagen klargestellt haben. Die radioaktiven Elemente senden beim Atomzerfall drei Arten von Strahlungen aus, die mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bezeichnet werden; die ersten beiden Strahlungen sind Korpuskularstrahlen wie die Kathodenstrahlen, die  $\gamma$ -Strahlen sind elektromagnetische Wellen wie die Röntgenstrahlen. Die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen beträgt in Luft von 760 mm Druck und 15° C  $2\frac{1}{2}$  bis  $8\frac{1}{2}$  cm, in anderen Stoffen ist sie im Verhältnis der Dichte geringer, so daß diese Strahlen in einer Metallfolie von weniger als  $\frac{1}{10}$  mm Dicke vollständig absorbiert werden. Die Reichweite der  $\beta$ -Strahlen ist sehr verschieden, die härteren  $\beta$ -Strahlen haben in Aluminium eine Reichweite von einigen Millimeter, in Messing entsprechend der Dichte 3mal weniger. Die Wellenlängen der harten  $\gamma$ -Strahlen — es werden auch weiche  $\gamma$ -Strahlen gleichzeitig ausgesandt — liegen zwischen 5 und 50 XE (größte Intensität etwa<sup>1</sup> bei 20 XE). Die Strahlung des im Radium als Zerfallsprodukt enthaltenen Radium C hat eine Halbwertschicht von 1,4 mm Blei; für Mesothorium und sein Zerfallsprodukt Thorium C sind die Halbwertsdicken 1,1 und 1,5 mm Blei. Zur Veranschaulichung der großen Unterschiede der drei Strahlenarten sei bemerkt, daß in einer 1,5 mm dicken Messinghülse, welche das in Glas eingeschmolzene Präparat umhüllt, von den  $\alpha$ -Strahlen 100%, von den  $\beta$ -Strahlen 98% und von den  $\gamma$ -Strahlen 4% absorbiert werden.

Für technische  $\gamma$ -Strahlenuntersuchung kommen in Betracht Radium, Radiumemanation (Gas), Mesothorium. Die Strahlung der ersten beiden ist identisch und unterscheidet sich in der Härte nur wenig von der  $\gamma$ -Strahlung des Mesothoriums. Das Radium ist am teuersten<sup>2</sup> (1 mg etwa 230 RM); dafür ist seine Lebensdauer sehr groß. In mehr als 1700 Jahren ist es erst zur Hälfte zerfallen, während das technische<sup>3</sup> Mesothorium eine Halbwertszeit von nur 25 Jahren hat. Der Preis ist entsprechend niedriger (1 mg etwa 140 RM). Radiumemanation (Radon) wird hauptsächlich in Amerika verwendet, wo große Radiummengen zum Abpumpen dieses Gases zur Verfügung stehen. Die Halbwertszeit beträgt nur 3,8 Tage; 1 mg kostet in Deutschland etwa 4 RM. Ein Vorzug aller dieser Präparate ist die Konzentration auf kleinste Räume; 30 mg Mesothorium lassen sich z. B. in einer Kugel von 1 mm Durchmesser unterbringen. Die Strahlenquelle ist also noch punktförmiger

<sup>1</sup> Diese Wellenlänge entspricht der kürzesten Wellenlänge einer mit 600 kV erzeugten Röntgenstrahlung.

<sup>2</sup> Alle Angaben in mg beziehen sich auf die  $\gamma$ -Strahlenaktivität. Sie bedeuten eine  $\gamma$ -Strahlenintensität von soviel mg Radiumelement, gemessen hinter 5 mm Blei.

<sup>3</sup> Das technische Mesothorium enthält bis zu 30% Radium; die Halbwertszeit des reinen Elementes beträgt nur 6 Jahre.

als der Brennfleck einer Röntgenröhre und gestattet daher Aufnahmen aus kürzeren Abständen. Für viele Zwecke genügen Präparate von 20 bis 30 mg Aktivität<sup>1</sup>.

Die zunächst überraschende Beobachtung, daß  $\gamma$ -Aufnahmen durch die vom Stück ausgehende Streustrahlung nicht so stark verschleiert sind wie Röntgenaufnahmen, ist damit zu erklären, daß der Hauptanteil der Streustrahlung in Richtung der direkten Strahlung geht (vgl. Abb. 51) und daher nicht bildverzeichnend wirkt. Dazu kommt, daß die Streustrahlung viel weicher ist als die auftreffende  $\gamma$ -Strahlung<sup>2</sup>

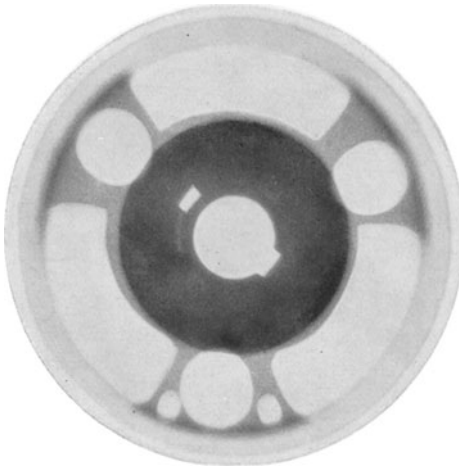


Abb. 78. Aufnahme einer eisernen Kupplungsscheibe mit  $\gamma$ -Strahlen nach Luft.

und im Stück selbst schon stark geschwächt wird. Der kleine Schwächungskoeffizient der Strahlung bedingt eine starke Kontrastverminderung im erwünschten und im unerwünschten Sinn: Stücke mit sehr verschiedener Dicke und unregelmäßiger Berandung können ohne Dickenausgleich und ohne Abdeckung aufgenommen werden, wie die  $\gamma$ -Aufnahme einer 50 mm dicken Kupplungsscheibe aus Eisen nach Luft zeigt (Abbildung 78). Die Schwärzung

der dünnen Stellen und die Überstrahlung der Ränder des Stückes ist bei einer unabgedeckten Röntgenaufnahme so groß, daß z. B. die in Abb. 78 sichtbaren Einzelheiten der Randgebiete nicht zu erkennen wären. Die unerwünschte Folge der Kontrastminderung ist die Herabsetzung der Fehlererkennbarkeit; bei kleinen Dickenunterschieden ist die Intensitätsverschiedenheit nach Gleichung (18) merklich kleiner als bei Röntgenstrahlen der üblichen Härte (Zahlentafel 19).

Man wird daher soweit als möglich mit Röntgenstrahlen arbeiten. Die Aufnahmedauer ist bei  $\gamma$ -Strahlen ziemlich lang; bei Verwendung geeigneter besonders dicker Verstärkungsschirme ergeben sich für 30 mg

<sup>1</sup> Bezugsquelle: Degea-Auergesellschaft, Berlin; es werden auch Präparate gegen Leihgebühr für einige Zeit abgegeben. Die Präparate für  $\gamma$ -Strahlenaufnahmen sind gegenüber den medizinischen Präparaten auf kleineren Rauminhalt verdichtet. Betreffend der Schutzvorschriften siehe die Normblätter DIN RÖNT 7 und 8.

<sup>2</sup> Die Wellenlängenzunahme bei der Comptonstreuung mit dem Höchstwert 48 XE bedeutet für eine Strahlung mit 20 XE mehr als eine Verdreifachung der Wellenlänge, für harte Röntgenstrahlen mit 50 XE (entsprechend 250 kV Spannung) nur eine Verdopplung.

Zahlentafel 19. Nachweisbarer Dickenunterschied in mm auf Röntgen- und  $\gamma$ -Aufnahmen (nach Berthold).

Art der Strahlung	Streustrahlenfilter	Dicke des Stahles in mm			
		50	70	100	120
Röntgenstrahlen	—	0,5	1,0	2,5	—
	1,0 Sn	0,4	—	—	—
$\gamma$ -Str. MsTh . .	—	1,7	2,2	3,5	5
$\gamma$ -Str. MsTh . .	1,0 Pb + 1,0 Sn	—	1,3	—	1,7

Mesothorium und 50 cm Abstand vom Film etwa 25 Stunden für 100 mm und 80 Stunden für 150 mm Stahl (Berthold). Da die Aufnahme keinerlei Wartung erfordert, kann auch über Nacht exponiert werden. Ferner können mehrere auf einem Kreis um das Präparat angeordnete Stücke gleichzeitig aufgenommen werden. Die  $\gamma$ -Strahlenuntersuchung hat noch den weiteren Vorteil, infolge der Kleinheit der Strahlungsquelle, an schwer zugänglichen Stellen eine Aufnahme zu ermöglichen, z. B. im Inneren von fertig verlegten Dampfdruckrohrleitungen. Eine Leuchtschirmbeobachtung ist wegen der kleinen Strahlungsintensitäten nicht möglich. Wegen der bei der Handhabung und beim Transport von  $\gamma$ -Strahlenpräparaten zu beachtenden Strahlenschutzmaßnahmen (Einhaltung eines Mindestabstandes und Abschirmung mit Blei) wird auf die Vorschriften für die Werkstoffprüfung mit  $\gamma$ -Strahlen (DIN RÖNT 8) verwiesen<sup>1</sup>. Diese beruhen auf der Grundlage, daß die  $\gamma$ -Strahlung von 35 mg Radiumelement in 1 m Abstand eine Röntgendosis von  $1 \cdot 10^{-5} r$  pro Sekunde entspricht. Bei Präparaten bis zu 100 mg<sup>2</sup> Radiumgleichwert muß z. B. die Wandstärke der Schutzhülle beim Transport mindestens 10 mm, bei der Aufbewahrung mindestens 30 mm Bleiwert haben; Personen müssen während der Belichtung mindestens 3 m entfernt sein. Die Präparate müssen vierteljährlich auf Gasdichtigkeit geprüft werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Verwendung der  $\gamma$ -Strahlen wegen des großen Durchdringungsvermögens, der einfachen Handhabung und der Kleinheit der Strahlungsquelle eine wertvolle Ergänzung der Röntgenstrahlenprüfung von Werkstoffen bedeutet.

## 10. Praktische Anwendung der Grobstrukturuntersuchung.

Der Hauptvorzug der Werkstoffprüfung mit Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen zur Untersuchung der inneren Beschaffenheit besteht darin, daß das Stück durch das Prüfverfahren keinerlei Zerstörung oder Veränderung erleidet. Die üblichen Verfahren der Materialprüfung arbeiten mit Stichproben; einige Stücke gleicher Herstellung werden zerrissen

<sup>1</sup> Zu beziehen vom Beuthverlag, Berlin SW 19, Dresdener Str. 97.

<sup>2</sup> Für stärkere Präparate erhöhen sich die Bleidicken und Abstände.

oder zur inneren Besichtigung aufgesägt. Der Hundertsatz der fehlerfreien Stücke ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß die zum Einbau bestimmten, nicht geprüften Stücke einwandfrei sind. Der Fall, daß ein für einen besonders wichtigen Verwendungszweck bestimmtes Stück

doch einen Fehler hat, ist bei diesen Verfahren nicht mit Sicherheit auszuschließen, wohl aber bei der Strahlenprüfung, weil hier das betreffende Stück selbst geprüft wird.



Abb. 79. Durchleuchtungspult für Minendrahtprüfung.

Wegen der hohen Kosten der Röntgenaufnahmen kommt eine laufende Prüfung sämtlicher Erzeugnisse im allgemeinen nur dann in Betracht, wenn eine Leuchtschirmbeobachtung möglich ist (Leichtgußteile, Isolationsstoffe, keramische Massen u. a.). Als Beispiel eines strahlungs- und hochspannungssicheren Schaulpultes ist in Abbildung 79 eine Minendraht-Prüfeinrichtung<sup>1</sup> abgebildet. Der Strahlengang verläuft senkrecht, die Beobachtungsrichtung wagrecht

unter Benützung eines schräg gestellten Spiegels, so daß eine Gefährdung des Beobachters ausgeschlossen ist. Nach Zurückschlagen des Leuchtschirmkastens kann eine Kassette für photographische Aufnahmen eingesetzt werden. Bei einem pfeifenförmigen Verbindungsstück

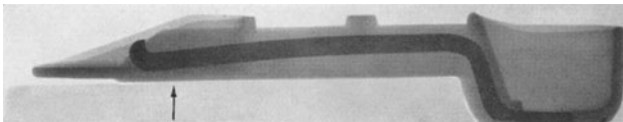


Abb. 80. Isolationsteil einer Motorzündung.

einer Motorzündung (Abb. 80) kann z. B. durch einfache Leuchtschirmbeobachtung festgestellt werden, ob die Bakelitschicht um den zentralen Metallkern herum überall die erforderliche Mindestdicke besitzt. Fehlerhafte Stücke, wie das abgebildete, können sicher ausgeschieden werden. Ein Fall, bei dem auch die photographische Röntgenprüfung als laufende Prüfung sich als wirtschaftlich lohnend erwies, ist die Untersuchung

<sup>1</sup> Hersteller: Sanitasgesellschaft Berlin.



der kobalthaltigen Gußlegierung Stellite, die zur Herstellung von Schneidwerkzeugen Verwendung findet. Da der Guß sehr blasig ist, erfolgten bei der Fertigbearbeitung eines Fräskopfes oder auch erst später während seines Gebrauches Durchbrüche von inneren Hohlräumen, die das Werkzeug unbrauchbar machten. Bei den hohen Werkstoff- und

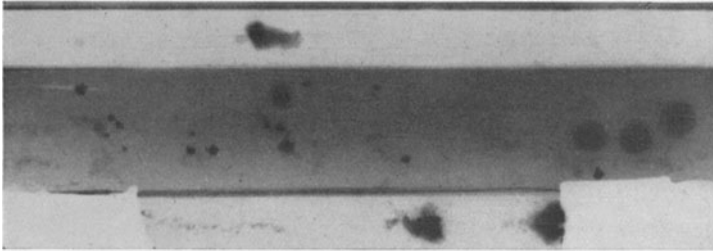


Abb. 81. Stellite mit Gußblasen.

Bearbeitungskosten wurde eine beträchtliche Ersparnis erzielt durch die photographische Röntgenprüfung<sup>1</sup> sämtlicher Gußbarren (Abb. 81); die schlechten Stellen wurden auf Grund der Aufnahme vor der Weiterverarbeitung ausgeschnitten. Die dem Verbraucher auf diese Weise verschaffte erhöhte Sicherheit in bezug auf die Lebensdauer, hatte eine wesentliche Steigerung des Absatzes zur Folge.

In den meisten Fällen wird sich die Röntgenaufnahme beschränken müssen auf fertige Werkstücke von besonders wichtiger Zweckbestimmung, von deren Eigenschaften möglicherweise Menschenleben abhängen (Dampfkessel, Hochdruckleitungen, Flugzeugteile u. a.). Gute Ergebnisse wurden z. B. bei der Röntgenprüfung von bleihaltigen Lagerschalen hochbeanspruchter Verbrennungsmotoren erzielt. Äußerlich nicht wahrnehmbare Fehler, die die Lebensdauer des Lagers beeinträchtigen, sind Schrumpfrisse (Abb. 82)<sup>2</sup>, Gasporen, Bleiausseigerungen (Abb. 83), sowie schlechte Abbindung des Lagermetalles mit dem Grundmetall. Die Gasblasen geben dunkle, die Bleiausseigerungen

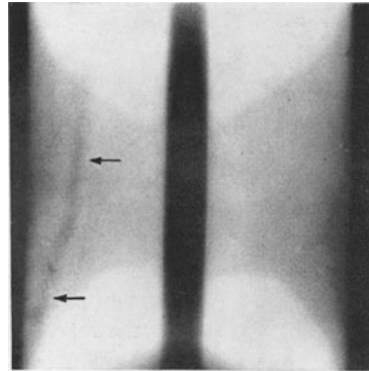


Abb. 82. Bleihaltige Lagerschale mit Schrumpfriss.

<sup>1</sup> Das billige Röntgenpapier genügte für die Aufnahmen.

<sup>2</sup> Das Lager hat in der Mitte eine Schmiernute, die als breiter dunkler Strich auf dem Bild erscheint.

helle Flecken auf dem Röntgenbild, das dann leicht gesprenkelt aussieht. Bei Bindungsfehlern ist der unmittelbare Nachweis meist unmöglich, weil der Dickenunterschied gegenüber der Umgebung zu klein ist. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß Bindungsfehler immer mit Porenbildung

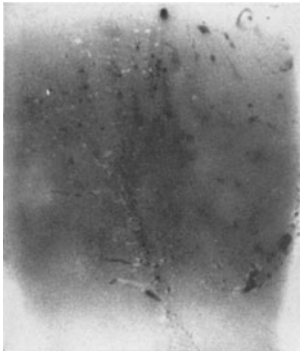


Abb. 83. Bleihaltige Lagerschale mit Gasporen und Bleiausseigerung.

oder Seigerung verknüpft sind und auf diese Weise ausgeschieden werden können. Im Institut des Verfassers wurden mehrere hundert solcher Lager mit Röntgenstrahlen untersucht; von den als gut befundenen ist bei stärkster Beanspruchung in Rennwagen kein einziges ausgefallen.

Die Röntgenprüfung ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Entwicklung und Kontrolle von Herstellungsverfahren. Die Aufnahmen der kleinen Kollektoren von Wiest (Abb. 84) zeigen ein einwandfreies Stück (a), ein Stück (b), bei dem sämtliche Lamellen bis zur Büchse durchgehen und Kurzschluß machen, ein Stück (c) mit

fehlender innerer Büchse und ein Stück (d) mit fehlendem äußerem Haltering, so daß die Schleuderfestigkeit im Betrieb nicht ausreicht.

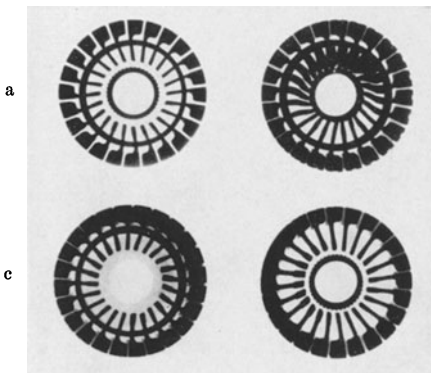


Abb. 84 a—d. Kollektor-Aufnahmen von Wiest.

Im Gießereiwesen können durch planmäßige Untersuchung der Güsse Aufschlüsse über die zweckmäßige Anordnung der Gasabzugskanäle und der Wärmebacken gewonnen werden; auch das Auftreten von Kernverlagerungen ist leicht zu erkennen (Reininger). Bei den erwähnten bleihaltigen Lagerschalen konnte das Herstellungsverfahren auf Grund des jeweiligen Röntgenbefundes so verbessert werden, daß der Ausschuß auf wenige Prozent zurückging. Dazu kommt noch eine psychologische Wirkung der Röntgen-

kontrolle; das Bewußtsein, daß jedes einzelne Erzeugnis geprüft wird oder geprüft werden kann, gibt Anlaß zu einer Hebung der Arbeitsleistung.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet des Röntgenverfahrens ist die Prüfung von Schweißverbindungen; ist doch die Schweißung in hohem Maße von dem handwerklichen Können des einzelnen abhängig! Die erzielten Erfolge haben bereits dazu geführt, daß in Nordamerika schon seit 1933 die Prüfung der Schweißnähte von Hochdruckbehältern

bis zu 108 mm Wanddicke mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen allgemein vorgeschrieben ist. Von der großen Zahl der vorliegenden Arbeiten ist die planmäßige Untersuchung von Lefring zu nennen. Auf dem Röntgenbild (Abb. 85) einer 10 mm dicken Eisenplatte (Berthold und Vaupel) finden sich alle drei Arten von Fehlern, Gasblasen (runde schwarze Flecken), Schlackeneinschlüsse (unregelmäßig begrenzte dunkle Flecken)

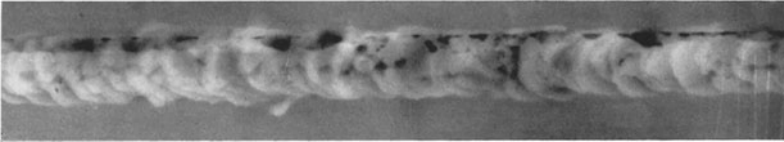


Abb. 85. Schweißnahtaufnahme von Berthold und Vaupel (weiße Striche am rechten Bildrand rühren von Drahtstegen von 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,15 mm Durchmesser her und dienen zur Kontrolle der Bildqualität).

und Bindungsfehler (schwarze Striche). Von diesen haben die Bindungsfehler auf die Haltbarkeit der Schweißung den größten Einfluß. Sie rühren davon her, daß die Schweiße an den Grenzflächen des Grundmetalles nicht zur Verschmelzung gelangt ist, so daß spaltförmige Hohlräume entstehen. Um eine schlechte Abbindung nachzuweisen, muß die Strahlrichtung genau in der Grenzfläche verlaufen, also bei einer V-Naht in Richtung *I* oder *III* (Abb. 86). Bei Aufnahmen mit

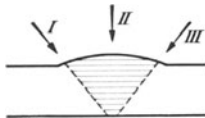


Abb. 86. Strahlrichtungen bei Untersuchung einer V-Naht.

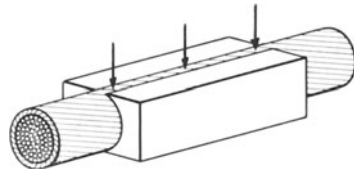


Abb. 87. Maske für Drahtseiluntersuchungen.

der Durchstrahlungsrichtung *II* kann nicht damit gerechnet werden, daß vorhandene Bindungsfehler sicher erkennbar sind. Bei X-Nähten ist es häufig notwendig in allen drei gezeichneten Richtungen zu durchstrahlen. Ein Hilfsgerät von Grimm und Wulff ermöglicht eine rasche Einstellung der verschiedenen Winkelrichtungen bei Schweißaufnahmen.

Bei Aufnahmen von Körpern mit starken Dickenunterschieden findet hinter den dünnen Stellen bzw. an den Rändern des Stückes eine solch starke Überstrahlung der photographischen Schicht statt, daß auch in der Umgebung alle Einzelheiten des Bildes in der großen Schwärzung untergehen. Bekannte Beispiele sind Aufnahmen an Rundstangen oder an Seilen. Bei einzelnen Hohlstellen genügt ein Verstopfen mit einer blei- oder wolframhaltigen Paste. Bei Körpern mit unregelmäßiger Begrenzung kann oft durch ein Gegenstück die gleichmäßige Dicke hergestellt werden. So zeigt Abb. 87 eine aus zwei Teilen bestehende

Hohlmaske, die über das zu prüfende Drahtseil geschoben wird. Auf der Röntgenaufnahme Abb. 88 sind auch die Randgebiete des Seiles noch gut zu sehen; an zwei Stellen sind Drahtbrüche zu erkennen (Glocker, Wiest und Woernle). Einen guten Ausgleich geben Bäder

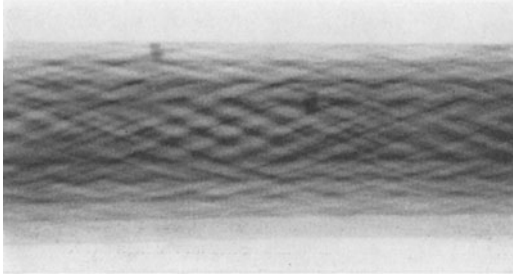


Abb. 88. Drahtseil mit Bruchstellen (55 mm  $\varnothing$ ).

mit Salzlösungen, in die das ganze Stück eingetaucht wird (Pilon und Laborde); nur ist das Arbeiten etwas umständlich. Für Drahtseile hat sich eine gesättigte Lösung von Zinnchlorür in Wasser gut bewährt. Die Oberfläche des Seiles muß dabei gegen chemischen Angriff durch einen Paraffinüberzug geschützt werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens war es möglich die innere Korrosion von Drahtseilen dadurch nachzuweisen, daß die Blickspalten<sup>1</sup> (Abb. 89) infolge Verstopfung durch Rost verwaschen erscheinen (Glocker, Wiest und Woernle).

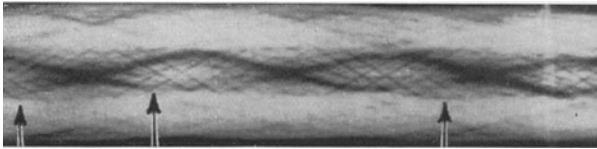


Abb. 89. Innere Korrosion eines Sechslitzenseiles mit Hanfseele (Glocker, Wiest und Woernle).

Ein einfaches Mittel zum Dickenausgleich ist das Bertholdsche Streustrahlenfilter aus biegsamem Zinn oder Blei, mit dem der Körper umwickelt<sup>2</sup> wird, während bei Aufnahmen von Kehlschweißnähten ein verlaufender Zinnkeil hinter der Naht vor dem Film angebracht wird.

In der Betriebskontrolle ist die Röntgenprüfung von Gasflaschen zu nennen, die bei manchen Behörden bereits laufend durchgeführt wird. Die Aufnahme eines Stahlflaschenbodens in Abb. 90 nach Kantner und Herr zeigt starke radiale Risse, die eine erhöhte Explosionsgefahr

<sup>1</sup> Bei röntgenstereoskopischen Aufnahmen tritt die Erscheinung noch deutlicher hervor.

<sup>2</sup> Die Tatsache, daß die starken Kontraste (I) viel mehr gemildert werden als die schwachen (II), erklärt sich dadurch, daß im zweiten Fall  $e^{-\mu D}$  durch  $1-\mu D$  angenähert werden kann. Wird der Wert von  $\mu$  durch das Filter auf den  $p$ . Teil erniedrigt, so ergeben sich die Verhältnisse

$$(I) \frac{e^{-\mu D}}{e^{-p\mu D}} = (e^{-\mu D})^{1-p} \quad \text{bzw.} \quad (II) \frac{1-\mu D}{1-p\mu D} = 1-\mu D(1-p).$$

Der Ausdruck (I) ändert sich mit  $p$  viel stärker als der Ausdruck (II).

bedeuten; durchstrahlt wird die Flasche der Länge nach durch den Hals hindurch. Ein Porzellanisolator einer Hochspannungsleitung für 20000 V stand im Verdacht Anlaß von Rundfunkstörungen zu sein. Da er aber andererseits die doppelte Betriebsspannung bei der elektrischen Prüfung ohne äußere Anzeichen aushielt, wurde schließlich eine Röntgenaufnahme gemacht. Wegen der starken Streuung in dem 140 mm dicken Porzellankörper wurde die Translationsblende (vgl. Abb. 71) hierzu

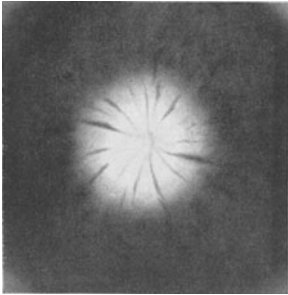


Abb. 90. Boden einer Druckflasche mit Rissen (Kantner und Herr).

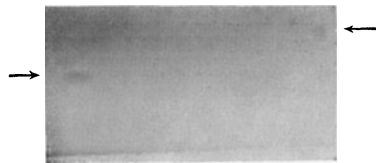


Abb. 91. Porzellanisolator mit Hohlstellen.

verwendet. Das Bild (Abb. 91) eines Teilabschnittes zeigt im Inneren Hohlstellen, in denen sich unter Wirkung des elektrischen Feldes offenbar Glimmentladungen ausgebildet haben.

Das Anwendungsgebiet der Röntgenprüfung wurde mit einem Schlag ganz erheblich erweitert, als durch die Entwicklung transportabler und den besonderen Bedürfnissen der Werkstoffprüfung angepaßten

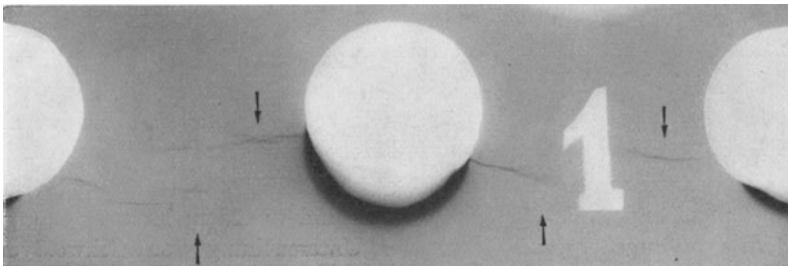


Abb. 92. Nietlochriss einer Kesseltrommel nach Berthold und Vaupel.

Apparaturen eine betriebsmäßige Prüfung an Ort und Stelle möglich wurde. Bei der Dampfkesselprüfung wird die Röntgenröhre in dem strahlensicheren Gehäuse (vgl. Abb. 10) durch das Mannloch des Kessels eingeführt, die Kassetten werden außen an die Kesselwand angelegt (Berthold und Hellmich). Außer der Prüfung von Schweißstellen ist der Nachweis von Nietlochrissen (Abb. 92) von Wichtigkeit (Berthold und Vaupel). Zur guten Abbildung ist nötig, daß die

Strahlrichtung in die Richtung der Nietachse fällt. Bis etwa 70 mm Dicke ist die Prüfung mit Röntgenstrahlen ausführbar, von da ab müssen  $\gamma$ -Strahlen mit geringerer Fehlerwahrnehmbarkeit benützt werden. Die Röntgenstrahlenprüfung ist der üblichen Nietlochprobe (Herausschlagen der Niete und Schwefelabdruckprobe) an Kosten- und Zeitaufwand wesentlich überlegen. Nach Berthold und Hellmich betragen die Kosten<sup>1</sup> für eine 10 m lange Kesseltrommel mit 180 Niete etwas mehr



Abb. 93. Schweißnahtprüfung an einer Straßenbrücke (Berthold).

als 400 RM, während die Nietlochprobe selbst unter Beschränkung auf ein Drittel der vorhandenen Niete mehr als das doppelte kostet. Durch die Röntgenprüfung wird der Kessel 1 bis 2 Tage, bei der Ausführung der Nietlochprobe aber 1 bis 2 Wochen dem Betrieb entzogen. Auch Krepennrisse können an Kesseln auf diese Weise nachgewiesen werden, wie die Untersuchungen von Schatzmann an Torpedobootskesseln zeigen. Eine ungefähre Vorstellung, welche Schwierigkeiten die Raumverhältnisse auf Schiffen bereiten, geben die früher abgebildeten Abb. 41 und 42 der tragbaren Seifert-Röntgenapparatur. Auch zur Messung der Dickenabnahme durch die Korrosion

bei Eisenplatten des Schiffsrumpfes und bei Schiffskielen (Mehl) wurde das Durchstrahlungsverfahren mit Erfolg herangezogen.

Von der Reichsbahn wird seit Jahren die Röntgenprüfung praktisch im Gelände angewandt. Die Apparate sind in einem Meßwagen (vgl. Abb. 43) untergebracht. Außer der Untersuchung von Schweißverbindungen von Brücken wird die Eisenbewehrung von älteren Betonbrücken auf ihre Beschaffenheit untersucht (Rostek). Nachschweißungen an den kupfernen Lokomotivfeuerbüchsen werden grundsätzlich vor Inbetriebnahme einer Röntgenprüfung unterzogen, da Nachschweißungen häufig fehlerhaft ausfallen.

Im Straßenbrückenbau wird in steigendem Umfange bei geschweißten Stahlstegen das Röntgenverfahren angewandt. Die Röntgen-

<sup>1</sup> Ausführliche Kostenberechnungen für technische Röntgenaufnahmen bei Berthold und Hellmich und bei Mies.

röhre in einem hochspannungssicheren Metallgehäuse ist an Seilen aufgehängt (Abb. 93) und erhält die Hochspannung durch zwei Kabel von dem auf einem Lastwagen befindlichen Röntgentransformator (vgl. Abb. 40) zugeführt. Die Anbringung des Films erfolgt in einer Schlauchkassette<sup>1</sup> nach Berthold (Abb. 94), die mit zwei starken Permanentmagneten an die Stahlwand angedrückt wird.

Die umfangreichste Röntgenprüfung wurde wohl in Amerika ausgeführt; von dem großen Hoover'Damm wurden die Schweißnähte in einer Gesamtlänge von 122 Kilometer mit Röntgenstrahlen untersucht.

Weniger günstige Aussichten für die Strahlenuntersuchung bieten Haarrisse in Schmiedestücken und ausgewalzte Lunker in Walzblechen. Wenn die Strahlrichtung nicht gerade zufällig mit der Längsrichtung des Risses zusammenfällt, ist der Dickenunterschied zu klein, als daß eine Abbildung erfolgen könnte. Hier müssen die magnetischen Verfahren ergänzend eingesetzt werden. Die besonders bei Duraluminblechen beobachtete Dopplung der Bleche durch ausgewalzte Lunker lassen sich ebenfalls nicht unmittelbar nachweisen. Ihr Auftreten kann aber vermieden werden, wenn der ganze Gußblock, was bei Leichtmetallen unschwer möglich ist, mit Röntgenstrahlen vor der Weiterverarbeitung geprüft wird. Schwierige Verhältnisse liegen bei den Kehlnähten vor, weil mit den Röntgenröhren der üblichen Bauart<sup>2</sup> eine genaue Einstellung des Strahles in Richtung der Grenzfläche nicht durchführbar ist.

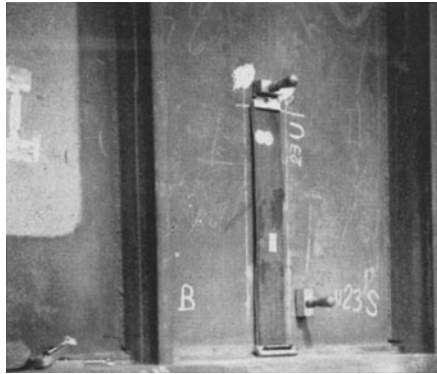


Abb. 94. Schlauchkassette nach Berthold.

Von weiteren Anwendungsgebieten ist noch die Gemäldeprüfung zu erwähnen. Da die Maler der verschiedenen Zeiten sich Farben verschiedener Herkunft und verschiedenen Absorptionsvermögens bedient haben, so können bei alten übermalten Bildern die ursprünglichen Formen wieder sichtbar gemacht werden (Berthold).

Zur Feststellung der Tiefenlage einer Fehlstelle in einem Stück gibt es mehrere Möglichkeiten: zunächst die Queraufnahme, die allerdings wegen zu großen seitlichen Abmessungen des Stückes nur

<sup>1</sup> Der Gummischlauch wird nach Einlegen des Films und der beiden Verstärkungsschirme mit einer kleinen Handpumpe luftleer gemacht und abgeklemmt.

<sup>2</sup> Hierfür ist neuerdings eine Einpolröntgenröhre mit fingerförmiger Anode entwickelt worden (Berthold).

in seltenen Fällen ausgeführt werden kann; dann das Fürstenu-Ver-schiebungsverfahren, das aus der medizinischen Röntgentechnik stammt. Bei unveränderter Lage des Stückes werden auf demselben Film nacheinander zwei Aufnahmen gemacht, wobei die Röntgenröhre vor der zweiten Aufnahme um die Strecke  $a$  parallel zum Film in beliebiger Richtung verschoben wird. Auf dem Film mit dem Brennfleck-abstand  $h$  entstehen zwei Bilder der Fehlstelle mit einem gegenseitigen Abstand  $b$ . Die Entfernung der Fehlstelle von dem Film  $x$  ergibt sich dann aus

$$a : b = (h - x) : x. \quad (19)$$

Bei Bildern, die reich sind an Einzelheiten, versagt das Verfahren wegen Unklarheiten infolge der Überdeckung.

Bei der stereoskopischen Röntgenaufnahme werden ebenfalls unter Verschiebung der Röntgenröhre, und zwar um eine dem Augen-abstand etwa entsprechende Strecke zwei Aufnahmen hergestellt. Zwischen der ersten und zweiten wird der Film gewechselt, ohne daß sich dabei die Lage des Stückes ändern darf. Man benützt am besten zum Unterschieben der Kassetten einen Rahmen mit Anschlag. Um nun das „linke“ Röntgenbild dem linken Auge und das „rechte“ Röntgenbild dem rechten Auge zuzuführen, bedarf eines noch eines Betrachtungs-apparates, eines Spiegelstereoskopes oder eines Prismenstereoskopes<sup>1</sup>. Durch Neigung der Spiegel oder Prismen werden die beiden Bilder beim Betrachten mit dem Auge zur Deckung gebracht; ist dies der Fall, so hat der Beschauer einen räumlichen Bildeindruck und vermag die Tiefen-lage irgendeines Teiles abzuschätzen. Bei der Drahtseilprüfung und bei verwickelten, sich überkreuzenden Schweißverbindungen wird die Deu-tung des Bildes durch stereoskopische Aufnahmen sehr erleichtert.

Die Tiefenausdehnung einer Fehlstelle in der Strahlrichtung kann stereoskopisch oder aus dem Vergleich ihres Schattens mit dem eines Gegenstandes von bekannter Dicke erschlossen werden. Bei  $\gamma$ -Strahlenprüfung von gegossenen Schiffsantrieben im Institut des Verf. wurde auf die Oberseite jedes Stückes ein Messingblech mit Nuten verschiedener Tiefe aufgelegt und mitphotographiert. Die Schwärzung einer Gußblase wurde verglichen mit der gleich geschwärmten Nute des Meßbleches. So konnte bei 80 bis 100 mm dickem Bronze-guß die Größe der Gußblasen zwischen die Grenzen 1,5 und 2,0 mm eingeschlossen werden.

Das Mitphotographieren von Meßmarken (Drähten, Nuten) ist überhaupt sehr zu empfehlen. Erstens kann man sofort sehen, welche

<sup>1</sup> Ein kleines handliches Prismenstereoskop in Form eines Prismenfernglases wird von den Elektromedizinischen Werkstätten in München hergestellt (Prismen-stereobinokel nach Pleikart-Stumpf).



Dickenunterschiede noch erkannt werden können und zweitens ist nach Jahren noch festzustellen, ob die betreffende Aufnahme die für die gezogenen Schlüsse erforderliche Güte und Zeichenschärfe hatte. In den deutschen Richtlinien für die Prüfung von Schweißverbindungen mit Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen DIN E 1914 ist das Auflegen von Drähten<sup>1</sup> als Meßmarken verbindlich vorgeschrieben (vgl. Abb. 85).

Während die Entwicklung der Röntgengrobstrukturverfahren im großen und ganzen zum Abschluß gekommen ist, handelt es sich nunmehr darum den Röntgenbefund in Beziehung zu setzen zu den technologischen Eigenschaften des Stückes durch vergleichende Untersuchungen mit der Dauerfestigkeit (Lefring, Wallmann, Tofaute u. a.), um die praktisch wichtige Frage, ob ein Werkstück mit einem bestimmten Röntgenbefund noch verwendbar ist oder nicht, sicher entscheiden zu können.

---

<sup>1</sup> Für Eisen von 0 bis 50 mm Dicke Drahtstege von 0,1, 0,2, 0,3 . . . 0,7 mm  $\varnothing$ , die zwischen zwei Gummitücher eingelegt sind. Die Fehlererkennbarkeit ist etwas zu gut gegenüber der von kugeligen Poren (Müller und Schmid); sie entspricht aber mehr den praktischen Verhältnissen als die amerikanische Nutentreppe.

## IV. Spektralanalyse.

### 11. Röntgenspektroskopische Apparate.

Die drei wesentlichen Bestandteile eines Röntgenspektrographen sind:

1. eine spaltförmige Blende<sup>1</sup> zur Einengung des Strahlenbündels,
2. ein Kristall oder ein Liniengitter zur räumlichen Trennung der Strahlen verschiedener Wellenlänge,
3. eine photographische Schicht oder Ionisationskammer zum Nachweis der spektral zerlegten Strahlung.

Von 20 Å Wellenlänge an müssen optische Liniengitter benützt werden, weil die Gitterkonstante der Kristalle nicht groß genug ist. Das nur Gitterspektrographen zugängliche Gebiet wird häufig als „ultra-weiße Röntgenstrahlung“ bezeichnet. Im technischen Röntgengebiet kommen dagegen optische Gitter wegen ihres zu geringen Auflösungsvermögens für kurze Wellenlängen nicht in Betracht.

Wie aus der Braggschen Gleichung (Gl. 12) ohne weiteres hervorgeht, ist es für eine spektrale Zerlegung notwendig, daß die einfallenden Strahlen unter allen möglichen Reflexionswinkeln auf den Kristall auftreffen können.

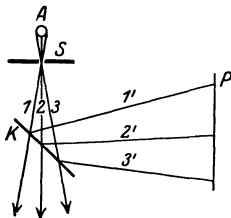


Abb. 95. Spektrometer mit feststehendem Kristall (schematisch).

Bei feststehendem Kristall läßt sich dies nach Abb. 95 erreichen, wenn mit dem Spalt *S* sehr nahe an die Antikathode *A* herangegangen wird, so daß ein stark divergentes Strahlenbündel auf den Kristall *K* gelangt. Da jede Stelle des Spektrums von einer anderen Stelle des Brennfleckes herrührt, so wird die Intensitätsverteilung im Spektrum durch örtliche Verschiedenheiten der Röntgenstrahlenemission gefälscht. Dieses Verfahren stellt ferner große Ansprüche an die Fehlerfreiheit der Kristalle, so daß es trotz des Vorteiles der großen Lichtstärke keine größere Anwendung mehr findet.

Die für die Erzeugung eines Röntgenspektrums notwendige Vielheit von Reflexionswinkeln wird allgemein durch eine Drehbewegung des Kristalles um eine durch die Reflexionsstelle gehende, zur Strahlrichtung senkrechte Achse geschaffen.

Bei dem Braggschen Drehkristallverfahren (Abb. 96) wird der Kristall allein gedreht; die photographische Schicht *P* ist von der

<sup>1</sup> Kommt in Wegfall bei den Spektrographen mit gebogenen Kristallen (vgl. Abb. 100).

Drehachse  $O$  ebenso weit entfernt wie der Spalt  $S$ . Unter dieser Voraussetzung findet eine Fokussierung der Strahlen mit gleichen Reflexionswinkeln statt, d. h. eine Vereinigung in einem Punkt (Braggsche Fokussierungsbedingung). Von zwei Strahlen  $1$  und  $2$  mit gleicher Wellenlänge, aber verschiedener Richtung, wird in der Stellung  $K_1$  der Strahl  $1$  reflektiert, in der Stellung  $K_2$  der Strahl  $2$  reflektiert. Aus geometrischen Gründen schneiden sich die reflektierten Strahlen  $1'$  und  $2'$  in einem Punkt  $P$ , dessen geometrischer Ort der Kreis um die Drehachse mit Halbmesser  $OS$  ist. Bei Aufnahmen von größeren Teilen des Spektrums muß ein kreisförmig gebogener Film verwendet werden, bei Aufnahmen von kleinen Spektralbereichen genügt eine tangential zum Fokussierungskreis aufgestellte photographische Platte. Jede Stelle des Spektrums entsteht aus dem Zusammenwirken von Strahlen, die von verschiedenen Orten des Brennfleckes herkommen und die an verschiedenen Bezirken des Kristalles reflektiert werden, so daß Ungleichmäßigkeiten der Elektronendichte des Brennfleckes und örtlich beschränkte Kristallbaufehler ausgeglichen werden. Die Wirksamkeit der Fokussierung kann durch die treppenförmige Gestalt der Spaltflächen der Kristalle erheblich beeinträchtigt werden (Seemann). Bei kleinen Winkeln sind sehr lange Kristalle notwendig, um das ganze auffallende Bündel ausnützen zu können. Wegen der starken Verbreiterung und einseitig unscharfen Begrenzung der

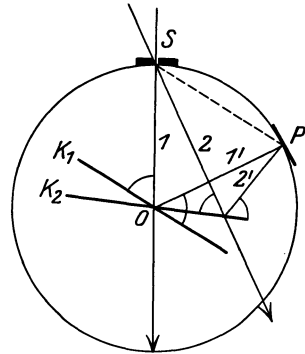


Abb. 96. Drehkristallverfahren (schematisch) (aus Siegbahn).

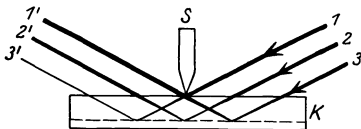


Abb. 97. Schneidenverfahren (schematisch).

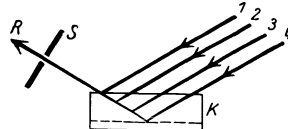


Abb. 98. Lochkameraverfahren (schematisch).

Linien infolge der zunehmenden Eindringungstiefe der harten Strahlen im Kristall (Wagner) ist das Drehkristallverfahren für kurzwellige Röntgenstrahlen nicht geeignet.

Das Seemannsche Schneidenverfahren (Abb. 97) besitzt den Vorzug großer Lichtstärke, da wegen des örtlichen Zusammenfallens von Kristall und Spalt der Brennfleckabstand sehr klein gemacht werden kann. Auf dem Kristall sitzt eine Metallschneide  $S$ . Die wirksame Spaltweite ist der Abstand zwischen  $S$  und der tiefsten noch zur Reflexion beitragenden inneren Atomebene des Kristalles  $K$ . Die Dicke der Striche in Abb. 97 soll ein Maß sein für die Intensität der reflektierten Strahlen. Wie man sieht, wird die erzeugte Spektrallinie auf der Seite der kleinen

Reflexionswinkel diffus verlaufen. Die Reflexion erfolgt nur an einem kleinen etwa 1 qmm großen Flächenstück des Kristalles. Solche Kristalle sind viel leichter ganz fehlerfrei zu bekommen als große Kristalle.

Ein ausgezeichnetes und in seiner Anwendung unbeschränktes Verfahren ist das Lochkammerverfahren von Seemann, das sehr scharfe Linien liefert (Abb. 98). Der Spalt  $S$  befindet sich hinter dem Kristall  $K$  und begrenzt das reflektierte Strahlenbündel  $R$ , das von verschiedenen tief eindringenden Röntgenstrahlen 1, 2 . . herrührt. Der Einfluß der Eindringungstiefe auf die Linienbreite wird dadurch ausgeschaltet. Der reflektierende Kristallbezirk ist etwa mehrere Male so groß wie bei der Schneidmethode. Bei gleicher Spaltweite ist die Belichtungsdauer ungefähr zu verdoppeln wegen der schärferen Ausblendung. Bei beiden Verfahren wird die Platte bzw. der Film gemeinsam mit dem Kristall gedreht (vgl. Abb. 105).

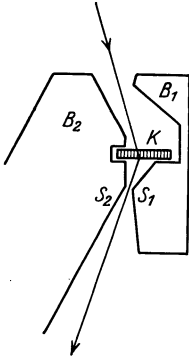


Abb. 99. Fensterverfahren (schematisch).

Bei dem Fensterverfahren (Friedrich und Seemann, Siegbahn und Jönsson) wird der Kristall  $K$  durchstrahlt (Abb. 99) und die Reflexion an inneren Atomebenen verwendet, so daß die Güte der Kristalloberfläche keine so große Rolle spielt. Der aus den Schneiden  $S_1$  und  $S_2$  gebildete Spalt befindet sich hinter dem Kristall. Das Verfahren steht an Lichtstärke hinter dem Lochkammerverfahren zurück; wegen der Absorption der Strahlen im Kristall ist es nur für kurzwellige Röntgenstrahlen anwendbar.

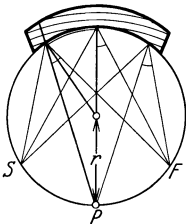


Abb. 100. Prinzip eines Johannson-Spektrographen.

Während bei dem Drehkristallverfahren nur eine teilweise Fokussierung erreicht wird — Strahlen verschiedener Richtung werden nacheinander in verschiedenen Kristallstellungen zur Reflexion gebracht —, läßt sich, wie neuere Arbeiten von Johann und von Cauchois gezeigt haben, eine echte Fokussierung — Strahlen verschiedener Richtung werden unter dem gleichen Winkel gleichzeitig reflektiert — durch Verwendung zylindrisch gebogener Kristalle erreichen. Von Johannson ist das Verfahren noch verbessert worden; ein parallel den Atomebenen konkav zylindrisch geschliffener Quarzkristall wird längs einer Zylinderfläche (Halbmesser  $r$ ) gebogen (Abb. 100), so daß die Normalen aller Atomebenen im Punkte  $P$  sich treffen. Alle Strahlen von dem Punkte  $S$  auf der Zylinderfläche treffen dann die Atomebenen unter dem gleichen Winkel und werden, wenn ihre Wellenlänge der Bragg'schen Gleichung (12) entspricht, in dem zu  $P$  symmetrischen Punkt  $F$  vereinigt. Der Brennfleck der Röhre muß sich also in  $S$  befinden und der Film in  $F$ . Im Gegensatz zu den sonst üblichen Spektrometern kommt die Einfallsblende in Wegfall, da mit stark diver-

gener Strahlung gearbeitet wird. Gegenüber dem Drehkristallverfahren ist nach Johnson die Lichtstärke der Anordnung etwa 100mal größer. Für Spektralanalysen haben diese aussichtsreichen Verfahren, die sich noch zum Teil in Entwicklung befinden, bisher noch keine Anwendung gefunden.

Zur Ermittlung der Wellenlänge einer Spektrallinie ist erforderlich die Kenntnis

1. des Netzebenenabstandes  $d$  der reflektierenden Kristallfläche bzw. des Strichabstandes  $d'$  des Liniengitters,
2. des Reflexionswinkels<sup>1</sup>.

Die Werte von  $d$  für einige spektroskopisch wichtige Kristalle sind in Tafel 20 zusammengestellt; mit Ausnahme von Zucker (100 Fläche) sind es durchweg die Spaltebenen der Kristalle.

Zahlentafel 20. Gitterkonstante  $d$  bei 18° C nach Siegbahn.

Steinsalz . . .	$2,81400 \cdot 10^{-8}$ cm	Kalkspat . . .	$3,02904 \cdot 18^{-8}$ cm
Gips . . . . .	$7,579 \cdot 10^{-8}$ „	Glimmer . . .	$9,927 \cdot 10^{-8}$ „
$\beta$ -Korund . .	$11,2 \cdot 10^{-8}$ „	Zucker . . .	$10,57 \cdot 10^{-8}$ „

Als ungefähren Anhalt für die Abnahme der Intensität des reflektierten Strahles mit der Ordnung sei das von Bragg für Steinsalz ermittelte Intensitätsverhältnis der ersten vier Ordnungen aufgeführt

$$I : II : III : IV = 100 : 20 : 7 : 3.$$

Der Reflexionswinkel  $\varphi$  ergibt sich aus dem Abstand  $A$  der Platte bzw. des Films von dem Kristall und dem Abstand  $s$  der Spektrallinie vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles auf der Platte

$$s = A \operatorname{tg} 2\varphi \text{ (Drehkristallverfahren}^2 \text{ mit Platte Abb. 96) (20)}$$

$$s = A \operatorname{tg} \varphi \text{ (Schneiden- oder Lochkammerverfahren}$$

$$\text{Abb. 101). (21)}$$

Die Entfernung zwischen zwei Spektrallinien ist dann

$$s_1 - s_2 = A (\operatorname{tg} 2 \varphi_2 - \operatorname{tg} 2 \varphi_1) \tag{22}$$

$$\text{bzw. } s_1 - s_2 = A (\operatorname{tg} \varphi_2 - \operatorname{tg} \varphi_1). \tag{23}$$

Für kleine Winkel ist  $\operatorname{tg} \varphi = \sin \varphi = (\operatorname{arc} \varphi)$ , so daß sich unter Hinzunahme der Braggschen Gleichung (12) ergibt:

$$s_1 - s_2 = \frac{A n}{d} (\lambda_2 - \lambda_1) \tag{24}$$

für Drehkristallverfahren,

$$s_1 - s_2 = \frac{A n}{2 d} (\lambda_2 - \lambda_1) \tag{25}$$

für Schneiden- und Lochkammerverfahren.

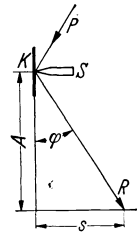


Abb. 101. Berechnung des Reflexionswinkels bei Drehung von Kristall und Platte.

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu der Optik wird hierunter der Winkel zwischen Strahl und reflektierender Ebene verstanden und nicht zwischen Strahl und Ebenenlot.  
<sup>2</sup> Bei kreisförmig gebogenem Film ist  $\operatorname{arc} 2\varphi$  zu schreiben statt  $\operatorname{tg} 2\varphi$ .

Dabei ist aber zu beachten, daß beim Drehkristallverfahren der Spalt vom Kristall um die Strecke  $A$  entfernt ist<sup>1</sup>, so daß der Abstand Spalt-Kristall  $2A$  beträgt. Hieraus folgt, daß alle drei Verfahren bei gleichem Abstand Spalt-Platte ein Spektrum mit gleicher „Dispersion“, d. h. mit gleichem Abstand zweier Linien von gegebenem Wellenlängenunterschied erzeugen.

Der einem Abstand von 1 mm entsprechende Wellenlängenunterschied ist in XE für einige Kristalle und Wellenlängenbereiche in Zahlentafel 21 angegeben; daß er mit dem Reflexionswinkel sich ändert, ist in dem verschiedenen Gang von  $\sin \varphi$  und  $\operatorname{tg} \varphi$  begründet.

Zahlentafel 21. Werte der Spektrographenkonstante.

Verfahren	Abstand <sup>2</sup> Kristall- Platte $A$ mm	Kristall	Wellenlängen- bereich bei XE	1 mm auf der Platte entspricht einem Wel- lenlängenunterschied von XE
Drehkristall- verfahren	120	Steinsalz	1000	23,1
		„	2000	21,9
		„	3000	19,9
		Kalkspat	1000	24,9
		„	2000	23,8
{ Schneiden-, Lochkamera- verfahren	280	„	3000	21,9
		Steinsalz	500	19,95
		„	1000	19,1
		Kalkspat	500	21,45
		„	1000	20,7
		Gips	1000	53,7
		„	2000	52,6

Die Beziehung zwischen X-Einheit und Angströmeinheit lautet  $1000 \text{ XE} = 1 \text{ \AA}$ .

Von der „Dispersion“<sup>3</sup>, die von der Gitterkonstante des Kristalles und vom Abstand Spalt-Platte abhängt, ist zu unterscheiden das „Auflösungsvermögen“. Unter dem „Auflösungsvermögen“<sup>4</sup> versteht man den kleinsten Wellenlängenunterschied zwischen zwei Spektrallinien, die eben noch als zwei getrennte Linien zu erkennen sind. Außer dem Abstand der Platte vom Spalt und der Größe des Netzebenenabstandes ist von Einfluß die Art der Ausblendung (z. B. Schneiden- oder Lochkammerverfahren) und die Spaltbreite, sowie vor allem die Güte des Kristallgitters. Kalkspatkristalle haben z. B. immer bessere Kristallgitter

<sup>1</sup> Maßgebend für den Mindestabstand des Brennflekes vom Spektrographen ist der Ort des Spaltes.

<sup>2</sup> Für andere Abstände  $A'$  sind die Werte der letzten Spalte einfach mit  $\frac{A'}{A}$  zu multiplizieren.

<sup>3</sup> Die Dispersion ist umgekehrt proportional den Zahlenwerten der letzten Spalte der Zahlentafel 21.

<sup>4</sup> Gemeint ist hier das „praktische“ Auflösungsvermögen; das „theoretische“ Auflösungsvermögen setzt ideale Kristalle voraus.

als Steinsalz, erfordern aber eine 2- bis 3mal längere Belichtungsdauer. Der Unterschied in der Trennung der beiden Linien des Dublettes der beiden mit gleicher Spaltbreite (Lochkamera 0,15 mm) hergestellten Aufnahmen in Abb. 102 ist bei Betrachtung mit einer Lupe unverkennbar. Bei Kalkspat als Kristallgitter ist das Auflösungsvermögen immer größer als bei Steinsalz. Zur Abschätzung des erreichbaren Auflösungsvermögens  $\Delta \lambda$  kann davon ausgegangen werden, daß zwei Linien noch eben getrennt erscheinen, wenn die Entfernung der Linienmitten etwa



Abb. 102 a und b. Wolframlinien K-Serien aufgenommen a mit Steinsalzkristall, b mit Kalkspatkristall.

gleich der Linienbreite ist. Beim Lochkameraverfahren ist die Linienbreite gleich der Spaltweite. Bei einem Spalt von 0,1 mm ist diese z. B. für einen Steinsalz-Kristall mit 280 mm Abstand von der Platte im Wellenlängengebiet von 500 XE (nach Zahlentafel 21)  $0,1 \cdot 20 = 2$  XE. Als Beispiel für das hohe mit dem Lochkameraverfahren auch im kurzwelligen Gebiet erreichbare Auflösungsvermögen ist eine Aufnahme von Seemann in Abb. 103 dargestellt, auf der erstmals die  $K_{\beta_1}$ - und



Abb. 103. Trennung der  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Linie der K-Serie von Wolfram in III. Ordnung nach Seemann (3fach vergrößert).

$K_{\beta_2}$ -Linien der Schwermetalle mit  $\Delta \lambda = 0,8$  XE aufgelöst wurden. Selbst bei dem wenig günstigen Steinsalz sind die Linien in dritter Ordnung (Vergrößerung 3fach) fast völlig getrennt; die Spaltweite betrug 0,05 mm, der Plattenabstand war 600 mm.

Bei der Spektralanalyse handelt es sich nicht um die Bestimmung von Absolutwerten der Wellenlängen mit höchster Genauigkeit<sup>1</sup>, sondern nur um relative Wellenlängenbestimmungen durch Messung des Abstandes von einer bekannten Spektrallinie aus. Diese „Bezugslinie“ kann nötigenfalls durch eine zweite Belichtung mit einer Röntgenröhre von geeignetem Antikathodenstoff unter halbseitiger Längsabdeckung der Platte aufbelichtet werden. Die Messung des Abstandes von der

<sup>1</sup> Verfahren hierzu siehe bei Siegbahn (z. B. Beobachtung der reflektierten Strahlen in zwei symmetrischen Stellungen und Messung mittels fein geteilter Teilkreise) oder bei Seemann (Absolutbestimmung durch Umlegen der Kristallbrücke ohne Benützung eines Teilkreises).

Bezugslinie erfolgt mit einem Glasmaßstab mit  $\frac{1}{10}$  mm Teilung und einer Lupe, bei sehr genauen Messungen mit einem Mikroskop bei Verschiebung der Platte auf einem Meßschlitten mit genau geteilter Mikrometerschraube. Der Wellenlängenunterschied kann dann aus der nach Zahlentafel 21 berechneten oder aus Aufnahmen mit bekannten Linien bestimmten Spektrographenkonstante ermittelt werden. Für relative Wellenlängenbestimmungen ist also die Ermittlung des Reflexionswinkels entbehrlich.

Bei den Spektrographen<sup>1</sup> lassen sich unterscheiden solche ohne Vakuum bis etwa 2,5 Å Wellenlänge, Vakuumspektrographen bis etwa 10 Å Wellenlänge und Hochvakuumspektrographen für noch größere Wellenlängen. Bis etwa 20 Å werden Kristallspektrometer verwendet und von da an Liniengitterspektrometer. Röntgenstrahlen von 2,5 Å werden schon in der Luft merklich absorbiert. Für das Auspumpen ist es eine Erleichterung, wenn das Gehäuse des Spektrographen nur auf etwa einige Zehntel Millimeter Quecksilberdruck statt auf das Hochvakuum der Röntgenröhre evakuiert werden muß. Der Spalt zwischen Röhre und Spektrograph wird mit einer dünnen Folie aus Goldschlägerhaut oder Aluminium verschlossen, um einen Druckausgleich zu verhindern. Von 10 bis 12 Å ab wird die Absorption in dieser Spaltbedeckung sehr groß, wie die Zahlentafel 22 im einzelnen zeigt.

Zahlentafel 22.

Durchgehende Strahlungsintensität in Prozenten nach Siegbahn.

Wellenlänge in Å	Goldschläger- haut 20 $\mu$	Aluminium- <sup>2</sup> folie 7 $\mu$	Aluminium- folie 0,5 $\mu$
4	68	27	91
6	38	2	78
7,5	23	< 0,1	65
9	12	46	96
11	4	28	90

Solch dünne Folien wie 0,5  $\mu$  Aluminium sind nicht lochfrei; sie sind nur als Lichtschutz, nicht aber als Vakuumabschluß verwendbar. Bei noch größeren Wellenlängen ist man daher genötigt die Spaltbedeckung wegzulassen und den Spektrographen auf Hochvakuum auszupumpen.

Der Siegbahn-Vakuumspektrograph<sup>3</sup> besteht aus einem Messingtopf mit abgeschliffenem Rand, auf den vakuumdicht<sup>4</sup> ein Metall-

<sup>1</sup> Wegen der Beschreibung verschiedener für Wellenlängenmessungen bestimmten Ausführungsformen (Tubusspektrometer, Balkenspektrometer usw.) siehe M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1931.

<sup>2</sup> Der K-Absorptionssprung von Al liegt bei 8 Å; es ist 1  $\mu$  = 1/1000 mm.

<sup>3</sup> Hersteller in Deutschland: C. Leiß, Berlin-Steglitz.

<sup>4</sup> Statt der Fettdichtung des Deckels wird neuerdings eine Gummischnur in eine Rinne des Deckels eingelegt und so weit eingedrückt, daß die ebenen Metallflächen sich eben berühren.



deckel aufgesetzt werden kann (Abb. 104). Der Kristalltisch ist mit Hilfe eines mit Fett gedichteten Konus von außen drehbar angeordnet; die Stellung des Kristalles kann an der genau ausgeführten Kreisteilung abgelesen werden. Der Spektrograph beruht auf dem Drehkristallprinzip; Platte und Blende sind von der Drehachse<sup>1</sup> des Kristalles gleichweit entfernt. Vor der Platte befindet sich ein hohles, trichterförmig zulaufendes Metallgehäuse als Blendenschutz gegen die allgemeine Sekundärstrahlung im Inneren des Topfes. Bei der neueren Ausführung

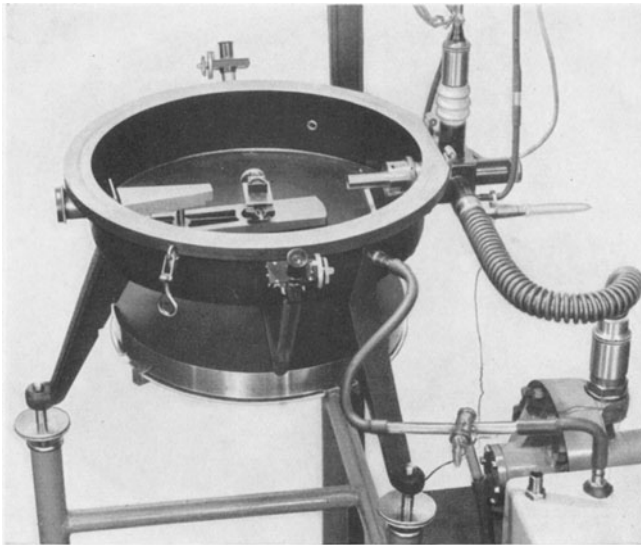


Abb. 104. Siegbahn-Vakuumspektrograph.

ist auch der Plattenhalter von außen drehbar. Der Kristalltisch hat eine Schlittenführung und besitzt verschiedene Vorrichtungen zur Justierung der Kristallfläche. Eine Metall-Glühkathodenröhre ist an der Außenfläche des Topfes angeflanscht. Die Verbindung zur Luftpumpe erfolgt mit Metallschläuchen von großem Durchmesser<sup>2</sup>; dagegen kann die Leitung vom Gehäuse zur Vorvakuum-pumpe eng sein. Bei einer Spaltweite von 0,025 mm sind bei Kalkspatkristallen mit 365 mm Abstand Spalt-Platte zwei Spektrallinien mit dem kleinen Wellenlängenunterschied von 0,4 XE in der Gegend der Kupferlinien (1540 XE) in erster Ordnung eben noch als getrennt zu erkennen.

<sup>1</sup> Die Drehung erfolgt mittels Uhrwerks oder Elektromotors mit Umschaltkontakten.

<sup>2</sup> Durch dünne Rohrquerschnitte wird die Sauggeschwindigkeit der Hochvakuum-pumpen sehr stark herabgesetzt.

Der Seemann-Spektrograph<sup>1</sup> für Schneiden-, Lochkamera- und Fensterverfahren in Abb. 105 ist besonders für Untersuchungen im kurzwelligen Gebiet geeignet. Die Vermeidung einer Drehbewegung des Kristalles gegenüber der Platte ist günstig für die Festigkeit der ganzen Anordnung. Die Röntgenstrahlung tritt von rechts durch den aus Bleiglas bestehenden Kopf ein. Der Kristall sitzt in einer hufeisenförmigen Brücke<sup>2</sup> aus Bleiglas, deren sorgfältig plan geschliffene Füße gegen eine plane Anschlagfläche gedrückt werden. Eine besondere Justierung des Kristalles wird durch Verwendung dieser auswechselbaren Brücken vermieden.

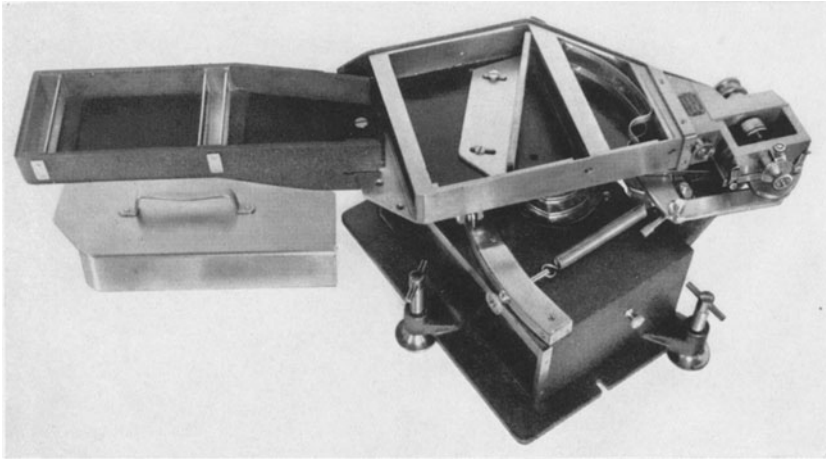


Abb. 105. Seemann-Spektrograph für Schneiden-, Lochkamera- und Fensterverfahren.

Durch einfaches Verschieben der Brücke können die verschiedenen Verfahren (Schneide auf dem Kristall, Spalt hinter dem Kristall usw.) ausgeübt werden. Die horizontalen Stege sind polierte Anschlagflächen für die photographische Platte (Abstand von der Schneide 7,5, 15, 30 und 60 cm bei Aufsetzen des Verlängerungsansatzes). In dem schwarzen Gehäuse ist ein Uhrwerk untergebracht, das mit Hilfe von Drehherzen eine Schwenkung der Kamera um eine durch die Reflexionsstelle gehende senkrechte Achse bewirkt. Die auf dem Uhrwerksgehäuse sichtbare Laufbahn hat an der linken Seite eine Gradeinteilung zum Ablesen des Schwenkungsbereiches. Der Meßbereich des Spektrographen umfaßt 0—45° Reflexionswinkel. Die Kamera kann nach Abnahme des

<sup>1</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br.

<sup>2</sup> Für Absolutbestimmungen kann durch Öffnungen im Gehäuse nach Wegnahme der Kristallbrücke der Abstand Schneide-Platte genau mit einem Kathetometer gemessen werden. Die Bestimmung des Auftreffpunktes des unabgelenkten Strahles erfolgt durch einfaches Umlegen der Brücke um 180°, ohne daß irgendwelche Teilkreise notwendig sind.

Verlängerungsansatzes in eine Vakuumtrommel eingesetzt und als Vakuum-spektrograph verwendet werden. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieser Anordnung sei auf die Abb. 103 hingewiesen. Die Belichtungsdauern sind kurz, da der Spektrographenkopf mit dem Kristall sehr nahe an den Brennfleck herangebracht werden kann. Aufnahmen zur Bestimmung der kurzwelligen Grenze des Spektrums

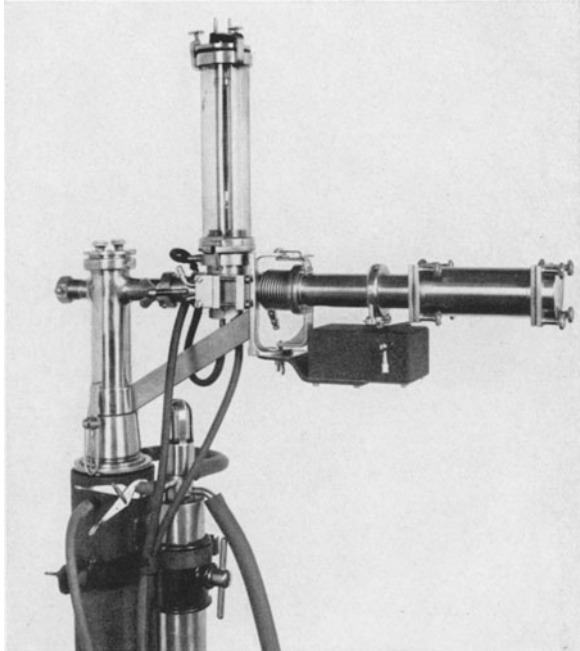


Abb. 106. Seemann-Hochvakuumröhrenspektrograph.

zum Zwecke der Messung der Röntgenröhrenspannung erfordern z. B. nur einige Minuten.

Einen für Spektralanalysen besonders geeigneten röhrenförmigen Hochvakuum-spektrographen<sup>1</sup> nach Seemann zeigt Abb. 106. Der Spektrograph sitzt unmittelbar an dem Metallkörper der früher beschriebenen Röntgenröhre (vgl. Abb. 21). Als Zwischenstück dient ein Federungskörper, der infolge seiner Dehnbarkeit eine vakuumdichte Schwenkung bis zu 50° ermöglicht. Im Kopf des Spektrographen sitzt der Kristall in Schneiden- oder Lochkameraanordnung. Das Gesichtsfeld einer Aufnahme umfaßt 10° Winkelbereich. Durch eine Veränderung der Lage der Kameraachse und der Kristalloberfläche gegenüber dem einfallenden Strahl können Spektralgebiete zwischen 0 und 50°

<sup>1</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br.

Reflexionswinkel untersucht werden. Unter Benützung des Verlängerungsrohres kann der Plattenabstand von 18 cm auf 30 cm bzw. 60 cm erhöht werden. Bemerkenswert ist die Ausbildung von Spektrograph, Röntgenröhre und Diffusionspumpe<sup>1</sup> als eine Einheit. Das Stahlverbindungsrohr zwischen Pumpe und Röhre enthält ein Ausfriergefäß für Kohlensäureschnee-Äther oder flüssige Luft zum Niederschlagen der Quecksilberdämpfe und ein Dreiwegeabsperrventil ohne Fettschliff; das hohle Stativ

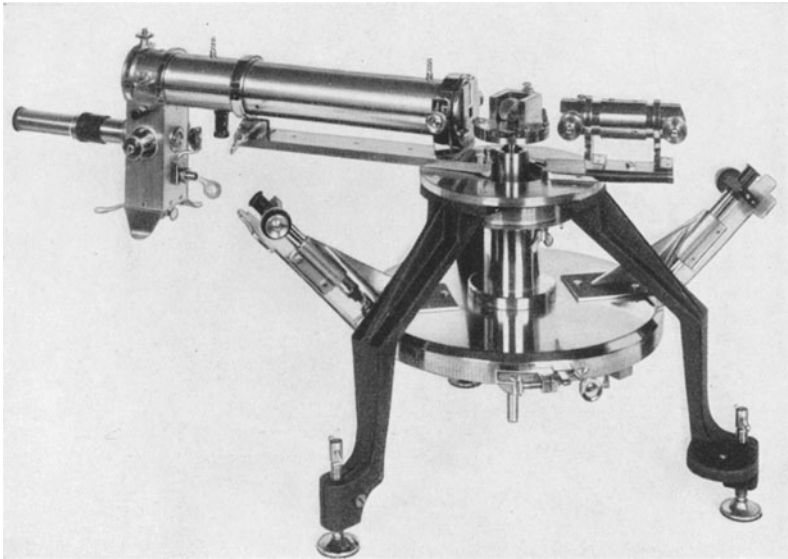


Abb. 107. Ionisationsspektrometer nach Seemann.

bildet das Vorvakuumgefäß mit oben aufgesetztem Manometer. Die Vorpumpe wird nur zur Inbetriebsetzung gebraucht und kann dann abgestellt werden. Infolge der Auswechselbarkeit der einzelnen Teile der Röhre kann auch mit Sekundärerregung des Spektrums durch Röntgenstrahlen oder durch Kathodenstrahlen (unter Benützung eines Lenard-Fensters) gearbeitet werden.

Ein Ionisationsspektrometer<sup>2</sup> in der Ausführung von Seemann ist in Abb. 107 dargestellt: rechts das Blendenrohr, in der Mitte der um eine vertikale Achse drehbare Kristalltisch, dessen Stellung an dem unten sichtbaren, genau gearbeiteten Teilkreis mikroskopisch abgelesen wird, links die um die Drehachse schwenkbare röhrenförmige Ionisationskammer, an deren Ende unmittelbar das Einfeldenelektrometer angebracht ist. Die Anordnung von zwei feinen Spalten vor dem Kristall gestattet es die Fensteröffnung der Ionisationskammer so groß zu machen,

<sup>1</sup> Quecksilberdiffusionspumpe oder Öldiffusionspumpe.

<sup>2</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br.

daß bei Reflexion der Strahlen an dem Kristall unter dem Winkel  $\vartheta$  eine genaue Einstellung der Kammer auf den Winkel  $2\vartheta$  (Abb. 108;  $P$  Primärstrahl,  $K_1$  Kristall,  $R_1$  reflektierter Strahl,  $R_1P' = 2\vartheta$ ) entbehrlich ist. Die Öffnung ist so groß, daß Strahlen von etwa  $10^\circ$  Winkelbreite von der Kammer gleichzeitig erfaßt werden. Der Kristall wird nun bei feststehender Kammer in Schritten von etwa 15 Bogensekunden durch den Winkelbereich hindurchgedreht, in dem nach einem Vorversuch die Linie gelegen ist. Durch Ablesung des Ionisationsstromes für jede Stellung des Kristalles erhält man die Intensitätsverteilung der Linie als Funktion des Winkels; aus dem Winkel<sup>1</sup>  $\vartheta$  des Intensitätsmaximums errechnet sich nach der Braggschen Gleichung der genaue Wert der Wellenlänge der Linie.

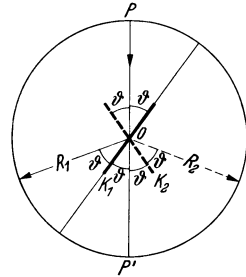


Abb. 108.  
Reflexionsstellungen eines Isonisationspektrometers.

Außer einer einfachen Handhabung der Messung ergibt sich noch der weitere Vorteil, daß die Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen im Kristall

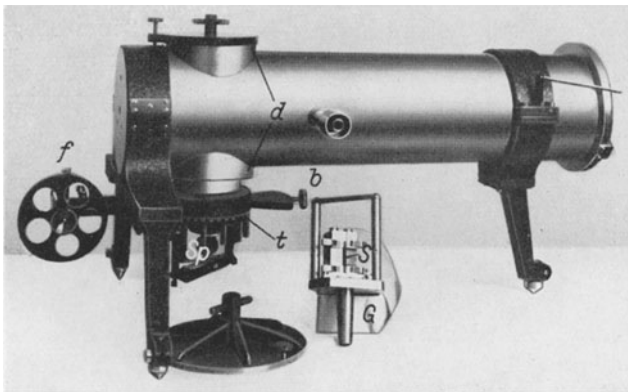


Abb. 109. Gitterspektrometer.

das Ergebnis der Messung nicht beeinflußt, da das reflektierte Bündel beliebig breit sein kann.

Als Beispiel eines Gitterspektrometers<sup>2</sup> ist ein nach Angaben von Ehrenberg für das Institut des Verfassers von Leiß gebautes Instrument in Abb. 109 abgebildet. Es stellt eine Vereinigung gewisser Eigentümlichkeiten des Thibaudschen und des Bäcklinschen Spektrometers dar, wobei der Gesichtspunkt maßgebend war, durch Beschränkung auf Relativmessungen die Herstellungskosten niederzuhalten. Die linke

<sup>1</sup> Zur genauen Messung des Winkels  $\vartheta$  wird die zum Primärstrahl symmetrische Reflexionsstellung des Kristalles ( $K_2$  in Abb. 108) aufgesucht und der Winkel zwischen  $K_1$  und  $K_2$  halbiert.

<sup>2</sup> Hersteller: C. Leiß, Berlin-Steglitz.

Stirnseite eines 65 cm langen Messingrohres trägt die kleine Metallröntgenröhre; das andere Ende ist mit einer fettgedichteten Metallplatte verschlossen, die zur Einführung der photographischen Platte abgenommen wird. Der Gitterträger  $G$  wird durch den an der Oberseite des Rohres befindlichen Schliff  $d$  eingebracht. Mit Hilfe eines Konus kann er von außen gedreht werden. Zur Einstellung des Gitters dient zunächst

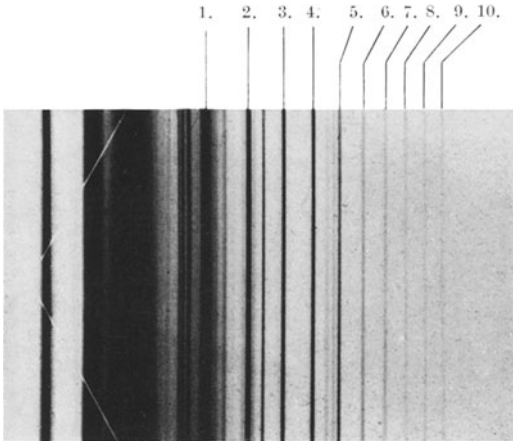


Abb. 110. Aufnahme der Magnesium K-Serie in 10 Ordnungen mit dem Gitterspektrometer der Abb. 109. ( $1\frac{1}{2}$ fach vergrößert.)

der nur mäßig genau gearbeitete Teilkreis; die Feineinstellung erfolgt nach Feststellung der Schraube  $b$  mit dem Mikrometergetriebe  $f$ . Der Abstand Spalt-Drehachse beträgt 15 cm, der Abstand Platte-Drehachse 50 cm; die Spaltweite ist 0,05 mm. Von dem Siegbahn-Glasgitter von 3 mm Länge und 600 Strichen pro Millimeter wird zur Erzielung scharfer Linien nur 1 mm Länge dadurch ausgeblendet, daß nach dem Vorgang von Bäcklin eine Schneide aus Metall bis auf etwa  $15\mu$  der Gitteroberfläche angenähert wird. Der ganze Spektrograph mit der Röhre muß auf Hochvakuum ausgepumpt werden, da jede Spaltbedeckung praktisch die ganze Intensität der Strahlen absorbieren würde. Falls von der Röntgenröhre durch den Spalt Elektronen in den Spektrographen eindringen und die Aufnahme verschleiern, ist zwischen Drehachse und Platte noch ein mäßig starker Elektromagnet in Hufeisenform anzubringen. Für Aufnahmen im ultraweichen Gebiet sind gelatinearme, feinkörnige photographische Platten (z. B. Agfa-Kontrast, Hauff-Prozeß) besonders geeignet. Auf der Aufnahme in Abb. 110 ist die Magnesium  $K_{\alpha}$ -Linie in 1., 2., 3. . . bis 10. Ordnung zu sehen; die 10. Ordnung entspricht der Wellenlänge 99 Å. Die Abnahme der Dispersion mit zunehmendem Reflexionswinkel ist deutlich daran zu erkennen, daß die Linienabstände aufeinanderfolgender Ordnungen immer kleiner werden [vgl. hierzu (Gl. 13) u. Abb. 58].

## 12. Gesetzmäßigkeiten des Röntgenspektrums.

Das Röntgenspektrum eines Stoffes kann als „Emissionsspektrum“ oder als „Absorptionsspektrum“ aufgenommen werden.

Um das Emissionsspektrum eines festen Stoffes zu erhalten, wird dieser in beliebiger Form auf der Antikathode der Röntgenröhre angebracht, z. B. als Pulver auf der aufgerauhten Oberfläche eingerieben. Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen hinreichender Geschwindigkeit<sup>1</sup> werden die verschiedenen in dem Stoff enthaltenen Atomarten zur Aussendung ihrer Eigenstrahlungen veranlaßt. Die aus der Röntgenröhre austretende Strahlung wird in einem Röntgenspektrographen spektral zerlegt. Auf der photographischen Platte sind dann außer der nahezu gleichmäßigen Schwärzung der Bremsstrahlung<sup>2</sup> an einzelnen Stellen scharf begrenzte Schwärzungslinien (Spektrallinien) sichtbar, deren Lage für jede Atomart kennzeichnend ist. Die zweite Möglichkeit, die Eigenstrahlung eines Stoffes mit Röntgenstrahlen statt mit Kathodenstrahlen anzuregen, hat trotz ihrer viel schlechteren Strahlungsausbeute für die quantitative Spektralanalyse große Bedeutung gewonnen, weil Änderungen der Mengenanteile der Atomarten bei dieser Kalt-erregung des Spektrums ausgeschlossen sind. Ein drittes Verfahren, Röntgenstrahlen außerhalb der Röhre durch Kathodenstrahlen, die durch ein Lenard-Fenster austreten, zu erregen, hat bisher nur vereinzelt Anwendung gefunden (Eisenhut-Kaupp, Fonda-Collins). Dem Vorteil einer nur geringen Erwärmung des untersuchten Stoffes, so daß auch leichtflüchtige Stoffe untersucht werden können, steht der Nachteil einer durch die niedere Strombelastbarkeit der Röhre bedingten Erhöhung der Belichtungsdauer gegenüber.

Zur Erzeugung des Absorptionsspektrums eines Stoffes wird die Strahlung einer gewöhnlichen Röntgenröhre durch eine dünne Schicht des Stoffes hindurchgeschickt und dann spektral zerlegt. Die kontinuierliche Schwärzung der Bremsstrahlung zeigt dann an einer für jede Atomart kennzeichnenden Stelle ein-<sup>3</sup> oder mehrstufige, sprungartige Übergänge von hell zu dunkel; diese Absorptionskanten kommen dadurch zustande, daß Strahlen, die kurzwelliger sind als eine bestimmte Wellenlänge<sup>4</sup>, von dem Stoff besonders stark absorbiert werden.

### A. Emissionsspektrum.

Das Emissionsspektrum eines Elementes besteht aus mehreren Liniengruppen mit verschiedenen Anregungsbedingungen. Die Linien einer Gruppe erscheinen gleichzeitig, wenn die Spannung einen bestimmten von der Wellenlänge der Absorptionskante abhängigen Mindestwert (Gl. 10) überschritten hat. Das Intensitätsverhältnis der Linien einer Gruppe bleibt konstant bei weiterer Erhöhung der Spannung. Diese verschiedenen Gruppen von Spektrallinien entsprechen den früher

<sup>1</sup> Siehe (Gl. 10). — <sup>2</sup> Vgl. Abb. 57.

<sup>3</sup> Einstufig K-Absorptionskante (Abb. 47), dreistufig L-Absorptionskanten (Abb. 48). — <sup>4</sup> Vgl. Abschnitt 6.

schon erwähnten K-, L-, M- . . . Eigenstrahlungen der Atome derart, daß die härteste Liniengruppe die K-Eigenstrahlung (K-Serie) bildet, während die L-Eigenstrahlung (L-Serie) aus drei, die M-Eigenstrahlung (M-Serie) aus fünf Liniengruppen mit der entsprechenden Anzahl von Absorptionskanten besteht. Die Lage der verschiedenen Serien ist in Zahlentafel 23 für Wolfram angegeben.

Zahlentafel 23. Eigenstrahlungen des Wolfram.

Name der Serie	Wellenlängengebiet in XE	Anregungsspannung der härtesten Gruppe der Serie in kV
K . . . . .	178—213	69,3
L . . . . .	1025—1675	12,1
M . . . . .	5163—8977	2,81
N . . . . .	{ Hauptlinien bei 55800 und 58500 }	0,59

Betreibt man eine Röntgenröhre mit Wolframantikathode mit mehr als 70 kV Spannung, so sind im Spektrum die Linien von allen Serien vorhanden<sup>1</sup>.

Für die praktische Spektralanalyse kommt zur Zeit nur die K- und L-Serie und teilweise die M-Serie in Betracht.

Die kurzwelligste Serie, die K-Serie, hat den einfachsten Aufbau (Abb. 111, K-Serie von Wolfram). Abgesehen von einigen sehr schwachen Linien besteht sie aus vier Linien, die nach dem Vorgang von Siegbahn mit  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ , bezeichnet<sup>2</sup> werden (Abb. 112, die Strichdicke soll ungefähr die Intensität angeben). Das Intensitätsverhältnis der Linien ist etwa  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \alpha_3 = 100 : 50 : 20 : 4 : 3$ . Die  $\alpha_3$ -Linie tritt

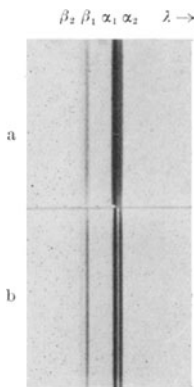


Abb. 111 a und b. Wolfram-K-Serie (2fach vergrößert) aufgenommen mit a Scheidverfahren, b Lochkammerverfahren.

Linien besteht sie aus vier Linien, die nach dem Vorgang von Siegbahn mit  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ , bezeichnet<sup>2</sup> werden (Abb. 112, die Strichdicke soll ungefähr die Intensität angeben). Das Intensitätsverhältnis der Linien ist etwa  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \alpha_3 = 100 : 50 : 20 : 4 : 3$ . Die  $\alpha_3$ -Linie tritt

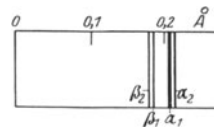


Abb. 112. Lage der Linien der K-Serie (schematisch). (Wellenlängenangaben für Wolfram.)

nur bei leichter atomigen Elementen, wie z. B. Eisen, auf. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien des  $K_{\alpha}$ -Dublettes, deren Abstand bei

<sup>1</sup> Zum Nachweis der M-Linien bzw. N-Linien ist ein Vakuumspektrograph mit Kristall bzw. ein Hochvakuumspektrograph mit Glasgitter notwendig.

<sup>2</sup> Mit  $\alpha$  sind die langwelligsten Linien einer Gruppe bezeichnet; die stärkste Linie erhält den Index 1.



allen Elementen ziemlich konstant  $4 XE$  beträgt, ist für alle Elemente  $\alpha_1 : \alpha_2 = 2 : 1$ . Die Intensität von  $\beta_2$  ist stark veränderlich; sie erreicht bei Kupfer einen Mindestwert 0,15, bezogen auf  $\alpha_1$ .

Abgesehen von den ganz leichten Atomen, wie z. B. Kohlenstoff, bei denen die  $\beta$ -Linien wegfallen, behält die K-Serie ihr Aussehen bei allen Elementen bei. Nur verschieben sich von Element zu Element mit zunehmender Atomnummer die Wellenlängen der Linien um einen bestimmten Betrag nach der kurzwelligeren Seite des Spektrums (vgl. Zahlentafel 25). Diese wichtige Gesetzmäßigkeit wurde von Moseley zuerst beobachtet, ebenso wie die Tatsache, daß das Röntgenspektrum eine reine Atomeigenschaft ist und daß die Lage der Linien und

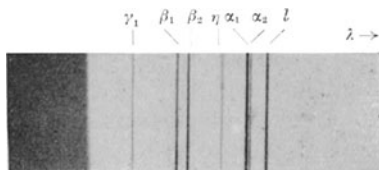


Abb. 113. L-Serie von Wolfram (2fach vergrößert).

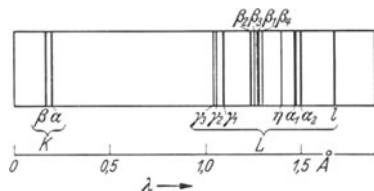


Abb. 114. Lage der Linien der L-Serie (schematisch). (Wellenlängenangaben für Wolfram.)

Kanten nicht durch die Art der chemischen Bindung des Atoms beeinflusst wird<sup>1</sup>; z. B. liefert Barium als Bariumsulfat oder als Bariumchlorid dieselben Linien wie reines Barium. Das Röntgenspektrum gibt also Auskunft über die in einem Stoff enthaltenen Atomarten und nicht über die Molekülarten.

Die Intensität einer Linie der K-Serie nimmt mit der Differenz zwischen der Röhrenspannung  $V$  und der zur Erregung erforderlichen Mindestspannung  $V_0$  zu; es gilt nach Jönsson und Bergen-Davis näherungsweise

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

Bei dem etwa 10fachen Betrag von  $V_0$  erreicht die Intensität ihren Höchstwert und nimmt bei weiterer Spannungszunahme wieder ab<sup>2</sup>.

Die Wellenlängen der wichtigsten Linien der K-Serie von Beryllium an sind in Zahlentafel 25 zusammengestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Stellen nach dem Komma unterdrückt. Genaue Werte einiger als Bezugslinien wichtiger Linien sind in Zahlentafel 26 angegeben.

<sup>1</sup> Die Verfeinerung der Untersuchungsverfahren hat gezeigt, daß diese Regel nur in erster Annäherung gilt. Die Feinstruktur der Linien und Absorptionskanten zeigt besonders im sehr langwelligen Gebiet gewisse Einflüsse der chemischen Bindung (Abschnitt 12C).

<sup>2</sup> Bei Steigerung der Eindringtiefe der Kathodenstrahlen nehmen immer tiefere Schichten an der Erregung teil; die Schwächung der Eigenstrahlung auf dem Weg zur Oberfläche der Antikathode nimmt dann zu.

Die L-Serie ist wesentlich linienreicher als die K-Serie, wie das in Abb. 113 enthaltene Wolframspektrum zeigt. Beim Uran sind z. B. 30 Linien der L-Serie beobachtet worden. Die Bezeichnung der L-Linien ist aus der schematischen Zeichnung in Abb. 114 ersichtlich.

Zahlentafel 24. Zuordnung der L-Linien.

Absorptionskante	Zugehörige Linien	Erregungsspannung für Wolfram in kV
L <sub>I</sub>	$\beta_3 \beta_4 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4$	12,06
L <sub>II</sub>	$\eta \beta_1 \gamma_1 \gamma_5 \gamma_6$	11,52
L <sub>III</sub>	$l \alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_5 \beta_6 \beta_7$	10,18

Die Zuordnung der Linien zu den drei Absorptionskanten erfolgt z. B. auf Grund der Reihenfolge ihres Erscheinens bei langsamer Steigerung der Spannung; Wellenlänge der Absorptionskante und Spannung ist ja durch die wiederholt erwähnte Beziehung Gl. (10) verknüpft. Die drei Gruppen der L-Linien und die für Wolfram erforderlichen Anregungsspannungen sind in Zahlentafel 24 zusammengestellt.

Zahlentafel 25. Wellenlängen der K-Serie in X-Einheiten.

$$1000 \text{ XE} = 1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

(\* 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	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta_1$	$\beta_2$ (bzw. $\beta_5$ )	$\beta'$
4	Be	113200		—			
5	B	67500		—			
6	C	44500		—			
7	N	31570		—			
8	O	23610		—			
9	F	18300		—			
11	Na	11885		11805	11594	—	11704 <sup>1</sup>
12	Mg	9869		9801	9539	—	9648 <sup>1</sup>
13	Al	8320*		8267	7965	—	8043 <sup>1</sup>
14	Si	7111		7065	6754*	—	6794 <sup>1</sup>
15	P	6142*		6103	5792	—	5820 <sup>1</sup>
16	S	5361*	5363*	5329*	5021	—	5045 <sup>1</sup>
17	Cl	4718	4721	4688	4394	—	4406 <sup>1</sup>
19	K	3733*	3737	3711	3447	3434*	— <sup>1</sup>
20	Ca	3351*	3355	3332*	3083*	3068	3091 <sup>1</sup>
21	Sc	3025	3028*	3006	2774	2758	— <sup>1</sup>
22	Ti	2743	2747	2727	2509	2493*	2517
23	Va	2498*	2502	2484*	2279*	2265*	2288
24	Cr	2285	2289	2273*	2080*	2066*	2086
25	Mn	2097	2101*	2088	1906	1893	1910*
26	Fe	1932	1936	1923*	1753	1741	1756*
27	Co	1785*	1789	1777*	1617*	1605*	1620
28	Ni	1654*	1658*	1647*	1497	1485*	1499

<sup>1</sup> Betr. einiger weiterer Linien von sehr geringer Intensität vgl. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 183f. und Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., II und III. Ergänzungsband.

Zahlentafel 25. (Fortsetzung.)

Intensität		s. st.	st.	s. s.	m.	s.	s. s.
Z	Element	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta_1$	$\beta_2$ (bzw. $\beta_3$ )	$\beta'$
29	Cu	1537*	1541	1531	1389*	1378	—
30	Zn	1432	1436	1429	1292*	1281	—
31	Ga	1337	1341	—	1205	1194	—
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*	653	—
42	Mo	708	713	—	631	620	—
43	Ma	672	675	—	601	—	—
44	Ru	642	646	—	571*	560*	—
45	Rh	612	616*	—	544*	534	—
46	Pd	584	588*	—	519*	509	—
47	Ag	558	562*	—	496	486	—
48	Cd	534	538*	—	474	464	—
49	In	511	515*	—	453*	444	—
50	Sn	489*	494	—	434*	425	—
51	Sb	469*	474	—	416	407	—
52	Te	450*	455	—	399	390*	—
53	I	432*	437	—	383	374*	—
55	Cs	399*	404	—	353*	345	—
56	Ba	384*	389	—	340	332	—
57	La	370	374*	—	327	319*	—
58	Ce	356*	361	—	315	307*	—
59	Pr	343*	348	—	303*	296	—
60	Nd	331	336	—	293	286	—
61	Jl	320	324	—	281*	—	—
62	Sm	308*	313	—	272*	266	—
63	Eu	298	302*	—	263	256*	—
64	Gd	288	292*	—	254	247*	—
65	Tb	278	283	—	245*	239	—
66	Dy	269	274	—	237	231	—
67	Ho	260*	265	—	—	—	—
68	Er	252	256*	—	222	217	—
69	Tu	244	248*	—	215	—	—
70	Yb	236	241	—	209	203	—
71	Lu <sup>1</sup>	229	233*	—	201*	196*	—
72	Hf	221*	226*	—	195	190*	—
73	Ta	215	219*	—	190	184*	—
74	W	209	213*	—	184	179	—
76	Os	196*	201*	—	173*	169	—
77	Ir	190*	195*	—	168*	164	—
78	Pt	185	190	—	163*	159	—
79	Au	180	185	—	159	154	—
81	Tl	170	174*	—	150	145*	—
82	Pb	165	170	—	146	141	—
83	Bi	160*	165	—	142	136	—
90	Th	132	137	—	117	113*	—
92	U	126*	131	—	112	108*	—

<sup>1</sup> Auch mit Cp (Cassiopeum) bezeichnet.

Die Wellenlänge der Absorptionskante fällt mit der Wellenlänge von  $\beta_2$  bzw.  $\beta_5$  fast zusammen; sie ist durchschnittlich 1 bis 2 XE kurzwelliger als  $\beta_2$  bzw.  $\beta_5$ .

Aus Gründen der Systematik der Elektronenübergänge im Atom erhält die der  $\beta_2$ -Linie entsprechende Linie von  $Z = 27$  an abwärts das Zeichen  $\beta_5$ .

Zahlentafel 26. Präzisionsbestimmungen von Bezugslinien (K-Serie).

Z	Element	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	Beobachter
26	Fe	1932,076	1936,012	1753,013	—	Eriksson
29	Cu	1537,395	1541,232	1389,35	1378,24	Wennerlöf
42	Mo	707,831	712,105	630,978	619,698	Larsson
47	Ag	558,28	562,67	496,01	486,03	Kellström
74	W	208,85	213,52	184,36	179,40	Siegbahn
		Absorptionskante:				
35	Br			918,09		Leide
47	Ag			484,80		Leide

Für quantitative Spektralanalysen ist zu beachten, daß das Intensitätsverhältnis von Linien, die verschiedenen Gruppen angehören, sich mit der Spannung ändert. Unabhängig von der Spannung sind nur die Intensitätsverhältnisse der Linien einer Gruppe.

Die stärkste Linie der L-Serie ist  $\alpha_1$ ; etwas schwächer sind  $\beta_1$  und  $\gamma_1$ . Bei niederatomigen Elementen ist die  $l$ -Linie am stärksten. Die  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Linie bilden ein Dublett. Zum Unterschied vom  $K_\alpha$ -Dublett ist der Abstand der beiden Komponenten etwas größer 10 XE (statt 4 XE beim  $K_\alpha$ -Dublett); außerdem ist die  $\alpha$ -Linie viel stärker (etwa 10mal) als die  $\alpha_2$ -Linie.

Eine Vorstellung von den relativen Intensitäten<sup>1</sup> der L-Linien geben die Messungen von Jönsson an Wolfram bei einer Spannung, die ein Mehrfaches der Erregungsspannung beträgt:

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$	$l$	$\eta$
100	11	52	20	8	5	0,2	1	9	1,5	2	0,6	0,4	0,3	3	1,3

Mit zunehmender Atomnummer verschieben sich die einzelnen Linien in das kurzwellige Gebiet. In Zahlentafel 27 sind die Linien der L-Serie, abgesehen von einigen sehr schwachen Linien, von 10000 XE Wellenlänge abwärts, zum Gebrauch bei Spektralanalysen zusammengestellt.

<sup>1</sup> Angegeben sind die „wahren“ Intensitäten, nicht die Intensitäten, mit der die Linien auf einer photographischen Aufnahme erscheinen.

Zahlentafel 27. Wellenlängen der L-Serie in X-Einheiten, von 10000 XE ab. 1000 XE = 1 Å = 1 · 10<sup>-8</sup> 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
$\alpha_1$	st.	9652	8972	8358	7303	6848*	6435*	6056*	5712	5395	4836	4588	4358*	4145*	3948	3764	3592
$\alpha_2$	m.				7273	6818	6406*	6027	5718	5401	4844	4595*	4366*	4154	3956*	3772*	3601
$\alpha_3$	s.	11048	10272	9564		7822	7301	6899	6510	5372	4818	4572	4344	4132	3933	3750	
$l$	m.					7506	7031	6594	6196	5836	5486*	5207	4939*	4697*	4471	4259	4063
$\eta$	s.	10711	9939	9235								4911	4650	4410	4187*	3976	3782
$\beta_1$	st.	9395	8718	8109		6610	6204	5823*	5480	5166*	4611	4364	4137	3926*	3730	3548	3378
$\beta_2$	m.							5574	5226	4910	4362	4122	3901	3694	3506*	3331	3168
$\beta_3$	m.	8912			6769*	6358	5974	5618*	5297	5004*	4476*	4245	4026	3824*	3636*	3462	3299
$\beta_4$	m.				6801	6392	6007*	5651*	5330*	5041	4512*	4280	4062	3861	3674	3499	3336
$\beta_6$	s.				6968	6508	6085*	5692*	5347		4476*	4233	4007	3798*	3607	3428	3262
$\beta_7$	s. s.															3149	3149
$\beta_9$	s. s.															3260	3108
$\beta_{10}$	s. s.									4860		4049	3867*	3663	3477*	3266	3114*
$\beta_{11}$	s. s.								5161	4842		4072*	3857	3654	3304	3142*	3142*
$\beta_{12}$	s. s.														3296	3135	3135
$\gamma_1$	m.						5374	5025	4711*	4411*	4173	3936	3716*	3515	3328	3155	2995
$\gamma_2$	s.					6036	5637*	5270	4941	4646*	4369*	3888	3681*	3481	3300	2973*	2830
$\gamma_3$	s.															2919	2771
$\gamma_4$	s. s.															3242	3077*
$\gamma_5$	s. s.					6279*		5482		4831	4276*	4035	3811*	3607	3418	3242	3077*
$\gamma_7$	s. s.											3897	3676	3479*	3302	3125	2968*

Absorptionskanten:

L <sub>III</sub>					6841	6362	5944*	5561	5212	4904	4358	4118*	3900*	3693	3495	3315*	3149
L <sub>II</sub>						6162	5737	5366		4712	4165	3931*	3715	3506	3322	3139*	2972
L <sub>I</sub>						5985*	5571	5221*	4857*	4572	4290	3621	3420*	3245	3071	2919*	2769*

Zahlentafel 27. Wellenlängen der L-Serie in X-Einheiten, von 10000 XE a b. (Fortsetzung.)

Linie	Inten- sität	51 Sb	52 Te	53 I	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er
$\alpha_1$	st.	3432	3282	3142	2886	2769*	2660	2556	2458	2365	2195	2116	2042	1971*	1904*	1841	1780*
$\alpha_2$	m.	3441	3291	3151	2895*	2779	2669	2565	2467*	2375*	2206	2127	2052*	1982	1915*	1852	1791*
$l$	m.	3880	3710	3550	3259*	3129	3000	2886	2778	2670	2477	2390	2307	2229	2154	2082	2015
$\eta$	s.	3599*			2983	2857	2734	2615	2507	2404	2214				1892	1822	1755
$\beta_1$	st.	3218*	3070	2931	2678	2562	2453	2351	2254	2162	1993*	1916	1842*	1773	1706*	1643*	1583*
$\beta_2$	m.	3016*	2876	2746	2506*	2399	2298	2204	2115	2031*	1878	1808	1742	1679	1620	1564	1510*
$\beta_3$	m.	3145	3001	2868	2623	2511	2405	2306	2212*	2122	1958	1883	1811	1742*	1678	1616	1558
$\beta_4$	m.	3184	3040	2906	2660*	2550	2444	2344	2250	2162	1996*	1922	1849	1781*	1717	1655	1596*
$\beta_6$	s.	3108	2964*	2830*	2587*	2477	2374	2277	2186	2099	1942	1870*	1803	1737*	1678	1619	1563*
$\beta_7$	s. s.				2480	2375*	2270	2176	2087*	2004	1852	1784	1719*	1656	1596		1489
$\beta_9$	s. s.	2966			2473	2371	2277	2184	2096	2012	1858	1788					1482
$\beta_{10}$	s. s.	2972*			2483	2382	2285	2191*	2102*	2019	1866	1796	1728	1664			1501*
$\beta_{11}$	s. s.	2993*									1987	1909	1835*	1765*	1699	1635*	1575*
$\beta_{13}$	s. s.							2212	2122	2039	1885	1781*	1748	1685	1625	1567	1512
$\beta_{14}$	s. s.																
$\gamma_1$	m.	2845	2706*	2577*	2342*	2236*	2137	2044	1957	1874	1723	1654	1588*	1526*	1470	1414	1362
$\gamma_2$	s.		2565	2442	2232	2134	2041*	1956	1875	1797*	1656	1594	1531	1474	1420	1368	1318*
$\gamma_3$	s.	2695			2227	2129*	2036*	1951	1870	1792*	1652	1588	1526	1468	1414	1361	1312
$\gamma_4$	s. s.	2633*	2506	2386	2169	2071*	1979	1895	1815	1741	1603	1541	1482	1424	1371*	1320	1273
$\gamma_5$	s. s.	2925*	2783		2411	2302	2201	2105*	2016	1931	1775	1705	1637*	1574	1515	1459	1403
$\gamma_6$	s. s.					2318	2201	2029	1942	1859	1644						
$\gamma_7$	s. s.					2218		2019	1932	1849	1629						
$\gamma_8$	s. s.					2218		2051	1962	1880*	1659						
$\gamma_9$	s. s.				2237	2140	2048	1962	1881		1728*	1659	1593*	1531*	1476		
$\gamma_{10}$	s. s.																

Absorptionskanten:

L <sub>III</sub>	2994*	2847	2712*	2467*	2357	2250	2158	2073	1991	1841	1772	1699	1645	1576	1532	1478
L <sub>II</sub>	2631	2684	2548	2307*	2199	2098	2007	1920	1839	1699	1623	1550	1498	1435	1387	1336
L <sub>I</sub>	2633	2502*	2382	2160*	2062	1971	1887	1807	1732	1595*	1533	1470	1418	1362	1314*	1265

Zahlentafel 27. Wellenlängen der L-Serien in X-Einheiten, von 10000 XE ab. (Schluß.)

Linie	Inten- sität	70 Yb	71 Cp	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	90 Th	92 U
$\alpha_1$	st.	1668	1645*	1566	1519	1473*	1430	1388*	1348*	1310*	1274	1238*	1205	1172*	1141*	954	908*
$\alpha_2$	m.	1679	1626*	1577	1529*	1484*	1441	1398*	1360	1321*	1285	1249*	1216	1184	1153	966	920*
$\gamma$	m.	1890	1832	1777*	1725	1675	1627*		1496*	1457	1418*	1382	1347*	1313*	1143	1065	1065
	s.	1631	1574	1520	1468	1418	1370*		1281*	1240*	1200*	1161*	1125*	1090	1056*	853	803*
$\beta_1$	st.	1472*	1421	1371	1324	1279	1236	1195	1155*	1117*	1081	1046*	1013	981	950	763*	718*
$\beta_2$	m.	1413	1367	1323*	1282	1242	1204	1169	1133	1100	1068	1038	1008	981	953	792	753
$\beta_3$	m.	1449*	1398	1350	1304	1260	1217*		1138*	1101*	1065*	1030*	998*	967	936*	753	708*
$\beta_4$	m.	1488	1437	1389*	1343	1299	1256*		1177	1140	1104*	1069	1037	1005*	975	792	746*
$\beta_5$	s. s.		1340	1297	1253	1213	1174*		1103*	1070	1038	1007	978*	950*	923*	763*	725
$\beta_6$	s. s.	1462*	1414	1371	1328*	1287	1248		1175*	1141	1108*	1077	1047*	1019	991*	826*	786*
$\beta_7$	s. s.		1346	1303*	1261	1221*	1183*		1112*	1079*	1049*	1015*	988	960*	933	773	734*
$\beta_8$	s. s.			1287	1244*	1202	1162*		1127	1093	1061	984	954*	925	896	722	679*
$\beta_9$	s. s.	1333	1287	1244*	1202	1162*	1122*		1087*	1052*	1019	984	954*	925	896	722	679*
$\beta_{10}$	s. s.	1340	1297	1251*	1209*	1170	1130*		1095	1059	1026	993*	961*	932	903*	728*	686*
$\gamma_1$	m.	1265	1220	1176*	1135*	1096	1058*	1023	989	956	924*	894*	865*	838	811*	652	613*
$\gamma_2$	s.	1225*	1183	1141	1103	1066	1030		963*	932*	902*	872*	845*	819	794	641	604*
$\gamma_3$	s.	1220	1177*	1135*	1097	1060	1023*		957	926	896	866	839*	813	789*	634	597
$\gamma_4$	s. s.	1182	1141	1100	1062*	1026	991		925*	895	865*	836	810	784*	759*	609*	573*
$\gamma_5$	s. s.	1303	1256	1212	1170*	1129*	1091		1019*	985*	953*	923	893	864*	838	673*	634
$\gamma_6$	s. s.	1240*	1197	1154*	1111*	1072	1034*		965	932*	901	872*	842	815	788*	631	593*

Absorptionskanten:

$L_{III}$	1386	1337*	1293	1252	1213	1175*	1139	1103*	1071	1038	1007*	978	949	922	760	721
$L_{II}$	1242	1194*	1151*	1110	1071*	1035*	999*	963*	932	901	870*	842	814	788	629	591
$L_I$	1171	1136	1097	1057	1023*	987	956	922	891*	862	834	807	781	756	604	568

Von der M-Serie, die wesentlich langwelliger ist als die L-Serie, sind die wichtigeren Linien bis zu 10000 XE Wellenlänge in Zahlentafel 28 angegeben. Bei niederatomigen Elementen erstreckt sich die M-Serie weit in das ultraweiche Gebiet. Dort liegen auch die bisher bekannten N-Linien, deren kurzwelligste etwa bei 40000 XE gelegen ist. Für die praktische Spektralanalyse kommen die N-Linien und die sehr langwelligigen M-Linien der niederatomigen Elemente zur Zeit nicht in Betracht<sup>1</sup>.

Zahlentafel 28. Wellenlängen der M-Serie (Ce — U) in X-Einheiten.  
1000 XE = 1 Å = 1 · 10<sup>-8</sup> cm.

Z	Element	Grenzen der M-Serie	$\alpha_1$	$\beta$	$\gamma$
92	U	2440—5040	3902	3708	3473
90	Th	2613—5329	4130	3934	3672
83	Bi	3732—6571	5108	4899	4522
82	Pb	3864—6788	5274	5065	4665
70	Au	4291—7507	5828	5612	5135
78	Pt	4451—7774	6034	5816	5309
77	Ir	4770—8048	6249	6025	5490
76	Os	4944—8342	6477	6254	5670
74	W	5163—8977	6969	6743	6076
73	Ta	5558—9311	7237	7008	6299
70	Yb	7009—10458	8122	7893	7009
68	Er	7530—11348	8783	8576	7530
66	Dy	8127—12401	9524	9435	8127
64	Gd	8826—13541	10394	10233	8826
62	Sm	9580— ?	11406	11238	9580
60	Nd	10483— ?	12650	12375	10483
58	Ce	11511— ?	14030	13755	11511

Linienbezeichnungen manchmal so:

$$\alpha_1 = M_V N_{VII} \quad \beta = M_{IV} N_{VI} \quad \gamma = M_{III} N_V.$$

Die Absorptionskanten  $M_I$  und  $M_{II}$  sind schwach ausgeprägt; Betr. der im „ultra-weichen“ Gebiet liegenden M-Linien der Elemente Sb bis Br wird verwiesen auf Prins, J. A. u. A. J. Takens: Z. Physik Bd. 75 (1932) S. 741; Bd. 77 (1932) S. 795. Siegbahn, M. u. F. Magnusson: Z. Physik Bd. 88 (1934) S. 559.

Auf die 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 werden<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Eine nach Wellenlängen geordnete Zahlentafel der wichtigeren Röntgenspektrallinien ist in den Büchern von Siegbahn und v. Hevesy enthalten (S. 472 bzw. S. 140) und v. Hevesy u. Alexander (S. 54).

<sup>2</sup> Siehe z. B. M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1931, oder A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. Braunschweig: Fr. Vieweg 1925.



## B. Absorptionsspektrum.

Schaltet man in den Strahlengang<sup>1</sup> zwischen Röntgenröhre und Spektrograph oder zwischen Kristall und photographische Platte eine dünne Schicht eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes ein, so entsteht an einer für jedes Element kennzeichnenden Stelle im kontinuierlichen Spektrum ein Schwärzungssprung nach Art der Abb. 115, die an einer Lösung von Bariumchlorid erhalten wurde. Einen solchen einstufigen Absorptionssprung liefert die Absorptionskante der K-Serie, während sich bei der L-Serie drei und bei der M-Serie fünf weniger stark ausgeprägte Sprünge nebeneinander vorfinden. Bei Platin liegt z. B. die K-Absorptionskante bei 158 XE, die drei L-Absorptionskanten bei 891, 932, 1071 XE und die fünf M-Absorptionskanten bei 3603, 3738, 4674, 5541, 5736 XE. Wie schon früher<sup>2</sup> erwähnt, entstehen diese Sprünge dadurch, daß die Röntgenstrahlen, die kurzwelliger sind als die Absorptionskante, besonders stark von dem Element absorbiert werden. Die „echten“ Absorptionssprünge sind leicht zu unterscheiden von den beiden Schwärzungssprüngen auf den photographischen Spektralaufnahmen bei 485 und 918 XE, die auf einer Änderung der Empfindlichkeit<sup>3</sup> der photographischen Schicht beruhen; hier ist die kurzwellige Seite stärker geschwärzt als die langwellige; bei den „echten“ Absorptionssprüngen ist es gerade umgekehrt.

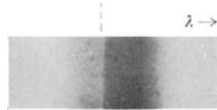


Abb. 115. K-Absorptionskante von Barium.

Die Wellenlänge der Absorptionskante ist immer etwas kürzer als die Wellenlänge der kurzwelligsten Linie der betreffenden Gruppe. Bei der K-Serie ist der Unterschied zwischen der Lage der Absorptionskante und der  $\beta_2$ -Linie so gering, daß in Zahlentafel 25 die Werte von  $\beta_2$  ohne weiteres als Werte der Absorptionskanten benutzt werden können. Die Wellenlängen der drei L-Absorptionskanten sind in Zahlentafel 27 enthalten. Wegen der Wellenlängen der M-Absorptionskanten wird auf das Siegbahnsche Buch verwiesen. Eine praktische Bedeutung für die Spektralanalyse haben zur Zeit nur die Absorptionskanten mit Wellenlängen kleiner als etwa 1000 XE.

## C. Röntgenspektrum und chemische Bindung.

Die in erster Näherung gültige Unabhängigkeit des Röntgenspektrums von der chemischen Bindung des betreffenden Elementes ist darin begründet, daß die Vorgänge der Emission bzw. Absorption sich im allgemeinen im Inneren des Atomes abspielen und von den Veränderungen der Atomoberfläche durch die von den Nachbaratomen ausgehenden

<sup>1</sup> Die absorbierende Schicht darf der Platte nicht zu nahe sein, damit nicht eine etwa entstehende Eigenstrahlung die Platte zusätzlich schwärzt.

<sup>2</sup> Abschnitt 6. — <sup>3</sup> Vgl. Abschnitt 8.

Kräfte nur sehr wenig beeinflußt werden. Ein Einfluß wird sich nur bei Spektralapparaten von besonders großem Auflösungsvermögen in der Feinstruktur der Röntgenlinien und Absorptionskanten bemerkbar machen können, und zwar besonders bei solchen Linien oder Kanten, an deren Entstehung die Elektronen der Atomoberfläche mitbeteiligt sind. Die Erschließung des ultraweichen Gebietes durch die Gitterspektroskopie hat daher neue Aufschlüsse in dieser Hinsicht gebracht. Die Kohlenstoff-K-Linie bei 44 Å Wellenlänge hat z. B. eine ganz andere Form, wenn Diamant statt Graphit zur Erregung der Kohlenstoffstrahlung verwendet wird (Glocker, Renninger). Nicht nur die Form, sondern auch die Breite der Linie ändert sich in gesetzmäßiger Weise, wenn das Kohlenstoffatom mit anderen Atomen in den verschiedenen Karbiden gebunden ist (Broili-Glocker-Kiessig). Die Lage der Linie im Spektrum wird dagegen nicht wesentlich berührt.

Im Absorptionsspektrum macht sich der Einfluß der Art der Nachbaratome auf das strahlende Atom bemerkbar durch eine Verschiebung der Kante und durch das Auftreten einer Anzahl von schwachen Maxima und Minima im kontinuierlichen Bremsspektrum (Sekundärstruktur der Kante). Die Größenordnung der Wirkung ist aus Zahlentafel 29 zu ersehen, die einer Untersuchung von Lindh an Chlor und Schwefel entstammt.

Zahlentafel 29. Lage der Hauptkanten der K-Absorption in X-Einheiten.

Cl <sup>-</sup> (Chloride) . . .	4382,1—4383,7	S <sup>-2</sup> (Sulfide) . . .	5005,3—5011,7
Cl <sup>+5</sup> (Chlorate) . . .	4376,1—4377,8	S <sup>+4</sup> (Sulfite) . . .	4995,6—4996,4
Cl <sup>+7</sup> (Perchlorate) . . .	4360,4—4370,2	S <sup>+6</sup> (Sulfate) . . .	4987,3—4987,9

Die Lage der K-Kante ist abhängig von der Wertigkeit, mit der das Atom auftritt; sie wird kurzwelliger mit steigender positiver Valenzzahl. Daß neben der Wertigkeit auch noch andere Faktoren mitspielen können, ist von Stelling und Coster nachgewiesen worden. Der Nutzen dieses Untersuchungsverfahrens für die chemische Konstitutionsforschung geht aus einer Reihe von Arbeiten von Stelling deutlich hervor.

Die Sekundärstruktur der Absorptionskante und ihrer weiteren Umgebung hat sich in neuerer Zeit auf Grund der de Kronigschen Vorstellungen als ein wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung der Zustände der Bindungselektronen in Kristallgittern erwiesen (Lindsay, Coster, Hanawalt, Veldkamp); diese Feinstrukturuntersuchungen des Röntgenspektrums, auf die hier nicht näher<sup>1</sup> eingegangen werden kann, versprechen noch weitere wichtige Aufschlüsse über die Art und Größe der Kräfte, welche die Atome in einem Kristallgitter aneinander binden.

<sup>1</sup> Zusammenfassender Bericht über Gitterbindungskräfte und Röntgenspektrum bei Glocker, R.: Naturwiss. Bd. 20 (1932) S. 536.

### 13. Qualitative Röntgenspektralanalyse.

Aufgabe der qualitativen Spektralanalyse ist der Nachweis eines Elementes in einem Stoff, Aufgabe der quantitativen Spektralanalyse ist die mengenmäßige Bestimmung eines Elementes. Für qualitative Zwecke wird wegen der kurzen Belichtungszeit und des geringen Stoffbedarfes vorzugsweise das Emissionsspektrum benutzt. Qualitative Analysen mit Hilfe des Absorptionsspektrums, die zu Kontrollzwecken mitunter erwünscht sein können, werden in gleicher Weise ausgeführt, wie die im folgenden Abschnitt beschriebenen quantitativen Absorptionsanalysen.

Der Vorzug der Röntgenspektralanalyse vor der optischen Spektralanalyse beruht auf dem einfachen Bau des Röntgenspektrums und seiner Unabhängigkeit von den Erregungsbedingungen. Das optische Spektrum ist außerordentlich linienreich; Linien treten auf oder fehlen, je nachdem z. B. als Lichtquelle ein Funken oder ein Bogen verwendet wird. Auch die Art der chemischen Verbindung ist von Einfluß auf das Aussehen des optischen Spektrums eines Elementes. Beim Röntgenspektrum ist dagegen kein Einfluß der elektrischen Bedingungen vorhanden. Hat die Spannung an der Röntgenröhre den zur Erregung nach Gl. (10) notwendigen Mindestbetrag erreicht, so treten sämtliche Linien der Serie bzw. der Gruppe bei der L-, M-, N-Serie auf und die Intensitätsverhältnisse der Linien ändern sich nicht bei einer weiteren Spannungssteigerung. Die Spannungsform und die Art der Röntgenröhre (Ionenbetrieb oder Glühelektronenbetrieb) ist ohne Einfluß. Da die Lage der Röntgenlinien<sup>1</sup> und ihre Intensitäten eine Eigenschaft des Atomes und nicht des Moleküles sind, so ist es für die Röntgenspektralanalyse belanglos, ob z. B. Eisen als Oxyd, als Salz, als Legierungsbestandteil (Perlit, Cementit, Martensit, Austenit) auftritt. Erst in neuester Zeit ist die optische Spektralanalyse, besonders durch die systematischen Untersuchungen von Gerlach, bis zu einer praktischen Anwendbarkeit gefördert worden. Die für eine Konzentrationsbestimmung geeigneten Linien müssen für jedes Element zuerst festgestellt werden, während die Röntgenspektralanalyse ohne weiteres auf alle Elemente anwendbar ist. Die Empfindlichkeit der optischen Verfahren ist allerdings ganz wesentlich größer als die der Röntgenverfahren. Bei höheren Konzentrationen, von der Größenordnung eines Prozentes an, ist dagegen die Genauigkeit der Röntgenbestimmung größer, so daß sich die beiden Verfahren in einer gewissen Hinsicht ergänzen.

Über die Stellung der Röntgenspektralanalyse zu der chemischen Analyse ist zu bemerken, daß eine Verdrängung der chemisch-

<sup>1</sup> Die Abhängigkeit der Feinstruktur der Linien und Absorptionskanten von der chemischen Bindung, besonders im langwelligen Gebiet (siehe Abschnitt 12C) ist ein Effekt zweiter Ordnung.

analytischen Verfahren niemals in Frage kommen kann. Das Anwendungsgebiet der Röntgenanalyse liegt dort, wo die üblichen Verfahren der analytischen Chemie mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben oder ganz versagen, also bei chemisch ähnlichen, schwierig zu trennenden Elementen (Platinmetalle, seltene Erden usw.). Neben der raschen Ausführbarkeit besitzt die Röntgenspektralanalyse den Vorzug, nur wenige Milligramm des Stoffes zur Untersuchung zu benötigen. Ein berühmtes Anwendungsbeispiel ist die Entdeckung des Elementes Hafnium ( $Z = 72$ ) in zirkonhaltigen Mineralien durch Coster und v. Hevesy. Hafnium ist dem Zirkon so ähnlich in seinem chemischen Verhalten, daß erst durch mühevollere Fraktionierungen eine Absonderung des Hafniums möglich war, nachdem aus dem Auftreten der für das neue Element  $Z = 72$  kennzeichnenden Röntgenspektrallinien das Vorhandensein dieses Elementes erkannt worden war.

Ogleich die Eigenstrahlungen aller Elemente mit Ausnahme der drei ersten des periodischen Systemes der röntgenspektroskopischen Untersuchung zugänglich sind, teils mit Kristallgittern, teils mit Strichgittern im ultraweichen Gebiet, so liegt doch die Grenze der praktischen Röntgenspektralanalyse etwa bei Kalium ( $Z = 19$ ). Die Ausbeute an Eigenstrahlung bei den leichtatomigen Elementen Schwefel, Phosphor usw. ist sehr gering (vgl. Abb. 50) und die Absorption dieser langwelligen Eigenstrahlungen in anderen in dem zu untersuchenden Stoff enthaltenen Elementen, insbesondere in solchen mit hoher Atomnummer, ist so groß, daß außerordentlich lange Belichtungszeiten notwendig werden. Das K-Spektrum hat einen einfacheren Aufbau als das L-Spektrum, erfordert aber höhere Anregungsspannungen. In zweifelhaften Fällen, bei Linienüberdeckung, sind zur Sicherstellung des Befundes Linien der K- und der L-Serie nachzuweisen.

An Empfindlichkeit steht die Röntgenspektralanalyse hinter den chemisch analytischen Methoden noch zurück. In den günstigsten Fällen kann ein Prozentgehalt<sup>1</sup> von 0,01 % röntgenspektroskopisch nachgewiesen werden. Im einzelnen hängt die Nachweisbarkeit ab von der Eigenstrahlungsausbeute des Elementes, von seiner Verdampfbarkeit<sup>2</sup> bei Beschießung mit Kathodenstrahlen und von der Stärke des Bremspektrums, das die kontinuierliche Schwärzung des Hintergrundes liefert. Bei Intensitätsgleichheit von Linie und Hintergrund nützt eine noch so lange Belichtungsdauer nichts; die Linie tritt nicht deutlicher hervor. Zur Verminderung des Schleiers durch Streustrahlung im

<sup>1</sup> Nach Berg-Noddack, Goldschmidt, v. Hevesy; im Gegensatz hierzu gibt Laby für Legierungen als Grenze der Nachweisbarkeit 0,0001 %, also 100mal weniger an.

<sup>2</sup> Zweckmäßig ist Überführung in eine hitzebeständige Form, z. B. in Oxydform (Goldschmidt und Thomassen) oder Einbetten in Graphit (Stintzing); noch besser ist Kalterregung mit Röntgenstrahlen (Sekundärstrahlenanalyse).

Spektrographen dreht man entweder nur um einen sehr kleinen Winkelbereich oder man bringt eine mit dem Kristall bewegliche schlitzförmige Blende vor der photographischen Platte an (Berg), welche nur in der Reflexionsstellung der Strahlung den Zugang zur Platte freigibt.

Häufig ist eine Vereinigung der Röntgenspektralanalyse mit chemisch-analytischen Verfahren zweckmäßig. Durch Abtrennung<sup>1</sup> der Hauptbestandteile wird das sehr linienreiche Spektrum des Stoffes vereinfacht, der Prozentgehalt des zu bestimmenden Elementes wird erhöht und damit die Grenze der Nachweisbarkeit und der Genauigkeit erweitert.

Zur Röntgenemissionsanalyse können nur feste Stoffe verwendet werden; sie werden als Pulver auf der mit einer Feile aufgerauhten Oberfläche der Antikathode eingerieben oder als Blech auf der Antikathode aufgelötet. Meist werden Antikathoden aus Kupfer verwendet, manchmal auch aus Silber, das leicht sehr rein zu erhalten ist. Bei Verwendung von Quecksilberdiffusionspumpen finden sich Quecksilberlinien im Spektrum, wenn die Quecksilberdämpfe nicht durch eine mit flüssiger Luft oder Kohlesäureschnee gekühlte Vorlage niedergeschlagen werden. Bei Glühkathodenröhren zerstäubt der Glühdraht und der ihn umgebende Richtungszyylinder; es bildet sich dann nach längerer Betriebszeit auf der Antikathode ein leichter Metallbelag von Wolfram, Molybdän u. a. Bei Spektrographen mit Spaltbacken aus Stahl treten mitunter schwache Eisenlinien auf. Zur Feststellung dieser falschen Linien dienen Aufnahmen ohne Aufbringen des Analysenstoffes, sie geben gleichzeitig eine Kontrolle, daß auf der Antikathode keine Spuren von früher analysierten Stoffen zurückgeblieben sind<sup>2</sup>.

Das Hauptstück einer Röntgenspektralanalyse ist die Diskussion der Linienkoinzidenzen<sup>3</sup> (Zusammenfallen von Linien verschiedener Elemente). Bei einer Bleibestimmung sind z. B. folgende Koinzidenzen zu berücksichtigen: in der Nähe von Pb  $L_{\alpha_1}$  liegt Os  $L_{\beta_3}$ , Ir  $L_{\beta_4}$ , Hf  $L_{\gamma_1}$ , As  $K_{\alpha_1}$ , Ta  $L_{\gamma_3}$ , Pd  $K_{\alpha_1}$  (II. Ordnung). Man sieht zunächst<sup>4</sup> nach, ob intensivere Linien der fraglichen Elemente auf der Aufnahme fehlen. Ist dies der Fall, so ist das Element mit Sicherheit auszuschließen. Ist die auftretende Linie die stärkste Linie der Serie des betreffenden Elementes, so müssen besonders lang belichtete Aufnahmen hergestellt werden zur Prüfung auf das Auftreten weiterer schwächerer Linien des Elementes. Unter Umständen muß durch erneute Aufnahmen auch noch das K-Spektrum neben dem L-Spektrum zur Liniendeutung

<sup>1</sup> Vgl. die Vanadiumbestimmung im folgenden Abschnitt, sowie die Röntgenanalysen der seltenen Erden durch Goldschmidt und Thomassen.

<sup>2</sup> Abfeilen oder Abdrehen ist besser als Säurebehandlung.

<sup>3</sup> Vgl. hierzu die Tabelle der Linienkoinzidenzen auf S. 119 der 1. Auflage dieses Buches.

<sup>4</sup> Manchmal können auch aus dem Aussehen der Linie Schlüsse gezogen werden: neben  $K_{\alpha_1}$  muß bei genügender Belichtungsdauer mit 4 XE Abstand  $K_{\alpha_2}$  auftreten.

herangezogen werden. Die Überdeckung von Linien ist besonders gefährlich, wenn Elemente mit kleiner Konzentration neben solchen mit großer Konzentration vorkommen, so daß eine an sich sehr schwache Linie eines in großer Menge enthaltenen Elementes sich mit der Hauptlinie des gesuchten Elementes deckt. Bei der Spektralaufnahme eines Gemisches von seltenen Erden fand sich an der Stelle der Hauptlinie der unbekanntenen seltenen Erde  $Z = 61$  eine schwache Linie, aus deren Auftreten zunächst auf die Entdeckung des Elementes geschlossen wurde. Auf einer ebenso lange belichteten Aufnahme von reinem Cer trat diese Linie wieder auf und gab sich damit als eine sehr schwache, vorher nicht bekannte Cerlinie zu erkennen. Eine Fehldeutung läßt sich am sichersten vermeiden durch eine sehr stark belichtete Aufnahme der Elemente, welche die Hauptbestandteile des Stoffes bilden. Wegen der schwierigen Deutung der Linienüberdeckungen ist es empfehlenswert, auch zu qualitativen Spektralanalysen Spektrographen mit großem Auflösungsvermögen zu verwenden, welche auch zwei Linien mit kleinen Wellenlängenunterschieden noch getrennt erscheinen lassen. Die früher teilweise benützten kleinen Analysenspektrographen haben sich nicht bewährt. Denn die Röntgenanalyse wird sehr häufig gerade dort eingesetzt, wo Spuren von Elementen nachzuweisen sind.

Bei der Linienüberdeckung ist zu beachten, daß an der Stelle einer Linie mit der Wellenlänge  $\lambda$  Linien II., III., . . . Ordnung liegen können mit der Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$  . . . Die Entscheidung über das Auftreten höherer Ordnungen erfolgt am sichersten durch einen Absorptionsversuch: Bei der röntgenspektroskopischen Untersuchung eines Platinkontaktes auf Eisenverunreinigungen, die möglicherweise beim Aufschweißen auf eine Eisenschraube entstanden sein konnten, fiel die Hauptlinie des Eisens  $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$  (1934 XE) fast zusammen mit der IV. Ordnung der  $K_{\beta_2}$  ( $4 \cdot 486 = 1944$  XE) des als Antikathode verwendeten Silbers. Bei teilweiser Bedeckung des Spektrums mit 0,085 mm dicker<sup>1</sup> Aluminiumfolie zeigt die Aufnahme (Abb. 116) dicht nebeneinander eine in ihrer ganzen Länge fast ungeschwächte Linie und eine im unteren Teil fast ausgelöschte Linie. Es ist somit neben der Silberlinie noch die Hauptlinie  $K_{\alpha_1 + \alpha_2}$  des Eisens vorhanden.

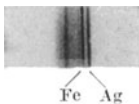


Abb. 116.  
Unterscheidung der verschiedenen Ordnungen durch Schwächung in absorbierenden Filtern.

Der Gang einer qualitativen Analyse ist aus den folgenden beiden Beispielen zu ersehen. Die für die Einstellung des Spektrographen auf bestimmte Linien erforderlichen Reflexionswinkel sind aus Zahlentafel 30 zu entnehmen.

Bei sehr genauen Wellenlängenmessungen ist die durch die Brechung der Röntgenstrahlen im Kristall bedingte Abweichung von der

<sup>1</sup> Berechnete Schwächung: Fe-Linie um 90%, Ag-Linie um 20%.

Zahlentafel 30. 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'

Braggschen Gleichung zu berücksichtigen; statt Gl. (12) ist zu schreiben

$$n \cdot \lambda = 2 d \left( \sin \vartheta - \frac{\delta}{\sin^2 \vartheta} \right). \quad (27)$$

Ist  $\rho$  die Dichte des Kristalles, so gilt<sup>1</sup> für  $\delta$  (unter Ausschluß der Gebiete anomaler Dispersion in der Umgebung einer Absorptionskante)

$$\delta = 1,36 \cdot \rho \cdot \lambda^2 \cdot 10^{-6}. \quad (28)$$

Ohne diese Korrektur würden bei Berechnung der Wellenlänge aus den höheren Ordnungen immer kleinere Werte für  $\lambda$  erhalten werden; der Unterschied würde für die erste und zweite Ordnung bei Kalkspat 0,3 XE und bei Gips 4,1 XE betragen.

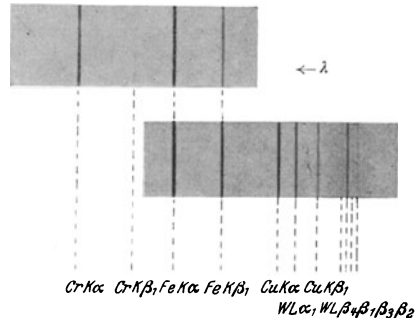


Abb. 117. Spektralanalyse (K-Spektrum) eines Sonderstahles nach Schreiber.

a) Analyse eines Sonderstahles.

Ein dünnes herausgearbeitetes Stahlplättchen wird auf der Kupferanode einer Siegbahn-Metallröntgenröhre (Abb. 20) aufgelötet. In

<sup>1</sup> Es ist  $\nu = 1 - \delta$ , wobei  $\nu$  der Brechungsindex der Röntgenstrahlen ist. Betr. der  $\delta$ -Werte im Gebiet der anomalen Dispersion vgl. Siegbahn, Buch S. 36.

einem Vakuumspektrographen (Abb. 104) mit 120 mm Abstand Kristall-Platte wird der Steinsalzkristall um  $8^\circ$  geschwenkt von  $12,2$  bis  $20,2^\circ$  Reflexionswinkel und auf Hauff-Röntgenplatte nach 3 Stunden bei 8 mA und 50 kV das in Abb. 117 dargestellte Spektrum erhalten. Die stärkste von dem Hauptbestandteil Eisen rührende Linie dient als Ausgangspunkt der Messung der Linienabstände (Zahlentafel 31). Aus Aufnahmen mit bekannten Linien ergibt sich die für die Wellenlängen-ermittlung wichtige Beziehung

$$1 \text{ mm} = 21,25 \text{ XE.}$$

Zahlentafel 31. Spektralanalyse eines Sonderstahles.

(Geschätzte Intensitäten: st. stark, m. mittel, s. schwach, s. s. sehr schwach.)

Linie Nr.	Inten-sität	Abstand von Fe $K\alpha_1$ in mm	Wellenlänge gemessen in XE	Identifizierung der Linie	Zugehörige Wellenlänge in XE
1.	st.	+ 0,18	1936,1	Fe $K\alpha_2$	1936,5
2.	st.	0	—	Fe $K\alpha_1$	1932,3
3.	s.	— 0,45	1922,8	Fe $K\alpha_{3,4}$	1923,3
4.	st.	— 8,50	1751,7	Fe $K\beta_1$	1752,7
5.	s.	— 9,05	1740,0	Fe $K\beta_2$	1740,6
6.	st.	— 18,40	1541,5	Cu $K\alpha_2$	1541,2
7.	st.	— 18,59	1537,3	Cu $K\alpha_1$	1537,3
8.	m.	— 18,70	1534,5	Cu $K\alpha_{3,4}$	1530,7
9.	m.	— 21,07	1484,5	W $L\alpha_2$	1484,5
10.	m.	— 21,8	1472,9	W $L\alpha_1$	1473,5
11.	m.	— 25,69	1386,4	Cu $K\beta_1$	1389,3
12.	s. s.	— 29,96	1295,8	W $L\beta_4$	1298,7
13.	s.	— 30,77	1278,6	W $L\beta_1$	1279,2
14.	s. s.	— 31,61	1260,3	W $L\beta_3$	1260,0
15.	s.	— 32,55	1240,9	W $L\beta_2$	1241,9

Die Deutung der Aufnahmen ist einfach, da jedes Element durch mehrere Linien vertreten ist. Bei einer anschließenden Aufnahme wird noch Chrom und Vanadium festgestellt. Die Kupferlinien rühren von der Anode der Röhre her.

### b) Spektralanalyse eines Gemisches seltener Erden.

Zur Feststellung der Beimengungen eines durch wiederholte fraktionierte Kristallisation hergestellten Samariumpräparates wurde die in Abb. 118 enthaltene Aufnahme des L-Spektrums in einem Seemann-Spektrographen (Abb. 105) mit Gipskristall (Schneidenmethode, 0,2 mm Spaltweite, 280 mm Abstand Kristall-Platte, Schwenkungsbereich 7 bis  $9^\circ$ ) mit 24 mA-Stunden Belichtung bei 50 kV Spannung hergestellt. Das auf der aufgerauhten Anodenoberfläche eingeriebene Pulver mußte wegen Zerstäubung und Verdampfung während der Aufnahme öfters erneuert werden.



Abb. 118. Spektralanalyse (L-Spektrum) eines Gemisches seltener Erden.



Zahlentafel 32. L-Spektrum eines Gemisches von seltenen Erden.

Linie Nr.	Intensität	Abstand von Cu $K_{\alpha_1} + \alpha_2$ 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 $L_{\beta_3}$	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	2195	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

Bei stehendem Kristall wurden als Bezugslinien die K-Linien von Kupfer und Zink auf die Platte exponiert und hieraus die Beziehung  $1 \text{ mm} = 53,5 \text{ XE}$  erhalten.

Die starke Linie Nr. 19 erhält dann die Wellenlänge 2203 XE; sie ist offenbar die stärkste Linie des Samariums  $L_{\alpha_1}$ , deren Wellenlänge 2195 XE ist. Hieraus kann der genaue Wert der Spektrographenkonstante für die Umgebung der Samariumlinie zu  $1 \text{ mm} = 53,0 \text{ XE}$  abgeleitet werden. Man sieht zunächst nach den weiteren Linien des Samariums und findet  $L_{\beta_1}$ ,  $L_{\beta_2}$ ,  $L_{\beta_3}$ ,  $L_{\beta_4}$ ,  $L_{\gamma_1}$ ,  $L_{\gamma_2}$ ,  $L_{\gamma_3}$ . Der Vergleich mit den Intensitätsangaben in Zahlentafel 27 ergibt, daß die fehlenden Linien alle schwächer sind als die beobachteten. Dann wird die Zugehörigkeit der starken Linie Nr. 17 bestimmt und als  $L_{\alpha_1}$  von Gadolinium festgestellt. Hierauf wird, wie besprochen, auf weitere Gadoliniumlinien geprüft<sup>1</sup>. Es ergibt sich schließlich, 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  $L_{\beta_1}$  auftritt, während die stärkere Linie  $L_{\alpha_1}$  fehlt. Die stärkste Linie des Cer  $L_{\alpha_1}$  liegt außerhalb des Schwenkungsbereiches und kann nicht vorkommen. Zur Untersuchung auf Lanthan

<sup>1</sup> Die  $\gamma$ -Linien liegen außerhalb des Schwenkungsbereiches der Aufnahme.

und Praseodym diene eine zweite<sup>1</sup> Aufnahme mit Schwenkungsbereich 9 bis 11°.

Das Beispiel zeigt aufs deutlichste, wie leicht Fehldeutungen infolge von Überdeckungen der zahlreichen Linien des L-Spektrums vorkommen können. Es ist daher zu empfehlen durch Aufnahmen des K-Spektrums den erhaltenen Befund zu sichern; das K-Spektrum ist linienärmer und infolge der Doppellinie des  $K_{\alpha}$ -Dublettes leichter zu deuten. Die Überdeckungen von Linien im K- und im L-Spektrum sind verschiedener Art und kontrollieren sich gegenseitig. Zur Aufnahme eines K-Spektrums sind höhere Spannungen erforderlich als für das L-Spektrum.

Eine Aufnahme des K-Spektrums des Samariumpräparates in einem Seemann-Spektrographen (Abb. 105) mit Steinsalzkrystall (Lochkameraverfahren 0,2 mm Spaltweite, 420 mm Abstand Kristall-Platte) erforderte bei 2° Schwenkungsbereich 30 mA-Stunden bei 30 bis 40 cm Funkenstrecke (zwischen Spitzen gemessen). Als Bestandteile des Präparates wurden gefunden Gadolinium, Samarium, Neodym und in Spuren Dysprosium und Terbium. Auf einer zweiten Aufnahme mit anderem Schwenkungsbereich wurde noch Lanthan, Cer und Praseodym festgestellt.

## 14. Quantitative Röntgenspektralanalyse.

### A. Emissionsanalyse.

Aus der Intensität der Röntgenspektrallinien eines Stoffes dürfen nicht ohne weiteres Schlüsse gezogen werden auf das Mengenverhältnis der in ihm enthaltenen Elemente; dies geht schon klar aus den Mineralanalysen von Hadding hervor.

Dafür, daß die Linienintensitäten nicht proportional sind der Zahl der Atome verschiedener Art, kommen verschiedene Ursachen in Betracht (Glocker und Frohnmayr):

1. Unterschiede in dem Strahlungsvermögen der verschiedenen Atomarten.

2. Schwächung der Eigenstrahlung eines Atomes durch andere Atomarten des Stoffes, sowie Verstärkung der Eigenstrahlung durch die Eigenstrahlung anderer Atomarten im untersuchten Stoff oder im Antikathodenstoff.

3. Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Platte bzw. der Ionisationskammer sowie des Reflexionsvermögens des Kristalles.

4. Änderung der Zusammensetzung des Stoffes unter der Wirkung der Kathodenstrahlen (Verdampfung und chemische Umsetzung).

1. Es dürfen nur entsprechende Linien der gleichen Serie miteinander verglichen werden, z. B.  $K_{\alpha_1}$  von Cu mit  $K_{\alpha_1}$  von Zn.

<sup>1</sup> Von einer Prüfung auf Holmium bis Cassiopeium, zu der eine dritte Aufnahme mit 6—7° Schwenkung notwendig gewesen wäre, konnte mit Rücksicht auf die Art der Herstellung des Präparates abgesehen werden.

Eine Gegenüberstellung der Intensitäten von nicht entsprechenden Linien ist wegen der starken Unterschiede in den Anregungsbedingungen unstatthaft. Auch beim Vergleich der Stärke derselben Linie von zwei Elementen  $A$  und  $B$  sind die Anregungsbedingungen etwas verschieden wegen der Änderung der Eigenstrahlungsausbeute mit der Atomnummer (Abb. 50) und wegen der Verschiedenheiten der Spannungsabhängigkeit der Intensität (Gl. 26). Um die Anregungsverhältnisse möglichst gleichzumachen, müssen die Elemente  $A$  und  $B$  im periodischen System unmittelbar benachbart sein und die Betriebsspannung  $V$  muß groß gewählt werden gegenüber den Anregungsspannungen  $V_1$  und  $V_2$ .

Für die Erregung der  $L_{\alpha_1}$ -Linien von Cer und Gadolinium ist z. B.

$$V_1 = 6,54 \text{ kV}, \quad V_2 = 8,37 \text{ kV}.$$

Das Intensitätsverhältnis der  $L_{\alpha_1}$ -Linien ist

$$\begin{aligned} I_{\text{Ce}}: I_{\text{Gd}} &= 3,4:1 && \text{für } V = 10 \text{ kV} \\ &= 1,3:1 && \text{„ } V = 17 \text{ kV} \\ &= 1,2:1 && \text{„ } V = 24 \text{ kV}. \end{aligned}$$

Es nähert sich mit wachsender Röhrenspannung  $V$  dem Wert 1.

2. Bei der Schwächung der zu vergleichenden Linien durch andere Atomarten ist der Fall besonders ungünstig, daß sich in dem Stoff ein Element vorfindet, dessen Absorptionskante gerade zwischen den beiden Linien liegt. Die kurzwelligere Linie wird dann stärker geschwächt. Bei einem Vergleich der Cr  $K_{\alpha_1}$  (2285 XE) mit der Pr  $L_{\beta_1}$  (2254 XE) in dem später zu besprechenden Zumischungsverfahren nimmt die relative Intensität der Cr-Linie um 60% zu, wenn Vanadium ( $\lambda_A = 2265$  XE) zugemischt wird (4 Va-Atome auf ein Cr-Atom). Es gibt eine Anzahl von Linien zweier Elemente, die im Spektrum so nahe beieinander liegen, daß eine störende Absorptionskante eines dritten Elementes nicht mehr dazwischen liegt; ein Auszug einer Zusammenstellung von v. Hevesy, Böhm und Faessler enthält Zahlentafel 33. Wegen des Auflösungsvermögens der üblichen Spektrographen (1 mm auf der Platte = 20 XE) müssen die Linien mindestens 3 XE Abstand haben, um gut photometrierbar zu sein. Liegt eine Linie eines dritten Elementes zwischen den beiden Absorptionskanten der zu vergleichenden Linien, so wird die Intensität der langwelligeren der beiden Vergleichslinien verstärkt, weil sie zusätzlich von der Linie des dritten Elementes angeregt wird<sup>1</sup>. Die in Zahlentafel 33 aufgeführten Vergleichslinienpaare sind auch in bezug auf Erregungswirkungen störungsfrei; zwischen den Absorptionskanten der Vergleichslinien liegt keine Linie eines dritten Elementes<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Durch Einbetten in Quarz (Günther, Stranski und Wilcke) kann diese Wirkung behoben werden; diese Verdünnung erfordert aber erheblich längere Belichtungszeiten.

<sup>2</sup> Eine ausführliche Besprechung der Absorptions- und Erregungswirkungen durch dritte Elemente bei G. v. Hevesy *Chemical Analysis by X-Rays and its Applications* McGraw Hill. New York 1932.

Zahlentafel 33. Störungsfreie Vergleichslinien nach v. Hevesy, Böhm und Faessler.

Zu bestimmendes Element	Linie in XE		Vergleichselement	Linie in XE	
U	$L\beta_1$	718	Mo	$K\alpha_2$	712
Th	$L\alpha_1$	953	Rb	$K\alpha_1$	924
Bi	$L\alpha_1$	1141	Pt	$L\beta_1$	1117
Pt	$L\alpha_1$	1310	Ta	$L\beta_2$	1303
J	$L\alpha_1$	3142	Sb	$L\beta_1$	3145
Te	$L\alpha_1$	3282	Sn	$L\beta_2$	3299
Sn	$L\beta_1$	3378	Ca	$K\alpha_1$	3352
Cd	$L\alpha_1$	3948	Ag	$L\beta_1$	3927
Ag	$L\alpha_1$	4146	Pd	$L\beta_1$	4137
Pd	$L\beta_1$	4137	Ag	$L\alpha_1$	4146
Mo	$L\alpha_1$	5394	Nb	$L\beta_1$	5480
Nb	$L\alpha_1$	5711	Zr	$L\beta_1$	5823
Rb	$K\beta_1$	827	Pb	$L\gamma_1$	837
Se	$K\beta_1$	990	Tl	$L\beta_2$	1008
Zn	$K\beta_1$	1293	Hf	$L\beta_2$	1324
Ni	$K\beta_1$	1497	Er	$L\beta_2$	1511
Fe	$K\beta_1$	1753	Gd	$L\beta_2$	1742
Ti	$K\beta_1$	2509	Cs	$L\beta_2$	2506
Cl	$K\alpha_1$	4718	Mo	$L\gamma_1$	4711
S	$K\beta_1$	5021	Mo	$L\beta_2$	4909
Al	$K\alpha_1$	8319	Br	$L\alpha_1$	8357

Die zusätzliche Erregung einer Linie kann auch durch die Atome des Antikathodenmaterials hervorgerufen werden (z. B. Eisen auf Kupfer). Aluminium ist ein ziemlich störungsfreier Antikathodenstoff, da seine härteste Eigenstrahlung bei 8300 XE liegt; wegen der gegenüber Kupfer wesentlich schlechteren Wärmeleitung und wegen des niederen Schmelzpunktes können Antikathoden aus Aluminium nicht so hoch belastet werden.

3. Die Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Empfindlichkeit hat zur Folge, daß die langwelligen<sup>1</sup> Linien auf der Aufnahme intensiver erscheinen. Bei Hauff-Röntgenplatten entspricht im Gebiet von 400 XE bis 3000 XE einem Wellenlängenunterschied von 1% eine Empfindlichkeitsänderung von 1 bis 3% (H. Th. Meyer). Bei Linien, die so nahe liegen wie die Linienpaare der Zahlentafel 33, spielen die Empfindlichkeitsunterschiede der photographischen Emulsion und der Ionisationskammer keine Rolle. Dies gilt in noch höherem Grade vom Reflexionsvermögen des Kristalles, das nur einen schwachen Gang mit der Wellenlänge hat. Bei Betrachtung mit dem Auge werden auf kräftig belichteten Aufnahmen die Intensitäten von nur spurenweise vorhandenen Elementen leicht überschätzt, weil die stark geschwärzten Linien der Hauptbestandteile wegen der Krümmung der Schwärzungskurve (Abb. 63) nicht mehr intensitätsproportional sind. Auch bei

<sup>1</sup> Abgesehen von der Umgebung der beiden Empfindlichkeitssprünge (Abb. 65).

Photometrierung erlaubt die photographische Platte höchstens Intensitäten, die sich wie 1 : 10 verhalten, noch zu messen. Zu große Intensitätsverschiedenheiten lassen sich dadurch mildern, daß auf die photographische Schicht an der Stelle der einen Linie eine Aluminiumfolie gelegt wird; die Schwächung kann aus dem Absorptionskoeffizienten von Aluminium und der Dicke der Folie ziemlich genau berechnet werden. Bei sehr kleinen Schwärzungen kann die Schwärzung nach Günther und Wilcke auch durch mikroskopische Auszählung der Silberkörner bestimmt werden, statt durch Photometrierung; am besten meßbar sind Schwärzungen zwischen  $S = 0,08$  und  $S = 0,27$ , so daß der Anwendungsbereich des Zählverfahrens stark beschränkt ist.

4. Die erste Beobachtung einer Änderung der Zusammensetzung des Stoffes während der Spektralaufnahme stammt von Coster und Nishina. Bei einer Mischung der Oxyde von Zinn und Antimon ergibt sich für die  $L_{\alpha_1}$ -Linie das Intensitätsverhältnis

$$I_{\text{Sn}} : I_{\text{Sb}} = 6 : 1$$

bzw. = 1 : 1 bei 88%  $\text{CaSO}_4$  Zusatz.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  verdampft viel leichter auf der heißen Antikathode als  $\text{SnO}$ , so daß gegen das Ende der Aufnahme das Gemisch hauptsächlich  $\text{SnO}$  enthält. Durch die Umhüllung mit  $\text{CaSO}_4$  wird das Verdampfen verhindert. Daß auch bei Elementen mit hohem Schmelzpunkt, bei denen Verdampfungsvorgänge keine Rolle spielen, sich unter der Wirkung der Kathodenstrahlen die Atomkonzentrationen in dem untersuchten Stoff ändern können, wurde von Glocker und Schreiber festgestellt. Bei einer Mischung gleicher Anzahl von Atomen<sup>1</sup> Ti und Va verhalten sich die Intensitäten der  $K_{\alpha_1}$ -Linie

$$I_{\text{Ti}} : I_{\text{Va}} = 1 : 1$$

bzw. = 1 : 1,6 bei Hinzufügung von 6 Atomen Wolfram auf 1 Atom Titan.

Eine ähnliche Wirkung hatten Zusätze von Cr, Mo, U, dagegen nicht von Fe. Die beeinflussenden Elemente sind dem Titan chemisch verwandt, so daß der Gedanke an eine chemische Umsetzung nahelag. Diese Vermutung wurde durch Röntgenfeinstrukturuntersuchungen bestätigt. Auf einer Debyeaufnahme der frischen V-Ti-W-Mischung fanden sich die Beugungsringe der drei Raumgitter vor, während auf einer Debyeaufnahme des Rückstandes auf der Antikathode die Linie des V- und des Ti-Gitters fehlten; dafür traten zwei schwache neue Ringe auf. Es findet also ein chemischer Vorgang statt, vielleicht eine Bildung einer Verbindung, der dazu führt, daß die Zahl der Atome der verschiedenen Arten in der Oberflächenschicht verändert wird.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß eine allgemeine Anwendung einer quantitativen Röntgenspektralanalyse nur dann möglich ist, wenn die Eigenstrahlung kalt erregt wird. In der

<sup>1</sup> Die abgewogenen Mengen müssen sich verhalten wie die Atomgewichte.

Anordnung von Glocker und Schreiber (Abb. 119) ist ein Stahlzwischenstück vakuumdicht zwischen der Röntgenröhre *R* und dem Spektrographen *C* mit dem Spalt *Sp* eingefügt, das bei *Str* eine schräg

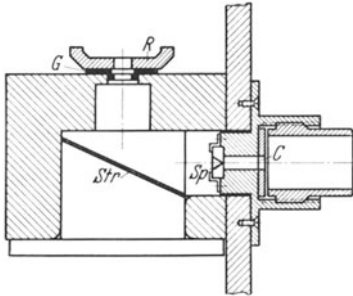


Abb. 119. Anordnung zur Kalterregung des Spektrums nach Glocker und Schreiber.

gestellte Aluminiumplatte enthält, auf der mit Zaponlack der gepulverte Stoff aufgetragen ist. Die durch die Öffnung *G* eintretende Bremsstrahlung der Anti-

kathode erregt die Eigenstrahlung der verschiedenen Atomarten des Stoffes. Es zeigte sich, daß bei dieser Anordnung diffus von der Antikathode reflektierte Kathodenstrahlen ebenfalls durch *G* auf den Strahler gelangen. Ein Vorteil dieser „gemischten Anregung“<sup>1</sup> ist die Verkürzung der an sich langen Be-

lichtungsdauer, die bei Sekundärerregung des Spektrums etwa 10mal länger ist als bei Primärerregung auf der Antikathode. Bei 60 kV und

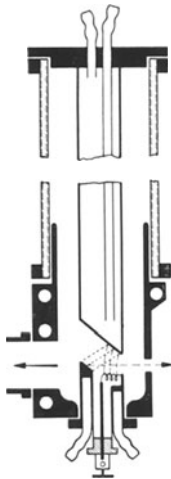


Abb. 120. Seemann-Röntgenröhre mit Sekundärkathode.

10 mA steigt die Temperatur des Sekundärstrahlers auf höchstens 60° C, so daß abgesehen von ganz leichtflüchtigen Stoffen eine chemische Umsetzung durch Erwärmung nicht zu befürchten ist. Bei Verminderung des Elektronendurchganges<sup>2</sup> durch die Blende *G* durch Drehen der Antikathode, so daß die Röntgenstrahlen streifend austreten, und Zwischenschaltung einer Aluminiumfolie von  $\frac{8}{1000}$  mm Aluminium erwärmt sich der Sekundärstrahler nur noch 10° C über Zimmertemperatur. Auf diese Weise war es sogar möglich, gelöste in Filtrierpapier aufgesogene Stoffe zu untersuchen.

Eine reine Röntgenstrahlenanregung liefert eine von Coster und Druyvesteyn angegebene und von Alexander und Faessler für spektralanalytische Zwecke angewandte Röhre, bei der der Sekundärstrahler unmittelbar neben dem Heizdraht der Glühkathode auf einer wassergekühlten Unterlage angebracht ist.

Der Strahler kann von Elektronen, die von der Antikathode reflektiert werden, nicht getroffen werden, da zwischen ihm und der Antikathode ein Gegenfeld von der Höhe der Röhrenspannung

<sup>1</sup> Bei der Anordnung in Abb. 119 entfällt etwa  $\frac{1}{7}$  auf Anregung durch Röntgenstrahlen,  $\frac{6}{7}$  auf Anregung durch Kathodenstrahlen.

<sup>2</sup> Wird eine Röhre verwandt, bei der der Röhrenkörper sich auf gleichem Potential mit der Kathode (und nicht mit der Anode wie in Abb. 119) befindet, so gelangen praktisch keine Elektronen mehr aus der Röhre durch die Öffnung *G* auf den Sekundärstrahler.

liegt. Der 1 qcm große Strahler hat nur einen Abstand von 4 bis 5 mm von der Antikathode, so daß eine gute Strahlungsausbeute erzielt wird. Eine Seemannsche Universalröntgenröhre<sup>1</sup> mit Sekundärkathode ist in Abb. 120 schematisch gezeichnet; Kathode und Röhrenkörper sind auf gleichem Potential<sup>2</sup>. Die Sekundärkathode ist für Eigenstrahlungserregung lichtstärker als die Anordnung in Abb. 119, wenn diese als reine Röntgenstrahlererregung betrieben wird. Den Vorteil der größeren Intensität der gemischten Erregung und der hohen Ausbeute infolge eines geringen Abstandes von der Antikathode vereinigt die in Abb. 121 gezeichnete Seemann-Röhre: Der Strahler befindet sich auf einem seitlichen, gut gekühlten Ansatz der Antikathode und wird gewissermaßen „gleichmäßig beregnet“ von den reflektierten Elektronen, so daß starke örtliche Erhitzungen vermieden werden. Dazu kommt noch die Erregung durch Röntgenstrahlen.

Durch die Einführung der Sekundärstrahlungsanalyse mit der Kalterregung des Röntgenspektrums war der Weg frei zu einer allgemeinen Anwendung der Röntgenspektroanalyse für quantitative Analysen. Nach den eingehenden Untersuchungen von v. Hevesy und Mitarbeitern über die Grundlagen der Sekundärstrahlungsanalysen ist es günstiger als er-

regende Röntgenstrahlung nicht die Bremsstrahlung zu benutzen sondern eine Spektrallinie, die etwas kurzwelliger ist (etwa 200 XE) als die Absorptionskante der zu erregenden Eigenstrahlung. Die Eigenstrahlung eines Eisenbleches ist z. B. 7mal stärker, wenn Kupfer statt Eisen als Antikathode dient. Im zweiten Fall ist nur die Bremsstrahlung für die Erregung wirksam<sup>3</sup>, im ersten Fall die Bremsstrahlung und die Linien der Kupfer-K-Serie. Aus Intensitätsgründen ist die K-Eigenstrahlung für die Erregung besser geeignet als die L- oder M-Strahlung.

Bei dicht benachbarten Linien ist die Abhängigkeit von der Röhrenspannung  $V$  nach Gl. (26) praktisch ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis; z. B. änderte sich dieses Verhältnis nach v. Hevesy, Böhm und Faessler für  $V K_{\alpha_2} : Ti K_{\beta_1}$  nur um 2%, wenn die Spannung von 20 kV verdoppelt wurde.

Der Einfluß der verschiedenen großen Schwächung der Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  zweier benachbarter Linien durch den Zusatz eines dritten Elementes ist im allgemeinen gering, abgesehen von dem besonders

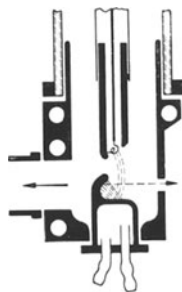


Abb. 121. Seemann-Röntgenröhre für gemischte Erregung.

<sup>1</sup> Vgl. auch Abb. 21–23. Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg.

<sup>2</sup> Durch wahlweise anzuschraubende Ansatzstücke kann auch die lange vom Mittelteil isolierte Elektrode als Sekundärkathode eingesetzt werden.

<sup>3</sup> Die Linien einer Serie sind immer langwelliger als die Absorptionskante und können daher die betreffende Eigenstrahlung der gleichen Atomart nicht anregen.





angereichert. Neben Eisen fand sich in dem Rest Wolfram in großer Menge und etwas Chrom vor. Eine solche Vereinigung von chemischen und röntgenspektralanalytischen Verfahren ist gerade bei kleinen Konzentrationen häufig sehr zweckmäßig. Von v. Hevesy und Mitarbeitern sind eine Reihe von Mineralanalysen ohne chemische Vorbehandlung mit gutem Ergebnis ausgeführt worden, die zeigen, daß die Sekundärerregung auch beim gleichzeitigen Auftreten vieler Elemente richtige Analysenwerte liefert.

Sehr wichtig ist die zweckmäßige Auswahl der Vergleichslinien. Nicht in allen Fällen ist es möglich, wie in Zahlentafel 33, Linienpaare ausfindig zu machen, die gegen Absorption und Erregung durch ein drittes Element unempfindlich sind. In den Tafeln von v. Hevesy, Böhm und Faessler sind für jedes Linienvergleichspaar von zwei Elementen die dazwischenliegenden Kanten störender dritter Elemente angegeben<sup>1</sup>. Als Beispiel für die erreichbaren Genauigkeiten sind in Zahlentafel 34 einige Platinanalysen von Schreiber angegeben, die ebenfalls mit Sekundärerregung des Spektrums gewonnen worden sind.

Zahlentafel 34.

Sollwert		Röntgenspektroskopischer Wert	
Iridium %	Osmium %	Iridium %	Osmium %
19,5	19,5	{ 20,3 19,2	{ 20,2 19,3
5,3	3,5	5,5	3,7
4,5	4,5	4,4	4,4

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Einführung der Kalterregung des Spektrums einen grundsätzlichen Fortschritt bedeutet, weil dadurch die Röntgenspektralanalyse zu einem allgemein<sup>2</sup> anwendbaren Verfahren geworden ist, während die Primärerregung des Spektrums stets auf besonders günstige Fälle beschränkt ist. Der erhebliche Nachteil besteht in der Verlängerung der Aufnahmedauer etwa im Verhältnis 1:10. Dieser Nachteil hat auch bisher die Vorzüge der Kalterregung des Spektrums für qualitative Analysen noch nicht zur praktischen Geltung kommen lassen; infolge des Fehlens der kontinuierlichen Schwärzung der Bremsstrahlung auf den Aufnahmen mit Sekundärerregung ist theoretisch die Möglichkeit gegeben, so kleine Konzentrationen eines Elementes noch nachweisen zu können, wie sie bei Primärerregung nicht mehr feststellbar sind. Es ist dies dann nur eine Frage der Belichtungsdauer.

Vergleich von Ta  $L_{\beta_1}$  mit Ir  $L_{\alpha_1}$  bzw. Os  $L_{\alpha_1}$ ; zugemischtes Element: Ta.

<sup>1</sup> Der quantitativen Bestimmung muß in diesem Fall eine qualitative Analyse vorausgehen, um festzustellen, ob eines der „störenden Elemente“ sich unter den Hauptbestandteilen findet. Je nachdem ist dann eines der möglichen Linienpaare der Zahlentafel zu wählen.

<sup>2</sup> Auf die im Einzelfall zu beachtenden Gesichtspunkte ist oben hingewiesen.

## 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 durch-

strahlten Masse  $p$  des betreffenden Elementes in einfacher Weise<sup>1</sup> abhängig:

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-c \cdot p}. \quad (30)$$

$p$  ist die von einem Strahlenbündel von 1 qcm durchsetzte Masse und wird gemessen in g/qcm.

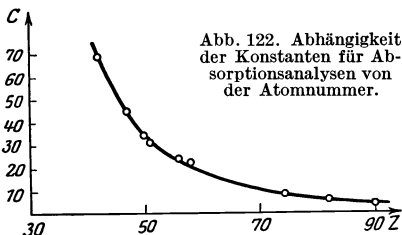
Die für jedes Element charakteristische Konstante  $c$  kann theoretisch aus den Absorptionsgesetzen berechnet werden; sie ist gleich der Differenz der Werte

Zahlentafel 35.  
Zahlenwerte der Konstanten  $c$ .

Element	K-Absorptionskante	LIII-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

des Massenabsorptionskoeffizienten beiderseits der Absorptionskante. Direkte experimentelle Bestimmungen durch Verwendung von absorbierenden Schichten mit bekannter Masse ergaben die in Zahlentafel 35

enthaltenen Werte. Die Werte für die zwischenliegenden Elemente können durch Intrapolation aus der Kurve Abb. 122 erhalten werden.



Die von einem 1 qcm großen Strahlenbündel durchstrahlte Masse  $P$  des Stoffes, der das zu bestimmende Element enthält, wird durch

Ausmessen 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 Aufnahmezeiten zu vermeiden; zu kleine Absorptionssprünge andererseits sind auch nicht günstig, weil der Fehler bei der Ausmessung<sup>2</sup> sehr groß ist. Um mit kleinen

<sup>1</sup> Die Gleichung 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.

<sup>2</sup> Am günstigsten ist es, wenn  $\frac{I_2}{I_1}$  zwischen 0,3 und 0,7 liegt.

Stoffmengen auskommen zu können, wird die absorbierende Schicht an der Stelle des kleinsten Strahlungsquerschnittes, hinter dem Spalt des Spektrographen, angebracht. Pulverförmige Stoffe, die schwerlöslich sind, werden nach vorhergegangener sorgfältiger Zerkleinerung mit Graphit vermischt<sup>1</sup> in eine Hartgummiküvette eingefüllt, deren Ausdehnung in der Strahlrichtung 5 bis 10 mm beträgt. In gleicher Weise werden Lösungen untersucht; zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen durch Verdunstung infolge der Wärmestrahlung der Röntgenröhre muß die Küvette mit einem dicht schließenden Deckel versehen sein. Die für Untersuchungen im langwelligen Spektrum erforderlichen dünnen Schichten werden dadurch hergestellt, daß Lösungen in bekannter Menge von Filtrierpapierblättern aufgesogen werden.

Die zur Erzeugung eines Absorptionssprunges bestimmter Größe erforderliche Menge eines Stoffes nimmt mit der Atomzahl des betreffenden Elementes stark ab (Zahlentafel 36); bei hochatomigen Elementen ist daher die  $L_{III}$ -Absorptionskante für die Messung günstiger gelegen als die K-Absorptionskante.

Für Elemente mit niederer Atomzahl als Molybdän ist die Absorptionsanalyse weniger geeignet, weil die Expositionszeiten wegen der starken Absorption<sup>2</sup> der Strahlen sehr groß werden.

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  $\lambda_A$  der Absorptionskante, weil sonst das Intensitätsverhältnis zu beiden Seiten der Kante durch die Überdeckung der in zweiter Ordnung reflektierten kurzwelligeren Strahlen gefälscht wird. Der Scheitelwert der Spannung soll höchstens das 1,8fache der nach Gl. (10) zur Erzeugung der Wellenlänge  $\lambda_A$  erforderlichen Spannung betragen.

<sup>1</sup> 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 mehrmals geschüttelt wird, so daß die Körner ihre Lage verändern.

<sup>2</sup> Die Absorptionskante rückt mit abnehmender Atomzahl des Elementes immer mehr in das langwellige Gebiet des Spektrums.

Zahlentafel 36.

Mindestmenge in mg/qcm zur Erzeugung eines eben noch wahrnehmbaren Absorptionssprunges (Intensitätsunterschied beiderseits der Kante 5%).

Element	K-Absorptionskante	$L_{III}$ -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

Als Strahlungsquelle dienen technische Röntgenröhren mit Wolfram-anoden oder bei störender Lage der Wolframlinien solche mit Molybdän-anoden.

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-

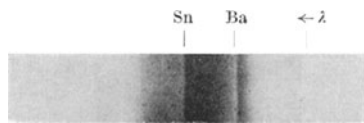


Abb. 123. Absorptionssprung von Zinn und Barium.

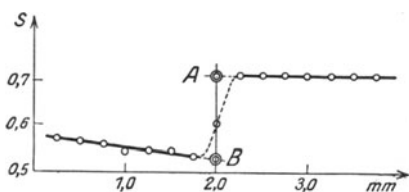


Abb. 124. Photometrierung der Aufnahme Abb. 123.

kleiner Bereiche zu messen gestattet. Günstig ist ein Entwicklungsverfahren, das einen möglichst geradlinigen Anstieg der Schwärzungskurve (Abb. 64) liefert, weil dann das Schwärzungsverhältnis direkt gleich dem gesuchten Intensitätsverhältnis ist. Die Anwendung von Verstärkungsschirmen ist daher nicht möglich.

Das Ergebnis der Ausmessung des mit einem großen Seemann-Spektrographen (0,3 mm Spalt, Lochkamera, Steinsalzkrystall) in 2 Stunden<sup>1</sup> bei 5 mA und 60 kV erhaltenen Spektrogrammes (Abb. 123) ist in Abb. 124

dargestellt. Beiderseits der Absorptionskante wird die Schwärzung an 7 Punkten in Abständen von  $\frac{1}{4}$  mm gemessen.

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

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{0,533 - 0,18}{0,715 - 0,18} = 0,66.$$

Liegen zwei Absorptionskanten nebeneinander, so ist ein großes Auflösungsvermögen (fehlerfreier Kristall, enger Spalt, großer Plattenabstand) erforderlich.

Zur Beurteilung der Meßfehler sind in Zahlentafel 37 einige Bestimmungen an Bariumchloridlösungen verschiedener Konzentration mitgeteilt. Angewandt wurde zur Analyse je 1 cem der Lösung.

Von Moxnes wird zur Messung des Absorptionssprunges statt der Bremsstrahlung das Intensitätsverhältnis zweier, beiderseits der Absorptionskante gelegener Spektrallinien, die beide gleiche Erregungsspannung haben müssen, verwandt, z. B.  $WL_{\beta_3}$  und  $L_{\beta_4}$  bei einer Zinkbestimmung. Der Vorzug des Verfahrens ist die größere Intensität

<sup>1</sup> Mit den neueren Spektrographen und Röhren verkürzt sich diese Zeit auf einen Bruchteil.

der Linie gegenüber derselben Wellenlänge der Bremsstrahlung; eine gewisse Beschränkung in der Anwendung besteht darin, daß sich nicht immer geeignet gelegene Linien finden lassen.

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 Absorptionssprunges zu klein gefunden (etwa<sup>1</sup> um 5%, wenn die Fremdelemente 10mal so stark absorbieren). Praktisch ist diese Einschränkung nicht von großer Bedeutung, da Stoffe mit stark absorbierenden

Zahlentafel 37.

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

Zusätzen wegen der langen Belichtungszeit für die Absorptionsanalyse an sich ungeeignet sind. Vor der chemischen Analyse hat die Absorptionsanalyse den Vorzug, nur geringer Stoffmengen zu bedürfen (15 bis 30 mg) und in manchen Fällen die Untersuchung zerstörungsfrei durchführen zu können, z. B. bei Glasproben. Lichtempfindliche Lösungen wie AgCl sind dagegen auszuschließen, weil sie sich unter der Röntgenstrahlungswirkung zersetzen.

Zur Veranschaulichung des Verfahrens sind zwei Beispiele von Analysen angefügt:

a) Bariumbestimmung einer Glassorte.

Von dem 0,9 mm dicken Glas wurde ein 48,0 qcm großes Stück mit der Masse von 10,789 g vor der Eintrittsöffnung eines Seemann-Spektrographen befestigt. Die Aufnahmezeit betrug 90 Minuten bei 55 kV, 5 mA und 24 cm Abstand des Brennflekes der Röhre vom Spalt des Spektrographen. (Lochkamera, 0,3 mm Spalt, Schwenkung um 2° von 230 bis 430 XE.) 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  $p$  und die Glasmenge  $P$  ist somit nach Gl. (30)

$$p = \frac{0,288}{c_{\text{Ba}}} = \frac{0,288}{24} = 0,012 \text{ g} \quad \text{und} \quad P = \frac{10,789}{48,0} = 0,220 \text{ g.}$$

<sup>1</sup> Zahlentafeln zur Abschätzung des Fehlers bei Glocker und Frohnmayer, S. 387.

Das Glas enthält also  $\frac{12}{220} = 5,45\%$  Barium, während die chemische Analyse 5,8% ergab.

Der Zeitaufwand für die Röntgenanalyse war wesentlich kleiner, er betrug einschließlich des Photometrierens, aber ausschließlich der Aufnahmedauer etwa 2 Stunden.

b) Bestimmung des Wismutgehaltes einer Legierung.

Vermischung der gepulverten Legierung ( $P = 0,566$  g/qcm) mit Holzkohlepulver. Belichtungszeit  $3\frac{1}{2}$  Stunden bei 160 kV und 8 mA. Gefundene Wismutmenge  $p = 0,0287$  g/qcm, somit Wismutgehalt 5,07% statt 5,3% bei der chemischen Analyse.

Bei einer anderen Legierung ergab sich 1,18% Wismut statt 1,1% bei der chemischen Bestimmung.

## V. Feinstrukturuntersuchung.

### 15. Überblick über die verschiedenen Verfahren der Feinstrukturuntersuchung und ihre Anwendungsgebiete.

Die Beobachtung der Beugung der Röntgenstrahlen in einem Stoff ermöglicht eine Unterscheidung zwischen kristallinen und amorphen Körpern; im amorphen Stoff liegen die Atome regellos durcheinander, im Kristall sind sie gesetzmäßig angeordnet und geben so Anlaß zum Entstehen von Röntgenbeugungsbildern (Röntgeninterferenzbildern<sup>1</sup>). Die weit überwiegende Mehrzahl aller chemischen Stoffe, insbesondere der metallischen Stoffe, ist kristallin; viele als amorph angesehenen Stoffe haben sich bei der Röntgenuntersuchung als kristallin erwiesen. Die kristallinen Werkstoffe bestehen im allgemeinen nicht aus einem einzigen Kristall, sondern aus einer großen Zahl kleiner Kriställchen, die nach Tammann „Kristallite“ genannt werden, um den Unterschied gegenüber einem frei gewachsenen Kristall zum Ausdruck zu bringen; die Begrenzungsflächen sind bedingt durch die zufällige Berührung mit den Nachbarkriställchen beim Erstarren der Schmelze, während beim freien Kristall eine für die Kristallart kennzeichnende Flächenform sich ausbildet. In bezug auf den inneren Aufbau aus Atomen besteht aber kein Unterschied.

Während die Röntgenspektralanalyse die in einem Stoff vorhandenen Atomarten, unabhängig von der Form ihres Vorkommens als Element, Verbindung, Mischkristall usf. zu ermitteln gestattet, kann die Feinstrukturuntersuchung darüber hinaus feststellen, in welcher chemischen Verbindung z. B. ein Atom auftritt, da jedes Element, jede Verbindung, jeder Mischkristall eine bestimmte ihm eigentümliche und aus dem Röntgenbeugungsbild erkennbare Atomanordnung (Raumgitter) besitzt. Die Frage, ob z. B. eine Glassorte kupferhaltig ist, hat die Spektralanalyse zu beantworten. Ob das Kupfer in amorpher oder kristalliner Form vorkommt, ob es als Element oder als Verbindung kristallisiert, das zu entscheiden ist die Aufgabe der Feinstrukturuntersuchung.

Die Verfahren der Feinstrukturuntersuchung lassen sich in zwei Gruppen einteilen, je nachdem die Beugung am Einzelkristall oder an

---

<sup>1</sup> Die Strahlung, die durch das Zusammenwirken der von den einzelnen Teilchen gebeugten Lichtstrahlen zustande kommt, heißt in der Optik Interferenzstrahlung.

einem Kristallhaufwerk<sup>1</sup> beobachtet wird. Zur ersten Gruppe gehört die Laue-Aufnahme und das Drehkristallverfahren, zur zweiten Gruppe das Debye-Scherrer-Verfahren und die Fasertextaufnahme. Bei der Laue-Aufnahme wird die aus einer Vielheit von Wellenlängen bestehende Strahlung einer technischen Röntgenröhre benützt, während für die übrigen drei Verfahren eine Strahlung mit nur einer<sup>2</sup> Wellenlänge benötigt wird. Diese verschiedenen Verfahren liefern Interferenzflecken oder -ringe oder -linien, die im folgenden kurz als Röntgenreflexe bezeichnet werden. Jeder Reflex liefert drei Bestimmungsstücke:

Lage	Schärfe (Breite)	Intensität.
------	------------------	-------------

Die Auswertung der Feinstrukturaufnahmen hat sich lange auf die geometrischen Daten des Bildes beschränkt. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, in bezug auf die recht verwickelten Gesetze der Interferenzintensitäten eine gewisse Klarheit zu erzielen und die erforderlichen Unterlagen für praktische Untersuchungen zu schaffen. Von den Anwendungsgebieten der Feinstrukturaufnahmen seien einige, besonders wichtige, kurz genannt:

1. Der Identitätsnachweis eines Stoffes beruht auf dem Vergleich des Feinstrukturbildes mit dem eines Stoffes von bekanntem Gitter. Eine besondere mathematische Auswertung der Aufnahme ist nicht erforderlich.

2. Die Feststellung von kleinen Änderungen eines bekannten Gitters, z. B. bei Ausscheidungsvorgängen von Legierungen, erfolgt durch genaue Messung der Lageänderung der Reflexe.

3. Die Erforschung der Kristallstruktur zur Bestimmung der Atomanordnung in der Elementarzelle des Gitters benützt in erster Linie die Lage der Reflexe; bei verwickelten Strukturen muß sie aber auch Gebrauch machen von den Intensitäten der Reflexe. Unter Umständen ist hierzu ein erheblicher mathematischer Aufwand erforderlich. Die eigentliche Strukturbestimmung gehört nicht in das Gebiet der Werkstoffprüfung mit Röntgenstrahlen; beide Gebiete berühren sich aber aufs engste infolge der großen Bedeutung der Strukturforschung für die Legierungskunde.

4. Die quantitative Bestimmung der Mengenanteile zweier kristalliner Stoffe beruht auf der Auswertung der Interferenzintensitäten der beiden Raumgitter.

5. Die Messung der Größe von submikroskopischen Kriställchen geht aus von der Beobachtung, daß die Breite der Röntgenreflexe

<sup>1</sup> Auch „polykristalline“ Stoffe genannt; hierher gehören z. B. die technisch verarbeiteten Metalle.

<sup>2</sup> Betr. der Erzeugung homogener Strahlung vgl. Zahlentafel 3 und Abschnitt 29 A.



mit abnehmender Kristallgröße zunimmt; sie gibt gleichzeitig Auskunft über die Form der kristallinen Teilchen.

6. Die kristallographische Orientierung eines Einkristalles kann aus der Feinstrukturaufnahme bei bekannter Gitterstruktur durch geometrische Betrachtungen abgeleitet werden.

7. Die gesetzmäßige Anordnung von Kristalliten (Textur) in Faserstoffen, Drähten, Blechen usf. ergibt sich aus der Lage der Häufungsstellen der Reflexe.

8. Zur Bestimmung von elastischen Spannungen in Werkstoffen dient eine genaue Messung sehr kleiner Verschiebungen der Röntgenreflexe infolge der durch die Spannungen hervorgerufenen Gitterdehnungen. Auf diese Weise können sowohl Spannungen bei Beanspruchung durch äußere Kräfte als auch Eigenspannungen des Werkstückes ermittelt werden.

## 16. Kristallographische Grundlagen

### A. Eigenschaften und Einteilung der Kristalle.

Der bei der Betrachtung unmittelbar erkennbare Unterschied zwischen kristallinen und nichtkristallinen (amorphen) Körpern besteht in der regelmäßigen Gestalt des Kristalles, in der Begrenzung durch Ebenen anstatt durch gekrümmte Flächen. Dazu kommt als weitere wesentliche Verschiedenheit die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften (Lichtbrechung, Festigkeit, Löslichkeit, Wachstumsgeschwindigkeit 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; die Lösungsgeschwindigkeiten der beiden Flächen in Dichloressigsäure verhalten sich wie 2 : 1, in Milchsäure wie 1 : 1,4 (Glauner und Glocker).

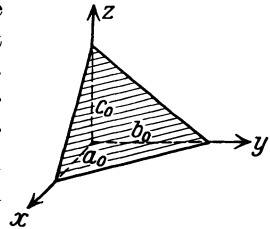


Abb. 125. Ebene mit Achsenkreuz.

Diese Richtungsabhängigkeit 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. 125)  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  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 Achsenabschnitte  $a_1, b_1, c_1$  einer zweiten Fläche zu der der ersten Fläche sich verhalten, wie

$$a_1 : b_1 : c_1 = m a_0 : n b_0 : p c_0, \quad (31)$$

wobei  $m, n, p$  rationale, zumeist einfache Zahlen sind (Rationalitätsgesetz). Das Verhältnis der „Ableitungskoeffizienten“  $m : n : p$  läßt sich somit immer durch ganze Zahlen ausdrücken.

Man gibt 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 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.

Bei der Ausmessung eines Topaskristalles werden z. B. 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.	$m = 2$	$n = 1$	$p = \frac{4}{3},$	„	$m : n : p = 6 : 3 : 4$
„	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.	$h : k : l = 1 : 1 : \frac{1}{\infty}$	„	$= 1 : 1 : 0.$

Ebenen, deren Indizes sich um einen Zahlenfaktor unterscheiden (243) bzw. (486), sind zueinander parallel, wie an Hand der Abb. 125 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 des Kristalles), was für das Verhältnis der Achsenabschnitte  $a_1 : b_1 : c_1$  nicht gilt<sup>1</sup>; da bei der Ausdehnung des Kristalles die Achsenabschnitte sich stetig ändern, so sind diese im allgemeinen irrationale Zahlen.

<sup>1</sup> Mit Ausnahme der Fälle, in denen mehrere Achsen gleichwertig sind (z. B. kubisches System).

Die Benützung der Indizes ermöglicht nun eine sehr einfache Beschreibung der Lage von Kristallebenen. Wird das Achsenkreuz so gewählt, daß die Länge der 3 Achsen sich verhalten wie die Achsenabschnitte der Grundfläche, das heißt 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  $(h k l)$  eindeutig die Lage einer Ebene 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  $(001)$  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. 126). Entsprechend bedeutet

- (100) die Ebene parallel zu der  $b$ - und  $c$ -Achse im Abstand 1,
- (010) „ „ „ „ „  $a$ - „ „ „ 1.

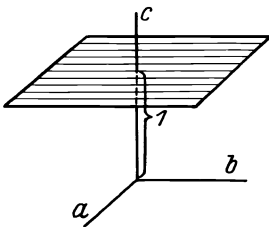


Abb. 126. Ebene (001).

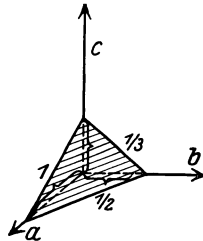


Abb. 127. Ebene (123).

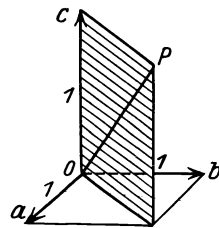


Abb. 128. Ebene  $(\bar{1}10)$ .

Die Ebene in Abb. 127 hat die Achsenabschnitte 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ; die Länge der Einheitsstrecke auf jeder Achse ist durch die Länge des Pfeiles angegeben. Die Indizes lauten

$$h:k:l = \frac{1}{1} : \frac{1}{\frac{1}{2}} : \frac{1}{\frac{1}{3}} = 1:2:3.$$

Ebenen, die die negativen Äste des Achsenkreuzes schneiden, haben negative Indizes, wobei das Minuszeichen über die Zahl gesetzt wird. Die Ebene  $(h k l)$  und die Ebene  $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$  sind zueinander parallel.

Die Ebene in Abb. 128 halbiert den Winkel zwischen den Achsen  $a$  und  $b$ . Das Verhältnis der Achsenabschnitte ist  $\bar{1}:1:\infty$ , also lauten die Indizes  $(\bar{1}10)$  oder damit gleichbedeutend  $(1\bar{1}0)$ .

Alle Ebenen, die sich in parallelen Kanten schneiden, d. h. zu einer Geraden parallel liegen, werden als Ebenen einer „Zone“ zusammengefaßt; 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 3 Achsen geltenden Maßeinheiten ausgedrückt und ihre Verhältniszahlen durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor umgeformt, daß sie ganzzahlig werden, ohne einen gemeinsamen Teiler zu enthalten. Diese Verhältniszahlen der Koordinaten heißen „Indizes der Geraden“ und werden zur Unterscheidung von den Indizes einer Ebene in eckigen Klammern angeschrieben. [100] ist z. B. die  $a$ -Achse

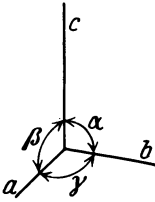


Abb. 129. Triklone Achsen.

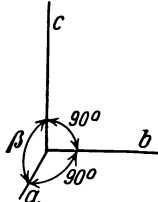


Abb. 130. Monokline Achsen.

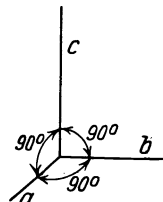


Abb. 131. Rhombische Achsen.

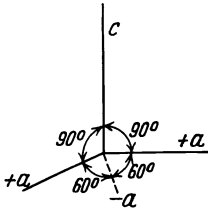


Abb. 132. Hexagonale Achsen.

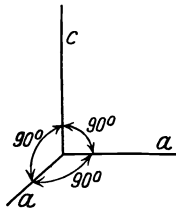


Abb. 133. Tetragonale Achsen.

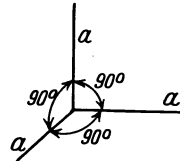


Abb. 134. Kubische Achsen.

oder eine zur  $a$ -Achse parallele Gerade. Die Gerade  $OP$  in Abb. 128 hat die Indizes [111], 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. (100), (110), (111) usw., wenn ein geeignetes Achsenkreuz als Bezugssystem zugrunde gelegt wird.

Zur Beschreibung sämtlicher Kristalle erweisen sich nun folgende 6 Achsensysteme als ausreichend (Abb. 129 bis 134):

triklin: 3 verschieden lange Achsen, die miteinander 3 verschiedene Winkel bilden.

monoklin: 3 verschieden lange Achsen, von denen eine auf den beiden anderen senkrecht steht.

rhombisch: 3 verschieden lange Achsen, die miteinander lauter rechte Winkel bilden.

hexagonal: 3 Achsen, von denen 2 gleich lang sind (Nebenachsen), auf der dritten (Hauptachse) senkrecht stehen und unter sich einen Winkel von  $120^\circ$  bilden.

oder<sup>1</sup> 4 Achsen, von denen 3 gleich lang sind (Nebenachsen), auf der vierten (Hauptachse) senkrecht stehen und unter sich je Winkel von 120° bilden.

tetragonal: 3 aufeinander senkrechte Achsen, von denen 2 gleich lang sind.

kubisch: 3 gleich lange, aufeinander senkrechte Achsen.

Entsprechend den 6 verschiedenen Achsenkreuzen teilt man die Kristalle in 6 verschiedene Kristallsysteme ein mit den Bezeichnungen, kubisches System (auch reguläres System genannt), tetragonales System usf.

Im hexagonalen System lassen sich eine Reihe von Kristallen in besonders einfacher Weise beschreiben, wenn ein rhomboedrisches Achsenkreuz benützt wird (drei gleich lange Achsen, die gleiche Winkel miteinander bilden). Mitunter wird daher als 7. Kristallsystem das „rhomboedrische System“ aufgeführt. Da sich aber auch die rhomboedrischen Kristalle mit dem hexagonalen Achsenkreuz völlig beschreiben lassen, so spricht man besser von einer rhomboedrischen Unterabteilung des hexagonalen Systemes.

Zur Beschreibung eines Kristalles sind je nach der Art des Systemes, dem er zuzuordnen ist, verschiedene Bestimmungstücke erforderlich. Diese sind in Zahlentafel 38 zusammengestellt, wobei hervorzuheben ist, daß es für die kristallographische Beschreibung nur auf das Verhältnis der Achsenlängen, nicht auf die absolute Größe derselben ankommt. Die absolute Größe der Achsen ist erst durch die Röntgenuntersuchung meßbar geworden.

Eine wichtige Eigenschaft der Kristalle, die gesetzmäßige durch Symmetrieprinzipien geregelte Wiederholung der Ebenen an ein und demselben Kristall ist bisher unerwähnt geblieben. Betrachtet man z. B. einen in Würzelform kristallisierenden Körper (Abb. 135), 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

Zahlentafel 38.

Kristallsystem	Zahl der Bestimmungstücke	
	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 geregelte Wiederholung der Ebenen an ein und demselben Kristall ist bisher unerwähnt geblieben. Betrachtet man z. B. einen in Würzelform kristallisierenden Körper (Abb. 135), 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

Bei dreigliedriger Indizierung werden die Indizes gleichartiger Flächen verschieden. Bei viergliedriger Indizierung wird diese Unannehmlichkeit vermieden. Der dritte Index  $i$  ist durch die beiden ersten  $h$  und  $k$  bedingt; es ist nämlich  $h+k+i=0$ , wenn die dritte Nebenachse mit ihrem negativen Ast den Winkel zwischen den beiden anderen Nebenachsen halbiert.

<sup>1</sup> Bei dreigliedriger Indizierung werden die Indizes gleichartiger Flächen verschieden. Bei viergliedriger Indizierung wird diese Unannehmlichkeit vermieden. Der dritte Index  $i$  ist durch die beiden ersten  $h$  und  $k$  bedingt; es ist nämlich  $h+k+i=0$ , wenn die dritte Nebenachse mit ihrem negativen Ast den Winkel zwischen den beiden anderen Nebenachsen halbiert.

Symmetrieebene. Außer Symmetrieebenen sind besonders wichtig Symmetrieachsen. Der in Abb. 136 dargestellte Kristall ist symmetrisch in bezug auf die Gerade  $AA'$  als Drehachse. Man nennt in diesem Fall die Symmetrieachse  $AA'$  4-zählig, weil jedesmal nach einer Drehung um den 4. Teil von  $360^\circ$ , also um  $90^\circ$ , zur Drehachse gleich geneigte Ebenen miteinander zur Deckung gelangen, so daß der Kristall für einen Beschauer in jeder der 4 Stellungen genau den gleichen Anblick bietet.

Das Vorhandensein einer Symmetrieeigenschaft bedeutet eine Vereinfachung in der Beschreibung kristallographischer Körper. Bei dem Kristall in Abb. 136 ist es z. B. nicht nötig, die Lage sämtlicher 12 Ebenen anzugeben; es genügt die Angabe der Lage der 3 schraffiert

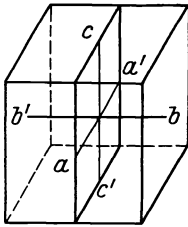


Abb. 135. Würfel mit Symmetrieebene.

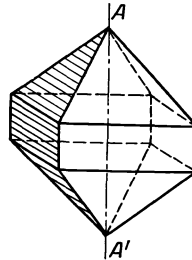


Abb. 136. Kristall mit vierzähliger Symmetrieachse.

gezeichneten Ebenen, sowie der Richtung der vierzähligen Symmetrieachse. Die Orientierung der übrigen neun Ebenen ist damit schon eindeutig bestimmt.

Die durch Symmetrieeoperationen 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. Zerreibfestigkeit, 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 6- oder 3-zählige, aber keine 4-zähligen Symmetrieachsen).

Holoedrische (Vollflächner) Klasse wird diejenige Klasse jedes Systems genannt, welche 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 8 gleichwertigen Flächen ein Tetraeder mit 4 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, Schönfliess 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.

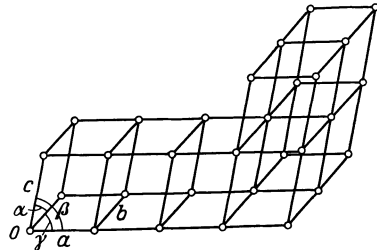


Abb. 137. Triklinen Raumgitter.

Das Innere eines Kristalles ist nicht gleichmäßig 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 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. 137 gezeichneten einfachen Anordnung, die nur 1 Atom<sup>1</sup> 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,

<sup>1</sup> 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.

der „Elementarzelle“, erzeugt werden kann, heißt „Raumgitter“. Zur Beschreibung<sup>1</sup> 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 Achsenlängen<sup>2</sup> und die Kantenwinkel sind gleich den Achsenwinkeln. Die Elementarzelle einiger einfacher Raumgitter<sup>3</sup> mit je 1 Atom pro Zelle ist in den

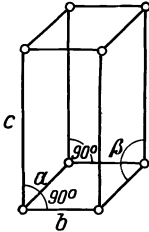


Abb. 138.  
Monoklines Raumgitter.

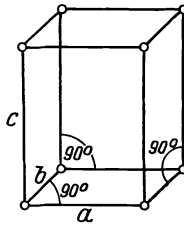


Abb. 139.  
Rhombisches Raumgitter.

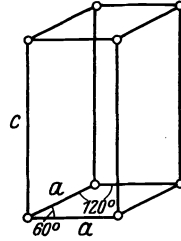


Abb. 140.  
Hexagonales Raumgitter.

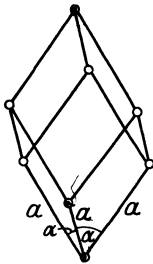


Abb. 141.  
Rhomboedrisches Raumgitter.

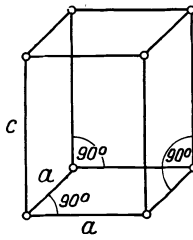


Abb. 142.  
Tetragonales Raumgitter.

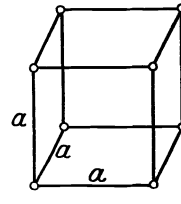


Abb. 143.  
Kubisches Raumgitter.

Abb. 138 bis 143 gezeichnet. Für kubische Kristalle hat z. B. die Elementarzelle die Form eines Würfels, da die drei Kanten gleich lang sind und aufeinander senkrecht stehen.

Die bisher besprochenen Raumgitter haben alle die Eigenschaft gemeinsam, daß durch Verschiebung eines beliebig herausgegriffenen Atomes in drei<sup>4</sup> bestimmten Richtungen um je eine gegebene Strecke,

<sup>1</sup> Bei Raumgittern, die mehr als 1 Atom pro Gitterzelle enthalten, ist außerdem die Angabe der Lage der Atome in der Zelle erforderlich.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> Nicht alle Strukturen der Kristalle der rhomboedrischen Unterabteilung des hexagonalen Systemes lassen sich mit einer rhomboedrischen Gitterzelle (Abb. 141) beschreiben, sondern nur diejenigen, für welche die sog. Rhomboederbedingung erfüllt ist (Näheres siehe Abschnitt 29 B).

<sup>4</sup> Damit ein räumliches Gebilde entsteht, dürfen die drei Richtungen nicht in einer Ebene liegen.



die in den drei Richtungen verschieden sein kann, die Lage aller übrigen Atome der Reihe nach hergestellt werden können. Diese Gitter sind also eindeutig gekennzeichnet durch die Angabe der Richtung und Größe der drei Verschiebungen (Translationen<sup>1</sup>) und werden daher „einfache Translationsgitter“ genannt.

Die Translationsgitter („Bravaisgitter“) sind besonders wichtige Spezialfälle von Raumgitter weil sich jedes noch so verwickelte 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 raumzentriert kubischen

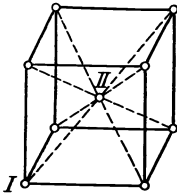


Abb. 144. Kubischraumzentriertes Raumgitter.

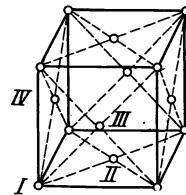


Abb. 145. Kubischflächenzentriertes Raumgitter.

Raumgitter (Abb. 144) 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. 145) entsteht durch Ineinanderfügen von 4 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. 145). Da nach den früheren Darlegungen bei einer Verschiebung in den Translationsrichtungen um eine Strecke gleich der Kantenlänge 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. 143), daß außer den Eckpunkten die Mitten sämtlicher Flächen des Würfels mit Atomen besetzt sind.

Die 4 Atome (I, II, III, IV in Abb. 145), welche die Anfangspunkte der vier Gitter bilden, nennt man die „Basis“. Solche Gitter werden häufig zur Unterscheidung von den einfachen Translationsgittern als „Gitter mit Basis“ bezeichnet. Die Koordinaten für jedes Atom der

<sup>1</sup> In den in Abb. 137 bis 143 gezeichneten Raumgittern stimmen die kürzesten Translationen mit den Kanten der Elementarzelle, der Größe und Richtung nach überein.

Basis werden angegeben in Bruchteilen der Kantenlänge der Elementarzelle; also

flächenzentriert-kubisch				raumzentriert-kubisch			
I. Atom . . .	0	0	0	I. Atom . . .	0	0	0
II. „ . . .	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	II. „ . . .	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
III. „ . . .	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$				
IV. „ . . .	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				

Die Zelle des flächenzentriert-kubischen Gitters enthält<sup>1</sup> 4 Atome, die des raumzentriert-kubischen Gitters 2 Atome.

Die Zahl der Atome in der Zelle kann aus dem Volumen der Zelle und der Dichte des Kristalles berechnet werden [vgl. Gl. (43)].

Es ist nicht erforderlich, daß die verschiedenen ineinandergestellten Raumgitter von Atomen verschiedener Art besetzt sind. Beim flächenzentriert-kubischen Gitter enthalten alle vier Raumgitter Atome gleicher Art (Kupfer, Silber, Aluminium und andere Metalle). Als Beispiel für das raumzentriert kubische Gitter mit nur einer Atomart seien die Metalle

Wolfram, Molybdän, Tantal aufgeführt. Bei Besetzung mit 2 Atomarten entsteht hieraus das als Cäsiumchloridtypus bekannte Gitter, in dem viele Metallverbindungen kristallisieren (CuZn, CuPd usw.).

Jedes Raumgitter kann man sich auf beliebig viele Arten zerlegt denken in parallele Ebenen, die sich in gleichen Abständen folgen und die „Netz-

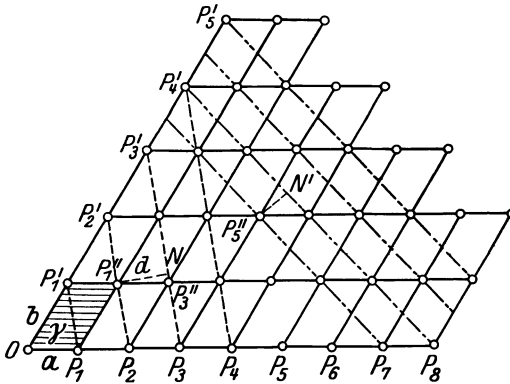


Abb. 146. Netzebenen.

ebenen“ genannt werden. Diese Bezeichnung ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich die Atombelegung einer solchen Ebene, z. B. einer horizontalen Schicht des in Abb. 137 dargestellten Raumgitters aufzeichnet (Abb. 146), wobei zur Vereinfachung angenommen sei, daß die *c*-Achse auf der *a*- und *b*-Achse senkrecht stehe. Die Atome bilden ein Netz mit parallelogrammförmigen Maschen. Die Netzebene (110) schneidet die Zeichenebene in der Geraden  $P_1 P_1'$ . Alle dazu parallelen Ebenen, die immer durch das nächste Atom auf den Achsen *a* und *b* gezogen werden können, schneiden ebenfalls gleiche Strecken<sup>2</sup> auf den Achsen *a* und *b* ab und besitzen somit auch die Indizes (110).

<sup>1</sup> Bei der Abzählung der Atome pro Zelle ist zu beachten, daß die Atome auf den Seitenflächen gleichzeitig zwei Würfeln angehören und mit  $\frac{1}{2}$  zu rechnen sind. Das Atom in der Mitte des Würfels gehört dagegen nur einem Würfel an.

<sup>2</sup> Es ist zu beachten, daß auf den beiden Achsen mit verschiedenen Maßeinheiten ( $a = 0 P_1$  und  $b = 0 P_1'$ ) gemessen wird.

Unter dem „Netzebenenabstand“  $d$  versteht man den senkrechten Abstand zweier aufeinanderfolgender Ebenen derselben Schar. Für die Netzebenen (110) ist  $d = P_1'' \cdot N$ .

Die durch die Atome  $P_3 P_4'$  gezeichnete Linie ist die Spur der Netzebene mit den Achsenabschnitten  $8 : 4 : \infty$ , also mit den Indizes (120). Der gegenseitige Abstand zweier Ebenen dieser Ebenenschar ist kleiner als bei (110), dafür sind aber die Ebenen (110) viel dichter mit Atomen besetzt. Man hat z. B. auf der Geraden  $P_3 P_4'$  eine größere Wegstrecke zurückzulegen, um von einem Atom zum nächsten zu gelangen, als auf der Geraden  $P_4 P_4'$ .

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 Atome<sup>1</sup> (z. B.  $I = P_3 P_3''$  für die Gerade  $P_3 P_3'$ ). 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 häufig<sup>2</sup> als Begrenzungsflächen bzw. als Kanten bei Kristallen auf. Alle am Kristall vorkommenden äußeren Ebenen sind immer parallel mit irgendwelchen Netzebenen des inneren Aufbaus. 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 Kristallsystemes aus den Indizes ( $h k l$ ) der Netzebenen berechnet werden<sup>3</sup>. Für den einfachsten Fall, das kubische Gitter ( $a$  Kantenlänge der Elementarzelle), lautet diese Beziehung:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (32)$$

<sup>1</sup> Translatorisch identisch heißen zwei Punkte eines Raumgitters, die durch eine Verschiebung in den Translationsrichtungen des Gitters miteinander zur Deckung kommen.

<sup>2</sup> Zum Beispiel im kubischen System (001) Würfelebene, (111) Oktaederebene, (011) Rhombendodekaederebene *usf.*

<sup>3</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 B.

## 17. Kristallographische Grundlagen II.

### A. Symmetriegesetze.

Ein tieferes Eindringen in die Struktur der Kristalle erfordert eine eingehendere Behandlung der Symmetrieprinzipien.

Unter einer „Symmetrieeoperation“ versteht man eine geometrische Operation (Spiegelung, Drehung usw.), nach deren Ausführung alle Punkte eines Punktsystemes miteinander zu Deckung kommen. Derartige Operationen werden häufig auch als „Deckoperationen“ bezeichnet. In Abb. 147 kommen alle Punkte des Punkthaufens offenbar dann miteinander zur Deckung, wenn die Zeichnung um eine in 0 zur Zeichenebene senkrechte Achse um  $180^\circ$  gedreht wird. Die gezeichnete Anordnung hat also eine durch 0 gehende 2-zählige Symmetrieachse.

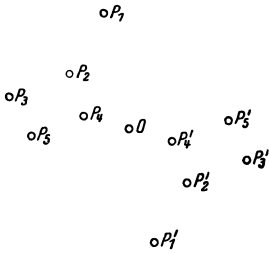


Abb. 147. Punkthaufen mit 2-zähliger Symmetrieachse.

Die Ausführung einer Deckoperation kann in mannigfacher Weise vor sich gehen. Die hierzu benützten 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. 148 bis 152 einige einfache Beispiele gezeichnet.

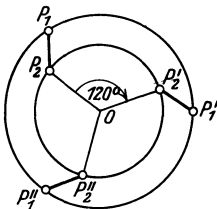


Abb. 148. 3-zählige Symmetrieachse.

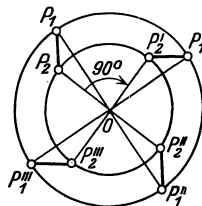


Abb. 149. 4-zählige Symmetrieachse.

Befindet sich in 0 senkrecht zur Zeichenebene (Abb. 148) eine 3-zählige Symmetrieachse, so muß zum Punkt  $P_1$  ein Punkt  $P_1'$  und ein Punkt  $P_1''$  vorhanden sein, so daß nach Drehung um je  $120^\circ$   $P_1$  mit  $P_1'$  bzw. mit  $P_1''$  sich deckt. Entsprechendes gilt für den Punkt  $P_2$ .

Das Auftreten einer 3-zähligen Symmetrieachse bedingt also, daß zu der Strecke  $P_1 P_2$  (z. B. einer Kante des Kristalles) in der gezeichneten

Lage eine gleichwertige Strecke  $P_1 P_2'$  bzw.  $P_1'' P_2''$  (z. B. Kristallkante) vorhanden ist. Die Lage gleichwertiger Strecken beim Auftreten einer 4-zähligen Achse ist aus Abb. 149 zu ersehen. 5-zählige Drehachsen sind kristallographisch nicht möglich, wohl aber 6-zählige.

Um die Lage der 8 Punkte in Abb. 149 zu beschreiben, genügt die Angabe der Lage von  $P_1$  und  $P_2$ , sowie der Richtung der 4-zähligen 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 Lagen gleichwertiger Ebenen beim Auftreten einer Symmetrieachse ableiten. Die Benennungen und gebräuchlichen Abkürzungszeichen für die Symmetrieachsen sind in Zahlentafel 39 zusammengestellt.

Zahlentafel 39. Symmetrieachsen.

Benennung	Deckung erfolgt nach Drehung um je	Zeichen
2-zählige oder digonale Achse	$180^\circ = \frac{360^\circ}{2}$	( )
3-zählige oder trigonale Achse	$120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$	△
4-zählige oder tetragonale Achse	$90^\circ = \frac{360^\circ}{4}$	□
6-zählige oder hexagonale Achse	$60^\circ = \frac{360^\circ}{6}$	◇

Beim Vorhandensein einer Symmetrieebene  $E$  (Abb. 150) treten stets zwei spiegelbildlich gleiche Hälften auf; Symmetrieebene ist gleichbedeutend mit Spiegelebene.

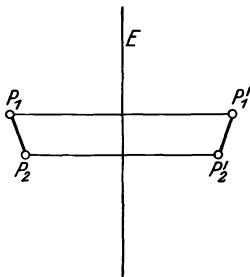


Abb. 150. Symmetrieebene.

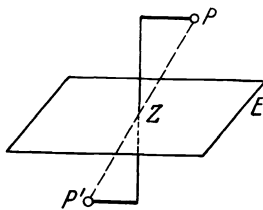


Abb. 151. Symmetriezentrum.

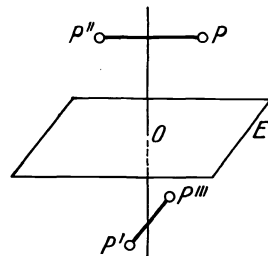


Abb. 152. 4-zählige Drehspiegelachse.

Ein Symmetriezentrum  $Z$  (Abb. 151) 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 Drehachse senkrechten Symmetrieebene. Als Beispiel zeigt Abb. 152 eine 4-zählige Drehspiegelachse. Bei Drehung um  $90^\circ$  um die in 0 auf der Symmetrieebene  $E$  senkrechte Drehachse und Spiegelung an der Ebene  $E$  entsteht aus  $P$  der Punkt  $P'$ , durch Drehung um weitere  $90^\circ$  und Spiegelung an  $E$  der Punkt  $P''$  usw., bis nach Drehung um  $360^\circ$  und Spiegelung die Ausgangslage  $P$  wieder erreicht ist. Sind 4 Punkte so angeordnet, wie in Abb. 152 gezeichnet, so besitzt das Punktsystem eine 4-zählige Drehspiegelachse.

Die in Abb. 151 unter Benützung des Symmetriezentrums abgeleitete Punktlage, kann man sich ebensogut entstanden denken durch eine Drehspiegelung um eine durch  $Z$  gehende 2-zählige Drehspiegelachse.

Kristallographisch möglich sind nur 2-zählige (Symmetriezentrum), 4-zählige und 6-zählige Drehspiegelachsen, die abgekürzt mit  $Z$  bzw.

 bzw.  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 2-zählige oder eine 3-zählige Achse, betrachtet und dann systematisch jedesmal ein weiteres Symmetrieelement hinzufügt. So entsteht z. B. aus Klasse 2, welche als einzige Eigenschaft eine 2-zählige 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 bis 11), dann die Klassen mit Drehspiegelachsen (Klasse 12 bis 14) und schließlich die Klassen (15 bis 32), die sich aus den Klassen 1 bis 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 ( $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  bei 2-zähligen Achsen), ferner bedingen sich gewisse Symmetrieelemente gegenseitig (z. B. ist die Schnittlinie zweier zueinander senkrechter Symmetrieebenen immer eine 2-zählige 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. 153 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 Schnitlinien ist eine 2-zählige Symmetrieachse.

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. 153 einen Punkt  $P$  in beliebiger Lage. Liegt der Punkt auf keiner Symmetrieebene, so gibt es 8 gleichwertige Punkte; durch Spiegelung von  $P$  an den beiden vertikalen Spiegelebenen entstehen nämlich aus  $P$  zunächst 4 gleichwertige Punkte, welche dann durch Spiegelung an der horizontalen Ebene verdoppelt werden. Liegt der Punkt auf einer Symmetrieebene, so gibt es nur 4 gleichwertige Lagen, liegt er auf 2 Symmetrieebenen gleichzeitig, nämlich auf der Schnittlinie von 2 Ebenen, so gibt es nur 2 gleichwertige Lagen. Die Zahl, welche angibt, wieviel gleichwertige Lagen eines Punktes in einer Klasse möglich sind, heißt die „Zähligkeit der Punktage“. In der holoedrischen Klasse des rhombischen Systemes ist die allgemeine Lage 8-zählig, 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 Lage mit 2 bzw. 1 bzw. 0 Freiheitsgraden. Eine Punktage mit zwei Freiheitsgraden bedeutet, daß als Bedingung nur vorgeschrieben ist, daß der Punkt auf einer Ebene liegt, es sind also noch zwei Koordinaten beliebig wählbar. Eine Lage mit 2 Freiheitsgraden ist in dem Beispiel der Abb. 153, 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 allgemeine Lage eines Punktes „Lage mit 3 Freiheitsgraden“ genannt, weil der Punkt in 3 Richtungen beliebig verschoben werden kann.

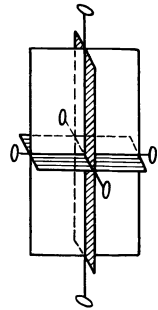


Abb. 153. Symmetrieklasse  $V_h$ .

Für die holoedrischen Klassen der 6 Kristallsysteme sind die Punktzähligkeiten in der Zahlentafel 40 zusammengestellt. In den hemiedrischen 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. 153 gezeichneten Symmetrieklasse ergeben sich hieraus folgende

Zahlentafel 40. Punktzähligkeiten der allgemeinen Lage in den höchstsymmetrischen Klassen der 6 Kristallsysteme.

triklin. . . . .	2	hexagonal . . . . .	24
monoklin . . . . .	4	tetragonal . . . . .	16
rhombisch . . . . .	8	kubisch . . . . .	48

Schlußfolgerungen: Liegt eine Fläche zu keiner Symmetrieebene parallel, so müssen stets 8 zu den Achsen<sup>1</sup> gleichgeneigte, gleichwertige Flächen auftreten; es entsteht als Kristallform ein geometrisches Gebilde, das Bipyramide genannt wird (Abb. 154). Liegt dagegen eine Kristallfläche parallel zu einer Symmetrieebene, so sind nur 4 gleichwertige Flächen vorhanden, und es entsteht ein Prisma.

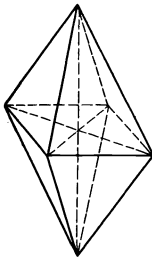


Abb. 154. Rhombische Bipyramide.

Die flächenreichste Form, die bei rhombischen Kristallen beobachtet wird, ist die Bipyramide mit 8 Flächen, während im kubischen System ein regelmäßiges Polyeder mit 48 Flächen (Hexakisoktaeder) vorgefunden wird (vgl. Zahlentafel 40).

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. 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. In Abb. 155 ist eine Netzebene eines Raumgitters gezeichnet, bei der 2 Atomarten als Gitterpunkte auftreten. Bei der gezeichneten Anordnung sind eine Reihe von Symmetrieebenen senkrecht zur Zeichenebene vorhanden, nämlich  $P_1 P_3, P_2 P_4 \dots, P_1 P_2, P_3 P_4 \dots, O_1 O_2 \dots, O_4 O_3 \dots, P_5 P_6, P_7 P_8 \dots$ . Es ist nicht zulässig, eine Symmetrieebene

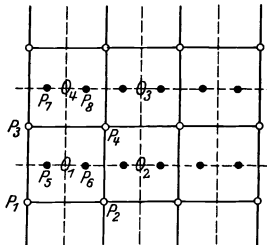


Abb. 155. Symmetrieebenen eines Gitters.

es für die Betrachtung der Raumgittersymmetrie einen Unterschied aus, ob ein Symmetrieelement, z. B. eine Symmetrieebene, durch einen Punkt oder durch seinen Nachbarpunkt hindurchgeht. In Abb. 155 ist eine Netzebene eines Raumgitters gezeichnet, bei der 2 Atomarten als Gitterpunkte auftreten. Bei der gezeichneten Anordnung sind eine Reihe von Symmetrieebenen senkrecht zur Zeichenebene vorhanden, nämlich  $P_1 P_3, P_2 P_4 \dots, P_1 P_2, P_3 P_4 \dots, O_1 O_2 \dots, O_4 O_3 \dots, P_5 P_6, P_7 P_8 \dots$ . Es ist nicht zulässig, eine Symmetrieebene

<sup>1</sup> Im rhombischen System liegen die Achsen so, daß sie parallel zu den Schnittlinien der 3 Symmetrieebenen verlaufen.



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  $P_5 P_7$  würde keine Deckung der gezeichneten Punkte eintreten.

Das Beispiel zeigt schon, daß bei einer Betrachtung der möglichen Punktsysteme, nach denen die Atome in einem Kristall angeordnet sein 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 treten neue Deckoperationen auf, nämlich

- Parallelverschiebung,
- Parallelverschiebung + Drehung = Schraubung,
- Parallelverschiebung + Spiegelung = Gleitspiegelung.

Beim Vorhandensein einer „Schraubachse“ kommt das System zur Deckung, wenn gleichzeitig mit der Drehung in Richtung der Drehachse eine Parallelverschiebung um einen bestimmten Betrag, in Abb. 156

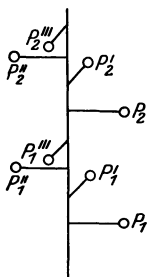


Abb. 156. Rechts-Schraubachse.

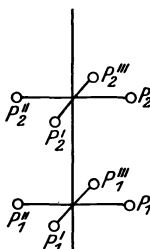


Abb. 157. Drehachse.

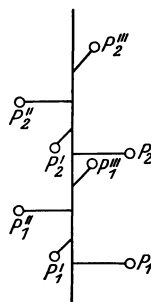


Abb. 158. Links-Schraubachse.

$\frac{1}{4}$  des Abstandes der Punkte  $P_1 P_2$ , erfolgt. So entsteht zunächst aus  $P_1$  der Punkt  $P_1'$ , dann nach weiterer Drehung um  $90^\circ$  und Verschiebung um  $\frac{1}{4}$  der Strecke  $P_1 P_2$  der Punkt  $P_1''$ , sodann in entsprechender Weise der Punkt  $P_1'''$  und schließlich erfolgt Deckung mit dem Punkt  $P_2$ . Die in Abb. 156 gezeichnete Anordnung besitzt eine 4-zählige Schraubachse mit Rechtsgewinde, während Abb. 158 eine Schraubachse mit Linksgewinde darstellt. Zum Vergleich ist nochmals eine gewöhnliche 4-zählige Drehachse in Abb. 157 gezeichnet.

Die Wirkung einer 2-zähligen Schraubachse ist aus Abb. 159 zu ersehen, in der eine zur Schraubachse senkrechte Netzebene gezeichnet ist; durch die Kreuzungspunkte der Maschen gehen Parallelscharen von 2-zähligen Schraubachsen. Ist  $J$  der Abstand identischer Atome in

Richtung der Achse, so müssen beim Vorhandensein von Schraubenachsen zu den in der Netzebene gelegenen Atomen (helle Kreise), im Abstand  $J/2$  oberhalb der Netzebene in der dunkel gezeichneten Stellung Atome liegen. Kristalle, deren Struktur Schraubenachsen enthält, zeigen ein eigenartiges optisches Verhalten: von derselben Kristallart, z. B.

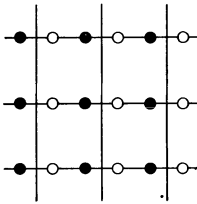


Abb. 159. Gitter mit 2-zähliger Schraubenachse.

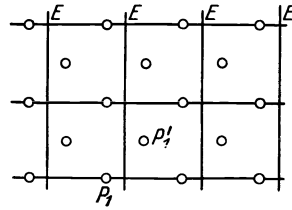


Abb. 160. Gitter mit Gleitspiegelebenen.

Quarz, bewirken die einen Kristalle eine Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes nach rechts, die anderen nach links. Dieses Verhalten ist aus dem Vorhandensein einer links- bzw. rechtsgängigen Schraubenachse, 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. 160). Der Punkt  $P'_1$  entsteht aus  $P_1$  dadurch, daß  $P_1$  an  $E$  gespiegelt und dann parallel zur Spiegelebene um die halbe Maschenweite des Netzgitters verschoben wird.

## B. Raumgruppen und Translationsgruppen.

Sämtliche möglichen Anordnungen der Atome in der Elementarzelle eines Raumgitters, „Raumgruppen“ 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 nach Schönfliess mit demselben Buchstaben bezeichnet, wie die Klasse und mit einem Index von 1 an numeriert. Zu der in Abb. 153 gezeichneten Symmetrieklasse  $V_h$  gehören z. B. 28 Raumgruppen, die mit  $V_h^1, V_h^2 \dots V_h^{28}$  bezeichnet<sup>1</sup> werden.

Alle in einer Raumgruppe möglichen Atomanordnungen können erzeugt werden durch Ineinanderstellung von einfachen Translationsgittern. Wie schon Bravais gezeigt hat, kann man durch Verschiebung eines Punktes in drei verschiedenen, nicht in einer Ebene gelegenen Richtungen um bestimmte gegebene Strecken 14 verschiedene Translationsgitter ableiten, die häufig auch „Translationsgruppen“<sup>2</sup> genannt werden. Je nach der Zugehörigkeit der Atomlagen zu einer dieser Translationsgruppen lassen sich die Raumgruppen einer Kristallklasse in Unterabteilungen zusammenfassen; im kubischen System gibt es z. B. eine einfach-kubische, eine raumzentriert-kubische und eine flächenzentriert-kubische<sup>3</sup> Translationsgruppe. Für die Strukturanalyse ist diese Einteilung deshalb wichtig, weil bei der Ineinanderstellung mehrerer einfacher Translationsgitter keine neuen Röntgenreflexe auftreten, sondern von den beim einfachen Translationsgitter vorhandenen eine Anzahl ausfallen. An den „Auslöschungen“ gewisser Reflexionen von Netzebenen ist das Vorliegen einer bestimmten Translationsgruppe zu erkennen; bei den raumzentrierten Translationsgruppen fehlen z. B. immer die Reflexionen von Netzebenen mit ungerader Indizesumme. Die Kenntnis der Translationsgruppe erleichtert die Auswahl<sup>4</sup> unter den in Betracht kommenden Raumgruppen des betreffenden Kristallsystems. Daß überhaupt eine Erforschung der Kristallstruktur durch Beobachtung der Röntgenstrahlenbeugung möglich ist, beruht auf der Tatsache, daß nur eine endliche durch mathematisch-geometrische Gesetze bedingte Anzahl von Atomlagen in Form eines Raumgitters vorkommen kann.

<sup>1</sup> Eine neue Raumgruppensymbolik ist von C. Hermann und Mauguin angegeben worden; betreffs des Vergleiches der verschiedenen Bezeichnungen siehe „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“. Berlin: Bornträger 1935, S. 34f.; dort auch ausführliche Zahlentafeln der Atomlagen für jede Raumgruppe (S. 94f.), und der charakteristischen „Auslöschungen“ der Röntgenreflexionen (S. 381f.).

<sup>2</sup> Zusammenstellung der Translationsgruppen in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen“. Berlin: Bornträger 1935 S. 68f.

<sup>3</sup> Die ein Atom enthaltende Elementarzelle der flächenzentriert-kubischen Translationsgruppe kommt z. B. so zustande, daß als Translation die halbe Diagonale der Seitenfläche angewandt wird.

<sup>4</sup> Näheres über den Gang einer Strukturanalyse vgl. Abschnitt 23.

## 18. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Pulverdiagramme).

### A. Allgemeine Grundlagen.

Ein von Debye und Scherrer bzw. Hull nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander angegebenes Verfahren beruht auf der Tatsache, daß nicht bloß ein großer Kristall, sondern auch eine Anhäufung von regellos durcheinander liegenden kleinen Kriställchen bei Durchstrahlung mit homogenen Röntgenstrahlen scharfe Röntgeninterferenzen liefert.

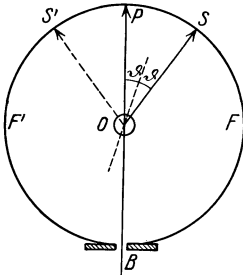


Abb. 161. Entstehung einer Debye-Scherrer-Aufnahme.

Das Prinzip des Verfahrens ist aus der schematischen Zeichnung in Abb. 161 zu ersehen: Ein durch die Blende  $B$  begrenztes Strahlenbündel, das nur Strahlen einer Wellenlänge enthält, trifft bei  $O$  auf das in Stäbchenform gebrachte Kristallpulver. Die Richtungen aller möglichen Interferenzstrahlen werden erhalten, wenn man sich die auffallenden Strahlen an den verschiedenen

Netzebenen jedes Kriställchens gespiegelt denkt und dabei beachtet, daß nach der Braggschen Reflexionsbedingung eine Interferenzstrahlung nur dann entsteht, wenn zwischen dem Inzidenzwinkel  $\vartheta$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und der Wellenlänge  $\lambda$  die Beziehung erfüllt ist

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta, \quad (33)$$

wobei  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  sein kann.

Der Wert von  $d$  ist für die Netzebenen gleicher Art eines Gitters, z. B. für die Würfebenen, der gleiche bei allen Kriställchen. Von Netzebenenart zu Netzebenenart ändert sich  $d$  in gesetzmäßiger Weise<sup>1</sup>.

Wo liegen nun die Interferenzstrahlen, die z. B. von den Würfebenen (Netzebenenabstand  $d_0$ ) eines bestimmten kubischen Gitters in erster Ordnung ( $n = 1$ ) erzeugt werden? Nach Gl. (33) können nur diejenigen Würfebenen reflektieren, die infolge der zufälligen Lage der betreffenden Kriställchen mit der Primärstrahlrichtung einen solchen Winkel  $\vartheta_0$  bilden, daß  $\sin \vartheta_0 = \frac{\lambda}{2 d_0}$  ist. Alle diese reflektierten Strahlen bilden mit der Einfallsrichtung  $OP$  einen Winkel  $2\vartheta$  (Abb. 161), d. h. sie liegen auf dem Mantel eines Kegels mit der Primärstrahlrichtung als Achse und dem Öffnungswinkel  $2\vartheta$ . Die Schnittlinien dieser Interferenzkegel mit einem um  $O$  gelegten zylindrischen Film  $FPF'$  sind Kurven vierten Grades; sie sind nahezu Kreise für ganz kleine und ganz große Werte von  $\vartheta$  und entarten zu geraden Linien für den Sonderfall  $2\vartheta = 90^\circ$ . Was eben für die Würfebenen abgeleitet wurde, gilt allgemein für jede

<sup>1</sup> Betreffs der Berechnung der Zahlenwerte von  $d$  siehe Abschnitt 29 B (Quadrat. Form); bei kubischen Kristallen ist z. B.  $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$ .

Netzebenenart. Jeder „Debye-Ring“ auf dem entwickelten Film (Abb. 162) entspricht also der Reflexion der Wellenlänge  $\lambda$  an einer Netzebenenart. Die Ringe sind gleichmäßig geschwärzt, wenn die Kriställchen regellos angeordnet sind und wenn ihre Größe  $\frac{1}{100}$  mm nicht überschreitet. Bei gesetzmäßiger Orientierung der Kriställchen treten Häufungsstellen auf den Ringen auf (vgl. Abb. 264); sind die Kriställchen größer als  $\frac{1}{100}$  mm, so sind die Ringe in einzelne punktförmige Schwärzungen aufgelöst (vgl. Abb. 262). Durch Drehen des Kristallstäbchens während der Aufnahme und, falls dies nicht ausreicht, durch Heben und Senken desselben, kann durch Überlagerung der Reflexionen von vielen Kriställchen eine gleichmäßige Schwärzung der Linien erreicht werden.

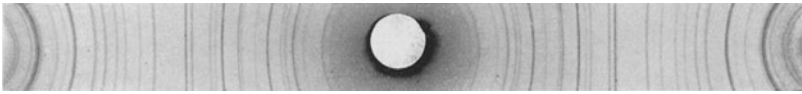


Abb. 162. Aluminiumoxyd, mit Eisenstrahlung aufgenommen. (0,4fach verkleinert.)

Unter dem Durchmesser  $2r$  eines Ringes versteht man den in der Einfallsebene der Primärstrahlung gemessenen Abstand der beiden zur Primärstrahlrichtung symmetrischen Ringhälften nach dem Ausbreiten des Films (Kurvenstück  $SPS'$  in Abb. 161).

Für einen Kammerradius<sup>1</sup>  $A$  ( $=OP$ ) ergibt sich der Reflexionswinkel aus

$$2r = 2A \cdot \text{arc } 2\vartheta. \quad (34)$$

Je größer der Ringdurchmesser, desto größer der Reflexionswinkel und desto kleiner nach Gl. (33) der Netzebenenabstand bei gegebener Wellenlänge. Die Ringe mit kleinen Winkeln sind im allgemeinen aus später zu besprechenden Gründen<sup>2</sup> die intensivsten.

Die Lage und das Intensitätsverhältnis der Ringe ist bei gegebenem Kammerradius abhängig von der Kristallstruktur und der Wellenlänge der Röntgenstrahlen: Bei Aufnahmen an Kristallen mit gleichem Gittertypus, z. B. mit flächenzentriert-kubischem Gitter sind dieselben Ringe vorhanden, aber das ganze Ringsystem ist weiter auseinandergezogen<sup>3</sup> oder zusammengepreßt (Kupfer in Abb. 163 zum Vergleich mit Aluminium in Abb. 164). Die Aufnahmen sind um so linienreicher, je verwickelter der Gitterbau ist (große Elementarzelle mit niedriger Symmetrie und vielen Atomen).

<sup>1</sup> Die genaueste Bestimmung von  $A$  liefert eine Aufnahme mit bekanntem Gitter, z. B. Steinsalz oder Diamant.

<sup>2</sup> Abschnitt 22 (Intensitätsgesetze).

<sup>3</sup> Die  $\sin \vartheta$  der Ringe in Abb. 164 ergeben sich aus denen der entsprechenden Ringe der Abb. 163 durch Multiplikation mit einem für alle Ringe gleichen Faktor gemäß der Gl. (33).

Als Strahlungsquelle diente<sup>1</sup> eine Röntgenröhre mit Kupferanode und Lindemann-Fenster; die Strahlung enthält zwei intensive Wellenlängen  $K_{\alpha}$  mit  $1,54 \text{ \AA}$  und  $K_{\beta}$  mit  $1,39 \text{ \AA}$  Wellenlänge<sup>2</sup>. Infolgedessen liefert jede Netzebene zwei Ringe auf der Aufnahme. Bei Auswertung schwieriger Strukturen kann dieser Umstand sehr störend sein; es ist dann ratsam, vor der Kammer ein Nickelfilter<sup>3</sup> einzuschalten, das die  $K_{\beta}$ -Wellenlänge viel stärker schwächt als  $K_{\alpha}$ , so daß praktisch nur noch das Ringsystem der  $K_{\alpha}$ -Wellenlänge übrig bleibt. Der Nachteil des Filters ist die Verlängerung der Expositionszeit (etwa Verdopplung bei

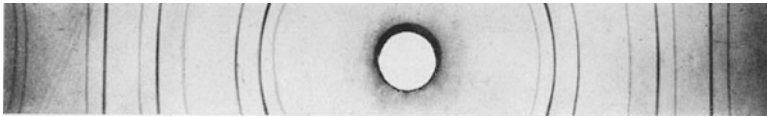


Abb. 163. Kupferaufnahme.

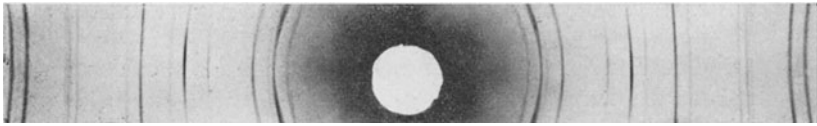


Abb. 164. Aluminiumaufnahme.

$\frac{1}{100}$  mm Nickelfilter). Eine Filterung unter gleichzeitiger Herabsetzung der Spannung ist ferner zweckmäßig, um zur Sichtbarmachung schwacher Interferenzen die von der kurzwelligen Bremsstrahlung herrührende Hintergrundschwärzung des Films niederzuhalten. Je langwelliger die Strahlung ist, desto größer ist die Trennung benachbarter Ringe; man ist daher von der Verwendung der Molybdänstrahlung ( $0,71$  und  $0,63 \text{ \AA}$ ), bei der sich häufig die Ringe von Netzebenen mit wenig verschiedenen  $d$ -Werten überdecken, ganz abgekommen. Als Strahlung wird vorzugsweise Kupfereigenstrahlung angewandt oder Eisenstrahlung ( $1,93$  und  $1,75 \text{ \AA}$ ), falls die Kupferstrahlung die Eigenstrahlung des untersuchten Stoffes (z. B. bei Eisen und Eisenlegierungen) anregt und dadurch einen dichten allgemeinen Schleier auf dem Film hervorruft<sup>4</sup>, in dem schwache

<sup>1</sup> Die Expositionszeit betrug bei  $80$  mm Kammerdurchmesser  $10$  mA und  $35$  kV auf Doneofilm eine Stunde; sie wäre bei den neueren Röntgenröhren, die eine starke Verkürzung des Abstandes Brennfleck-Kammermitte ermöglichen, noch wesentlich kleiner.

<sup>2</sup> Erst bei sehr großen Reflexionswinkeln (Rückstrahlaufnahmen) sind die von den Komponenten des  $K_{\alpha}$ -Dublettes ( $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$ ) erzeugten Ringe getrennt; dann darf nicht mehr mit dem Mittelwert  $1,54 \text{ \AA}$  gerechnet werden (vgl. Zahlentafel 41).

<sup>3</sup> Angabe geeigneter Filter für andere Wellenlängen siehe Zahlentafel 3.

<sup>4</sup> Ist die Eigenstrahlung viel langwelliger als die Primärstrahlung, so wird der Film mit einer Aluminiumfolie bedeckt, deren Dicke so gewählt ist, daß die langwellige Strahlung praktisch völlig ausgelöscht ist, während die primäre Strahlung nur wenig geschwächt wird.

Debye-Scherrer-Ringe völlig verschwinden. Für Sonderzwecke werden Anoden mit Kobaltstrahlung und Nickelstrahlung benützt. Eine noch bessere Homogenisierung der Strahlung als durch selektive Filter gibt ein „Kristallmonochromator“<sup>1</sup>. Die von der Röhre mit Cu-Anode kommenden Röntgenstrahlen treffen z. B. auf die Würfel­fläche eines Steinsalzkristalles so auf, daß nur die Wellenlänge 1,54 Å reflektiert wird. Nur dieses reflektierte Strahlenbündel gelangt in die Aufnahme­kammer.

Von großer Wichtigkeit ist die Reinheit der Strahlung; außer der gewünschten Eigenstrahlung dürfen keine anderen Eigenstrahlungen auftreten. Bei Glühkathoden-

röhren bildet sich auf der Anode nach längerer Betriebsdauer — bei schlechtem Vakuum schon nach einigen Stunden — infolge Zerstäubung des Glühdrahtes und des Materiales des Richtungs­zylinders der Kathode ein Belag aus Wolfram bzw. Nickel, Eisen, Molybdän usf., so daß zusätz­liche Ringe auf dem Film auf-

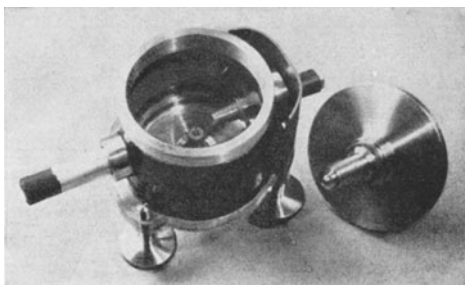


Abb. 165. Debye-Scherrer-Kammer.

treten, die bei einer Strukturbestimmung zu verhängnisvollen Fehldeutungen Anlaß geben können. Es ist zu empfehlen, von Zeit zu Zeit durch Aufnahmen an einem Stoff mit bekanntem, einfachem Gitter die Reinheit der Strahlung zu prüfen. Bei Ionenröhren, die an einer Quecksilberdiffusionspumpe betrieben werden, kann infolge einer Verunreinigung der Anode durch Berührung mit Quecksilberdampf die stärkste L-Linie ( $L_{\alpha_1} = 1,24 \text{ \AA}$ ) des Quecksilbers in der Primärstrahlung enthalten sein. Von zwei weiteren Ursachen der Entstehung von überzähligen Ringen durch Eigenstrahlung des Blendenrohres bzw. des Bromsilbers des Films wird später noch die Rede sein. Debye-Ringe dieser Art können leicht daran erkannt werden, daß ihre Lage auf Aufnahmen von verschiedenen Stoffen mit gleicher Wellenlänge unverändert bleibt.

Eine im Institute des Verfassers gebaute Debye-Scherrer-Kammer<sup>2</sup> zeigt Abb. 165. Sie besteht aus einem zylindrischen Messinggußgehäuse mit 80 mm Innendurchmesser. In eine Nute der Innenwand wird der Film eingelegt und mit zwei kräftigen Stahlfedern angepreßt. Gutes Anliegen des Filmes ist die Voraussetzung für eine genaue Ausmessung

<sup>1</sup> Zu beziehen vom Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br. in Röhrenfassungen, die statt des Blendenrohres in die Seemann-Kammern eingesteckt werden.

<sup>2</sup> Hersteller von Kammern: C. H. F. Müller Hamburg-Fuhlsbüttel, Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br., R. Seifert Hamburg 13, Siemens & Halske Berlin-Siemensstadt.

der Ringdurchmesser. Die Verwendung beiderseitig begossener Röntgenfilms (Agfa-Laufefilm, Schleußner-Donofilm u. a.) bietet den Vorteil einer Abkürzung der Belichtungszeit und einer praktisch zu vernachlässigenden Schrumpfung beim Trocknen (etwa 0,1 mm auf 140 mm Länge). Der Deckel des Gehäuses ist lichtdicht aufgepaßt; der zentrierte Konus in der Mitte des Bodens dient zur Befestigung des Kristallstäbchens (am besten mittels Klebwachs). Das Stäbchen muß im Krümmungsmittelpunkt des Filmzylinders liegen und mit seiner Achse parallel zur Drehachse verlaufen; sonst entstehen unsymmetrische Debye-Ringe. Zur Justierung wird der Konus in eine Drehbank eingespannt und das Stäbchen durch Neigen in die Drehachse ausgerichtet. Abweichungen des Stäbchens von der Zylinderform und kleine Justierungsfehler können dadurch ausgeglichen werden, daß das Stäbchen während der Aufnahme mittels Uhrwerk oder elektrischem Antrieb langsam gedreht wird. Dies ist immer notwendig bei grobkristallinem Pulver, dessen Ringe aus einzelnen Schwärzungspunkten bestehen. Durch die Drehung werden die Punkte auf dem Film überlagert, und eine gleichmäßige Schwärzung der Ringe erzielt<sup>1</sup>. Zur Herstellung des Stäbchens wird das Pulver mit Zaponlack angerührt und aus einer zylindrischen Düse von 0,5 bis 1,0 mm Durchmesser ausgepreßt<sup>2</sup>. Gut bewährt haben sich auch dünne Glaskapillaren<sup>3</sup>, in die das Pulver eingefüllt wird (Mark). Bei Metallen wird durch vorsichtiges Abdrehen eine zylindrische Probe herausgearbeitet und oberflächlich abgeätzt, damit nicht die Bearbeitungswirkungen der Oberflächenschicht Anlaß zu einer Verbreiterung der Interferenzen geben<sup>4</sup>.

Das hintere Ansatzrohr der Kammer dient zweierlei Zwecken: Bei der Einstellung auf den Brennfleck wird mit einem Leuchtschirm die Stellung der größten Helligkeit der austretenden Strahlung aufgesucht und geprüft, ob der Schatten des Stäbchens in der Mitte der erleuchteten Fläche liegt. Durch das Ansatzrohr können die primären Strahlen die Kammer verlassen, ohne auf die Metallwand aufzutreffen. Sonst würde neben einer diffusen Sekundärstrahlung auch eine Interferenzstrahlung entstehen können, die auf der der Röntgenröhre zugewandten Filmhälfte zusätzliche Ringe liefern würde. Aus dem gleichen Grund wird in den Film<sup>5</sup> vor dem Einlegen eine kreisförmige Öffnung zum Durchtritt der Primärstrahlen eingestanz.

<sup>1</sup> Falls die Drehung allein zur Erzielung gleichmäßig geschwärzter Ringe nicht ausreicht, kann das Stäbchen auch noch in Richtung seiner Achse hin- und herbewegt werden.

<sup>2</sup> Bei Kristallen mit besonders großem Gleitvermögen, z. B. Graphit können dabei Gleichrichtungserscheinungen auftreten, die zu Doppelringen und Fehldeutungen Anlaß geben (Ebert).

<sup>3</sup> Hersteller: Hanff und Buest Berlin N.

<sup>4</sup> Es ist darauf zu achten, daß die Säure nicht Veränderungen des Gefüges hervorruft (z. B. bevorzugtes Herauslösen eines Gefügebestandteiles).

<sup>5</sup> Das Bromsilber der photographischen Schicht ist kristallin.



Durch geeignete Formgebung und Wahl eines im technischen Röntgengebiet eigenstrahlungsfreien Werkstoffes wird an den Rändern der Bohrungen des Blendenrohres die Entstehung von Eigenstrahlungen vermieden (Abb. 166). Die ausgebohrte Kappe am inneren Ende des Blendenrohres beschränkt die an der Bohrung  $B_3$  etwa entstehende Sekundärstrahlung auf einen engen Winkelbereich in der Umgebung des Primärstrahles. Das mit einem dünnen Bleiblech umkleidete Blendenrohr aus Duralumin ist ebenso wie die Blende<sup>1</sup>  $B_1$  in einer Konusführung befestigt, so daß eine einfache Auswechslung gegen ein Rohr mit spaltförmigen Blenden oder mit anderer Öffnung erfolgen kann. Die Öffnung der Blende  $B_1$  muß so groß sein, daß das Kristallstäbchen allseitig von Röntgenstrahlen umspült wird; im vorliegenden Fall betrug der Durchmesser des Stäbchens und der Bohrung  $B_1$  je 1,0 mm.

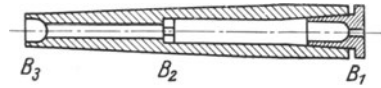


Abb. 166. Blendenrohr.

Durch zweckmäßige Blendenform und günstige Anordnung gegenüber dem Brennfleck der Röntgenröhre läßt sich eine wesentliche Abkürzung der Belichtungsdauer erzielen. Günstig ist die Verwendung von spaltförmigen Blenden; die röhrennahe Blende bestimmt den Querschnitt des Strahlenbündels; ihre Längskante liegt parallel zur Stäbchenachse. Die zweite, dazu quer gestellte Spaltblende im Inneren der Kammer begrenzt die Höhe des bestrahlten Stäbchenteiles (Kurdjumow, Busse). Da bei Spaltblenden nur der Äquator der Ringe scharf ist und nach oben und unten besenförmige Verbreiterungen auftreten (vgl. Abb. 177), so ist diese Anordnung nicht verwendbar für Texturaufnahmen, bei denen die Ringe in ihrer ganzen Ausdehnung verwertet werden müssen. Die Stellung der Blenden gegenüber dem Brennfleck wird im nächsten Abschnitt näher besprochen werden.

Die Intensität und Lage der Debye-Scherrer-Ringe ist unter sonst gleichen Umständen stark von der Absorption der Strahlung im Präparat abhängig, wie aus einem Vergleich der Aufnahmen Abb. 167a und b anschaulich hervorgeht; die an Wolframpulver mit und ohne Korkmehlzusatz<sup>2</sup> bei gleich langer Bestrahlung mit Kupferstrahlung erhalten wurden (Schäfer). Bei starker Absorption (a) sind die inneren Ringe stark geschwächt, während die äußeren Ringe auf beiden Aufnahmen gleiche Intensität aufweisen. Außerdem sind im ersten Fall die inneren

<sup>1</sup> Die Blende  $B_2$  in Abb. 166 kann meist entbehrt werden. Bei Anwendung von kurzweiliger Strahlung muß  $B_1$  auf der Außenseite mit Bleiblech verstärkt werden, dessen Durchbohrung etwas größer sein soll als die Blendenöffnung selbst.

<sup>2</sup> 1 Gewichtsteil Wolfram zu 4 Gewichtsteilen Korkmehl; die Absorption wird dadurch auf  $\frac{1}{25}$  herabgesetzt; Korkmehl ist als Zusatz besonders geeignet; es liefert nur einen Ring, und zwar in der Nähe des Primärstrahles und gibt keinen merklichen Hintergrundschleier.

Ringe viel schmaler und ihre Durchmesser sind bis zu 1 mm kleiner als bei der Aufnahme an dem schwach absorbierenden Stäbchen. Die Absorption im Stäbchen beeinflußt also Intensität<sup>1</sup>, Schärfe und Lage der Interferenzen. Der letzte Einfluß muß bei der Ausmessung von Debye-Scherrer-Aufnahmen durch Anbringen einer

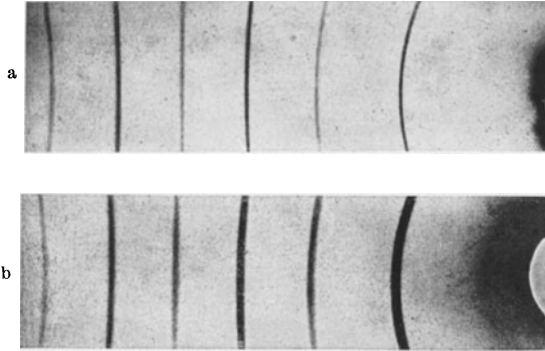


Abb. 167 a und b. a Aufnahme von Wolfram. b Aufnahme von Wolfram mit Korkmehlzusatz.

„Absorptionskorrektion“ berücksichtigt werden. Die Breite einer Interferenzlinie ist bei wenig absorbierenden Stoffen und bei allseitiger Umspülung des Stäbchens mit Strahlung gleich der Stäbchenbreite. Bei stark absorbierendem Präparat trägt nur noch ein Teil des Volumens zur Entstehung der Interferenzen auf dem Film bei, nämlich die der Primärstrahlung zugekehrte Oberfläche (Abb. 168). Die Breite der Linie auf dem Film ist bei schwacher Absorption  $AC$ , bei starker Absorption  $AB$ ; bei der Messung des Ringdurchmessers von Mitte zu Mitte der Linien wird im ersten Fall infolge der Verbreiterung der Linien nach innen ein zu kleiner Wert erhalten. Richtig gemessen wird immer der Ringdurchmesser, der dem Sonderfall

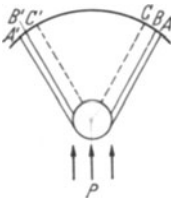


Abb. 168. Absorptionskorrektion.

$2\vartheta = 90^\circ$  entspricht.

Für die Berechnung der vom Inzidenzwinkel  $\vartheta$ , dem Stäbchendurchmesser  $q$  und der Absorption des Stoffes abhängigen Absorptionskorrektion sind eine Reihe von Formeln<sup>2</sup> angegeben worden; eine der ältesten stammt von Hadding: bei nicht zu kleiner Absorption des Stäbchens ist bei Messung des Ringdurchmessers  $2r$  von den Linienmitten aus zu korrigieren

$$2r_{\text{kor.}} = 2r - q(1 \pm \cos 2\vartheta), \quad (35)$$

je nachdem  $2\vartheta \leq 90^\circ$  ist.

<sup>1</sup> Betreffs des Einflusses der Absorption auf die Intensität vgl. Abschnitt 22.

<sup>2</sup> Eine vergleichende Übersicht über sämtliche Formeln findet sich bei Nishiyama.

Am sichersten ist die experimentelle Bestimmung der wahren Linienlage; dem zu untersuchenden Stoff wird ein kristallines Pulver von einfachem und bekanntem Gitter (z. B. Steinsalz, Diamantpulver, Quarz) als Eichstoff zugemischt. Die Absorptionskorrektion ist dann bei gleichen Winkeln für die Interferenzen beider Gitter dieselbe. Die wahren Ringdurchmesser des Bezugsstoffes ergeben sich durch Berechnung<sup>1</sup> nach Gl. (33) und (34) aus den Angaben der Strukturtafel; der Vergleich mit den gemessenen Ringdurchmessern liefert mit Intrapolation für jeden Winkel  $\vartheta$  die gesuchte Differenz zwischen wahrer und beobachteter Linienlage (Davey, Ott). Das Verfahren hat den weiteren Vorteil, Fehler infolge ungenauer Einstellung des Stäbchens, schlechten Anliegens des Films usf. zu eliminieren<sup>2</sup>, da ja die Bezugslinien in gleicher Weise in ihrer Lage verändert werden; es findet daher besonders Anwendung bei Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten.

Ohne Zumischung eines Eichstoffes können die systematischen Fehler einer Aufnahme durch Extrapolationsverfahren beseitigt werden. Bei kubischen Kristallen werden die aus den verschiedenen Ringen errechneten Gitterkonstantenwerte in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel  $\vartheta$  bzw. von  $\cos^2 \vartheta$  aufgetragen und der wahre Wert durch Extrapolation auf  $\vartheta = 90^\circ$  (van Arkel, Kettmann) bzw. auf  $\cos^2 \vartheta = 0$  (Bradley und Jay) erhalten. Das von Stenzel und Weerts angegebene, auch für nichtkubische Kristalle verwendbare Berechnungsverfahren zur Korrektion der systematischen Aufnahmefehler verwendet nur die drei am weitesten abgelenkten Reflexe und ist daher besonders für die Auswertung von Rückstrahlaufnahmen geeignet. Statt dieser Verfahren wird bei stark veränderlichem Objektstand wie z. B. bei der Messung von elastischen Spannungen in Werkstücken ein Eichstoff verwendet, aus dessen Ringlage der genaue Wert des Film-Objektstandes bei jeder Aufnahme ermittelt wird<sup>3</sup> (Wever und Möller).

Ganz frei von einer Absorptionskorrektion ist das fokussierende Aufnahmeverfahren von Seemann und Bohlin. Es beruht auf dem geometrischen Satz<sup>4</sup>, daß bei divergenter Primärstrahlung die an den verschiedenen Oberflächenstellen eines vielkristallinen Präparates  $P$  reflektierten Strahlen sich in einem Punkt  $R$  schneiden, wenn dieser

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 29 B, 2.

<sup>2</sup> Besonders bei den innersten Ringen ist unter Umständen noch die Korrektion für die Brechung gemäß Gl. (27) und (28) zu berücksichtigen.

<sup>3</sup> Näheres siehe Abschnitt 27 (Messung elastischer Spannungen).

<sup>4</sup> Auf der gleichen Bedingung beruht das Verfahren von Bragg und Brentano; ein plattenförmiges vielkristallines Präparat befindet sich im Mittelpunkt des kreisförmigen gebogenen Filmes; der Spalt liegt auf dem Filmkreis. Fokussierung erfolgt immer für die Reflexionsrichtung, die mit dem Lot auf der Platte den gleichen Winkel bildet wie der Primärstrahl. Eine rotierende Blende, die sich doppelt so schnell dreht als das Präparat, gibt nur der betreffenden Reflexionsrichtung den Durchgang zum Film frei.

Schnittpunkt, der Eintrittsspalt  $Sp$ , die Reflexionsstelle auf dem Umfang eines und desselben Kreises liegen (Abb. 169). Gibt man dem Präparat  $P$  und dem Film  $F$  eine kreisbogenförmige Gestalt, so werden alle unter einem bestimmten Winkel  $\vartheta$  von den Netzebenen des Präparates reflektierten Strahlen in dem Punkt  $R$  vereinigt. Diese „Fokussierung“ gilt streng nur für Primärstrahlen, die senkrecht zum Spalt eintreten und deren reflektierte Strahlen in der Zeichenebene der Abb. 169 verlaufen; der Spalt darf daher nicht zu hoch sein. Die Spaltweite beträgt

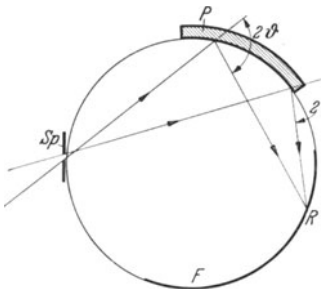


Abb. 169. Seemann-Bohlin-Verfahren.

$\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  mm. Der Abstand des Brennflecks der Röhre vom Spalt soll möglichst klein sein; dies läßt sich am leichtesten bei offenen, an einer Pumpe betriebenen Röhren erreichen. Die Sammlung<sup>1</sup> aller an der 100 bis 200 qmm großen Oberfläche des Präparates  $P$  reflektierten Strahlen in einer Linie auf dem Film erlaubt eine Abkürzung der Belichtungsdauer auf etwa ein Viertel gegenüber einer gewöhnlichen Debye-Scherrer-Aufnahme. Dem steht der Nachteil gegenüber, daß mit einer Aufnahmekammer immer nur ein gewisser Winkelbereich (z. B. 30 bis 60° oder 60

bis 120°) aufgenommen werden kann und daß Linien mit ganz kleinen Reflexionswinkeln wegen der Nähe des Spaltes nicht erfaßt werden können.

Die Lage der äußeren, scharf begrenzten Kanten der Linien ist von der Eindringungstiefe der Strahlen im Präparat unabhängig und ermöglicht eine unmittelbare Messung der wahren Linienabstände. Nach innen zu sind die Linien unscharf begrenzt. Ist  $r$  der Abstand<sup>2</sup> der äußeren Kante einer Linie vom Spalt ( $SpR$  in Abb. 169) und  $A$  der Radius des Filmzylinders, so ist der Ablenkungswinkel  $2\vartheta$

$$\text{arc } 2\vartheta = \frac{r}{2A}. \quad (36)$$

Unter Hinzunahme der Braggschen Reflexionsgleichung ergibt sich durch Differenzierung das Auflösungsvermögen doppelt so groß als bei einer gewöhnlichen Debye-Kammer [Gl. (34)], für die gilt

$$\Delta r = \frac{A\lambda}{\lambda} \cdot 2A \cdot \text{tg } \vartheta. \quad (37)$$

Zur Veranschaulichung des Auflösungsvermögens einer Debye-Kammer (Radius  $A = 40$  mm) ist nach Gl. (37) der Abstand der den

<sup>1</sup> Die Fokussierung gilt streng nur für den Äquator der Ringe.

<sup>2</sup> Die Linienabstände werden nicht vom schwer zugänglichen Spalt aus gemessen, sondern von dem hellen Schatten eines in der Kammer fest angebrachten Drahtes. Der genaue Abstand dieser auf jeder Aufnahme erscheinenden Marke vom Spalt wird ein für allemal durch eine Eichaufnahme mit einem bekannten Gitter bestimmt.

beiden Wellenlängen des  $K_{\alpha}$ -Dublettes von Kupferstrahlung entsprechenden Debye-Ringe für verschiedene Ablenkungswinkel  $2\vartheta$  berechnet worden (Zahlentafel 41). Man sieht, daß das Auflösungsvermögen bei Annäherung an  $2\vartheta = 180^{\circ}$  wegen der Tangensfunktion in Gl. (37) sehr

Zahlentafel 41. Gegenseitiger Abstand  $\Delta r$  in Millimeter der den beiden Wellenlängen des  $K_{\alpha}$ -Dublettes von Kupferstrahlung entsprechenden Ringe (Kammerradius  $A = 40$  mm) für verschiedene Ablenkungswinkel  $2\vartheta$  der Interferenzstrahlen.

$2\vartheta$	90	120	150	160	170	174°
$\Delta r$	0,2	0,3	0,7	1,1	2,2	3,6 mm

rasch zunimmt. Eine Aufspaltung in Doppelringe ist daher nur bei großen Winkeln  $\vartheta$  zu beobachten. Für Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten wurde von van Arkel und unabhängig von Dehlinger dieses Prinzip in der „Rückstrahlkammer“, in der nur die äußersten Debye-Ringe verwertet werden, nutzbar gemacht. Der Film kann halbzylindrisch gebogen sein (Abb. 170) oder als ebener Film senkrecht

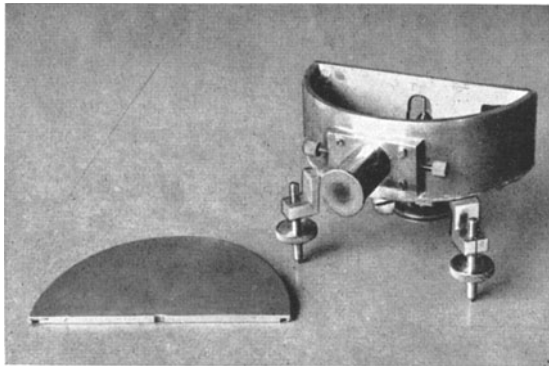


Abb. 170. Rückstrahlkammer nach Dehlinger.

zum einfallenden Strahl angebracht werden (Abb. 171) (Sachs und Weerts). Diese letzte Anordnung hat den Vorteil, bei grobkörnigen Stoffen durch eine Drehbewegung der Filmebene um den Primärstrahl als Achse eine gleichmäßige Schwärzung der Ringe durch Überlagerung der Reflexionen zahlreicher Kristallite zu erzielen. Bei einer Rückstrahl-aufnahme (Abb. 258) an Eisen mit Kobaltstrahlung Gold als Eichstoff entspricht für  $A = 60$  mm  $\frac{1}{10}$  mm auf dem Film in der Umgebung der Eisenlinie einer Gitterkonstantenänderung<sup>1</sup> von nur  $0,00035 \text{ \AA}$ ; diese Genauigkeit übersteigt bei weitem die Angaben von vielen Gitter-

<sup>1</sup> Näheres über Berechnung des Auflösungsvermögens von Rückstrahl-aufnahmen siehe Abschnitt 27 (Spannungsmessung).

strukturbestimmungen, die häufig nur die dritte, manchmal sogar nur die zweite Dezimale nach dem Komma enthalten.

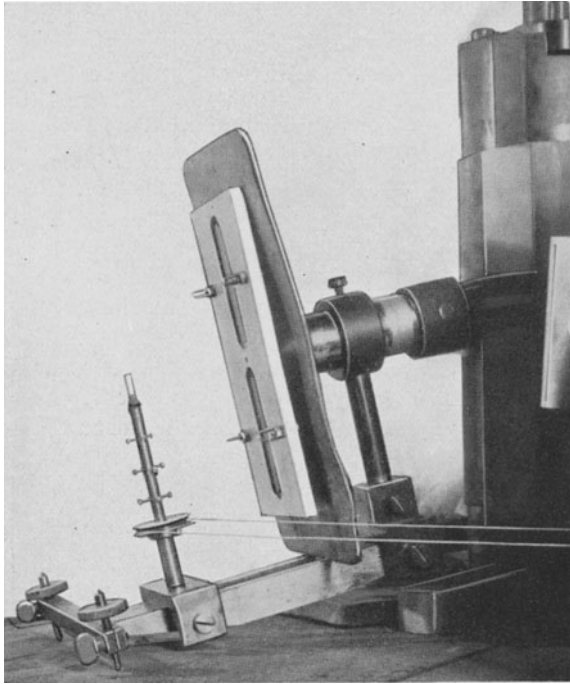


Abb. 171. Rückstrahlanordnung nach Sachs und Weerts.

Die Lichtstärke der Rückstrahlaufnahme kann durch zweckmäßige Verwendung des Seemann-Bohlin'schen Fokussierungsprinzipes wesentlich erhöht werden (de Jong, Berthold, Wever und Rose).

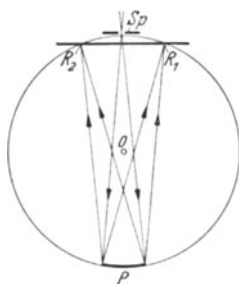


Abb. 172. Fokussierung bei Rückstrahlaufnahmen.

Unter Beschränkung der Beobachtung auf die reflektierten Strahlen  $R_1$  und  $R_2$  (Abb. 172) mit Ablenkungswinkeln von nahezu  $180^\circ$  kann das Präparat  $P$ , das eigentlich die Form einer Kugelkalotte haben müßte, näherungsweise mit einer ebenen Oberfläche versehen sein. Bei einem bestimmten Abstand der Blende  $Sp$  vom Objekt  $P$  wird Fokussierung der reflektierten Strahlen nur für einen bestimmten Winkel  $\vartheta$  erreicht, während bei dem ursprünglichen Seemann-Bohlin-Verfahren sämtliche Linien auf dem Film fokussiert waren. Man hat also gemäß der Bedingung, daß Schnitt der reflektierten Strahlen, Blende und Reflexionsstelle auf dem

Umfang eines Kreises liegen müssen, die Blende im Blendenröhrchen von Fall zu Fall zu verschieben<sup>1</sup>. Das Rückstrahlverfahren gestattet den Nachweis kleinster Gitterkonstantenänderungen und hat besonders für die Röntgenmetallkunde große praktische Bedeutung erlangt<sup>2</sup>.

## B. Technische Apparaturen und Sonderausführungen.

Für technische Untersuchungen sind Apparaturen geschaffen worden, bei denen Transformator, Röntgenröhre und Aufnahmekammer eine Einheit bildet. Neben der Strahlungs- und Hochspannungssicherheit wird Wert auf geringes Gewicht gelegt, um leicht innerhalb des Betriebes an verschiedenen Orten Aufnahmen machen zu können.

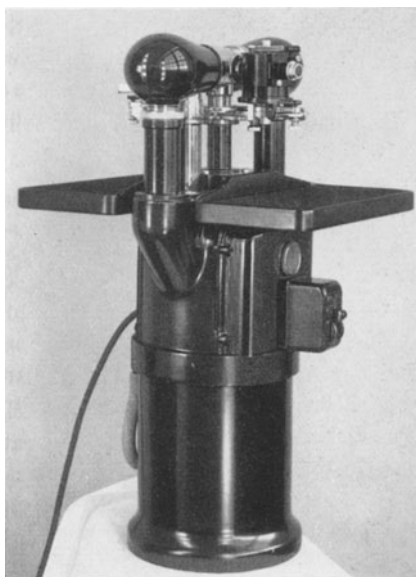


Abb. 173. Feinstrukturgerät nach Bouwers und Busse.



Abb. 174. Feinstrukturgerät nach W. E. Schmid.

Als Beispiel sind in Abb. 173 das Metalix-Feinstrukturgerät<sup>3</sup> nach Bouwers und Busse und in Abb. 174 der Kristalloflexapparat<sup>4</sup> nach W. E. Schmid dargestellt. Durch zweckmäßige Formgebung von Blende und Brennfleck und durch geschickte Anordnung der beiden, sowie durch Verkürzung des Abstandes Brennfleck-Film kann eine große Lichtstärke erreicht werden. Begnügt man sich bei Debye-Scherrer-

<sup>1</sup> Bei Verwendung eines Eichstoffes stellt man den Blendenabstand so ein, daß eine genaue Fokussierung für eine Stelle des Filmes in der Mitte zwischen dem Doppelring des Stoffes und dem des Eichstoffes erfolgt (Abb. 172).

<sup>2</sup> Näheres siehe Abschnitt 25 (Struktur von Legierungen).

<sup>3</sup> Hersteller: C. H. F. Müller, Hamburg-Fuhlsbüttel.

<sup>4</sup> Hersteller: Siemens & Halske, Berlin-Siemensstadt.

Aufnahmen damit, daß die Ringe nur auf dem Äquator scharf sind (vgl. Abb. 177), so ist die in Abb. 175a schematisch gezeichnete Anordnung die günstigste, bei der ein strichförmiger Brennfleck (Kantenlängen des Rechteckes  $b:l = 1:6$ ) und eine spaltförmige Blende vom gleichen Kantenverhältnis benützt wird. Auf der Anode  $A$  liegt die kürzere Seite  $b$  des Brennfleckes in der Zeichenebene; auf der Zeichenebene senkrecht ist die Längskante des Brennfleckes  $l$ , die Längsachse des Spaltes  $B$  und die Achse des Kristallstäbchens  $P$ . Die Breitseite  $b$  wird unter einem Winkel von etwa  $10^\circ$  anvisiert. Anders ist es bei Texturaufnahmen: alle Teile eines Debye-Ringes müssen scharf sein und man benützt dann am besten einen quadratischen oder kreisrunden

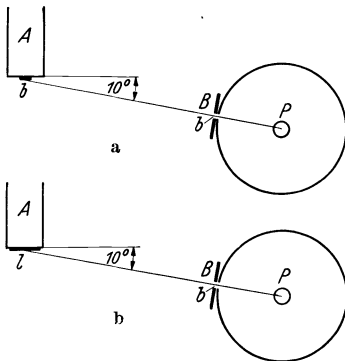


Abb. 175 a und b. Brennfleck und Spaltanordnung.

Bei der Apparatur in Abb. 173 liegt der strichförmige Brennfleck der Röhre mit seiner Längskante vertikal, ebenso die Achse der beiden seitlich angebrachten Debye-Kammern (Anordnung gemäß Abb. 175a). Verwendet man das oben gelegene dritte Fenster der Röhre, so hat man einen wirksamen Brennfleck von Quadratform, der z. B. für Texturaufnahmen günstig ist. Das Metalixgerät (Abb. 173) ist so gebaut, daß sich beim Einsetzen einer Röhre mit einer bestimmten Anode Stromstärke und Spannung auf den zulässigen Höchstwert selbsttätig mit Hilfe von Kontakten einstellt (40 kVs bei Eisen- und Kupferanoden, 50 kVs bei Molybdänanoden). Die Bedienung ist damit auf das äußerste vereinfacht. Das Gewicht ist gering und beträgt nur etwa 30 kg.

Die vertikal stehende Röntgenröhre der Apparatur<sup>1</sup> der Abb. 174 hat einen horizontal liegenden, kreisförmigen Brennfleck von 5 mm Durchmesser, so daß für alle 4 Fenster gleiche Abbildungsbedingungen vorhanden sind. Die Stellung der Kammern ist aus Abb. 176 zu ersehen. Die Längsseite des Eintrittsspalt und die Drehachse der Kammer ist parallel zur Anodenfläche; der Strahl wird unter einem Winkel von

<sup>1</sup> Eine Anordnung, bei der die Röhre in einer Haube freibeweglich untergebracht ist, siehe Abschnitt 27 (Spannungsmessungen).



10 bis 12° abgenommen, so daß sich der eine Durchmesser des Brennfleckkreises auf  $\frac{1}{6}$  verkürzt. Man hat dann nach allen vier Richtungen einen wirksamen Brennfleck von Rechteckform mit dem Kantenverhältnis 1 : 6 und kann bei entsprechender Aufstellung der Kammern (Abb. 176)

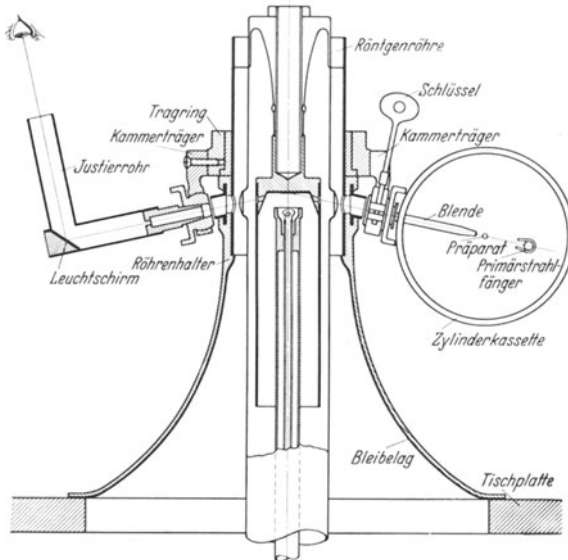


Abb. 176. Anordnung der Aufnahmekammern bei dem Gerät nach Abb. 174.

auf einen besonderen Eintrittsspalt<sup>1</sup> an der Kammer verzichten, so daß die Aufnahmedauer sehr verkürzt wird. Abb. 177 zeigt die Aufnahme eines Kupferdrahtes, die mit Kupferstrahlung bei 47 kVs und 10 mA

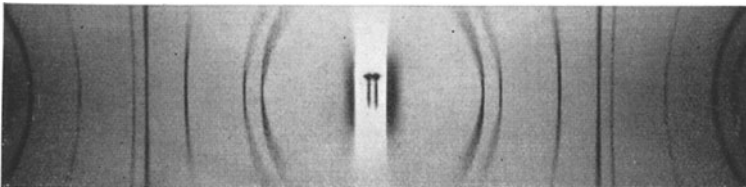


Abb. 177. Aufnahme eines Kupferdrahtes mit dem Gerät nach Abb. 174 (nach Schmid).

in einer Kammer von 57 mm Filmdurchmesser in einer Minute hergestellt wurde. Die höchste Belastbarkeit des Transformators ist im Dauerbetrieb bei 45 kVs 15 mA. Bei Versagen der Wasserkühlung der Röhre schaltet sich der Strom automatisch ab, so daß bei langdauernden Aufnahmen auch ein Nachtbetrieb möglich ist.

<sup>1</sup> Wie einleitend bemerkt, ist dann nur der Äquator des Films scharf.

Mehr als vier Kammern um die Röhre herum anzuordnen, bringt keinen wesentlichen Vorteil, nachdem es gelungen ist, durch zweckmäßigen Bau der Röhren mit der Kammer unmittelbar an die Röhrenwand heranzufahren. Um mehr Kammern unterzubringen, muß ein größerer Abstand vom Brennfleck eingehalten werden; auch bietet es technisch große Schwierigkeiten, eine größere Zahl von Lindemann-Fenstern, die zum Austritt der langwelligen Röntgenstrahlung notwendig sind, anzublasen.

Für Debye-Scherrer-Aufnahmen im Vakuum und bei hohen Temperaturen sind verschiedene Anordnungen angegeben worden



Abb. 178. Hochtemperaturkammer nach Seemann.

(Schleede, Westgren und Phragmen, Jay u. a.). Bei der Kammer von Berthold und Böhm befindet sich die Probe im Inneren eines elektrisch geheizten Kohlezylinders von 0,3 mm Wandstärke, der für den Ein- und Austritt der Primärstrahlung durchbohrt ist, während die Interferenzstrahlen die Kohlewandung durchdringen müssen. Die Kammer wird vor der Aufnahme evakuiert.

Die Hochtemperaturkammer von Seemann<sup>1</sup> vermeidet die Kohlenoxydatmosphäre, die bei manchen Stoffen chemische Veränderungen hervorrufen kann. Als Heizkörper dienen zwei mit Platinbandwicklung versehene horizontale Roste, zwischen denen die Primärstrahlen und die reflektierten Strahlen ungehindert ihren Weg zurücklegen können (Abb. 178). Der Film ist gegen gefährliche Erwärmung durch einen Metallzylinder mit einer rings umlaufenden schlitzförmigen Aussparung zum Durchtritt der Interferenzstrahlen geschützt. Der an der Kammerwand gleitende Filmhalter kann von außen verstellt werden, so daß

<sup>1</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br.

nacheinander 6 Aufnahmen hergestellt werden können. An dem in Abb. 178 links sichtbaren Deckel befindet sich der Träger zur Anbringung und Justierung des Präparates und ein Uhrwerk zur Drehung der Probe. Es können mit Luft oder mit Gasfüllung (Stickstoff, Argon) Temperaturen bis 1300° C erreicht werden. Bei Verwendung einer übergestülpten, mit Gummi abgedichteten Haube kann die Kammer auch evakuiert werden. Der rechts in Abb. 178 sichtbare, von Kühlflüssigkeit durchströmte Einsatz tritt nach Herausnahme des Heizkörpers an die Stelle des Deckels, wenn Aufnahmen bei tiefer Temperatur gemacht werden sollen.

Kammern zur Untersuchung der Kristallstruktur kondensierter Gase sind von Keesom, Mark, Vegard, Simon u. a. entwickelt worden; sie beruhen meist auf dem Prinzip, an dem kapillar ausgezogenen Ende einer mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Thermosflasche das Gas kristallin niederzuschlagen. Eine Kammer mit einer eingebauten Kältemaschine stammt von Ruhemann.

Die in einem späteren Abschnitt besprochenen Drehkristallkammern können meist auch zu Debye-Scherrer-Aufnahmen verwendet werden. Kammern mit kegelförmiger Anordnung des Filmes sind von Regler (Kegelachse in der Primärstrahlrichtung) und von Sauter<sup>1</sup> (Kegelachse senkrecht zur Primärstrahlung, in Richtung der Drehachse des Präparates) beschrieben worden.

### C. Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Während beim Röntgenspektrum das Auftreten einer Spektrallinie an einer bestimmten Stelle den unmittelbaren Schluß auf das Vorhandensein einer bestimmten Atomart zuläßt, ist der Zusammenhang zwischen dem Ringsystem eines Debye-Scherrer-Filmes und der Kristallstruktur des untersuchten Stoffes ein wesentlich verwickelterer. In einer Reihe von Fällen ist aber eine technische Anwendung ohne mathematische Auswertungsverfahren möglich.

Die Beantwortung der Frage, kristallin oder amorph, ergibt sich unmittelbar aus dem Auftreten oder Fehlen der Ringe<sup>2</sup>. Die Entscheidung, ob die Kristallstruktur zweier chemisch nicht unterscheidbarer Stoffe gleich oder verschieden ist, wird ebenfalls von der Aufnahme selbst geliefert; im ersten Fall müssen sich die Ringe beim Übereinanderlegen des Films decken, wenn die Aufnahmen in der gleichen Kammer und mit der gleichen Wellenlänge hergestellt wurden. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung zeigten z. B. verschieden stark geglühte Präparate von Monokalziumphosphat verschiedene Lage der

<sup>1</sup> Vgl. Abb. 189.

<sup>2</sup> In Fällen, in denen nur schwache Interferenzen zu erwarten sind, muß ein selektiv absorbierendes Filter (vgl. Zahlentafel 3) eingeschaltet und hinreichend lange belichtet werden.

Debye-Ringe (Stollenwerk); die widerstreitenden Angaben über die Löslichkeit dieses für die künstliche Düngung wichtigen Salzes konnten erklärt werden, nachdem röntgenographisch eine Umwandlung beim Glühen zwischen  $110^\circ$  und  $150^\circ$  aufgedeckt worden war. Es handelt sich hier um einen Fall von Isomerie, um Verschiedenheiten der stofflichen Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung.

Für den Nachweis der Existenz neuer chemischer Verbindungen ist das Röntgenverfahren häufig von entscheidender Bedeutung. Die Aufnahme eines durch Glühbehandlung teilweise abgebauten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Zusammensetzung  $\text{FeO}_{1,39}$  zeigte in ungefähr gleicher Stärke nebeneinander die Ringe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Das Präparat ist also ein mechanisches Gemenge dieser beiden Oxyde; wäre es eine neue Verbindung, so hätte ein neues Gitter und damit eine andere Linienlage auf dem Film sich einstellen müssen (Simon und Schmidt).

In der technischen Chemie kommen öfters Fälle vor, in denen eine chemische Identifizierung eines Stoffes nicht möglich ist. Die umstrittene Frage, ob die rote Farbe des Kupferrubinglases durch eine Ausscheidung von elementarem Kupfer oder von Kupferoxydul zustande kommt, konnte durch Debye-Aufnahmen zugunsten der ersten Annahme entschieden werden (Riedel). Bei einem Metallverarbeitungsvorgang trat ein Rückstand auf, der chemisch nicht sicher erfaßt werden konnte; nach dem Röntgenbefund handelte es sich um eine Mischung von verschiedenen im einzelnen nachweisbaren Metalloxyden. In einem solchen Fall muß man die gefundenen Ringlagen mit einer größeren Anzahl von Aufnahmen in Frage kommender Stoffe vergleichen. Diese Aufnahmen können entweder an reinen Stoffen unmittelbar gewonnen werden oder, was häufig einfacher ist, rechnerisch aus den Angaben der Strukturtafel abgeleitet werden. Auf die Bedeutung der Röntgenfeinstrukturuntersuchung für die Legierungskunde wird im Abschnitt 25 noch näher eingegangen werden.

Bei der Berechnung der Lage von Debye-Scherrer-Ringen aus den Angaben der Strukturtafel geht man aus von der sog. quadratischen Form<sup>1</sup>, die für jede Netzebene mit den Indizes ( $h k l$ ) den Netzebenenabstand  $d$  liefert, wenn die Kantenlängen  $a, b, c$  und die Kantenwinkel  $\alpha, \beta, \gamma$  der Elementarzelle des Gitters bekannt sind; es ist

$$\frac{1}{d^2} = f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 h k + f_5 k l + f_6 h l, \quad (38)$$

wobei  $f_1, f_2, f_3 \dots$  Funktionen von  $a, b, c$  und  $\alpha, \beta, \gamma$  sind, die für jedes Kristallsystem angegeben werden können<sup>1</sup>, und z. B. für das rhombische System so lauten:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (39)$$

<sup>1</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 B; für Zahlenrechnungen ist der Rechenschieber von Büssem und Herrmann praktisch.

Für  $a = b$  ergibt sich das tetragonale, für  $a = b = c$  das kubische System. Ersetzt man  $d$  nach der Braggschen Reflexionsgleichung (33), durch den Inzidenzwinkel  $\vartheta$  und die Wellenlänge  $\lambda$ , so ergibt sich für  $n = 1$

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} (f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 hk + f_5 kl + f_6 hl). \quad (40)$$

Statt mit der Ordnungszahl  $n$  zu rechnen, ist es einfacher, die Indizes  $(hkl)$  mit dem Faktor 2 oder 3... zu multiplizieren. Die Reflexion zweiter Ordnung an der Ebene (100) wird dann als (200) bezeichnet. Kristallographisch ist die Fläche (100) und (200) identisch, da ja das Verhältnis der Achsenabschnitte, durch das die Stellung der Fläche bestimmt ist, durch Multiplikation mit einem Faktor sich nicht ändert. Der Netzebenenabstand von (200) ist aber nach Gl. (33) nur halb so groß als der von (100) und erfordert daher den doppelten  $\sin \vartheta_{(100)}$  bei der Reflexion<sup>1</sup>; im folgenden wird die Braggsche Reflexionsgleichung immer in der Form

$$\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (41)$$

angewendet werden; Reflexionen zweiter, dritter... Ordnung werden durch Verdopplung, Verdreifachung... der Indizes einer Netzebene berücksichtigt.

Drei Berechnungsbeispiele für die Lage von Debye-Scherrer-Ringen für Aufnahmen mit Kupferstrahlung und Nickelfilter ( $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ ) sind in Zahlentafel 42 enthalten; angegeben ist  $\sin^2 \vartheta$  für ein kubisches Gitter mit  $a = 4,0 \text{ \AA}$ , für ein tetragonales Gitter mit  $a = 4,0 \text{ \AA}$  und  $c = 2,696 \text{ \AA}$  und für ein hexagonales Gitter mit  $a = 4,0 \text{ \AA}$  und  $c = 6,532 \text{ \AA}$ . Die quadratische Form ist für die drei Kristallsysteme am Kopf der Zahlentafel 42 angegeben; setzt man der Reihe nach für  $h, k, l$ , mit 0 beginnend einfache ganze Zahlen ein, so erhält man sämtliche möglichen Reflexionen des betreffenden Gitters<sup>2</sup>. Beim kubischen Gitter ergibt sich bei einer Vertauschung der Zahlenwerte für  $h, k, l$  der gleiche Wert für  $\sin^2 \vartheta$ ; die Reflexionen von (100), (010) und (001) z. B. liefern einen Debye-Ring. Beim tetragonalen Gitter erzeugen Netzebenen, die durch Vertauschung der Zahl für  $h$  und  $k$  auseinander hervorgehen, einen Ring, also z. B. (100) und (010), nicht aber (001). Beim rhombischen Gitter liefern (100) und (010) und (001) drei getrennte Ringe. Infolge des Zusammenfallens der Reflexe mehrerer Netzebenen enthalten die Debye-Scherrer-Aufnahmen von kubischen Gittern wenige, dafür aber recht intensive Ringe (vgl. Abb. 179).

Aus den Angaben der dritten Spalte der Zahlentafel 42 können leicht die Reflexionswinkel für sämtliche kubischen Gitter berechnet werden; für NaCl (Steinsalz) ist die Kantenlänge der Elementarzelle  $a = 5,628 \text{ \AA}$ .

<sup>1</sup> Dasselbe ergibt sich aus Gl. (33) für eine Reflexion zweiter Ordnung ( $n = 2$ ) an der Netzebene (100).

<sup>2</sup> Ausführliche Zahlentafeln finden sich hierfür in den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin: Bornträger 1935, S. 454f.

Zahlentafel 42. Berechnung der Lage von Debye-Scherrer-Ringen für 3 verschiedene Gittertypen.

I. Kubisches Gitter  $a = 4,0 \text{ \AA}$ ,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

II. Tetragonales Gitter  $a = 4,0 \text{ \AA}$   $\frac{c}{a} = 0,67_4$ ,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}).$$

III. Hexagonales Gitter  $a = 4,0 \text{ \AA}$   $\frac{c}{a} = 1,633$ ,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + k h) + l^2 \frac{a^2}{c^2}].$$

$\lambda = 1,539 \text{ \AA}$  ( $K_\alpha$  von Kupfer), somit  $\frac{\lambda^2}{4a^2} = 0,037$ .

I.			II.			III.						
$h$	$k$	$l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin^2 \theta$	$h$	$k$	$l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + h k)$	$l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}$	$\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + h k) + l^2 \frac{a^2}{c^2}$	$\sin^2 \theta$
0	0	1	1	0,037	1	0	0	1	0	0,37 <sub>5</sub>	0,37 <sub>5</sub>	0,014
0	1	1	2	0,074	2	0	0	0	1,33	0	1,33	0,049
1	1	1	3	0,111	2,2	0	0	2	0	1,5	1,5	0,055
0	0	2	4	0,148	3,2	0	1	1	1,33	0,37	1,7	0,063
0	1	2	5	0,185	4	0	0	2	1,33	1,5	2,83	0,104
1	1	2	6	0,222	4,2	1	1	1	0	3,37	3,37	0,125
1	2	2	8	0,296	5	1	2	0	4	0	4	0,148
0	2	2	9	0,333	6	1	1	1	4	0,37	4,37	0,162
0	0	3	10	0,370	6,2	2	0	1	1,33	3,37	4,70	0,174
0	1	3	11	0,407	8	0	2	0	5,33	0	5,33	0,198
1	1	3	12	0,444	8,8	0	2	1	4	1,5	5,5	0,204
0	2	3	13	0,481	9	0	3	0	5,33	0,37	5,7	0,211
2	1	3	14	0,518	9,8	0	0	4	0	6	6	0,222
0	0	4	16	0,592	10	1	3	0	5,33	1,5	6,83	0,253
0	1	4	17	0,629	10,2	2	0	2	1,33	6	7,33	0,272
0	2	3	18	0,666	10,8	1	1	2	4	3,37	7,37	0,273
0	3	3	19	0,703	11,2	3	0	1	5,33	3,37	8,70	0,322
1	1	4	20	0,740	12,2	0	4	0	9,33	0	9,33	0,345
3	1	3	21	0,777	12,8	0	0	5	0	9,37	9,37	0,346
0	2	4	22	0,814	13	1	2	1	9,33	0,37	9,7	0,359
2	1	4	23	0,851	13,8	1	1	4	4	6	10	0,370
2	2	4	24	0,888	usf.	1	0	5	1,33	9,37	10,70	0,396
0	3	4	25	0,925	usf.	2	1	2	9,33	1,5	10,83	0,401
0	0	5	26	0,962	usf.	2	0	4	5,33	6,0	11,33	0,419
3	3	3	27	0,999	usf.	3	0	0	12,0	0	12,00	0,444
1	1	5				usf.			usf.	usf.	usf.	usf.

Man hat also die angegebenen Werte von  $\sin^2 \vartheta$  mit  $\left(\frac{4,0}{5,628}\right)^2$  zu multiplizieren. Bei den nichtkubischen Gittern ist eine einfache Umrechnung nicht möglich, weil der Reflexionswinkel von mehr als einer Variablen (z. B.  $a$  und  $c$ ) abhängt.

Es ist besonders hervorzuheben, daß die aus der quadratischen Form abgeleiteten Reflexionen die möglichen Reflexionen eines Gitters des betreffenden Kristallsystems darstellen. Ob alle diese Reflexe tatsächlich vorkommen, hängt von der Anordnung der Atome in der Gitterzelle ab. Sobald die Gitterzelle nicht nur an den Eckpunkten von Atomen besetzt ist, kommen gewisse Reflexe in Wegfall. Zusätzliche Reflexe zu den von der quadratischen Form gelieferten können nicht auftreten. Der Einfluß der Atomlagen innerhalb der Zelle auf die „Auslöschung“ von Reflexionen wird durch den sog. „Strukturfaktor“ mathematisch dargestellt<sup>1</sup>. Beim raumzentriert-kubischen Gitter fehlen z. B. alle Reflexe von Netzebenen, deren Indizesumme  $h + k + l$  eine ungerade Zahl ist.

Zu einer Kristallstrukturbestimmung ist eine Bezifferung der Aufnahme, d. h. eine Zuordnung der Indizes der reflektierenden Netzebene zu jedem Interferenzring erforderlich. Um das Ergebnis einer Debye-Aufnahme in einer vom Durchmesser der Kammer und der Wellenlänge unabhängigen Form darzustellen, hat man aus den Ringradien nach Gl. (34) den Reflexionswinkel zu ermitteln. Da für die weitere Berechnung  $\sin^2 \vartheta$  benötigt wird, benützt man zweckmäßig eine für einen bestimmten Kammerdurchmesser gültige graphische Darstellung von  $\sin^2 \vartheta$  in Abhängigkeit von den Ringdurchmessern  $2r$ , an denen vorher die früher erwähnte Absorptionskorrektion anzubringen ist. Das Zahlenschema einer Auswertung für eine Silberaufnahme ist in Zahlentafel 43 gegeben. Spalte 1 enthält die Reihenfolge der Ringe, vom Primärstrahl an gerechnet, Spalte 2 die Intensitäten nach roher Schätzung der Schwärzung, Spalte 3 die gemessenen, Spalte 4 die nach Gl. (35) korrigierten Ringdurchmesser, Spalte 5 die  $\sin^2 \vartheta$ . Die Aufnahme wurde ohne Nickelfilter hergestellt und enthält daher auch die Ringe von  $\lambda_\beta$ . Um diese auszuscheiden, wird geprüft, zu welchen schwachen Linien sich starke Linien finden mit einem 1,23mal<sup>2</sup> größeren Wert von  $\sin^2 \vartheta$ . So ist Linie Nr. 3 die Reflexion von  $\lambda_\beta$  an der gleichen Netzebene, die bei Reflexion von  $\lambda_\alpha$  die Linie Nr. 4 hervorruft.

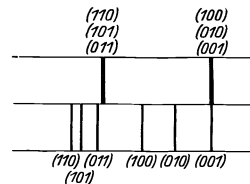


Abb. 179. Debye-Linien eines kubischen und eines rhombischen Gitters (schematisch).

<sup>1</sup> Näheres siehe Abschnitt 22 (Intensitätsgesetze) und Abschnitt 29 B.

<sup>2</sup>  $\left[\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}\right] = 1,23$ . Betreffs der Möglichkeit der Überdeckung durch eine Reflexion von  $\lambda_\alpha$  an einer anderen Netzebene vgl. Abschnitt 20 (Drehkristallaufnahmen).

Zahlentafel 43. Auswertung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von Silberdraht 0,9 mm  $\varnothing$ . Kupferstrahlung ohne Nickelfilter, also  $\lambda_x = 1,539 \text{ \AA}$  und  $\lambda_\beta = 1,389 \text{ \AA}$ . Kammerdurchmesser  $2A = 80,7 \text{ mm}$ .

Reihenfolge der Linien	Messung der Linienlage auf dem Film			Berechnung der Linienlage aus der bekannten Gitterstruktur			Berechnung der Linienintensität		
	Intensität geschätzt <sup>1</sup>	Ringdurchmesser in mm gemessen <sup>2</sup>	korrigiert <sup>3</sup>	$\sin^2 \phi$ beobachtet	Reflektierende Netzebene	$\sin^2 \phi$ berechnet	H. <sup>4</sup>	L. <sup>5</sup>	Relative Intensität
1. = 2. ( $\beta$ )	s.	49,0	48,0	0,085	(111) $\beta$	0,087	—	—	—
2. = 4. ( $\beta$ )	st.	54,6	53,7	0,105	(111)	0,107	8	16,4	130
3. = 4. ( $\beta$ )	s.	57,4	56,5	0,114	(002) $\beta$	0,116	—	—	—
4. = 6. ( $\beta$ )	m.	63,2	62,4	0,142	(002)	0,142	6	11,5	67
5. = 6. ( $\beta$ )	s.	82,0	81,3	0,233	(022) $\beta$	0,232	—	—	—
6. = 9. ( $\beta$ )	st.	91,7	91,0	0,286	(022)	0,285	12	4,9	59
7. = 10. ( $\beta$ )	s.	97,8	97,1	0,320	(113) $\beta$	0,319	—	—	—
8. = 10. ( $\beta$ )	s. s.	102,7	102,1	0,349	(222) $\beta$	0,348	—	—	—
9.	st.	109,8	109,2	0,393	(113)	0,392	24	3,4	82
10.	m.	115,8	115,2	0,428	(222)	0,428	8	3,2	25
11. = 13. ( $\beta$ )	s. s.	121,9	121,3	0,463	(004) $\beta$	0,464	—	—	—
12. = 15. ( $\beta$ )	s.	135,8	135,2	0,551	(313) $\beta$	0,552	—	—	—
13.	s.	138,7	138,1	0,568	(004)	0,570	—	—	—
14. = 17. ( $\beta$ )	s.	140,7	140,0	0,578	(024) $\beta$	0,580	6	2,7	16
15.	st.	156,8	156,1	0,678	(313)	0,677	—	—	—
16. = 19. ( $\beta$ )	s.	160,3	159,6	0,695	(224) $\beta$	0,697	24	2,6	62
17.	st.	162,8	162,1	0,710	(024)	0,712	—	—	—
18.	st.	191,2	190,4	0,854	(224)	0,855	24	3,1	74
								4,6	110

<sup>1</sup> st. stark, m. mittel, s. schwach, s. s. sehr schwach.

<sup>2</sup> Messung der Linienmitten.

<sup>3</sup> Korrektion nach Hadding, Gl. (35).

<sup>4</sup> Häufigkeitsfaktor der Ebenen, Definition Abschnitt 22 und Zahlentafel 49.

<sup>5</sup> Lorentz-Faktor, Definition Abschnitt 22.



Die Bezifferung kann bei kubischen Gittern auf einfache Weise durchgeführt werden; es ist (Zahlentafel 42)

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (42)$$

Es müssen sich also die Verhältniszahlen der beobachteten  $\sin^2 \vartheta$  darstellen lassen durch die Verhältnisse von Summen der Quadrate dreier einfacher ganzer Zahlen  $h, k, l$ . Man schreibt der Reihe nach die Summe dreier einfacher Quadratzahlen an (Spalte 1 der Zahlentafel 44) und bildet die Verhältniszahlen der beobachteten  $\sin^2 \vartheta$ , bezogen auf den Wert des innersten Ringes (Spalte 5 der Zahlentafel 44). Man nimmt nun versuchsweise an, daß dem ersten beobachteten Ring die Indizes (001) zukommen. Man sieht sofort aus dem Vergleich von Spalte 2 und 5 der Zahlentafel 44, daß die Verhältniszahlen der  $\sin^2 \vartheta$  auf diese Weise nicht dargestellt werden können. Ebensovienig glückt dies für die Annahme, daß der erste Ring die Indizes (011) habe. Dagegen erhält man eine befriedigende Darstellung der beobachteten Verhältniszahlen, wenn dem ersten Ring die Indizes (111) zugeschrieben werden (Spalte 4 der Zahlentafel 44). Von dem in einem einfach kubischen Gitter möglichen Reflexen fehlen eine ganze Anzahl auf der Aufnahme; es handelt sich also um eine Gitterzelle, die mehr als ein Atom enthält. Aus der Gesetzmäßigkeit der Auslöschung gewisser Reflexe — es reflektieren nur Netzebenen, deren drei Indizes alle gerade oder alle ungerade sind — ergibt sich<sup>1</sup> eine flächenzentriert-kubische Elementarzelle.

Zahlentafel 44. Bezifferung der Debye-Scherrer-Aufnahme eines kubischen Gitters.

$h \ k \ l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)_{011}}$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)_{111}}$	$\sin^2 \vartheta$ beobachtet (bezogen auf den Wert des innersten Ringes)
0 0 1	1	—	—	—
0 1 1	2	1	—	—
1 1 1	3	1,5	1	1
0 0 2	4	2	1,33	1,35
0 1 2	5	2,5	1,66	—
1 1 2	6	3	2	—
0 2 2	8	4	2,66	2,72
1 2 2	9	4,5	3	—
0 0 3				
0 1 3	10	5	3,33	—
1 1 3	11	5,5	3,66	3,74
2 2 2	12	6	4,0	4,07
0 2 3	13	6,5	4,33	—
2 1 3	14	7	4,66	—
0 0 4	16	8	5,33	5,41
...	...	...	...	...

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 29 B (Strukturfaktor).

Aus der Zahlentafel 44 können nun mehr die Indizes jedes einzelnen Ringes abgelesen werden; zur Berechnung der Kantenlänge  $a$  der Gitterzelle nach Gl. (42) stehen ebensoviel Werte zur Verfügung als Ringe vorhanden sind. Die Zahlenwerte sind in Zahlentafel 45 angegeben.

Zahlentafel 45. Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  von Silber.  
(Betreffs der Nummer der Linie siehe Zahlentafel 43.)

Linie Nr.	2	4	6	9	10	13	15	17	18
$a$ (in Å) . . . .	4,114	4,076	4,069	4,071	4,076	4,083	4,079	4,079	4,078
Mittelwert nach Ausscheidung des ersten ungenauen <sup>1</sup> Wertes $a = 4,076_4$ Å.									

Es ist von größter Wichtigkeit, entweder ein chemisch reines Präparat zu haben oder dessen Zusammensetzung genau zu kennen, so daß die Ringe der beigemengten Stoffe berechnet und ausgesondert werden können. Sonst werden die fremden Ringe als Interferenzen des zu bestimmenden Gitters gedeutet und die ganze Strukturbestimmung wird gefälscht. Fremde Beimengungen, die zu einer Mischkristallbildung führen, veranlassen nur eine kleine Verschiebung der Lage der Ringe; die Gitterkonstante, in Ångström gemessen, zeigt dann in der vierten — bei stärkeren Zusätzen in der dritten — Stelle nach dem Komma Abweichungen vom Normalwert.

Die Zahl  $N$  der Atome in einer Gitterzelle folgt aus der Überlegung, daß die Gesamtmasse der Atome in der Zelle dividiert durch das Volumen  $V$  der Zelle gleich der Dichte  $\rho$  des Kristalles sein muß. Die Masse eines Atomes ist gleich dem Atomgewicht<sup>2</sup>  $A$   $\times$  der Masse eines Wasserstoffatoms  $m_H = 1,650 \cdot 10^{-24}$  g. Es ist somit

$$\rho = \frac{N A m_H}{V}. \quad (43)$$

Für das kubische<sup>3</sup> System ist  $V = a^3$ . Für Silber mit der Dichte  $\rho = 10,5$  ist also

$$N = \frac{10,5 (4,076 \cdot 10^{-8})^3}{107,88 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} = 3,99, \text{ also rund } 4,$$

wie es für ein flächenzentriertes Gitter sein muß.

Der Vergleich der röntgenographischen und mechanischen Dichtebestimmung kann bei Übergangszuständen zwischen kolloidaler und kristalliner Form Auskunft über die Mengenanteile geben; röntgenographisch wird nur der kristalline Anteil erfaßt. Bei  $Sb_2O_4$  ist die Röntgen-

<sup>1</sup> Ringe in unmittelbarer Umgebung des Primärstrahles unterliegen einer besonders großen Absorptionskorrektur.

<sup>2</sup> Sind Atome verschiedener Art in der Zelle enthalten, so ist das mittlere Atomgewicht einzusetzen (z. B. NaCl  $A = \frac{23,0 + 35,5}{2} = 29,25$ ).

<sup>3</sup> Berechnungsformeln für  $V$  bei nichtkubischen Systemen siehe Abschnitt 29 B.

dichte 7,5. Die gewöhnliche Dichtebestimmung ergibt im Vakuum ausgeführt den Wert 6,0. Dieser steigt auf 7,5, wenn durch sehr langdauerndes Glühen die gesamte Stoffmenge in die kristalline Form übergeführt wird (Simon).

Mit dem graphischen Verfahren von Hull und Davey können die Indizes der Debye-Ringe für Kristallsysteme bestimmt werden,

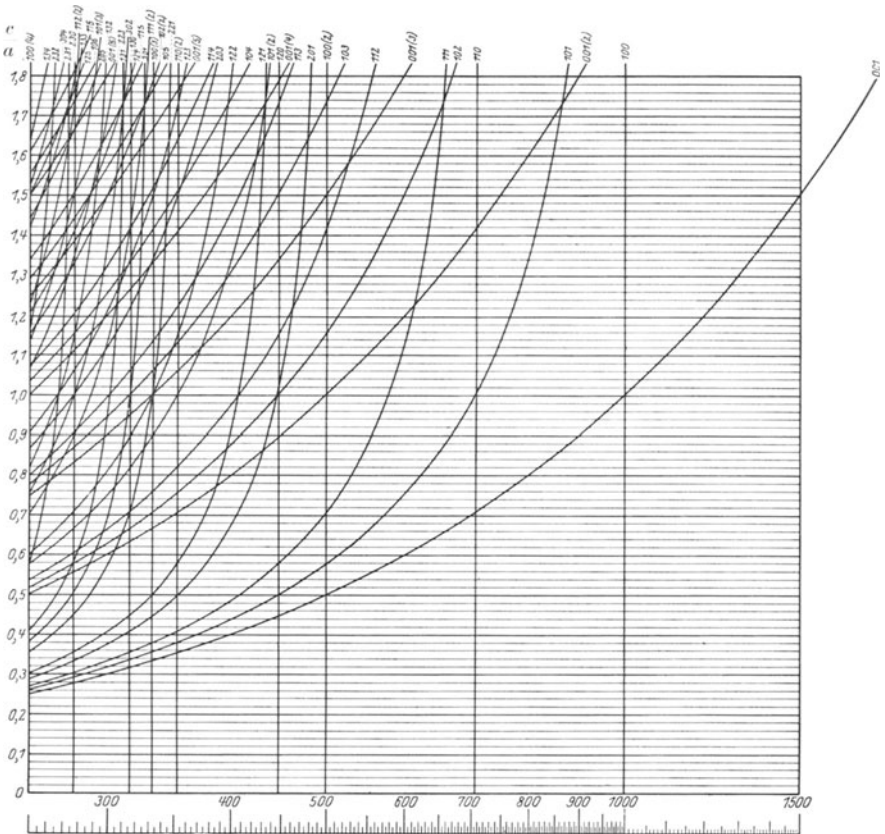


Abb. 180. Hull-Daveysche Kurven für einfach-tetragonale Gitter.

deren Elementarzelle durch höchstens zwei Zahlenwerte bestimmt ist, also für das tetragonale, rhombische, hexagonale und rhomboedrische System. Der Grundgedanke ist folgender: die Verhältnisse der Netzebenenabstände hängen in diesen Fällen nur von einer Unbekannten ab, nämlich vom Verhältnis der beiden die Gitterzelle bestimmenden Größe (z. B.  $\frac{c}{a}$  beim tetragonalen System). In einer graphischen Darstellung werden die Netzebenenabstände  $d$  der wichtigsten Netzebenen in Abhängigkeit von dieser einen Variablen (Abb. 180) aufgezeichnet. Da es

auf die Verhältniswerte von  $d$  ankommt, wird als Abszisse der  $\lg d$  gewählt. Die Aufgabe lautet nun, an Hand der Kurven eine Horizontal-  
linie zu finden, auf der  $d_1 : d_2 : d_3 \dots$  übereinstimmen mit den aus der Aufnahme erhaltenen Verhältnissen der Netzebenenabstände. Da die  $\sin \vartheta$  umgekehrt proportional sind zu den Netzebenenabständen, so

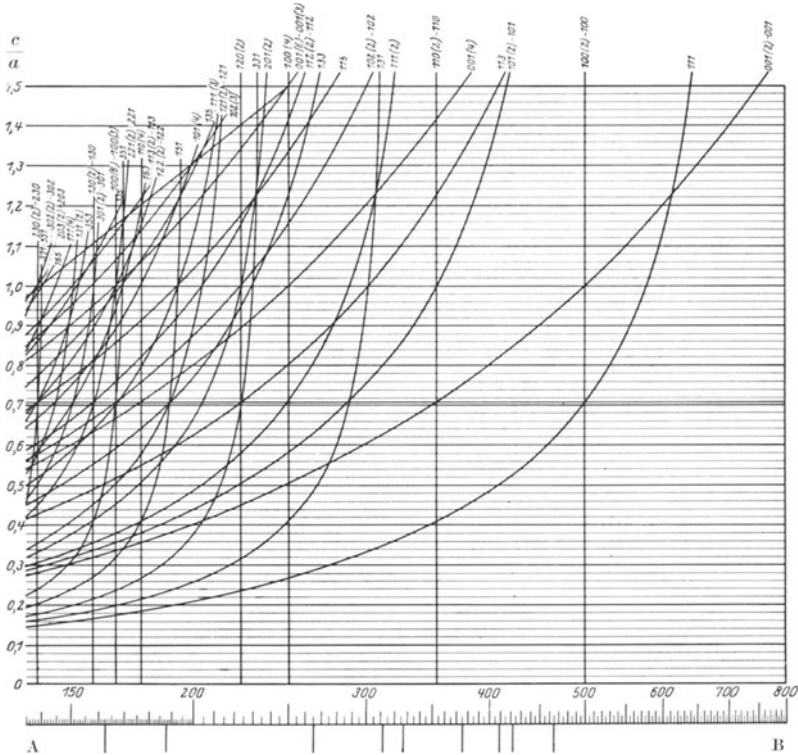


Abb. 181. Hull-Daveysche Kurven für flächenzentriert-tetragonale Gitter.

trägt man auf einem Streifen Pauspapier (AB in Abb. 181 für die Silberaufnahme der Zahlentafel 43) die Werte von  $\sin \vartheta$  unter Benutzung des Abszissenmaßstabes als Striche ein und dreht dann den Streifen um, so daß die Reihenfolge der Striche von links nach rechts statt von rechts nach links läuft. Man verschiebt nun den Papierstreifen parallel zur Abszissenachse auf dem Kurvenblatt so lange, bis eine Deckung der Strichabstände mit den Kurvenabständen erreicht ist. Im Falle<sup>1</sup> der Silberaufnahme tritt in dem Kurvenblatt „flächenzentriert-tetragonales Gitter“ Deckung ein für den Wert  $\frac{c}{a} = 1$ . Es liegt also ein Gitter

<sup>1</sup>  $\sin \vartheta = 0,324 \ 0,376 \ 0,533 \ 0,626 \ 0,655 \ 0,755 \dots$  Aus Raumgründen ist in Abb. 181 die Skala der Striche (A B) parallel verschoben gegen die Zahlenskala.

vor mit drei gleich langen, aufeinander senkrechten Achsen, d. h. ein flächenzentriert-kubisches Gitter. Die Indizes jeden Ringes können aus dem Kurvenblatt unmittelbar abgelesen werden. Es ergibt sich die

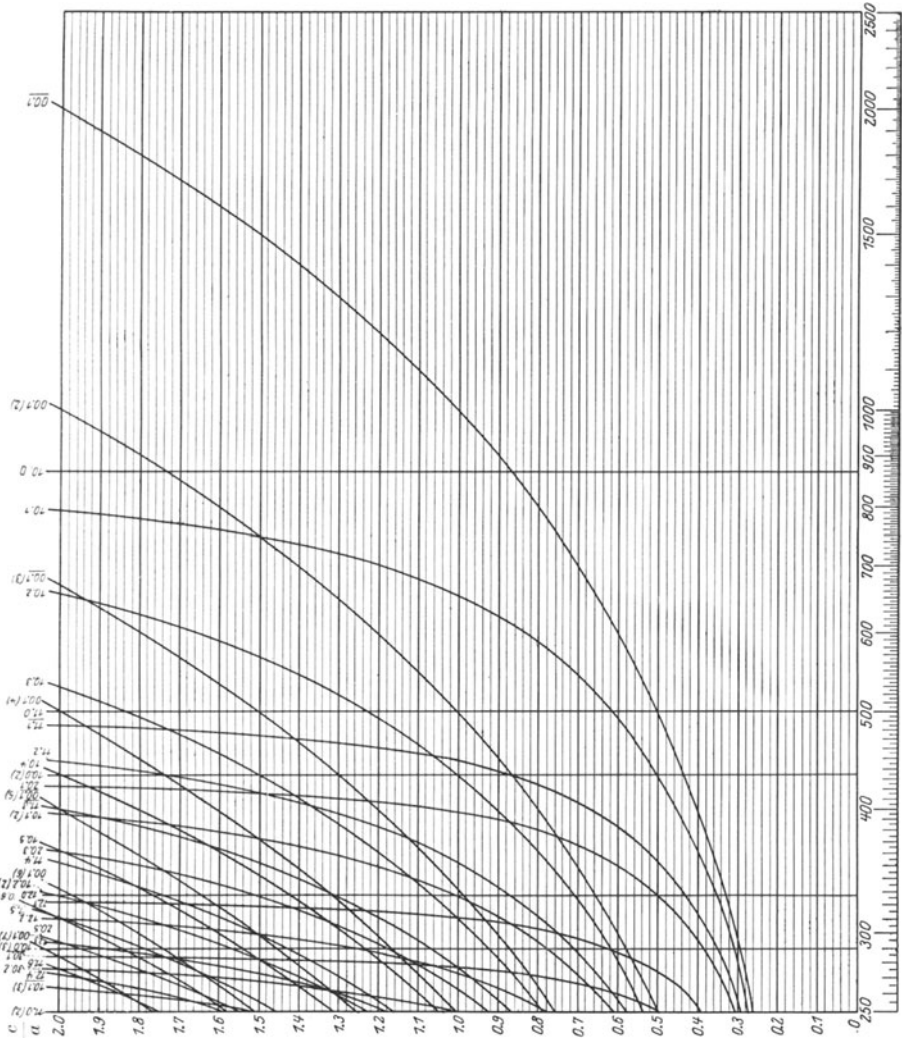


Abb. 182. Hull-Daveysche Kurven für hexagonale Gitter.

gleiche Indizierung, wie sie früher auf anderem Wege abgeleitet worden war; z. B. erhält Linie Nr. 4 die Indizes<sup>1</sup> (002).

In Abb. 180 bis 182 sind Hull-Daveysche Kurven<sup>2</sup> für einfach tetragonale, flächenzentriert-tetragonale und für hexagonale Gitter

<sup>1</sup> In den Kurven als (001) 2 bezeichnet.

<sup>2</sup> Weitere Kurvenbilder finden sich in der Arbeit von Hull und Davey.

wiedergegeben. In Abb. 182 sind die Indizes der Ebenen, die bei einer häufigen Abart des hexagonalen Gitters, bei der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, nicht reflektieren, unterstrichen.

Es ist zu beachten, daß häufig mehr Kurvenschnittpunkte vorhanden sind als Striche auf dem Papierstreifen. Es können, wie schon erwähnt, bei Gittern mit mehreren Atomen in der Zelle, Röntgenreflexe in Wegfall kommen. Von entscheidender Bedeutung für die sichere Bestimmung sind die innersten Debye-Ringe, da auf den Kurvenbildern sich die Linienabstände mit höheren Indizes außerordentlich häufen. Bei sehr linienreichen Aufnahmen ist wegen der Überdeckung der Ringe keine eindeutige Bestimmung der Struktur mehr möglich; für  $\text{CaCN}_2$  wurde z. B. eine ebensogute Deckung der Ringabstände mit den Kurven für das tetragonale als auch für das rhomboedrische System erreicht. Dieser Mangel liegt aber weniger in dem graphischen Auswertungsverfahren als in dem Wesen der Debye-Scherrer-Aufnahme an sich. Man muß dann entweder sonstige kristallographische Angaben zur Strukturbestimmung mit heranziehen oder versuchen größere, einzelne Kriställchen zu züchten und an diesen Drehkristallaufnahmen zu machen.

## 19. Laue-Aufnahmen.

Zur Aufnahme eines Laue-Bildes wird ein einzelner<sup>1</sup> Kristall mit einer Röntgenstrahlung durchstrahlt, die eine große Zahl verschiedener Wellenlängen enthält. Würde man einen einzelnen Kristall mit einer homogenen Strahlung, wie bei der Debye-Scherrer-Aufnahme eines Pulvers, bestrahlen, so würde nur bei einem günstigen Zufall gerade eine Netzebene des Kristalles mit der Primärstrahlrichtung den zur Reflexion dieser einen Wellenlänge notwendigen Winkel bilden. Um dem Kristall möglichst viele verschiedene Wellenlängen darzubieten, wird zu Laue-Aufnahmen die Bremsstrahlung und nicht die Eigenstrahlung der Röntgenröhre benützt. Da mit der Spannung die Intensität des Bremsspektrums wächst und gleichzeitig die Absorption der Strahlung im Kristall abnimmt, wird mit Spannungen gearbeitet, die 2- bis 3mal so groß sind als bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme.

Das Prinzip einer Laue-Apparatur wurde schon im Abschnitt 7 besprochen. Ihre drei wesentlichen Bestandteile sind: die Blenden (Durchmesser etwa 1 mm) zur Herstellung eines möglichst parallelen Strahlenbündels, der Kristallträger mit geeigneten Drehvorrichtungen zur Veränderung der Kristallorientierung gegenüber der Strahlrichtung und die Haltevorrichtung für die photographische Platte, die in einem Abstand von einigen Zentimetern senkrecht zur Primärstrahlung angeordnet ist.

<sup>1</sup> Der Kristall steht fest gegenüber der Strahlrichtung im Gegensatz zum Drehkristallverfahren (Abschnitt 20).

Bei der Laue-Apparatur nach Rinne (Abb. 183) dient als Kristallträger ein freistehendes, zweikreisiges Theodolitgoniometer, auf dem der Kristall nach der Art der kristallographischen Winkelmessungen justiert wird. Statt dessen kann die Justierung auch auf einem besonderen Goniometer vorgenommen werden, dessen Kopf abgenommen und auf die mit einer Nut versehene Drehachse einer Debye-Kammer oder einer Drehkristallkammer aufgesetzt wird. Der schwere Bleischutz der Röntgenröhre oder der Aufnahmevorrichtung ist nach Einführung der strahlensicheren Röhren entbehrlich geworden. Wird der Primärstrahl vor dem Auftreffen auf der Platte durch Blei abgeschirmt, so können Verstärkungsschirme zur Verkürzung der Aufnahmedauer angewandt werden, ohne eine Überstrahlung des zentralen Teiles des Bildes befürchten zu müssen.

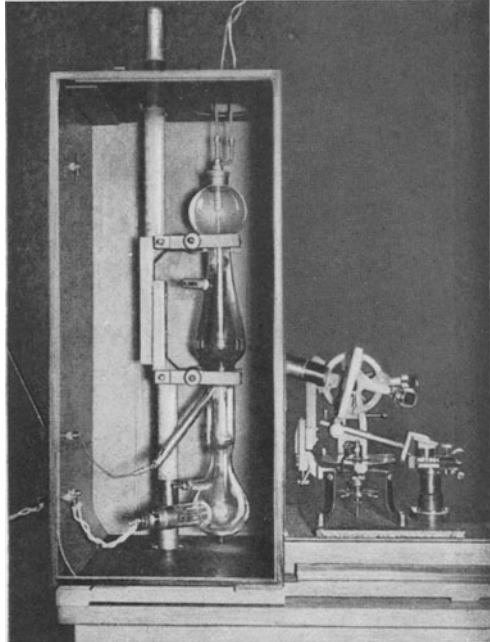


Abb. 183. Laue-Apparatur nach Rinne.

Die Lage der Reflexe und ihre Intensität hängt ab von der Lage und der Besetzung der Netzebenen des Kristalles, sowie in geringerem Maße von der spektralen Zusammensetzung der Strahlung (Auftreten oder Wegfallen von einigen Reflexen bei Spannungsänderungen). Röntgenröhren mit Wolfram anoden haben neben der hohen Belastbarkeit noch den Vorzug bei Spannungen unterhalb 70 kV keine K-Eigenstrahlung<sup>1</sup> der Anode zu liefern.

In welcher grundlegenden Weise das Aussehen eines Laue-Bildes mit der Orientierung des Kristalles gegenüber dem Primärstrahl sich verändert, zeigt ein Vergleich der Abb. 184 und 185. Ein

<sup>1</sup> Enthält die Strahlung, die gegenüber den benachbarten Wellenlängen des Bremsspektrums viel intensiveren Wellenlängen der Eigenstrahlung (Abb. 3), so zeigen einige Reflexe auf dem Laue-Bild eine besonders große Intensität, die irrtümlicherweise auf ein besonders gutes Reflexionsvermögen der betreffenden Netzebenen zurückgeführt werden kann und zu Fehldeutungen der Struktur Anlaß gibt. Die L-Strahlung des Wolframs wird durch die Röhrenwand bei technischen Röhren praktisch absorbiert.

kubischer Zinkblendekristall wurde im ersten Fall in Richtung einer Würfelkante, im zweiten Fall in Richtung einer Würfelraumdiagonale durchstrahlt. Das erste Bild zeigt in bezug auf die Primärstrahlrichtung<sup>1</sup> eine 4-zählige Symmetrie, das zweite Bild eine 3-zählige. Die Kenntnis der Symmetrieelemente einer Struktur ermöglicht die Einordnung des Kristalles in eines der sechs Kristallsysteme und in eine der 32 Kristallklassen. Der Satz, daß die Lage der Reflexe eines Laue-Bildes die gleiche Symmetrie aufweist wie die kristallographische Symmetrie der

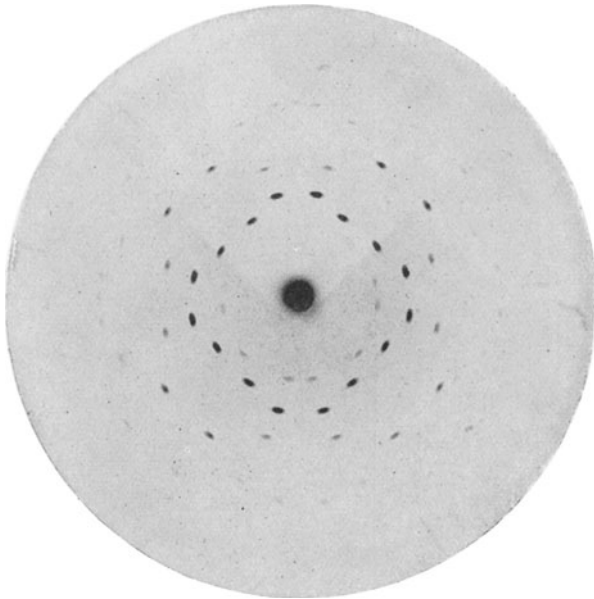


Abb. 184. Zinkblende in Richtung der Würfelkante durchstrahlt nach v. Laue, Friedrich und Knipping.

Durchstrahlungsrichtung, bedarf aber noch folgender Einschränkung: Für die Reflexion der Röntgenstrahlen ist eine Netzebene  $(h k l)$  und  $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$  gleichwertig; sie liefert ein und denselben Reflex. Es kann daher das Fehlen oder Vorhandensein eines Symmetriezentrums des Kristalles aus dem Laue-Bild nicht erschlossen werden. Von den 32 verschiedenen Symmetrieklassen der Kristallographie lassen sich mit Hilfe der Symmetrieverhältnisse von Laue-Aufnahmen neun Gruppen unterscheiden<sup>2</sup>. Die Unterschiede treten am deutlichsten hervor, wenn es bei der Aufnahme gelingt, eine Richtung von besonders hoher Symmetrie auf

<sup>1</sup> Dreht man das Laue-Bild um eine im Primärfleck zur Bildebene senkrechte Achse, so gelangen sämtliche Reflexe jedesmal nach einer Drehung um  $90^\circ$  miteinander zur Deckung. Bei Abb. 185 erfolgt Deckung nach Drehung um  $120^\circ$ .

<sup>2</sup> Ausführliche Angaben in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“. Berlin: Bornträger 1935, S. 381f.



Grund der Lage der äußeren Kristallflächen zur Durchstrahlungsrichtung zu machen. Beim Auftreten einer 6-zähligen Achse kommen z. B. nur bestimmte Klassen des hexagonalen Systemes in Betracht.

Für die Symmetriestimmung hat das Laue-Verfahren eine gewisse praktische Bedeutung behalten, während es seine beherrschende Stellung für Strukturbestimmungen an andere neuere Verfahren abgeben mußte, die eine unmittelbare Auswertung des Röntgenbildes ermöglichen (Drehkristallverfahren, Röntgengoniometerverfahren). Beim Laue-Bild besteht die Schwierigkeit, daß sowohl die Indizes der reflektierenden Netzebenen als auch die Wellenlängen, welche an diesen Netzebenen zur Reflexion gelangen, unbekannt sind; es kann aber zur Kontrolle einer auf andere Weise annähernd erschlossenen Struktur mit Vorteil herangezogen werden, da es eine sehr große Zahl von Netzebenen zur Darstellung bringt. In diesen Fällen ist die Kenntnis der Wellenlängenwerte entbehrlich und es genügt die Bezifferung der Aufnahme. Ein Beispiel einer Bezifferung durch gnomonische Projektion ist im Math. Anhang (29 D) behandelt.



Abb. 185. Zinkblende in Richtung einer Würfelraumdiagonale durchstrahlt nach v. Laue, Friedrich und Knipping.

Die Zonenzusammengehörigkeit von Netzebenen ist auf Laue-Aufnahmen deutlich zu erkennen. Alle an den Ebenen einer Zone<sup>1</sup> reflektierten Strahlen liegen auf dem Mantel eines Kreiskegels um die Zonenachse; die Reflexe der zur gleichen Zone gehörenden Netzebenen liegen auf der zum Primärstrahl senkrechten photographischen Platte auf durch den Primärfleck gehenden Kegelschnitten (Ellipsen, solange die Neigung der Zonenachse gegen den Primärstrahl weniger als  $45^\circ$  beträgt bzw. Parabeln und Hyperbeln für größere Neigungswinkel). Die große, nahezu kreisförmige Ellipse auf den Stein-salzaufnahmen Abb. 53 und 54 ist z. B. der geometrische Ort für alle Ebenen, die der Zone [100] angehören, deren Indizes also die Form  $(0\ m\ n)$  haben, wobei  $m$  und  $n$  beliebige ganze Zahlen sind. Abb. 186

<sup>1</sup> Betreffs des Begriffes Zone siehe Abschnitt 16 und 29 B.

enthält die Indizes zu den Reflexen der Aufnahme Abb. 53. Aus der Bragg'schen Reflexionsgleichung folgt, daß alle Reflexe mit gleichem Abstand vom Primärfleck von der gleichen Wellenlänge herrühren müssen.

Ein neues Anwendungsgebiet des Laue-Verfahrens ist die Bestimmung der kristallographischen Orientierung von großen Metalleinkristallen, wie sie zur Untersuchung des Verformungsvorganges der Metalle gezüchtet werden. Bei stabförmigen Einkristallen handelt es sich meist nur um eine Bestimmung der Richtung der Stabachse; man kommt dann mit einer Drehkristallaufnahme rascher zum Ziel.

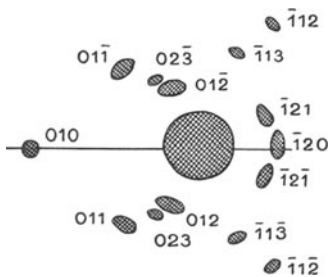


Abb. 186. Indizierung der Abb. 53.

Für eine vollständige Orientierungsbestimmung, d. h. für eine Festlegung der Stellung des Gitters gegenüber drei bekannten Richtungen, z. B. bei Einkristallen in Blechform, ist aber das Laue-Verfahren geeigneter, da alle Daten von einer Aufnahme geliefert werden. Bei der Bestimmung nach Schiebold und Sachs wird die Einkristallprobe senkrecht durchstrahlt und das hinter der Probe auf einer Platte oder einem ebenen Film aufgefangene Interferenzbild stereographisch<sup>1</sup> ausgewertet. Man erhält damit die Lage der Normalen der reflektierenden Netzebenen, bezogen auf eine zur Primärstrahlrichtung senkrechte Projektionsebene. Diese Projektion wird nun umgezeichnet auf eine Projektionsebene, die einer niedrig-indizierten, wichtigen Kristallfläche entspricht. Hat man einige Musterbilder von Projektionen auf wichtige Ebenen zur Hand, z. B. bei kubischen Kristallen auf die Würfelebene oder Oktaederebene usw., so ergeben sich durch einen Vergleich mit der aus der Aufnahme abgeleiteten Projektion sofort die Indizes der reflektierenden Netzebenen und daraus die Winkel bestimmter äußerlich wahrnehmbarer Richtungen der Probe gegenüber bekannten kristallographischen Richtungen des Gitters. Eine Kombination einer Laue-Aufnahme mit dem Drehkristallverfahren ist von Ekstein und Fahrenhorst angegeben worden. Rückstrahl-Laue-Aufnahmen ermöglichen auch die Untersuchung von dicken, stark absorbierenden Proben; sie bieten weiter den Vorteil, daß die Erkennung der Symmetrieeigenschaften des Bildes weniger empfindlich ist gegen eine ungenaue Einstellung des Kristalles als Aufnahmen in der üblichen Laue-Anordnung (Boas und Schmid). Sind zahlreiche Bestimmungen an derselben Kristallart auszuführen, so kann die Auswertung durch Verwendung eines geeigneten Reflexnetzes vereinfacht werden; eine Verkürzung der

<sup>1</sup> Beschreibung der Ausführung des Verfahrens an einem Beispiel im Abschnitt 29 E.

Aufnahmedauer wird erreicht durch Beobachtung der seitlich austretenden Interferenzstrahlen auf einem zur Primärstrahlrichtung parallelen ebenen Film (E. Schmid). In allen Fällen einer Orientierungsbestimmung wird vorausgesetzt, daß die Gitterstruktur des Kristalles bekannt ist.

## 20. Drehkristallverfahren und Spektrometerverfahren.

### A. Aufnahmetechnik und allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

Wird ein einzelner Kristall mit einem eng ausgeblendeten<sup>1</sup> Röntgenstrahlenbündel, das nur eine Wellenlänge  $\lambda$  enthält, bestrahlt, so findet im allgemeinen keine einzige Reflexion statt, weil keine der Netzebenen mit dem Primärstrahl gerade den zur Reflexion der Wellenlänge nach Gl. (33) erforderlichen Winkel  $\vartheta$  bildet. Bei dem Drehkristallverfahren nach Seemann, Polanyi, Schiebold, Weißenberg, Sauter u. a. wird der Kristall gegenüber dem einfallenden Strahlenbündel während der Exposition gedreht, so daß der Winkel  $\vartheta$  für jede Netzebene eine Reihe von Werten annimmt; damit wird die Zahl der Reflexionsmöglichkeiten wesentlich vergrößert. Bei den zur Drehachse parallelen Netzebenen durchläuft  $\vartheta$  alle Werte zwischen 0 und 90°, so daß, abgesehen von dem seltenen Fall, daß  $\lambda$  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 ruhenden<sup>2</sup>, zylindrischen Film auf, dessen Mantellinie parallel zur Drehachse verläuft, so liegen die Reflexe nach dem Ausbreiten des Films auf parallelen Geraden, die nach Polanyi „Schichtlinien“ genannt werden (Abb. 187, Drehdiagramm von einem tetragonalen Harnstoffkristall bei Drehung um die [001]-Richtung<sup>3</sup>). Die Abstände der Schichtlinien stehen in einer einfachen Beziehung zu den Abständen strukturell gleichwertiger Atome (Identitätsabstände<sup>4</sup>) auf der 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

<sup>1</sup> Bei den „Weitwinkelaufnahmen“ von Seemann und Kantorowicz hat der Primärstrahlenkegel eine Öffnung von fast 180°, so daß  $\vartheta$  für jede Netzebene die verschiedensten Werte annimmt. Die Interferenzkurven auf diesen „vollständigen Spektraldiagrammen“ eines Einkristalles haben die Form von Kreisen, Ellipsen und Hyperbeln.

<sup>2</sup> Die Anordnungen mit bewegtem Film (Röntgengoniometer) sind in Abschnitt 21 behandelt.

<sup>3</sup> Die Längsachse des nadelförmigen Kriställchens ist die [001] Richtung; die Aufnahmedauer war 4 Stunden bei 119 mm Kammerdurchmesser, Kupferstrahlung 40 kV, 10 mA, Doneofilm.

<sup>4</sup> Definition siehe Abschnitt 16 B.

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 passend ausgewählte Richtungen können ferner bei Strukturbestimmungen mit Vorteil zur Ermittlung der Translationsgruppe eines Gitters verwendet werden.

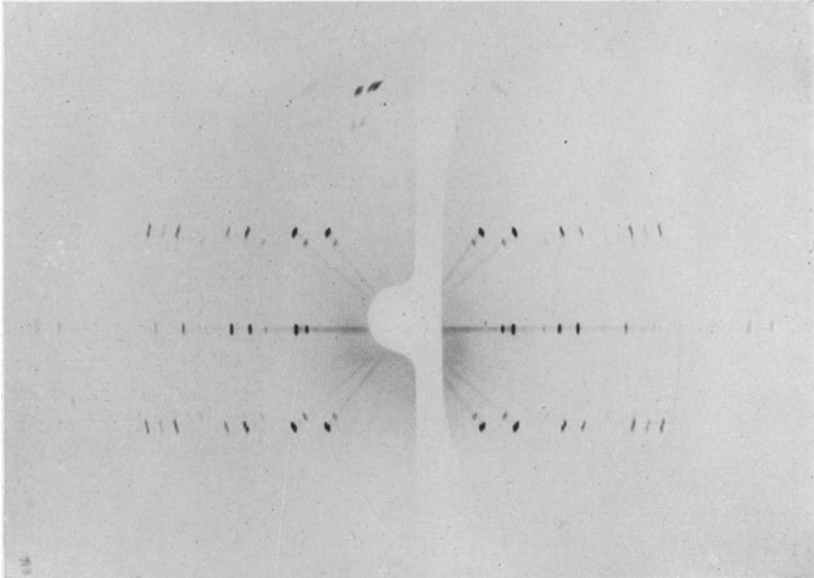


Abb. 187. Drehdiagramm von Harnstoff um [001].

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 müssen die Indizes der reflektierenden Netzebenen durch das später zu besprechende Bezifferungsverfahren ermittelt werden.

Ein im Institut des Verfassers gebaute Drehkristallkammer ist als Beispiel in Abb. 188 abgebildet. Auf einer Messinggrundplatte mit Stellschrauben befindet sich der Träger für das Blendenrohr und die Führung der vertikalen Drehachse. Diese trägt oben zwei zueinander senkrechte Kreisbögen mit Gradteilung, auf denen ein kleiner aus zwei zueinander senkrechten Schlitten bestehender Support mit einem Stift zum Aufkitten des Kristalles<sup>1</sup> verschiebbar angebracht ist. Die Kreisbögen umfassen einen Winkelbereich von  $\pm 50^\circ$  und gewährleisten eine

<sup>1</sup> Genaue Zentrierung des Kristalles erfolgt am besten durch Beobachtung mit einem Binokularmikroskop bei langsamer Drehung des Kristalles (Mark).

weitgehende Schwenkmöglichkeit des Kristalles ohne Behinderung der Drehbewegung um volle  $360^\circ$ . 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 mit einem Bronzeband 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 Filmabstandes<sup>1</sup> (119 mm vom Kristalldrehpunkt) ist eine gut passende Nute in die Grundplatte eingefräst.

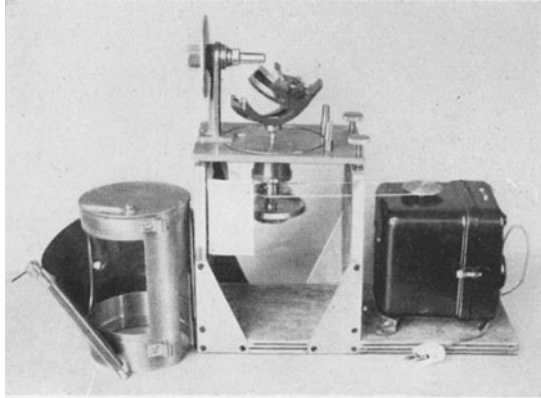


Abb. 188. Drehkristallapparat.

Für die Einstellung<sup>2</sup> von Kriställchen mit schlechter Ausbildung der Flächen ist es vorteilhaft, zuerst in einer gut ausgeprägten Richtung eine Laue-Aufnahme 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 Laue-Bildes kann unter Umständen mit Hilfe weiterer Laue-Aufnahmen in anderen Richtungen, die Lage der kristallographischen Achsen festgestellt werden. Die Drehkristallaufnahmen werden dann in der gleichen Stellung des Kristalles unmittelbar angeschlossen. Die großen Kreisbögen ermöglichen Aufnahmen in einer zur ersten Durchstrahlungsrichtung senkrechten Richtung ohne Abnahme und Neuorientierung des Kristalles. Zum Antrieb der Drehachse<sup>3</sup> dient ein kleiner, stark „untersetzter“ Elektromotor. Soll nur um

<sup>1</sup> Der übliche Durchmesser ist nur 57 mm; für Bestimmungen der Orientierung von Einkristallen durch Abzählen der Schichtkurven sind Kammern mit großen Durchmessern aber geeigneter.

<sup>2</sup> Bei gut reflektierenden Kristallen kann die Orientierung des Kristalles durch Beobachtung der Interferenzflecken auf einem Leuchtschirm vorgenommen werden (Mark), sonst durch optische Einstellung mittels Fernrohres.

<sup>3</sup> In 2 Minuten dreht sich der Kristall einmal um  $360^\circ$ .

einen gewissen Winkelbereich  $\varphi$  geschwenkt werden, so werden auf die Seilscheibe des Motors zwei radiale Hebel so aufgesetzt, daß sie den Winkel  $\varphi$  miteinander bilden. Je nach der Stellung der Hebel wird eine Quecksilberwippe nach rechts oder links gedrückt und damit die Stromrichtung des Motors umgesteuert <sup>1</sup>.

Bei der üblichen Aufnahme auf einem zur Primärstrahlrichtung senkrechten ebenen Film oder auf einem zur Drehachse parallelen zylindrischen

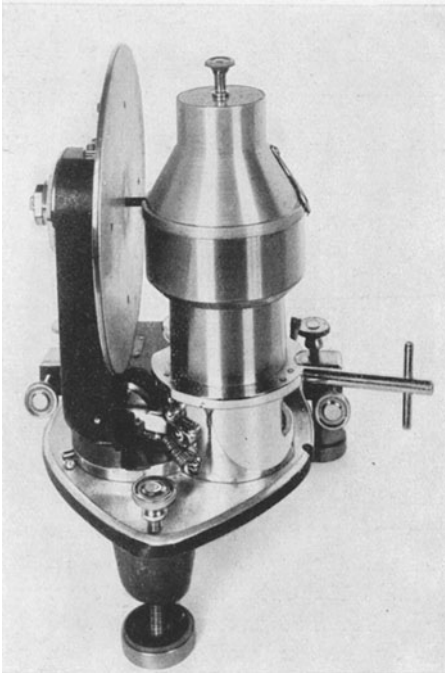


Abb. 189. Kegelkammer nach Sauter.

Film nimmt der Weg des reflektierten Strahles mit zunehmendem Abstand der Schichtlinie vom Äquator des Bildes zu (Abb. 187); infolgedessen erscheinen die Reflexe der höheren Schichtlinien mit stark verminderter Intensität. Wesentlich günstiger ist in dieser Hinsicht die Anordnung eines kegelförmigen Filmes, dessen Achse parallel zur Drehachse des Kristalles ist (Sauter). Ein solcher Kegelaufsatz zur Filmhalterung bei Drehkristall- und Fasertexturaufnahmen ist in Abb. 189 dargestellt <sup>2</sup>; die Strahlen treten von links kommend durch das horizontale Blendenröhrchen ein; die Drehachse des Kristalles ist vertikal. Ein Halbkreisfilm wird durch einen Ring mit Konus von unten an

die innere Kegelwand angedrückt und von außen durch eine durchgehende Schraube mit Konus angezogen. Ein mit dieser Kammer aufgenommenes Drehdiagramm eines monoklinen Kristalles (Abb. 191) zeigt bei gleicher Ausblendung eine viel größere Intensität der Reflexe

<sup>1</sup> Andere Antriebsvorrichtungen siehe bei Schiebold: „Zusammenfassender Bericht über die Drehkristallmethode“. Fortschr. Mineralogie Bd. 11 (1927) S. 125f. Wenn eine ganz gleichförmige Drehbewegung des Kristalles erforderlich ist, z. B. bei Verwertung der Intensitäten der Reflexe zur Strukturbestimmung, so sind herzförmige Übersetzungsscheiben geeignet; die genaue Form eines Drehherzes ist von Friauf mathematisch berechnet worden.

<sup>2</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br. Der Aufsatz paßt auf das Universal-Röntgenoniometer (Abb. 206).

der höheren Schichtlinien als eine Aufnahme mit zylindrischem Film (Abb. 190), die trotz  $1\frac{1}{2}$ facher Expositionszeit eine Schichtlinie weniger enthält.

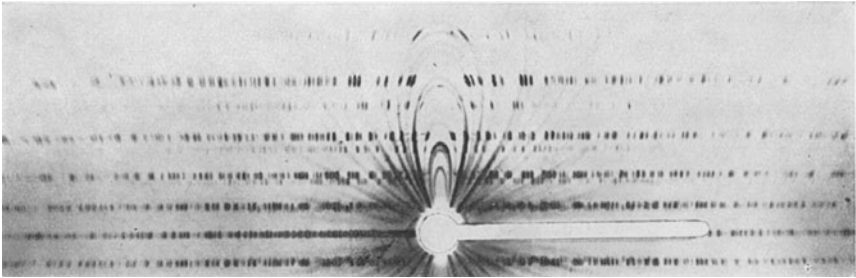


Abb. 190. Drehdiagramm eines monoklinen Kristalles auf zylindrischem Film (Sauter).

Auch in Debye-Scherrer-Kammern können Drehkristallaufnahmen gemacht werden. Die Justierung des Kristalles erfolgt vor der Aufnahme auf einem Goniometer mit abnehmbarem Kopf, der mit einer

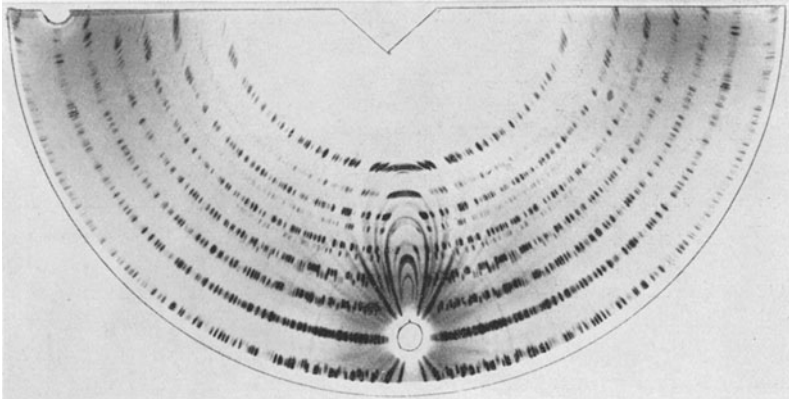


Abb. 191. Drehdiagramm des Kristalles der Aufnahme Abb. 190 auf Kegelfilm (Sauter).

Führungsnut auf die Achse der Kammer nur in einer Stellung aufgesetzt werden kann.

Als Strahlungsquelle für Drehkristallaufnahmen werden die gleichen Röntgenröhren benützt wie für Debye-Scherrer-Aufnahmen, vorzugsweise Kupferstrahlung. Die Einschaltung eines selektiv absorbierenden Filters ist meist entbehrlich, da die von der  $\beta$ -Wellenlänge herührenden Schichtlinien an ihrer geringeren Intensität und ihrer kürzeren Abstandsfolge leicht zu erkennen sind.

Für Drehkristallaufnahmen werden kleine Kriställchen (Nadeln von 1 mm Länge und 0,1 mm Durchmesser, Blättchen von 0,1 mm Dicke) verwendet, die allseitig vom Primärstrahlenbündel umhüllt sind. Die Größe der Reflexe ist dann proportional zum Querschnitt des Kristalles in der zum reflektierten Strahl senkrechten Ebene; bei zu großen Kristallen überdecken sich die Reflexe und die Schichtlinien sind

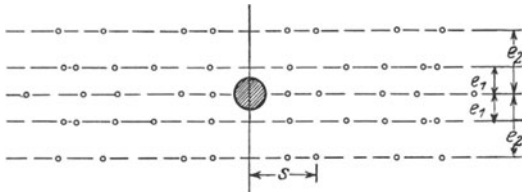


Abb. 192. Drehkristallaufnahme schematisch (zylindrischer Film).

unter Umständen nicht mehr getrennt (Ott). Die untere Grenze der Kristallgröße ist durch die Schwierigkeit der Justierung gegeben. In einer von Kratky angegebenen Mikrokammer können mikroskopisch kleine Kriställchen (bis zu 0,01 mm linear) aufgenommen werden. Die durch die Kleinheit der reflektierenden Fläche bedingte Verlängerung der Aufnahmedauer wird durch Verwendung eines in einer Ebene stark divergierenden Strahlenbündels unter größtmöglicher Annäherung an den Brennfleck der Röhre nahezu aufgewogen. Der Abstand des Films vom Kristall beträgt nur 2 mm.

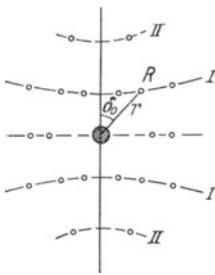


Abb. 193. Drehkristallaufnahme schematisch (photographische Platte).

Eine genaue Messung der Schichtlinien auf Drehkristallaufnahmen erfordert scharf begrenzte Reflexe. Die Kristalle müssen frei sein von Wachstumsfehlern und von inneren Spannungen; sonst sind die Reflexe „zerfasert“, d. h. unregelmäßig berandet und in sich ungleichmäßig geschwärzt. Dient die Aufnahme in erster Linie zu einer Messung der Schichtlinienabstände, so werden spaltförmige

Blenden (Größe etwa  $0,5 \times 1$  mm) verwendet, deren Längsachse senkrecht zur Drehachse steht, damit die Ausdehnung der Reflexe senkrecht zur Schichtlinie möglichst klein wird. Für Aufnahmen, bei denen die Abstände der Punkte auf einer Schichtlinie zum Zwecke einer Bezifferung der Netzebenen gemessen werden sollen, verwendet man besser kreisförmige Blenden oder Spalte mit Längsachse parallel zur Drehachse.

Wichtig ist eine genaue Einstellung der gewünschten niedrig indizierten Richtung des Kristalles in bezug auf die Drehachse. Abweichungen von Bruchteilen eines Grades können schon eine „Aufspaltung der Schichtlinien“ bewirken: Ebenen, deren Reflexe bei richtiger Einstellung auf einer Schichtlinie liegen würden, liefern je einen Reflex oberhalb und unterhalb der Schichtlinie; die Abweichung ist um so größer, je weiter die Reflexe vom Primärfleck entfernt sind. Die äußersten Punkte des Äquators des Bildes (Abb. 187) zeigen in geringem Grade eine solche Aufspaltung.



Die Entstehung der Schichtlinien, die bei Aufnahmen auf einem zur Drehachse parallelen zylindrischen Film gerade Linien (Abb. 192) bzw. auf einem zur Primärstrahlrichtung senkrechten ebenen Film Hyperbelkurven (Abb. 193) sind, kann man sich nach Ewald am leichtesten dadurch veranschaulichen, daß man das gesamte Raumgitter sich aufgebaut denkt aus lauter parallelen linearen Gittern (in regelmäßigen Abständen von Atomen besetzte Geraden). Die Interferenzstrahlen einer solchen Gittergerade liegen auf Kegeln, deren Achse mit der Richtung der Geraden zusammenfällt; die Schnittlinien dieser Interferenzkegel mit dem Film sind die Schichtlinien. Daß auf den Schichtlinien nur an einigen Stellen Interferenzpunkte auftreten, rührt davon her, daß bei der dreidimensionalen Atomanordnung infolge der Phasenunterschiede der von den einzelnen linearen Gittern erzeugten Interferenzstrahlen in gewissen Richtungen eine vollständige Auslöschung erfolgt.

Der „Schichtwinkel“  $\mu$  ist des halbe Öffnungswinkel eines solchen Interferenzkegels (Abb. 194);  $\mu_1$  ist z. B. der Winkel zwischen dem Primärstrahl  $KO$  und dem nach dem Schnitt der ersten Schichtlinie mit der vertikalen Symmetrielinie des Bildes (Abb. 192 bzw. 193) hinzielenden reflektierten Strahl  $O_1$ .

Der Abstand gleichwertiger Gitterpunkte (Atome) in Richtung der Drehachse, der „Identitätsabstand“  $I$  ergibt sich aus

$$I = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu_n}, \tag{44}$$

wenn  $\mu_n$  der Schichtwinkel der  $n$ -ten Schichtlinie und  $\lambda$  die Wellenlänge ist.

Ferner gilt für den Winkel  $\varrho$  zwischen der Normale einer unter dem Glanzwinkel  $\vartheta$  reflektierenden Netzebene und der Richtung der Drehachse

$$2 \sin \vartheta \cos \varrho = \sin \mu. \tag{45}$$

Die Gl. (44) und (45) gelten allgemein, unabhängig von der besonderen Formgebung des Films.

Die Ermittlung des Winkels  $\mu$  ist dagegen verschieden für den ebenen Film und für den zylindrischen Film. In beiden Fällen sei angenommen, daß die Strahlrichtung senkrecht auf der Drehachse steht<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> In manchen Fällen, z. B. bei nadelförmigen Kristallen ist es zweckmäßig, durch passende Wahl des Winkels  $\beta$  zwischen Drehachse und Strahlrichtung die zur Drehachse senkrechte Ebene unmittelbar zur Reflexion zu bringen; bei einer Aufnahme auf einem zur Drehachse koaxialen Filmzylinder ist dann in der Gl. (44) zur Berechnung des Identitätsabstandes im Nenner das additive Glied  $\cos \beta$  anzufügen.

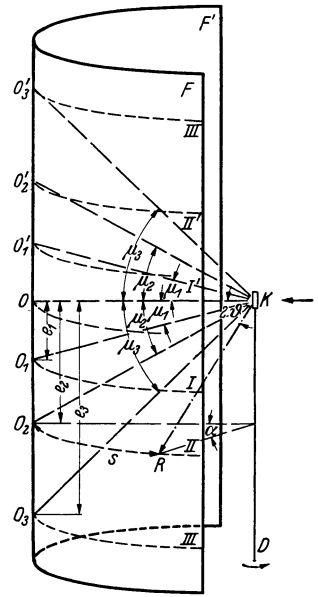


Abb. 194. Entstehung der Schichtlinien.

Für einen ebenen Film, der senkrecht zur Primärstrahlung angeordnet ist und vom Kristall den Abstand  $A$  hat, gilt

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{r}{A} \quad (46)$$

und

$$\sin \mu_n = \sin 2 \vartheta \cos \delta_0, \quad (47)$$

wobei die Bedeutung von  $r$  und  $\delta_0$  aus Abb. 193 zu ersehen ist.

Für einen zur Drehachse parallelen zylindrischen Film mit Radius  $A$  lauten die entsprechenden Gleichungen

$$\cos 2 \vartheta = \cos \mu \cos \alpha \quad (48)$$

$$\operatorname{arc} \alpha = \frac{s}{A} \quad (49)$$

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{A}. \quad (50)$$

Dabei ist  $s$  der Abstand eines Reflexes von der vertikalen Symmetrielinie und  $e_n$  der Schichtlinienabstand, gemessen von dem Äquator aus (Abb. 192).

Die Schichtlinien rücken um so näher aneinander, je größer  $I$  ist, d. h. bei Aufnahmen mit Drehung um eine kristallographische Achse, je größer die Elementarzelle des Gitters ist. Die Dichte der Belegung einer Schichtlinie mit Reflexen nimmt ab, je höher die Indizes sind. Die Schichtlinien sind dann nicht mehr deutlich zu erkennen, und zwar um so weniger, je enger sie aufeinanderfolgen. Daher müssen, wie schon erwähnt, zur Erzielung guter Schichtlinienaufnahmen niedrig indizierte, kristallographisch wichtige Richtungen in die Drehachse gebracht werden.

Die Meßgenauigkeit für  $I$  beträgt im Höchstfall 1%. Genaue Bestimmungen der Gitterkonstante werden am besten nach erfolgter Strukturbestimmung in einer Rückstrahlkammer mit Zusatz eines Eichstoffes<sup>1</sup> vorgenommen.

Bei Abzählen der Schichtlinien ist zu beachten, daß einzelne Schichtlinien infolge einer Eigentümlichkeit des Gitters oder infolge einer nicht ausreichenden Expositionszeit fehlen können. Man muß den kleinsten vorkommenden Abstand zweier aufeinanderfolgender Schichtlinien der Teilung zugrunde legen und die etwa fehlenden Schichtlinien sinngemäß eintragen<sup>2</sup>. Um nicht eine schwach belegte Schichtlinie zu übersehen, wird der Kristall zur Schichtlinienbestimmung um volle 360° gedreht. Der Nachweis schwacher Schichtlinien kann für die Strukturbestimmung von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Beispiel für Auswertung einer Schichtlinienaufnahme:

Harnstoff um [110] gedreht  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$   $2A = 118,8 \text{ mm}$ .

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 18 A.

<sup>2</sup> Als Kontrolle dient, daß die Reihe der Verhältnisse

$\sin \mu_1 : \sin \mu_2 : \sin \mu_3 : \dots = 1 : 2 : 3 : \dots$  lückenlos ist.

## 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

$$2e_3 = 84,5 \text{ mm} \quad \mu_3 = 35^\circ 26' \quad I = \frac{3 \cdot 1,54}{0,580} = 7,97 \text{ \AA}$$

---


$$\text{Mittel: } I = 8,0 \text{ \AA}$$

Für die Indizes ( $hkl$ ) aller auf einer Schichtlinie mit der Ordnungszahl  $n$  liegenden Reflexe gilt eine einfache vom Kristallsystem unabhängige Beziehung zu den Indizes der Drehrichtung  $[uvw]$

$$hu + kv + lw = n; \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (51)$$

Bei Drehung des Harnstoffkristalls (Abb. 187) um die  $c$ -Achse ist z. B.  $u = 0, v = 0, w = 1$ ; somit ist

$$\begin{aligned} l = 0 & \text{ für alle Reflexe des Äquators,} \\ l = 1 & \text{ für alle Reflexe der ersten Schichtlinie,} \\ l = 2 & \text{ für alle Reflexe der zweiten Schichtlinie usw.} \end{aligned}$$

Diese Gesetzmäßigkeit bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Indizierung.

Auf Drehkristallaufnahmen ist häufig zu bemerken, daß die Reflexe in Richtungen senkrecht zu den Schichtlinien nahezu auf Geraden liegen (vgl. Abb. 195). Die Entstehung dieser nach Schiebold als „Schichtlinien zweiter Art“ bezeichneten Kurven wird an anderer Stelle besprochen<sup>1</sup>. Für die Indizes der daraufliegenden Reflexe gelten wieder gewisse Gesetzmäßigkeiten. Bei Drehung um die  $c$ -Achse (Abb. 187) sind z. B. die ersten beiden Indizes ( $h$  und  $k$ ) auf einer Schichtlinie zweiter Art konstant. Die betreffenden reflektierenden Netzebenen gehören einer kristallographischen Zone an; diese in Abb. 195 punktiert gezeichneten Schichtlinien zweiter Art werden daher manchmal auch „Zonenkurven“ genannt (Ott).

## B. 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

<sup>1</sup> Abschnitt 29 C: Reziprokes Gitter.

der Symmetrie der besonders hierzu angefertigten Laue-Bilder bestimmt werden kann, ergibt sich unmittelbar in Ångströmeinheiten 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, 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 Achsenverhältnis  $a' : b' : c'$  noch dadurch unterscheiden<sup>1</sup>, daß ein oder zwei Glieder mit einer kleinen ganzen Zahl zu multiplizieren bzw. zu dividieren sind.

Zur Bestimmung der Translationsgruppe sind weitere Drehkristallaufnahmen<sup>2</sup> 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 [111] bzw. der Würfelflächendiagonale [110] als Drehrichtung angefertigt. Wie aus Abb. 143 bis 145 ohne weiteres hervorgeht<sup>3</sup>, verhalten sich die Identitätsabstände folgendermaßen:

$$\begin{aligned} I_{[100]} : I_{[110]} : I_{[111]} &= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} \text{ einfach kubisches Gitter,} \\ &= 1 : \frac{\sqrt{2}}{2} : \sqrt{3} \text{ flächenzentriertes Gitter,} \\ &= 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ innenzentriertes Gitter.} \end{aligned}$$

Beispiel: Bei dem rhombisch kristallisierenden Schwefel ergibt sich aus sechs Drehkristallaufnahmen nach Mark und Wigner

$$\begin{aligned} I_{[100]} &= a = 10,61 \text{ \AA}, & I_{[010]} &= b = 12,87 \text{ \AA}, & I_{[001]} &= c = 24,56 \text{ \AA}. \\ I_{[101]} &= 13,22 \text{ \AA}, & I_{[011]} &= 13,93 \text{ \AA}, & I_{[110]} &= 8,35 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Nach den Formeln im Abschnitt 29 B berechnet sich für eine einfach rhombische Translationsgruppe

$$\begin{aligned} I_{[101]} &= \sqrt{1 \cdot 10,61^2 + 1 \cdot 24,56^2} = 26,6 \text{ \AA}, \\ I_{[011]} &= \sqrt{1 \cdot 12,87^2 + 1 \cdot 24,56^2} = 27,7 \text{ \AA}, \\ I_{[110]} &= \sqrt{1 \cdot 10,61^2 + 1 \cdot 12,87^2} = 16,7 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

also doppelt so groß als die experimentellen Werte.

<sup>1</sup> Bei dem rhombisch kristallisierenden Triphenylmethan ergibt sich aus 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.

<sup>2</sup> Die Zahl und Richtungen der zur eindeutigen Bestimmung einer Translationsgruppe in den verschiedenen Kristallsystemen erforderlichen Drehdiagramme sind von Schiebold tabellarisch zusammengestellt worden. [Fortschr. Mineralogie Bd. 11 (1927) S. 258.]

<sup>3</sup> Vgl. hierzu auch Abschnitt 29 B.

Auf den Flächendiagonalen der gemessenen Zelle ist somit der Abstand aufeinanderfolgender gleichwertiger Atome nur halb so groß wie bei einer einfach rhombischen Zelle; es liegt eine allseitig flächenzentrierte Zelle vor.

Es ist zu beachten, daß der Identitätsabstand  $I$  in einer Richtung und der Netzebenenabstand  $d$  der auf dieser Richtung senkrecht stehenden Netzebenenschar im allgemeinen nicht gleich ist. Es kann z. B. der Fall eintreten, daß jede zweite Netzebene der Netzebenenschar mit Atomen anderer Art besetzt ist; dann ist  $I = 2d$ . Allgemein gilt:  $I = n \cdot d$ , wobei  $n = 1, 2, 3$  usf. sein kann. Vergleicht man ferner Abb. 156 (Schraubenachse) mit Abb. 157 (Drehachse), so kann man durch die gezeichneten Punktanordnungen senkrecht zur Achse parallele Ebenen mit dem Abstand  $d = P_1 P_2$  bei Abb. 157 und  $d = \frac{P_1 P_2}{4}$  bei Abb. 156 hindurchlegen: Der Identitätsabstand ist aber in beiden Fällen derselbe  $I = P_1 P_2$ . Von dieser Tatsache der Verschiedenheit von Netzebenenabstand und Identitätsabstand wird bei Kristallstrukturbestimmungen Gebrauch gemacht, um das Vorhandensein von Schraubenachsen bei einer Struktur nachzuweisen.

Bei Bezifferung einer Drehkristallaufnahme ist meist die Größe der Elementarzelle des Gitters aus Aufnahmen mit verschiedenen Drehrichtungen schon bekannt. Da die Wellenlänge ebenfalls bekannt ist, können aus der quadratischen Form<sup>1</sup> (Gl. 38f.) durch Einsetzen von einfachen ganzen Zahlen für  $h, k, l$  sämtliche möglichen Werte von  $\sin^2 \vartheta$  berechnet und mit den aus der Aufnahme nach Gl. (48) und (49) erhaltenen verglichen werden.

Als Beispiel ist die Bezifferung der in Abb. 187 abgebildeten Harnstoffaufnahme im einzelnen durchgeführt: Aus kristallographischen Messungen ist bekannt, daß Harnstoffkristalle zum tetragonalen System gehören. Aus zwei Drehaufnahmen um  $[100]$  und  $[001]$  ergab sich die Kantenlänge der tetragonalen Gitterzelle zu  $a = 5,65_6 \text{ \AA}$  und  $c = 4,71_8 \text{ \AA}$ . Der horizontale Abstand  $2s$  der beiden zur vertikalen Mittellinie des Bildes symmetrischen Reflexe wird gemessen und hieraus nach Gl. (48) und (49)  $\sin^2 \vartheta$  für jeden Reflex berechnet (Zahlentafel 46). Die Aussonderung der Reflexe von  $\lambda_\beta$  und von Wellenlängen<sup>2</sup> etwaiger Verunreinigungen der Antikathode erfolgt in gleicher Weise, wie früher für Debye-Scherrer-Aufnahmen angegeben wurde. Die Frage, ob ein auf solche Weise als  $\beta$ -Reflex nachgewiesener Punkt von einem  $\alpha$ -Reflex einer anderen Netzebene überlagert ist, kann erst nach Durchführung der Bezifferung des Bildes entschieden werden.

<sup>1</sup> Vgl. auch Abschnitt 29 B.

<sup>2</sup> Für Kupferstrahlung ist  $\lambda_\beta^2 : \lambda_\alpha^2 = 1 : 1,23$ , ferner  $\lambda_W^2 : \lambda_\alpha^2 = 1 : 1,08_5$  und  $\lambda_M^2 : \lambda_\alpha^2 = 1 : 1,17$  ( $\lambda_W$  stärkste Linie der Wolfram-L-Strahlung,  $\lambda_M$  stärkste Linie der Molybdän-K-Strahlung in zweiter Ordnung).

Zahlentafel 46. Bezifferung einer Drehkristallaufnahme von Harnstoff (Abb. 187). 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  $2 A = 118,8 \text{ mm}$ . 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 quadratischen Form	Indizes	Bemerkungen
41,3	m.	0,030	—	—	$\beta$ -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	—	—	$\beta$ -Linie von (200)
65,5	m.	0,074	0,074	(200)	Überdeckung mit der $\beta$ -Linie von (210)
70,0	s. s.	0,080	—	—	$M_o$ - $K_{\alpha 1}$ -Linie II. Ordnung von (210)
73,3	st.	0,093	0,093	(210)	
84,2	s.	0,121	—	—	$\beta$ -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	—	—	$\beta$ -Linie von (330)
139,5	s. s.	0,308	—	—	$\beta$ -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 quadratischen Form	Indizes	Bemerkungen
33	st.	0,045 <sub>6</sub>	0,045	(101)	
47	st.	0,064	0,063 <sub>6</sub>	(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 quadratischen 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)	

Die quadratische Form des tetragonalen Gitters <sup>1</sup> lautet nach Einsetzen der Zahlenwerte

$$\sin^2 \vartheta = 0,0185_3 (h^2 + k^2 + 1,43_7 l^2).$$

Die hieraus berechneten möglichen Reflexe auf der Nulllinie ( $l = 0$ ) sind in Zahlentafel 47 zusammengestellt.

Zahlentafel 47. 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 der Zahlentafel 47 mit der 3. Spalte der Zahlentafel 46 werden die Indizes der Reflexe auf dem Bild ermittelt: 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 (100), (300), (400), (410). Für Strukturbestimmungen ist es wichtig, sich dies besonders anzumerken.

In gleicher Weise wird bei der Berechnung der ersten ( $l = 1$ ) und der zweiten ( $l = 2$ ) Schichtlinie verfahren. Das Ergebnis der Bezifferung ist in Abb. 195 für eine Bildhälfte schematisch dargestellt. Einige Schichtlinien zweiter Art sind punktiert eingetragen. Sie ermöglichen eine Kontrolle der Bezifferung; da um die  $c$ -Achse gedreht wurde, muß auf einer solchen Kurve  $h$  und  $k$  konstant sein.

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 in ähnlicher Weise durchzuführen ist wie die Bezifferung einer Debye-Aufnahme. Nur ist die Aufgabe dadurch erleichtert, daß einer der drei Indizes aus der Nummer der Schichtlinie bereits bekannt ist.

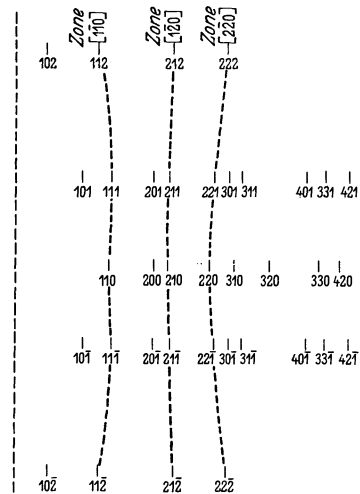


Abb. 195. Bezifferung des Drehdiagramms von Harnstoff (Abb. 187).

<sup>1</sup> Erhalten aus Gl. (39) für  $a = b$ .

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. 187 dargestellte Drehdiagramm ohne weitere Hilfsmittel zu beziffern sei. Bekannt ist nur aus kristallographischen Messungen die Zugehörigkeit zum tetragonalen Kristallsystem.

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 Gl. (39) die quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2). \quad (53)$$

Bekannt ist die Wellenlänge  $\lambda$  und  $\sin^2 \vartheta$ , dessen Ermittlung aus der Aufnahme oben ausführlich besprochen wurde. Es müssen sich nun die  $\sin^2 \vartheta$  verhalten wie die Summe der Quadrate zweier einfacher ganzer Zahlen  $h$  und  $k$ . Die niedersten Zahlenwerte für  $h^2 + k^2$  sind in Zahlentafel 47 zusammengestellt. Die Reihe der experimentell gefundenen  $\sin^2 \vartheta$  lautet (Spalte 3 der Zahlentafel 46)

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.

Wie der Vergleich mit Zahlentafel 47 zeigt, lassen sich alle diese Zahlen nach Multiplikation mit 2 als Summe der Quadrate zweier ganzer Zahlen darstellen. Die zugehörigen Werte für  $h$  und  $k$  sind aus Spalte 1 der Zahlentafel 47 unmittelbar zu entnehmen, so daß die Indizes der betreffenden Netzebenen lauten: (110) (200) (210) (220) (310) (320) (330) (420)<sup>1</sup>.

Die Kantenlänge  $a$  der Gitterzelle kann aus jedem  $\sin^2 \vartheta$  berechnet werden; als Mittel aus 8 Bestimmungen ergibt sich  $a = 5,65_6 \text{ \AA}$ . Die Indizes für die erste und zweite Schichtlinie werden am einfachsten durch Einzeichnen der Schichtlinienkurven zweiter Art aus den Indizes für den Äquator erhalten.

<sup>1</sup> Die  $\sin^2 \vartheta$  lassen sich noch durch eine zweite Reihe von Quadratsummen zweier einfacher ganzer Zahlen darstellen, nämlich

4 8 10 16 20 26 36 40

Die Indizes der Netzebenen lauten dann

(200) (220) (310) (400) (420) (510) (600) (620)

Als Kantenlänge ergibt sich ein Wert  $a' = a\sqrt{2}$ . Diese Elementarzelle geht aus der oben verwendeten durch Drehung von  $45^\circ$  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.



Eine solche Bezifferung durch Ausprobieren ist nur bei einfachen Kristallgittern erfolgreich. Im allgemeinen Fall muß man sich zu der Bezifferung eines der mannigfachen graphischen Verfahren (Alexander und Herrmann, Bernal, Rösch u. a.) bedienen, die von Schiebold und Schneider in den „Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung“ eingehend beschrieben sind. Am bequemsten ist die Auswertung durch Auflegen eines durchsichtigen Netzes, das zwei Systeme von krummlinigen Koordinaten enthält<sup>1</sup>.

Das Ergebnis der Bezifferung wird in einem Verzeichnis der reflektierenden Netzebenen unter Beifügung der geschätzten Intensität der Reflexe zusammengestellt als Grundlage für die im Abschnitt 23 zu besprechende Raumgruppenbestimmung der Kristallstruktur.

Bei Änderung der Richtung der Drehachse erscheinen die Reflexe einer Netzebene an verschiedenen Stellen des Bildes, wodurch die Sicherheit des Nachweises von schwachen Reflexen erhöht wird. In gewissen Fällen<sup>2</sup> können auf Drehkristallaufnahmen bei Drehung um volle 360° Reflexe von ungleichwertigen Ebenen aufeinanderfallen, was für die Strukturbestimmung unerwünscht ist. Man schließt dann eine Aufnahme mit eingeschränktem Drehbereich (30 bis 60°) an (Schwenkaufnahme nach Schiebold, manchmal auch „Schaukeldiagramm“ genannt).

### C. Verwendung des Drehkristallverfahrens zur Bestimmung der Kristallorientierung.

Die Bestimmung der kristallographischen Indizes einer äußerlich wahrnehmbaren Richtung eines Einkristalles mit bekannter Gitterstruktur, z. B. der Achse eines stabförmigen Metalleinkristalles, kann aus einer Drehkristallaufnahme auf verschiedene Weise erfolgen; in allen Fällen wird die zu bestimmende Richtung in die Drehachse eingestellt.

Die erhaltene Aufnahme wird mit Hilfe der quadratischen Form, wenigstens für die wichtigen Ebenen, durchindiziert. Man kennt dann die Reflexionswinkel  $\vartheta$  und die Schichtwinkel  $\mu$  und kann nach Gl. (45) für einige Ebenennormalen den Winkel  $\rho$  gegenüber der Drehachse errechnen. Notwendig zur Bestimmung sind mindestens zwei solche Winkel  $\rho$ . Sind mehr als 2 bekannt, so wird nach Eintragen der  $\rho$ -Werte in ein stereographisches Netz graphisch ausgemittelt. Das Verfahren ist immer anwendbar, ist aber etwas umständlich in der Durchführung.

Eine zweite Möglichkeit der Orientierungsbestimmung besteht in der Vergleichung des aus der Aufnahme erhaltenen Schichtlinienabstandes mit dem aus der bekannten Gitterstruktur errechneten<sup>3</sup> Wert. Bei

<sup>1</sup> Ein Beispiel siehe Abschnitt 29 C.

<sup>2</sup> Beispiele bei H. Ott, Handbuch der experimentellen Physik, Bd. 7, Teil 2, S. 164f. Akad. Verlagsges. Leipzig 1928.

<sup>3</sup> Vgl. Gl. (44) und Abschnitt 29 B, 5.

flächenzentrierten und raumzentrierten Raumgruppen ist zu beachten, daß die Identitätsabstände in gewissen Richtungen gegenüber denen eines einfachen Translationsgitters zu halbieren sind<sup>1</sup>. Als Beispiel sei eine Drehaufnahme an einem Wolframeinkristalldraht gewählt, die in Richtung der Achse den Identitätsabstand  $I = 4,43 \text{ \AA}$  ergeben möge. Die raumzentriert-kubische Gitterzelle des Wolframs hat eine Kantenlänge  $a = 3,18 \text{ \AA}$ . Die gesuchten Indizes  $h, k, l$  müssen sich verhalten<sup>1</sup> wie  $h^2 + k^2 + l^2 : 1 = 4,43^2 : 3,18^2 = 2 : 1$ , woraus folgt, daß ein Index 0 und zwei Indizes je 1 sein müssen. Die Drahtachse hat also die Indizes  $[110]$  oder  $[011]$  oder  $[101]$ , da im kubischen System die drei Indizes gleichwertig und vertauschbar sind. Das Ergebnis kann auch so ausgedrückt werden: die Ebene senkrecht zur Drahtachse ist eine Rhombendodekaederebene.

Bei höher indizierten Richtungen, bei denen sich die Identitätsabstände nur wenig ändern, ist die Genauigkeit dieses Verfahrens nicht immer ausreichend.

Für kubische Kristalle ist von Graf ein einfaches Abzählverfahren entwickelt worden, das rasch und ziemlich genau<sup>2</sup> arbeitet (Fehler höchstens  $1^\circ$ ). Man geht aus von der Schichtlinienbeziehung Gl. (51)

$$h u + v k + w l = n,$$

wobei  $[u v w]$  die gesuchten Indizes der Drehachse sind.

Man sieht nun nach, auf welchen Schichtlinien die Reflexe der Würfebenen (100), (010), (001) liegen; im allgemeinsten Fall sind dies drei verschiedene Schichtlinien mit den Nummern  $n_1, n_2, n_3$ .

$$\text{Es ist also} \quad u = n_1 \quad v = n_2 \quad w = n_3.$$

Man hat also nur die Schichtlinien einzuzeichnen und abzuzählen; die Nummer der Schichtlinien, auf denen Würfelreflexe liegen, sind die gesuchten Indizes der Drehrichtung. Bei flächenzentriert-kubischen Gittern<sup>3</sup> tritt eine Würfelreflexion erst in zweiter Ordnung auf; es ist also (200) statt (100) usf. zu schreiben und dementsprechend sind die gefundenen Nummern zu halbieren.

Sind nur zwei Würfelreflexe auf dem Bild vorhanden, so wird ein Oktaederreflex (111) hinzugenommen; die dritte der Gl. (51) lautet dann

$$u + v \pm w = n_3, \quad (54)$$

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 29 B, 5.

<sup>2</sup> Für hochindizierte Richtungen ist das Verfahren von Osswald so verbessert worden, daß überall eine Genauigkeit von  $\pm 1/2^\circ$  erreicht werden kann.

<sup>3</sup> Bei flächenzentriert-kubischen Gittern ist der Identitätsabstand in der  $[110]$  Richtung und in allen Richtungen mit zwei ungeraden Indizes nur halb so groß als bei einem einfachen Translationsgitter. Hat die Drehachse zufällig zwei ungerade Indizes, so fallen sämtliche Schichtlinien mit ungeraden Nummern aus. Eine Nichtbeachtung beim Abzählen wird daran erkenntlich, daß die Würfelreflexe auf Schichtlinien mit ungeraden Nummern auftreten würden. Analoges gilt für das raumzentriert-kubische Gitter für andere Richtungen (vgl. Abschnitt 29 B).

wobei das  $\pm$ -Zeichen zu setzen ist, wenn der Reflex auf einer Schichtlinie mit  $\left\{ \begin{array}{l} \text{positiver} \\ \text{negativer} \end{array} \right\}$  Ordnungsnummer liegt.

Die Auswertung der Drehkristallaufnahme eines Kupfereinkristallstabes ist in Abb. 196 enthalten. In erster Annäherung ergibt sich aus den gestrichelt gezeichneten Schichtlinien als Richtung der Drehachse [111]. Dabei ist die Aufspaltung der (220) Reflexe auf dem Äquator nicht berücksichtigt. Zieht man durch den nach oben und unten vom Äquator etwas abweichenden Reflex je eine Schichtlinie, so erhält man die engere Schichtlinien-teilung. Für die Drehachse ergeben sich die Indizes [9 10 11]. Die

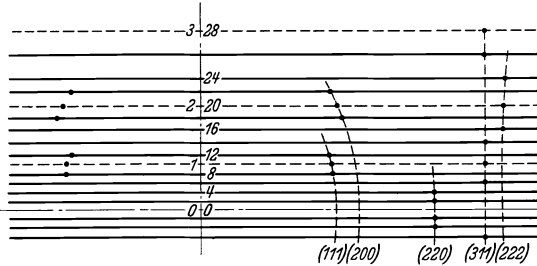


Abb. 196. Bestimmung der Indizes der Drehachse nach dem Abzählverfahren (Graf).

große Genauigkeit des Verfahrens beruht darauf, daß keinerlei Abstandsmessung, sondern nur eine Abzählung benötigt wird.

#### D. Spektrometerverfahren.

Das Spektrometerverfahren ist in gewissem Sinne der Vorläufer des eben beschriebenen Drehkristallverfahrens. Bei der Spektrometermessung werden die Winkel der Reflexionen der Röntgenstrahlen an den Flächen eines gut ausgebildeten oder entsprechend abgeschliffenen Kristalles in ähnlicher Weise vermessen wie bei der in der Kristallographie üblichen optischen Goniometermessung. Das Ionisationsspektrometer<sup>1</sup>, mit dem W. H. und W. L. Bragg 1913 die ersten Kristallstrukturbestimmungen ausgeführt haben, ist in Abb. 197 zu sehen. Die Ausblendung des Primärstrahlenbündels besorgen die beiden Spalten  $S_1$  und  $S_2$ . Der Kristall ist auf einem drehbaren Tisch, dessen Stellung an einer Winkelteilung abgelesen werden kann, so angebracht, daß die Drehachse durch die reflektierende Fläche geht. Zur Bestimmung der Richtung der reflektierten Strahlen und zur Messung ihrer Intensität dient die um die gleiche Achse schwenkbare Ionisationskammer  $I$ , mit der Eintrittsblende  $S_3$ . Das Elektrometer  $E$  steht in der Verlängerung der Drehachse, damit die Länge der Zuleitungen und damit die Kapazität in allen Stellungen der Kammer die gleiche bleibt. Zur Erfüllung der Braggschen Fokussierungsbedingung (Abb. 96) muß immer die Entfernung  $S_1 C = C S_3$  sein. Es wird mit divergenter Primärstrahlung gearbeitet; die Kristallfläche muß daher groß genug sein, um das ganze primäre Bündel auffangen zu können. Es können zwei Arten von

<sup>1</sup> Ein Ionisationsspektrometer neuerer Bauart siehe Abb. 107.

Messungen ausgeführt werden; 1. des Reflexionswinkels und 2. des Reflexionsvermögens.

Zur Messung des Reflexionswinkels wird der Kristall und die Ionisationskammer, deren Spalt zunächst weit geöffnet ist, annähernd in Reflexionsstellung (vgl. Abb. 108) gebracht; nach Verengung des Kammerspaltes<sup>1</sup> wird bei feststehendem Kristall durch schrittweises Schwenken der Kammer unter jeweiliger Ablesung des Ionisationsstromes die Intensitätsverteilung im reflektierten Strahlenbündel als Funktion

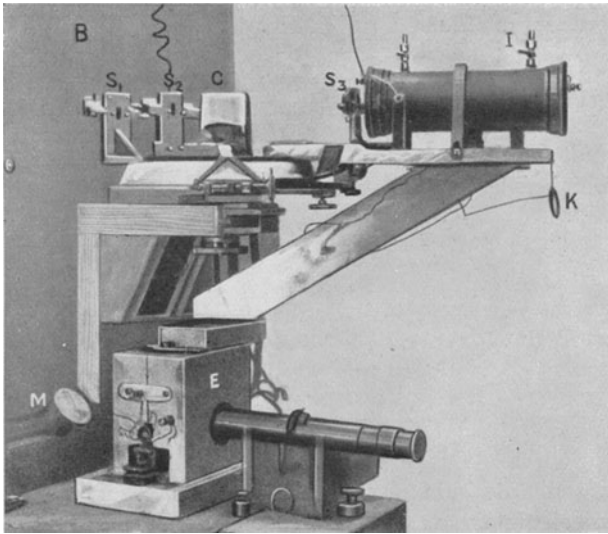


Abb. 197. Braggsches Ionisationsspektrometer (nach Ewald).

des Winkels aufgenommen; die maximale Intensität entspricht dem gesuchten Winkel des reflektierten Strahles.

Der wesentliche Vorteil des Spektrometers besteht darin, daß aus der Messung nicht nur die Reflexionswinkel und damit die Netzebenenabstände sich ergeben, sondern auch die Winkel, welche die reflektierenden Ebenen miteinander bilden<sup>2</sup>. Infolgedessen besteht die Bezifferung der Meßergebnisse im wesentlichen in einer Ermittlung der Ordnungszahl einer Reflexion. Die Justierung des Kristalles muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, damit einerseits alle Reflexe des Äquators von der Kammer erfaßt, andererseits aber nicht etwa Reflexe von höheren Schichtlinien mitgemessen werden. Dem großen Vorteil des unmittelbaren Zusammenhanges zwischen Röntgenmessung und Kristallflächen-

<sup>1</sup> Das in Abschnitt 11 beschriebene Meßverfahren (Ablesung der Stellungen des Kristalles bei weitgeöffnetem Kammerspalt) ist einfacher auszuführen.

<sup>2</sup> Mit einer Justierung des Kristalles können die Winkel aller Flächen gemessen werden, die parallel zur Drehachse liegen.

stellung steht somit der Nachteil gegenüber, daß die Durchführung der Messungen ziemlich viel Zeit beansprucht. Nachdem die Weiterentwicklung des photographischen Drehkristallverfahrens zu den Röntgengoniometerverfahren<sup>1</sup> die Möglichkeit geschaffen hat, mit einer Aufnahme zahlreiche Reflexe mitsamt den Stellungen der erzeugenden Netzebenen zu erhalten, wird die Spektrometermessung fast nur noch zu Intensitätsmessungen und nicht mehr zu Winkelmessungen angewandt.

Bei der Messung der reflektierten Intensität tritt folgende methodische Schwierigkeit auf: Bezeichnet man als Reflexionsvermögen  $R$  einer Netzebene das Verhältnis des bei einer bestimmten Kristallstellung durch den reflektierten Strahl hervorgerufenen Ionisationsstromes  $i$  und des nach Wegnahme des Kristalles bei Einstellung der Kammer auf das Primärstrahlenbündel beobachteten Ionisationsstromes  $I$ , so ist  $R$  abhängig von der Divergenz des Primärbündels und von der Güte des Kristalles (Winkelneigungen der einzelnen Gitterblöckchen bei „Mosaikkristallen“<sup>2</sup>). Je größer die Winkelunterschiede zwischen den einzelnen Strahlen des Primärbündels sind, desto geringer ist der Bruchteil der primären Intensität, der vom Kristall reflektiert werden kann, da nach der Braggschen Gleichung nur Strahlen mit einem ganz bestimmten Auftreffwinkel zur Reflexion gelangen können. Diese Schwierigkeiten werden behoben durch den von Bragg eingeführten Begriff des „integralen Reflexionsvermögens“  $\bar{R}$ . Der Kristall wird bei weitgeöffneter Kammerblende mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  durch die ganze Reflexionsstellung hindurchgedreht und die während dieser Zeit beobachtete Entladung des Elektrometers um die Ladung  $E$  gemessen<sup>3</sup>; es ist dann  $\bar{R}$  eine reine Zahl

$$\bar{R} = \frac{E \omega}{I}. \quad (55)$$

Die Vergleichsmessung an primärem und reflektiertem Strahl ist wegen der großen Intensitätsverschiedenheiten schwierig. Für absolute Messungen der Intensität an reflektierten Strahlen benutzt man dahier als Vergleichsintensität die der Reflexion (400) an optisch gutem, natürlichem Steinsalz, deren Wert sehr genau gemessen worden ist (James und Firth  $\bar{R}_{(400)} = 98,4 \cdot 10^{-6}$  für  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$  bei  $20^\circ \text{ C}$ ). Die einwandfreie Ausführung von absoluten Intensitätsmessungen auf Grund des von der Verschiedenheit der einzelnen Kristallindividuen unabhängigen integralen Reflexionsvermögens ist die Voraussetzung gewesen für die Klärung der im übernächsten Abschnitt behandelten Gesetzmäßigkeiten der Röntgeninterferenzintensitäten.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt 21. — <sup>2</sup> Def. des Mosaikkristalles siehe Abschnitt 22. — <sup>3</sup> Es ist  $E = \int i dt$ .

## 21. Röntgengoniometerverfahren.

Die Röntgengoniometerverfahren liefern außer den Reflexionswinkeln die zugehörige Stellung des Kristalles und ermöglichen so aus der bekannten Lage der reflektierenden Netzebenen die Winkel zwischen den Netzebenen zu bestimmen; daher die Bezeichnung „Goniometer“. Der von Weissenberg stammende Grundgedanke des Röntgengoniometers ist die zwangsläufige Kopplung der Kristalldrehung mit einer Bewegung des Films bei gleichzeitiger Ausblendung einer einzigen Schichtlinie. Die Ausführungen<sup>1</sup> von Weissenberg-Böhm und von Schiebold-Sauter unterscheiden sich durch die Form des Films und die Art der Kopplung. Die bei der Drehkristallaufnahme auf einer Linie liegenden Reflexe werden dadurch auf eine Fläche verteilt, so daß sich Reflexe von Netzebenen mit verschiedenen Indizes nicht mehr überdecken können.

### A. Röntgengoniometer nach Weissenberg-Böhm.

Der zur Drehachse  $A$  des Kristalles  $O$  koaxiale Filmzylinder wird in der Richtung  $Z$  synchron mit der Kristalldrehung fortbewegt (Abb. 198). Durch eine zur Drehachse senkrechte, verschiebbare Schlitzblende ( $B$  in Abb. 199) wird erreicht, daß nur die reflektierten Strahlen einer Schichtlinie auf den Film gelangen können; die Reflexe werden durch die zum Kristalldrehwinkel proportionale Verschiebung senkrecht zur Schichtlinie auseinandergezogen. Die Bewegung des Filmträgers  $F$  erfolgt mit Hilfe eines Wagens  $W$  auf den Schienen  $S$ . Die Zugkette läuft über die auf der Drehachse  $A$  des Kristallträgers  $G$  angebrachte Rolle  $R$ ; ihr Durchmesser ist so groß, daß  $1^\circ$  Kristalldrehung = 1 mm Filmbewegung entspricht. Durch das zur Drehachse senkrechte Blendenrohr  $P$  tritt der Primärstrahl ein. Zum Antrieb dient ein kleiner Elektromotor, dessen Bewegungsrichtung mittels Kontakten  $K$  an der Rolle  $R$  umgesteuert wird.

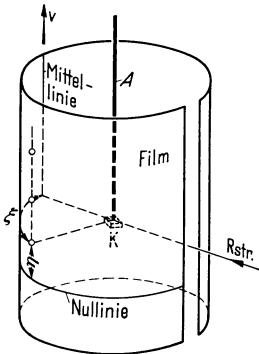


Abb. 198. Röntgengoniometer-Anordnung nach Weissenberg-Böhm (schematisch).

Als „Mittellinie“ wird die Schnittlinie des Films mit der Ebene durch Primärstrahl und Drehachse bezeichnet (Abb. 198). Die in dieser Richtung gemessene Koordinate des Reflexes  $R$  sei  $\eta$ . Als zweite Koordinate wird der zur Schichtlinie parallele Bogen  $\xi$  gewählt, der auf dem ausgebreiteten Film zu einer Geraden wird. Die „Nulllinie“ ist der Schnitt des Filmes

<sup>1</sup> Bei dem Röntgengoniometer von Dawson wird ein Debye-Scherrer-Kreis ausgeblendet und der zur Primärstrahlrichtung senkrechte ebene Film quer zur Drehachse in seiner Ebene verschoben.

mit den reflektierten Strahlen in der Ausgangsstellung des Kristalles. Wie aus Abb. 198 hervorgeht, ist  $\xi$  ein Maß für den Ablenkungswinkel  $2\vartheta$ , und  $\eta$  ein Maß für die Drehung des Kristalles aus seiner Ausgangslage heraus. Die Reflexe mit gleichen Reflexionswinkeln  $\vartheta$  liegen auf dem ausgebreiteten Film immer auf parallelen Geraden zur Mittellinie.

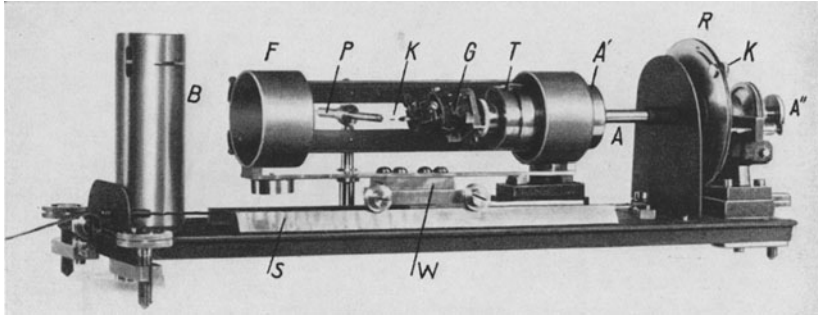


Abb. 199. Ansicht eines Röntgengoniometers nach Böhms.

Für Goniometeraufnahmen mit Ausblendung der Äquatorschichtlinie gilt für die nach Abb. 200 auf dem Film (Radius  $r$ ) zu messenden Koordinaten  $\xi$  und  $\eta$

$$\frac{\xi}{2\pi r_{\text{Film}}} = \frac{2\vartheta}{360^\circ} \quad \text{und} \quad \frac{\eta}{\eta_{360^\circ}} = \frac{\sigma}{360^\circ}. \quad (56)$$

Dabei ist  $\sigma$  der Drehwinkel des Kristalles für die Reflexionsstellung gegenüber der Ausgangsstellung ( $\sigma = 0$ );  $\eta_{360^\circ}$  ist die Verschiebung des Filmzylinders in Millimetern für  $360^\circ$  Kristalldrehung. Für das Gerät in Abb. 199 ist  $\frac{\eta_{360^\circ}}{360^\circ} = 1$ . Der Winkel  $\varphi$  zwischen zwei Netzebenen ist

$$\varphi = \sigma_1 - \sigma_2 + \vartheta_1 - \vartheta_2, \quad (57)$$

oder einfacher unter Einführung der Koordinaten  $\varepsilon$  (Abb. 200), wenn  $\frac{\eta_{360^\circ}}{360^\circ} = 1$  ist,

$$\varphi = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \text{ mm.} \quad (58)$$

Bei Ausblendung von Schichtlinien höherer Ordnung ist statt  $\vartheta$  in Gl. (56) einzusetzen  $\alpha$ , wobei  $\alpha$  nach Gl. (48) definiert ist als

$$\cos \alpha \cos \mu = \cos 2\vartheta \quad (\mu \text{ Schichtlinienwinkel, Abb. 194}).$$

Die Beziehungen für die Ermittlung der Netzebenenwinkel  $\varphi$  sind in diesem Fall ziemlich verwickelt.

Bei Aufnahmen von höheren Schichtlinien wird die Auswertung vereinfacht, wenn statt der bisher angenommenen senkrechten Durchstrahlung

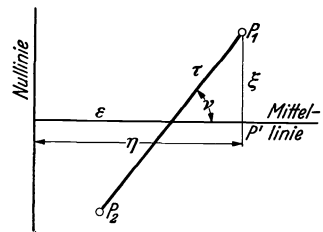


Abb. 200. Koordinaten zur Ausmessung einer Aufnahme mit dem Goniometer der Abb. 199.

der Drehachse schief unter dem Schichtlinienwinkel eingestrahlt wird; die Primärstrahlrichtung ist gegen die Drehachse um den Winkel  $90^\circ - \mu$  geneigt (Schneider). Unter Benützung der schiefwinkeligen

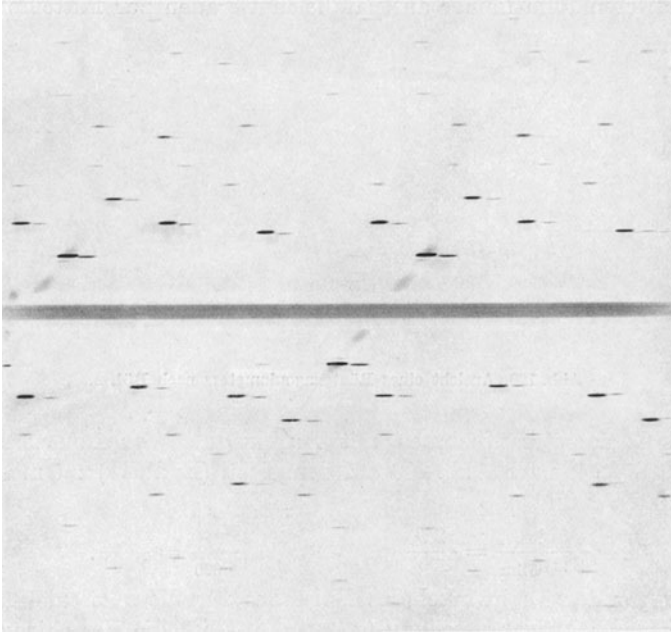


Abb. 201. Röntgengoniometeraufnahme von Harnstoff, Äquatorschichtlinie, Drehung um [001] ( $1/2$ -fach verkleinert).

Koordinaten  $\varepsilon$  und  $\tau$  (Abb. 200), wobei der Winkel<sup>1</sup>  $\nu$  eine Apparatkonstante ist, ergeben sich die Bestimmungsgleichungen für  $\vartheta$  bzw.  $\alpha$  und  $\sigma$

$$\alpha = 2 \tau \frac{360^\circ}{\eta_{360}} \cos \nu, \quad (59)$$

$$\sigma = \frac{360^\circ}{\eta_{360}} (\varepsilon + \tau \cos \nu). \quad (60)$$

Als Beispiel ist eine Aufnahme von Harnstoff mit Kupferstrahlung bei Drehung um die  $c$ -Achse unter Ausblendung der Äquatorschichtlinie in Abb. 201 abgebildet<sup>2</sup>. Die Mittellinie markiert sich als breites schwarzes Band; einige der schiefen Geraden sind deutlich zu sehen; die auf ihnen liegenden Reflexe sind auf beiden Seiten gleich weit

<sup>1</sup> Es ist  $\operatorname{ctg} \nu = \frac{\text{Radius der Antriebsscheibe}}{\text{Durchmesser des Filmzylinders}} = \frac{\eta_{360}}{360^\circ} \cdot \frac{90^\circ}{\pi r_{\text{Film}}} = 0,81$ ; also  $\nu = 51^\circ$  für  $2 r_{\text{Film}} = 71$  mm.

<sup>2</sup> Die Dopplung der starken Reflexe rührt von einer Störung im Kristallaufbau her.



von der Mittellinie entfernt<sup>1</sup> und ermöglichen damit eine genaue Einzeichnung ihrer Lage. Jede Gerade ist der geometrische Ort der verschiedenen Ordnungen der Reflexe einer Netzebene (vgl. Abb. 202). Die Nulllinie tritt auf dem Film nicht in Erscheinung<sup>2</sup>. Allgemein gilt, wie schon erwähnt, daß Reflexe mit gleichem senkrechtem Abstand von der Mittellinie gleichen Reflexionswinkel  $\vartheta$  haben. Ist die Drehachse eine kristallographische Hauptachse (Kante der Elementarzelle), so ist wie bei Drehkristallaufnahmen der auf diese Achse bezügliche Index 0 bei Ausblendung des Äquators bzw. 1, 2 . . . bei Ausblendung der 1 . . . 2 . . . Schichtlinie. Bei der Aufnahme in Abb. 201 ist also  $l = 0$  für alle Reflexe.

Die Bezifferung der Aufnahme (Abb. 201) ist einfach, wenn aus Drehkristallaufnahmen schon die Gitterzelle mit den Kanten  $a$  und  $c$  bekannt ist. Durch Einsetzen des Winkels  $\vartheta$  in Gl. (56) ergibt sich,

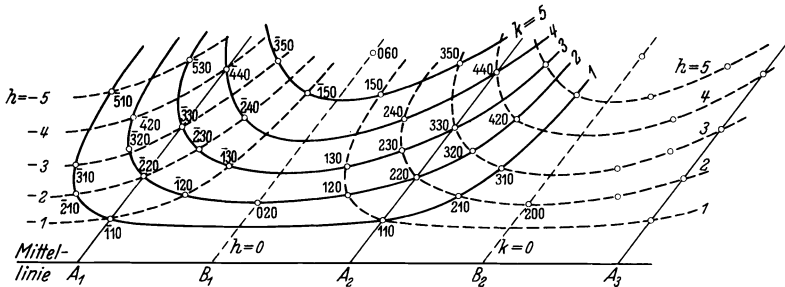


Abb. 202. Bezifferung der oberen Hälfte der Aufnahme der Abb. 201.

daß die Reflexe auf der ersten zur Mittellinie parallelen Geraden ( $\vartheta_1 = \text{const}$ ) den Ebenen (110), die auf der zweiten ( $\vartheta_2 = \text{const}$ ) den Ebenen (200) usf. zugehören. Dabei können die ersten beiden Indizes noch miteinander vertauscht werden und es sind auch die negativen Vorzeichen mit zu berücksichtigen. Schreibt man einem beliebigen Index auf der  $\vartheta_1$ -Geraden die Ziffer (110) zu, so kann man dem rechts oder links davon gelegenen Reflex auf der  $\vartheta_2$ -Geraden die Indizes (200) oder (020) zuschreiben. Damit ist dann die Bezifferung aller übrigen Reflexe durch ihre  $\vartheta$ -Werte und durch ihre Winkel gegenüber den nunmehr festgelegten Bezugspunkten (110) und (200) geregelt<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Eine solche, zur Mittellinie zentrosymmetrische (inverse) Lage der Reflexe tritt auf, 1. bei Äquatorschichtlinienaufnahmen, 2. bei Aufnahmen von höheren Schichtlinien, wenn unter dem Schichtlinienwinkel schief zur Drehachse eingestrahlt wird und wenn das betreffende Kristallgitter eine rechtwinklige Elementarzelle hat (Buerger).

<sup>2</sup> Ihre Lage wird im allgemeinen nicht benötigt, da für die Winkelmessung der Netzebenen nur Differenzen der Koordinaten  $\eta$  bzw.  $\varepsilon$  auftreten.

<sup>3</sup> Angenommen die Indizes des Punktes (130) in Abb. 202 seien aus den Winkeln  $\varphi_1$  und  $\varphi_3$  gegenüber (020) und (110) zu ermitteln; die gesuchten

Für die Bezifferung von Weissenberg-Böhm-Diagrammen ist die Anordnung der Reflexe auf zwei Kurvenscharen von Bedeutung. Bei Drehung um die  $c$ -Achse ist z. B. auf der einen Kurvenschar der Index  $h$ , auf der anderen der Index  $k$  konstant. Diese Kurven lassen sich leicht einzeichnen, wenn ihre Form<sup>1</sup> aus Aufnahmen ähnlicher Art bekannt ist. Ist  $a$  und  $c$  nicht bekannt, so schreibt man einem starken Reflex auf einer Symmetrielinie den Index (100) zu. Fallen nicht alle Reflexe auf Schnittpunkte des gezeichneten Kurvennetzes, so muß die Maschenweite halb so groß gemacht werden; der Ausgangspunkt erhält dann die Indizes

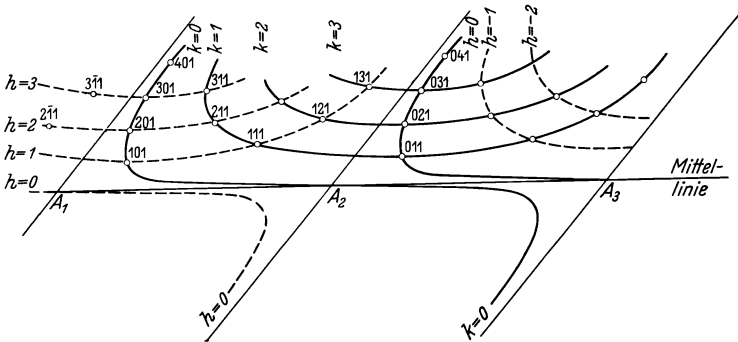


Abb. 203. Bezifferung einer Goniometeraufnahme von Harnstoff, 1. Schichtlinie, Drehung um [001].

(200) usw. Um auf die in den Raumgruppentafeln angegebene Elementarzelle zu kommen, muß unter Umständen die Gitterzelle nach erfolgter Bezifferung des Bildes in eine andere transformiert<sup>2</sup> werden.

Die Goniometeraufnahmen geben auch Aufschluß über die Symmetrieverhältnisse des Kristallgitters. In der Abb. 201 wiederholen sich alle Reflexe nach einer Strecke von je 90 mm, parallel zur Mittellinie gemessen. Die Drehachse, in diesem Fall die  $c$ -Achse des Harnstoffkristalles, ist somit eine 4-zählige Symmetrieachse. Ferner ist zu erkennen, daß sich in einer Folge von 45 mm ( $45^\circ$  Winkel-) Abstand schiefe Gerade einziehen lassen, zu denen die Reflexe spiegelbildlich gleich liegen. In der Drehachse schneiden sich zu dieser parallele Symmetrieebenen unter Winkeln von  $45^\circ$ .

Indizes seien  $(h k 0)$ ; aus  $\vartheta$  folgt, daß  $h^2 + k^2 = 10$  ist. Es ist auf dem Diagramm  $|\varepsilon_{hk0} - \varepsilon_{020}| = 19 \text{ mm}$  und  $|\varepsilon_{hk0} - \varepsilon_{110}| = 64,5 \text{ mm}$ , also  $\varphi_1 = 19^\circ$  und  $\varphi_2 = 64\frac{1}{2}^\circ$ . Dann gilt nach Abschnitt 29 B3  $\cos \varphi_1 = \frac{k \cdot 2}{\sqrt{4 \sqrt{h^2 + k^2}}} = 0,95$  und  $\cos \varphi_2 = \frac{h + k}{\sqrt{2} \sqrt{h^2 + k^2}} = 0,43$ . Hieraus  $k = 2,99$  und  $h = -1,07$ , also  $(\bar{1}30)$ .

<sup>1</sup> Diese Kurvenscharen können auch rechnerisch abgeleitet werden; näheres bei Ewald im Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 23, Teil 2, S. 396.

<sup>2</sup> Transformationsformeln siehe Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, S. 73f.

Bei Aufnahmen von höheren Schichtlinien ist der Verlauf der Kurven ein anderer; die Zentrosymmetrie der Reflexe zu der Mittellinie kommt in Wegfall. Die Goniometeraufnahme des Harnstoffkristalles mit Drehung um  $[001]$  unter Ausblendung der ersten Schichtlinie bei senkrechter Durchstrahlung der Achse ist mit Angabe der Bezifferung in Abb. 203 schematisch gezeichnet. Es treten auch hier wieder zwei Kurvensysteme auf; die Indizes lauten auf ihnen  $(h m 1)$  bzw.  $(m k 1)$ , wobei  $m$  alle einfachen geraden Zahlen von 0 an durchläuft<sup>1</sup>.

Zur graphischen Auswertung der Weissenberg-Böhm-Aufnahmen sind von Wooster und Buerger Netze angegeben worden. Bei senkrechter Einstrahlung gibt es für die höheren Schichtlinien kein allgemein gültiges Netz, da die Werte von  $\mu$  von der Art des Gitters abhängig sind. Strahlt man dagegen unter dem Schichtlinienwinkel ein, so kann auch für die höheren Schichtlinien ein für alle Gitter verwendbares Netz<sup>2</sup> angefertigt werden (Buerger). Die Ausmessung des Filmes erfolgt dabei mit den schiefwinkeligen Koordinaten  $\varepsilon$  und  $\tau$  (Abb. 200).

## B. Schiebold-Sauter-Röntgengoniometer.

Eine zum Primärstrahl senkrechte oder unter  $45^\circ$  geneigte Platte, auf der ein ebener Film angebracht ist, wird mit gleicher Winkelgeschwindigkeit gedreht wie der Kristall. Durch eine den Kristall umgebende Schlitzblende werden nur die reflektierten Strahlen der einen Hälfte einer Schichtlinie durchgelassen; der Schlitz befindet sich in einem Metallzylinder, an dessen Innenwand ein Film angepreßt ist; auf dem Außenmantel liegt ein zweiter Film, so daß gleichzeitig eine Drehkristallaufnahme hergestellt werden kann. Als Beispiel<sup>3</sup> zeigt Abb. 204 eine Goniometeraufnahme („Schichtebendiagramm“ nach Sauter<sup>4</sup>) des Äquators von Harnstoff mit Drehung um  $[001]$ , während die gleichzeitig gewonnene Drehkristallaufnahme, auf der die eine Hälfte der Schichtlinien fehlen, in Abb. 205 enthalten ist.

An der Aufnahmekammer<sup>4</sup> (Abb. 206) ist links ein Reflektometermikroskop zu sehen, das eine genaue Justierung des Kristalles auf dem

<sup>1</sup> Betreffs des Index  $l = 1$  vgl. Gl. (51), erste Schichtlinie, also  $n = 1$ , Drehung um die  $c$ -Achse.

<sup>2</sup> Das Netz enthält die Kurven, in die sich die Geraden des reziproken Gitters auf der Aufnahme abbilden; betreffs des reziproken Gitters vgl. Abschnitt 29 C.

<sup>3</sup> Die Aufnahmen (Abb. 204/205/209) sind von Herrn Dozent Dr. Sauter in dankenswerter Weise für dieses Buch hergestellt worden. Die Belichtungszeit der Schichtebendiagramme betrug bei Verwendung technischer Röhren mit Kupferanoden bei 40 kV und 20 mA etwa 6 Stunden.

<sup>4</sup> Hersteller: Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br. In dieser Universal-kammer können ebene, zylindrische und unter Verwendung des Kegelaufsatzes (Abb. 189) kegelförmige Filme benützt und alle Arten von Aufnahmen (Debye-Scherrer - Laue - Drehkristall-Rückstrahl-Faser-Goniometerdiagramme) gemacht werden.

Goniometerkopf am oberen Ende der senkrechten Drehachse gestattet. Das im Vordergrund sichtbare Blendenrohr für die Primärstrahlung kann mit einer einfachen Hebelverstellung bis zu  $60^\circ$  gegen die Kristalldrehachse geneigt werden, um eine Einstrahlung unter dem Schichtlinienwinkel vornehmen zu können. Das Bild zeigt rechts außen die Filmkassette für die Drehkristallaufnahme mit der Schlitzblende für die Goniometrierung der Hälfte einer beliebigen Schichtlinie. Die große

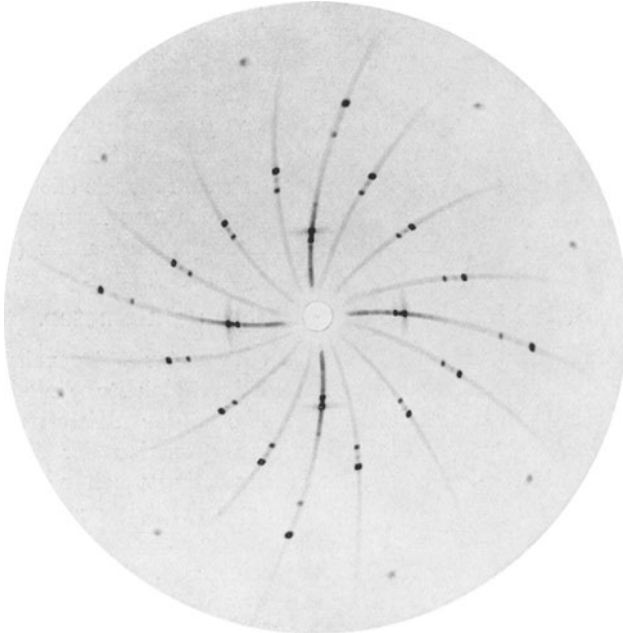


Abb. 204. Schichtebendiagramm des Äquators von Harnstoff bei Drehung um die  $c$ -Achse nach Sauter (Film senkrecht zum Primärstrahl). ( $1/2$ -fach verkleinert.)

Scheibe<sup>1</sup>, die um eine zu ihrer Ebene senkrechte Achse gleich schnell wie der Kristall rotiert, trägt den Planfilm für die Goniometeraufnahme; sie ist schwenkbar um die Kristallachse und kann auch zur Herstellung von Rückstrahlaufnahmen Verwendung finden; außerdem ist sie um  $45^\circ$  neigbar gegen die Primärstrahlrichtung.

Zunächst sei der einfachste Fall betrachtet; Aufnahmescheibe senkrecht zur Primärstrahlrichtung, senkrechte Durchstrahlung der Kristalldrehachse, Ausblendung der Äquatorschichtlinie. In Abb. 204 ist die Anordnung der Reflexe auf Doppelspiralen, die sich im Primärfleck schneiden, gut zu erkennen. Jede solche Kurve ist der geometrische Ort für die Reflexionen verschiedener Ordnung an ein und derselben

<sup>1</sup> Die Sektorblende auf der Scheibe dient für Serienaufnahmen von Debye-Scherrer-Bildern bei schrittweiser Drehung der Scheibe.

Netzebene. Der Abstand  $r$  eines Reflexes vom Mittelpunkt (Primärfleck) ist in diesem Fall

$$r = A \operatorname{tg} 2 \vartheta \quad (61)$$

( $A$  Abstand der Kristalldrehachse vom Mittelpunkt des Bildes). Der Azimutwinkel  $\varphi$  bei Auswertung des Diagrammes in Polarkoordinaten ist gleich dem Drehwinkel  $\sigma$  des Kristalles. Die Reflexionswinkel  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots$  der verschiedenen Ordnungen verhalten sich nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung wie  $\sin \vartheta_1 : \sin \vartheta_2 : \sin \vartheta_3 \dots = 1 : 2 : 3 \dots$ . Die Winkel  $\varphi_1, \varphi_2 \dots$  auf dem Bild sind proportional mit  $\vartheta_1, \vartheta_2 \dots$ , während die Radien  $r_1, r_2 \dots$  proportional mit  $\operatorname{tg} 2 \vartheta_1$ , also rascher zu nehmen. Auf diese Weise kommen die spiralförmigen Kurven zustande, die für kleine Winkel  $\vartheta$  (kleiner Radius  $r$ ) in Gerade ausarten.

Das Schiebold-Sauter-Diagramm kann aufgefaßt werden als eine in Polarkoordinaten übersetzte Weissenberg-Böhm-Goniometeraufnahme.

Sein wesentlicher Vorzug besteht darin, daß die Elementarzellen

des reziproken Gitters<sup>1</sup> unmittelbar auf der Aufnahme in Erscheinung treten, allerdings mit einer gewissen Verzerrung. Je dichter die Reflexe liegen, desto leichter ist die Einzeichnung der Zellen. Durch einfaches Abzählen der Schnittpunkte erhält man unmittelbar die Indizes der reflektierenden Netzebenen<sup>2</sup>.

Verbindet man die Reflexe der Aufnahme (Abb. 204) in der aus Abb. 207 ersichtlichen Weise durch die ausgezogenen Spiralen, so finden sich im äußeren Teil des Bildes einige Reflexe, die nicht auf diesen Kurven liegen. Man muß neue, gestrichelte Kurven einzeichnen und erhält damit ein Netz mit halb so großer Maschenweite. Die Maschengröße nimmt infolge der Verzerrung der Abbildung nach außen hin zu. Jede Masche, z. B. das schraffierte Viereck in Abb. 207, ist eine Abbildung

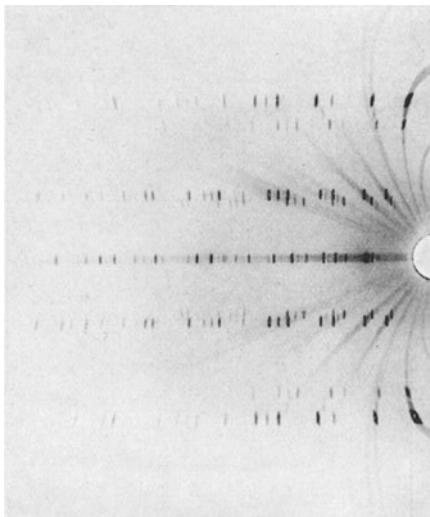


Abb. 205. Drehkristallaufnahme zu Abb. 204.  
( $\frac{1}{4}$ -fach verkleinert.)

<sup>1</sup> Betreffs Einzelheiten des reziproken Gitters siehe Abschnitt 29 C.

<sup>2</sup> Daher wird dieses Aufnahmeverfahren mitunter als „selbstindizierendes“ Verfahren bezeichnet. Die Benennung „Schichtebendiagramm“ geht darauf zurück, daß die Reflexe einer Aufnahme die Abbildung einer Schichtebene des reziproken Gitters darstellen.

der Gitterzelle. Man muß sich nun entscheiden, wie man die Achsen für die Bezifferung legen will; je nach dem erhält man verschiedene Gitterzellen, die sich aber später ineinander überführen lassen und schließlich die gleiche Struktur ergeben. Die Linienzüge  $OH_2$ ,  $OV_2$ ,  $OH'_2$ ,  $OV'_2$  sind Symmetrielinien des Bildes; nach Drehung um  $90^\circ$  um den Mittelpunkt wiederholt sich die Lage der Reflexe. Man wird daher diese

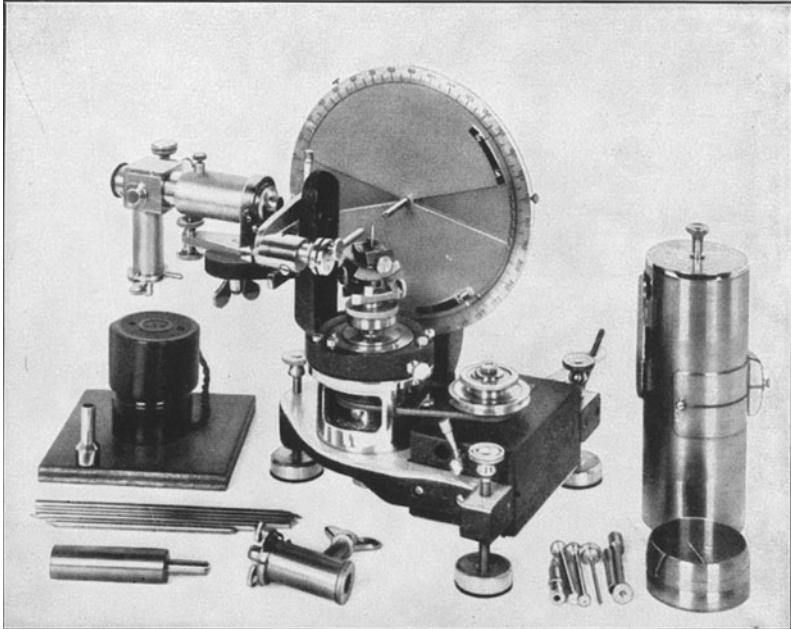


Abb. 206. Seemann-Universalkammer als Schiebold-Sauter-Röntgengoniometer.

Linien als Achsen wählen und allen Schnittpunkten der Kurve  $H_2H'_2$  die Indizes<sup>1</sup> ( $n\ 00$ ) und der Kurve  $V_2, V'_2$  die Indizes ( $0\ n\ 0$ ) zuschreiben, wobei für die innersten Reflexe  $H_1, H'_1, V_1, V'_1$  je  $n = 2$  bzw.  $n = -2$  zu setzen ist, wie aus der Mascheneinteilung folgt. Die Bezifferung aller übrigen Kurvenschnittpunkte ist damit eindeutig festgelegt. Als Beispiel seien genannt die Indizes

$$D_1\ (220)\ D'_1\ (\bar{2}\bar{2}0)\ D''_1\ (\bar{2}\bar{2}0)\ \text{usf.}$$

Durch Messung der Zentralabstände  $r$  der Reflexe auf dem Diagramm erhält man für jeden Reflex die Werte von  $\sin \vartheta$  [vgl. Gl. (61)]; andererseits kennt man aus der Bezifferung seine Indizes und kann so die Kantenlänge der Elementarzelle in den beiden zur Drehrichtung senkrechten

<sup>1</sup> Der dritte Index ist  $l = 0$ , weil der Äquator einer Drehkristallaufnahme mit Drehung um die  $c$ -Achse ausgeblendet wurde.

Richtungen berechnen. Die Kantenlänge in der Drehrichtung selbst ergibt sich aus der gleichzeitig angefertigten Drehkristallaufnahme nach Gl. (44).

Auch der Winkel, den die beiden Kanten der Gitterzelle miteinander bilden, sind aus dem Bild zu entnehmen; sie sind gleich dem Schnittwinkel der beiden Kurven ( $n\ 00$ ) und ( $0n\ 0$ ) im Primärfleck; in Abb. 204 sind dies rechte Winkel.

Bei der Indizierung der Aufnahme (Abb. 204) hätte man die Spiralen auch so einzeichnen können, daß eine Teilung mit den Achsen  $OD_1$  und  $OD'_1$  entstanden wäre. Der Reflex  $D_1$  bzw.  $D'_1$  hätte dann die Indizes  $(200)$  bzw.  $(020)$  erhalten; die reziproke Gitterzelle dieser neuen Bezifferung ist der Fläche nach doppelt so groß, also die wahre Gitterzelle halb so groß wie die der ersten Bezifferung. Beide führen schließlich

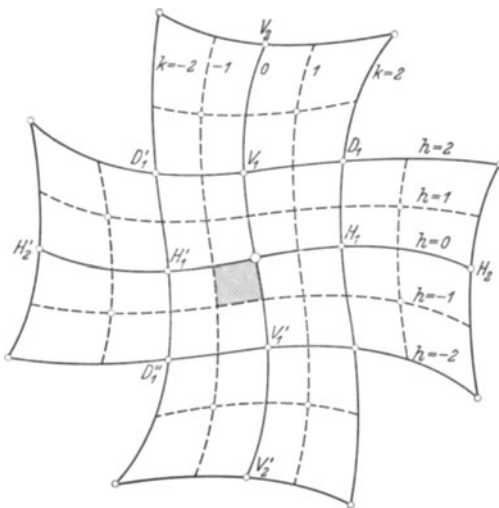


Abb. 207. Bezifferung der Aufnahme Abb. 204.

auf dieselbe Struktur<sup>1</sup>; die früheren Zahlenangaben der Kantenlängen der Harnstoffzelle  $a = 5,65_6 \text{ \AA}$  und  $c = 4,72 \text{ \AA}$  beziehen sich auf die kleinste zur Beschreibung des Gitters verwendbare Zelle; dies ist hier die Zelle der zweiten Bezifferung.

Der Hauptwert des Schiebold-Sauter-Diagrammes besteht in dem raschen Überblick, welche Netzebenen reflektieren und welche nicht. Bei dem Weissenberg-Böhm-Diagramm ist zwar die Zahl der von einer Aufnahme erfaßten Netzebenen noch größer, aber die Einzeichnung der Kurven zur Indizierung ist wesentlich schwieriger. Durch die von Sauter neuerdings angewandte Neigung der Aufnahmescheibe um  $45^\circ$  gegen den Primärstrahl wird die Zahl der gleichzeitig gewonnenen Reflexe erhöht, wie der Vergleich der Abb. 204 und 209 zeigt. Die Krümmung der die Gitterzellen begrenzenden Kurven ist bei der  $45^\circ$ -Stellung stärker.

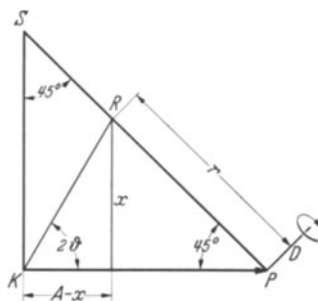


Abb. 208. Goniometeranordnung, bei der die Filmebene um  $45^\circ$  gegen den Primärstrahl geneigt ist.

<sup>1</sup> Vgl. hierzu die Bemerkungen im Abschnitt 20 B.

Bei Äquatoraufnahmen mit  $45^\circ$  Stellung der um die Achse  $D$  gedrehten Scheibe  $PS$  gegenüber dem Primärstrahl  $P$  (Abb. 208) ist<sup>1</sup> die Zentraldistanz eines Reflexes  $R$  vom Primärfleck  $P$

$$r = \frac{1,41 A \operatorname{tg} 2 \vartheta}{1 + \operatorname{tg} 2 \vartheta} \quad (62)$$

( $A$  = Abstand Kristall  $K$  bis Primärfleck  $P$  auf den Film).

Würde  $r$  proportional mit  $\sin \vartheta$  sein<sup>2</sup>, so würde die Abbildung der Punktabstände des reziproken Gitters in allen Teilen des Bildes mit dem gleichen Maßstab erfolgen.

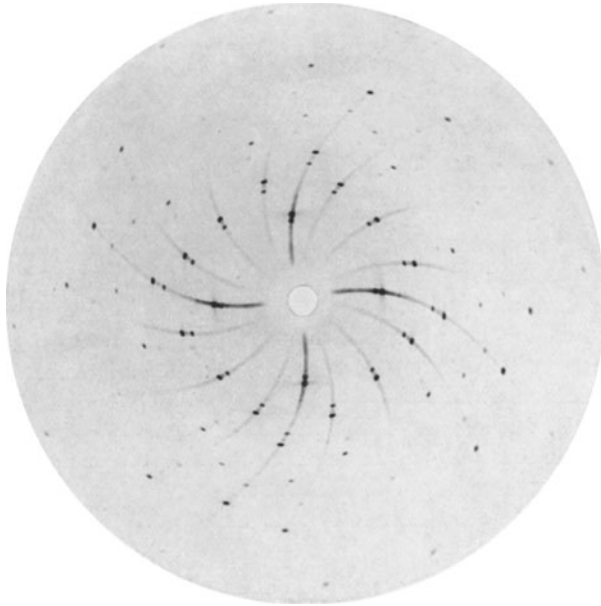


Abb. 209. Schichtenendiagramm des Äquators von Harnstoff bei Drehung um die  $c$ -Achse nach Sauter (Film  $45^\circ$  geneigt gegen den Primärstrahl). ( $1/2$  fach verkleinert.)

Ist  $rW$  eine mit  $\sin \vartheta$  zunehmende Länge, so ist für die Verzerrung maßgebend die Änderung von  $\frac{rW}{r} = V \cdot \text{const}$  mit dem Winkel  $\vartheta$ ; es ist

$$V = \frac{\sin \vartheta}{\operatorname{tg} 2 \vartheta} + \sin \vartheta. \quad (63)$$

Zahlenmäßig ergibt sich

$\vartheta = 0^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$22,5^\circ$	$30^\circ$	$37,5^\circ$	$45^\circ$
$V = 0,50$	$0,65$	$0,71$	$0,77$	$0,79$	$0,77$	$0,71$

Abgesehen von den ganz kleinen Winkeln in der Umgebung des Primärfleckes, die wegen der Ausblendung des Primärstrahles nicht zur

<sup>1</sup> Aus dem Dreieck  $KRA$  (Abb. 208) folgt  $\operatorname{tg} \vartheta = \frac{x}{A - x}$ .

<sup>2</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 C.



Messung gelangen, ändert sich  $V$  wenig; die Verzerrung der einzelnen Teile der Abbildung ist gering. Bei Reflexionswinkeln von etwa  $30^\circ$  sind die Zellen auf dem Bild am kleinsten.

Die Beziehung Azimut des Kristalles gleich Azimut des Reflexes auf der Platte gilt ganz allgemein auch für Ausblendung von höheren Schichtlinien; es ist dabei zweckmäßig, den Winkel der Einstrahlung gegenüber der Drehachse gleich dem Schichtlinienwinkel zu machen. Die Bezifferung der Aufnahmen erfolgt sinngemäß wie bei Äquatoraufnahmen.

Auf den Schichtebendiagrammen kommen die Symmetrieeigenschaften des Gitters in ähnlicher Weise zum Ausdruck wie bei den Weissenberg-Böhm-Diagrammen; z. B. zeigt die Wiederholung der Reflexlagen nach je  $90^\circ$  Drehung um den Primärfleck in der Abb. 204, daß die Drehachse eine 4-zählige Symmetrieachse des Kristallgitters ist. Auf die engen Beziehungen zwischen dem reziproken Gitter und dem Schiebold-Sauter-Diagramm wird an anderer Stelle<sup>1</sup> noch näher eingegangen werden.

## 22. Intensitätsgesetze der Röntgeninterferenzen.

Die Intensität der Röntgeninterferenzen ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, die nunmehr einzeln zu besprechen sind:

Unter dem „Atomformfaktor“ (Atomfaktor)  $F$  versteht man das Verhältnis der Amplituden der Ausstrahlung eines Atomes und der Ausstrahlung eines freien klassisch streuenden Elektrons, für dessen Streuintensität<sup>2</sup> bei unpolarisierter Primärstrahlung die Thomsonsche Formel folgende als „Polarisationsfaktor“ bezeichnete Richtungsabhängigkeit

$$I_s \text{ prop } \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \quad (64)$$

liefert, wenn  $2\vartheta$  der Winkel zwischen Primärstrahl und Streurichtung ist. Der Zusatz „klassisch streuend“ ist deshalb notwendig, weil die Comptonstreuung, die zwar erst im kurzwelligen Gebiet merklich auftritt, aus inkohärenten Wellen besteht und daher keinen Beitrag zu den Kristallinterferenzen leistet. Der Atomfaktor trägt der räumlichen Ausdehnung des Atomes Rechnung. Nur bei sehr großen Röntgenwellenlängen darf die gesamte Ladung eines Atomes ersetzt werden durch eine Punktladung in seinem Mittelpunkt. Bei den für Strukturbestimmungen benützten Wellenlängen ist dies nicht mehr der Fall; die Atomdurchmesser sind von gleicher Größenordnung wie die Wellenlängen.

<sup>1</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 C.

<sup>2</sup> Es ist zu beachten, daß bei allen elektromagnetischen Wellen die Intensität als Quadrat der Amplitude erhalten wird. Die Streuintensität (Intensität des reflektierten Strahles) ist proportional  $F^2$ .

Die sekundären Wellen, die von den einzelnen elektrisch geladenen Raumelementen eines Atomes ausgehen, haben untereinander Phasendifferenzen, so daß in bestimmten Richtungen eine Verstärkung, in anderen eine Schwächung eintritt. Das durch den Atomfaktor mathematisch dargestellte atomare Streuvermögen hängt also außer von dem inneren Aufbau des Atomes und von der Größe  $\lambda$  der einfallenden Wellenlänge auch noch von der Beobachtungsrichtung ab; bei Atomen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung ist der Atomfaktor eine Funktion<sup>1</sup> von  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ .

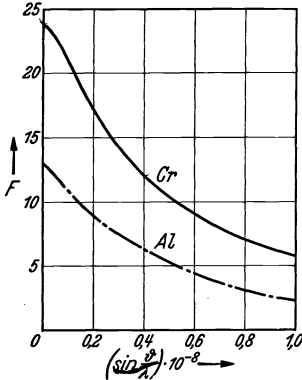


Abb. 210. Atomfaktor von Aluminium und Chrom.

Der Verlauf des Atomfaktors  $F$  für Aluminium und Chrom ist in Abb. 210 eingezeichnet. Für  $\vartheta = 0$  ist  $F$  gleich der Zahl der Elektronen des Atomes (Atomnummer), da in der Richtung der einfallenden Welle die Sekundärwellen aller Atome phasengleich schwingen und ihre Amplituden addieren. Der Abfall des Atomfaktors mit zunehmendem Winkel  $\vartheta$  erfolgt für Atome mit vielen Elektronen langsamer, wie der Vergleich der Kurven für Al und Cr in Abb. 210 erkennen läßt. Die Zahlenwerte<sup>2</sup> von  $F$  sind für alle Elemente mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt, nachdem die

theoretischen Berechnungen von  $F$  (Hartree, Pauling-Sherman, Thomas-Fermi) sich bei stichprobenweiser experimenteller Prüfung gut bestätigt haben.

Für Elemente mit höherer Atomnummer  $N$  als Cäsium ( $N_0 = 55$ ) kann der Atomfaktor  $F$  aus dem des Cäsium  $F_0$  leicht abgeleitet werden: statt  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$  ist in Zahlentafel 48 aufzusuchen  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \left( \frac{N}{55} \right)^{1/3}$  und die Werte von  $F_0$  sind zu multiplizieren mit  $\frac{N}{55}$ . So ergibt sich z. B. für das Element  $N = 70$  und  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,277$   $F = \frac{70}{55} \cdot 37,6 = 48$ .

Der Atomfaktor gibt das Streuvermögen ruhender Atome an und gilt somit für den Nullpunkt der absoluten Temperaturskala. Bei höheren Temperaturen führen die Atome im Kristallgitter infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelage aus; durch diese „Aufrauung der Netzebenen“ wird die reflektierte Intensität geschwächt, und zwar

<sup>1</sup> Für Wellenlängen in der Umgebung einer Absorptionskante gelten diese einfachen Gesetzmäßigkeiten nicht mehr (Bradley und Hope, Glocker und Schäfer).

<sup>2</sup> Zusammenstellung auf S. 571f. der Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin Bornträger 1935, sowie bei R. W. James und G. W. Brindley: Z. Kristallogr. Bd. 78 (1931) S. 470.

Zahlentafel 48. Atomfaktoren für Cäsium nach Thomas-Fermi.

$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$F_0$	55	50,7	43,8	37,6	32,4	28,7	25,8	23,2	20,8	18,8	1, 7

um so stärker, je größer  $\vartheta$  ist. Bei Steinsalz beträgt z. B. bei Zimmertemperatur die mittlere Entfernung der Atome aus ihrer Ruhelage 0,22 Å für Cl und 0,24 Å für Na (James-Waller); zum Vergleich sei angeführt, daß der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Na- und Cl-Atomen 2,81 Å beträgt.

Der Einfluß der Wärmebewegung wird durch den Temperaturfaktor von Debye und Waller berücksichtigt; für die Intensität ist zu schreiben

$$F_0^2 \cdot e^{-2M} \quad \text{statt} \quad F_0^2,$$

wobei für ein kubisches Gitter mit nur einer Atomart gilt<sup>1</sup>

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left( \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2 \left( \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right), \quad \text{wobei} \quad x = \frac{\Theta}{T}. \quad (65)$$

Ist  $T$  klein gegen  $\Theta$ , so ist näherungsweise

$$\frac{\Phi(x)}{x} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T^2}{\Theta^2}. \quad (66)$$

Dabei ist  $h$  die Plancksche Wirkungskonstante,  $m$  die Masse des Atomes,  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $\Theta$  die charakteristische Debyesche Temperatur, gemessen in der absoluten Temperaturskala.

Die für einen Stoff charakteristische Temperatur  $\Theta$  kann aus der spezifischen Wärme berechnet werden; für Aluminium ist z. B.  $\Theta = 398^\circ$  abs. Die starke Schwächung der Intensität des reflektierten Strahles mit wachsendem Winkel bei gleichbleibender Wellenlänge veranschaulichen folgende Werte für Aluminium bei  $20^\circ \text{C}$  ( $T = 293^\circ$  abs.):

$$\begin{array}{ccc} \frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,214 & 0,411 & 0,554 \\ e^{-2M} = 0,927 & 0,756 & 0,600 \end{array}$$

Bei Diamant liegt die charakteristische Temperatur sehr hoch ( $\Theta = 2340^\circ$  abs.); der Temperatureinfluß ist praktisch zu vernachlässigen. Die Höhe der charakteristischen Temperatur kann ungefähr aus der Härte abgeschätzt werden, da beide gleichsinnig zunehmen<sup>2</sup>.

Bei Gittern mit mehreren Atomarten<sup>3</sup> tritt die prinzipielle Schwierigkeit auf, daß der Temperaturfaktor eine Atom- und Gittereigenschaft

<sup>1</sup> Zahlenwerte für  $\frac{\Phi(x)}{x}$  auf S. 574 der Internationalen Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen; Zahlenwerte für  $\Theta$  auf S. 575.

<sup>2</sup> Große Härte zeugt für starke Kräfte der Bindung der Atome an ihre Ruhelage.

<sup>3</sup> Bei Gittern mit Parametern ist noch zu beachten, daß die Parameter temperaturabhängig sein können und daß sich dadurch der Wert des Strukturformfaktors ändert.

ist; der  $M$ -Wert des Na-Atoms ist z. B. für Natriumchlorid ein anderer als für Natriumsulfat. Eine genaue Berechnung ist selbst bei binären Verbindungen bisher nur in Einzelfällen möglich gewesen (NaCl nach James-Waller-Hartree). Näherungsweise kann man mit einem Mittelwert der Atomnummer und des Atomgewichtes rechnen; man denkt sich z. B. alle Gitterpunkte mit einem Atom vom Gewicht  $\frac{\text{Na} + \text{Cl}}{2}$  besetzt und benützt den Atomfaktor, der einem Element mit der Atomnummer  $\frac{\text{Na} + \text{Cl}}{2}$  entspricht. Die charakteristische Temperatur kann aus dem Härtevergleich mit Stoffen von bekanntem  $\Theta$ -Wert abgeschätzt werden. Mitunter ist diese Näherung unzureichend; dann ist es am besten, die Messungen bei ganz tiefen Temperaturen (Temperatur der flüssigen Luft) auszuführen und sich bei Verwertung der Intensität der Interferenzen möglichst auf solche mit kleinen Winkeln  $\vartheta$ , die nach Gl. (65) am wenigsten vom Temperatureinfluß betroffen werden, zu beschränken.

Bei der experimentellen Bestimmung von  $M$  wird bei zwei verschiedenen Temperaturen (z. B.  $T_1 = 86^\circ$  abs. und  $T_2 = 293^\circ$  abs.) zunächst die Intensität der Reflexe gemessen, bei denen die Atome beider Art mit voller Amplitude mitwirken<sup>1</sup>. Die Intensitäten werden für  $T_1$  als Funktion des Winkels  $\vartheta$  aufgetragen; ihr mathematischer Ausdruck enthält das Glied

$$F_1^2 e^{-2M_1} + F_2^2 e^{-2M_2}.$$

Ebenso wird dann mit den Netzebenen verfahren, bei denen die beiden Atome gerade mit entgegengesetzter Phase schwingen; sie enthalten das Glied

$$F_1^2 e^{-2M_1} - F_2^2 e^{-2M_2}.$$

Durch Addition und Subtraktion ergibt sich hieraus  $F_1 e^{-M_1}$  und  $F_2 e^{-M_2}$  und sodann aus den Messungen bei der Temperatur  $T_2$  einzeln  $M_1$  und  $M_2$ .

Mit dem Ausdruck  $F^2 e^{-2M}$  ist die Streuintensität einer Gitterzelle vollständig beschrieben, wenn diese nur ein einziges Atom enthält. Befinden sich mehrere Atome in der Zelle, so sind die Phasenunterschiede der Streuwellen der verschiedenen Atome zu berücksichtigen. Dies geschieht durch den Strukturfaktor  $S$ , der zahlenmäßig aus den Koordinaten der Atome der Zelle berechnet werden kann<sup>2</sup>. Als Beispiel sei das NaCl-Gitter angeführt; es ist unter Einbeziehung von Atom- und Wärmefaktor

<sup>1</sup> Bei Steinsalz sind dies die Ebenen, deren Indizes alle gerade oder alle ungerade sind und deren Quersumme  $h + k + l$  eine gerade Zahl ist.

<sup>2</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 B, 7. (Strukturfaktorbeispiele).

$S = 0$  für Netzebenen mit gemischten<sup>1</sup> Indizes,

$S = 4 F_1 e^{-M_1} + 4 F_2 e^{-M_2}$ , wenn  $h, k, l$  ungemischt und  $h + k + l = 2n$  ist,

$S = 4 F_1 e^{-M_1} - 4 F_2 e^{-M_2}$ , wenn  $h, k, l$  ungemischt und  $h + k + l = 2n + 1$  ist, wobei  $n = 0, 1, 2, 3 \dots$  ist.

Der Strukturfaktor an sich ist eine reine Gittereigenschaft; in dem Intensitätsausdruck tritt er aber immer gekoppelt mit Atom- und Wärmefaktor auf; es ist die Intensität des reflektierten Strahles

$$I_s \text{ prop } |S|^2.$$

Der absolute Betrag ist einzusetzen, weil  $S$  im allgemeinen<sup>2</sup> Fall eine komplexe Größe ist.

Der Lorentzfaktor  $L$  mißt das Ansprechungsvermögen einer Netzebene gegenüber von Strahlen, deren Richtung oder deren Wellenlänge nicht streng der Braggschen Reflexionsbedingung gehorcht. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Faktoren ist der Lorentzfaktor eine reine Winkelfunktion, die noch von der Aufnahmeart (Laue-Bild, Drehkristallaufnahme usw.) abhängt. Für Debye-Scherrer-Aufnahmen ist unter Einbeziehung des früher besprochenen Polarisationsfaktors

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta \sin \vartheta}. \tag{67}$$

Für Drehkristallaufnahmen lautet der Lorentzfaktor nach Ott

$$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \mu}{\sin^2 2\vartheta}}} \tag{68}$$

( $\mu$  Schichtlinienwinkel); bei der Drehung des Kristalles sind nämlich die Netzebenen je nach ihrer Neigung zur Drehachse verschieden lange Zeit in reflexionsfähiger Stellung. Die Intensität des reflektierten Strahles ist immer

$$I_s \text{ prop } L.$$

Bei Aufnahmen, bei denen Reflexe von Netzebenen gleicher Art sich überdecken, wie bei Debye-Scherrer-Aufnahmen und Drehkristallaufnahmen, ist die Flächenhäufigkeitszahl  $H$  zu berücksichtigen. Je mehr gleichwertige<sup>3</sup> Ebenen zu einem bestimmten Indextripel ( $h k l$ )

<sup>1</sup> Die drei Zahlen der Indizes sind teils gerade, teils ungerade; „ungemischt“ bedeutet, daß nur gerade oder nur ungerade Zahlen vorkommen.

<sup>2</sup> Bei NaCl enthält  $S$  keine imaginären Glieder.

<sup>3</sup> „Gleichwertig“ bedeutet gleichen Netzebenenabstand  $d$  und gleichen Strukturfaktor; bei Kristallklassen, die nicht die volle Symmetrie der höchstsymmetrischen Klasse besitzen, können Netzebenen mit gleichem  $d$  noch verschiedenen Strukturfaktor haben. Die betreffenden Reflexe bestehen dann aus einer Überdeckung der Reflexe von zwei bzw. vier Gruppen von Netzebenen, von denen jede Gruppe einen eigenen Strukturfaktor und eine halb bzw. viertel so große Häufigkeit hat als in Zahlentafel 49 angegeben ist. Näheres s. H. Ott: Handbuch der experimentellen Physik, Bd. 7, Teil 2, S. 185. 1928.

gehören, desto größer ist die Zahl der Fälle, in denen sich Ebenen  $(hkl)$  in Reflexionsstellung befinden können. Für Debye-Scherrer-Aufnahmen ist bei regelloser Lage der Kriställchen  $H$  nur von der Symmetrie des Gitters abhängig; es gibt bei kubischen Kristallen z. B. 6 Würfebenen, 8 Oktaederebenen und 12 Dodekaederebenen, so daß  $H_{100} = 6$ ,  $H_{111} = 8$ ,  $H_{110} = 12$  wird. Zahlenangaben für  $H$  sind für den Fall der höchstsymmetrischen Klasse des betreffenden Kristallsystemes in Zahlentafel 49 zusammengestellt.

Zahlentafel 49. Häufigkeitszahlen  $H$  von Netzebenen bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Kristallsystem	Indizes								
	$(hkl)$	$(hhl)$	$(\begin{smallmatrix} h & 0 & l \\ 0 & k & l \end{smallmatrix})$	$(hko)$	$(h\bar{h}o)$	$(hhh)$	$(\begin{smallmatrix} h & 00 \\ 0 & k & 0 \end{smallmatrix})$	$(00l)$	
rhombisch .	8	8	4	4	4	4	2	2	
tetragonal .	16	8	8	8	4	4	4	2	
kubisch . .	48	24	24	24	12	8	6	6	
	$(hki)$		$(h\bar{h}2hl)$		$(\begin{smallmatrix} 0 & k & \bar{h} & i \\ h & k & i & 0 \end{smallmatrix})$		$(\begin{smallmatrix} h & h & 2\bar{h} & 0 \\ 0 & k & k & 0 \end{smallmatrix})$		$(000l)$
hexagonal .	24		12		12		6		2

Bei Drehkristallaufnahmen ist  $H$  noch abhängig von der kristallographischen Richtung der Drehachse; zur Überdeckung von Reflexen ist außer der Gleichwertigkeit der Netzebenen auch noch gleiche Neigung gegen die Drehrichtung erforderlich. Bei Drehung um die  $[110]$  Richtung liefern z. B. 4 (111) Ebenen und 8 (110) Ebenen je einen Reflex, statt 8 und 12 bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Endlich ist noch die verschieden große Absorption des Primärstrahles und der Interferenzstrahlen verschiedener Richtung innerhalb des Präparates zu berücksichtigen. Für zylindrische Stäbchen kann der Absorptionsfaktor  $K$  aus dem mittleren Schwächungskoeffizienten des untersuchten Stoffes und dem Stäbchenradius nach Formeln<sup>1</sup> von Claassen, Rusterholz, Bradley u. a. berechnet werden. Bei Mischungen von kristallinen Stoffen kann ein systematischer Fehler auftreten, wenn die Absorption einer Komponente im einzelnen Korn so stark ist, daß sie nicht mehr durch einen mittleren Schwächungskoeffizienten des Gemisches richtig beschrieben wird (Korngrößeneffekt nach Schäfer). Bei Intensitätsmessungen unter Zusatz eines Eichstoffes (nach Brentano) zu dem zu untersuchenden Kristallpulver hat man daher dafür zu sorgen, daß beide Stoffe möglichst gleiches Absorp-

<sup>1</sup> Zahlenwerte für  $K$  siehe Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, S. 583f.

tionsvermögen haben. Der sicherste Weg, den Absorptionseinfluß richtig zu erfassen, ist der, durch Zusatz von Korkmehl zu dem Kristallpulver in der früher beschriebenen Weise<sup>1</sup> die Absorption praktisch vernachlässigbar klein zu machen.

Es gilt zusammenfassend für die Intensität  $I_g$  eines reflektierten Strahles

$$I_g \text{ prop } H L | S F e^{-M} |^2 K. \tag{69}$$

Enthält die Elementarzelle des Gitters  $n_1, n_2, n_3 \dots$  Atome verschiedener Elemente, so ist statt  $| S F e^{-M} |^2$  zu setzen

$$| S_1 F_1 e^{-M_1} + S_2 F_2 e^{-M_2} + S_3 F_3 e^{-M_3} + \dots |^2,$$

wobei die Strukturaktoren  $S_1, S_2, S_3 \dots$  sich je aus den Koordinaten der Atome des Elementes 1, 2, 3  $\dots$  berechnen.

Als Beispiel für die absolute Intensität eines Interferenzstrahles ist der Fall einer Debye-Scherrer-Aufnahme näher behandelt. Ist  $I_0$  die Primärintensität,  $I_1$  die Intensität eines  $l$  cm hohen Ausschnittes eines Debye-Scherrer-Ringes vom Radius  $r$  auf zylindrischem Film,  $N$  die Zahl der Gitterzellen in 1 cm und  $V$  das bestrahlte Volumen, so gilt nach Darwin

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{l}{16 \pi r} \left( \frac{N e^2}{m c^2} \right)^2 \lambda^3 H V \cdot \frac{(1 + \cos^2 2 \vartheta)}{\sin 2 \vartheta \sin \vartheta} \cdot | S F e^{-M} |^2, \tag{70}$$

wobei  $e$  und  $m$  Ladung und Masse eines Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Ist  $p$  das Gewicht des durchstrahlten Stoffes,  $\rho$  seine Dichte und  $A$  sein Atomgewicht, sowie  $m_H$  die Masse eines Wasserstoffes, so gilt

$$N^2 V = \frac{\rho \cdot p}{A^2 m_H^2}. \tag{71}$$

Ähnliche Beziehungen<sup>2</sup> wie Gl. (70) können für Laue-Aufnahmen, Drehkristallaufnahmen und Spektrometernmessungen abgeleitet werden.

Die in der Natur vorkommenden Kristalle lassen sich je nach der Güte ihres Aufbaues einordnen zwischen zwei Grenzfälle, den „idealen Kristall“ und den vollkommenen „Mosaikkristall“. In strahlenoptischer Hinsicht verhält sich der ideale Kristall als eine Einheit. Im zweiten Fall besteht der Kristall aus einer großen Zahl sehr kleiner, in sich vollkommener Gitterbereiche, die gegeneinander um ganz kleine Winkelbeträge geneigt sind. Die Intensitätsgesetze sind für die beiden Fälle wesentlich verschieden; die bisher angegebenen, auf der Laueschen Theorie beruhenden Formeln gelten für den praktisch wichtigeren Fall, den Mosaikkristall. Beim idealen Kristall ist die Wechselwirkung der Sekundärwellen aller Atome zu berücksichtigen („dynamische Theorie“

<sup>1</sup> Vgl. Abb. 167a und b.

<sup>2</sup> Zusammenstellung auf S. 562 der Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.

von Darwin und Ewald); es reflektiert nur die Oberflächenschicht, da die primäre Welle beim weiteren Eindringen durch die dynamische Wechselwirkung der Atome ausgelöscht wird<sup>1</sup> („primäre Extinktion“). Die Interferenzintensität ist erheblich kleiner als die Summe der Intensitäten, wenn derselbe Kristall in einzelne, nicht mehr durch den Gitteraufbau zusammenhängende Schichten aufgeteilt sein würde. Daraus erklärt sich das zunächst überraschende viel größere Reflexionsvermögen der „schlechten“ Kristalle, z. B. Steinsalz, gegenüber den „guten“ Kristallen wie Kalkspat oder Diamant.

Von den beiden Grenzfällen ist nur der vollkommene Mosaikkristall verwirklicht; ein idealer Kristall, der den Formeln der dynamischen Theorie völlig gehorcht, ist bisher nicht gefunden worden, am ehesten kann noch Diamant als idealer Kristall gelten<sup>2</sup>. Die meisten Schwierigkeiten bereiten die Kristalle, die nach ihrem strahlenoptischen Verhalten zwischen den beiden Grenzfällen liegen, bei denen z. B. die einzelnen Gitterblöckchen so groß sind, daß innerhalb derselben eine primäre Extinktion stattfindet. Dann sind die beobachteten Interferenzintensitäten kleiner als die nach der Theorie der Mosaikkristalle berechneten; die durch Extinktion bedingten Abweichungen sind besonders groß bei stark reflektierenden Netzebenen. Die Berücksichtigung durch Einführung von Korrektionsgliedern in die Formel ist unzureichend, da Exemplare gleicher Art sich sehr verschieden verhalten können. Es ist am sichersten, den Extremfall des vollkommenen Mosaikkristalles, bei dem die Abmessungen der homogenen Gitterbereiche kleiner als  $1 \cdot 10^{-5}$  cm sein sollen, durch mechanische Zerkleinerung des Kristallpulvers oder durch geeignete Fällungsreaktionen künstlich herzustellen. Die Körner des Pulvers brauchen nicht so extrem klein zu sein, da ein Korn unter Umständen aus mehreren homogenen Gitterbereichen bestehen kann. Bei der mechanischen Zerkleinerung ist darauf zu achten, daß nicht innere Spannungen erzeugt werden, die eine Änderung des Intensitätsverhältnisses der Reflexe zur Folge haben können. Bei Überstrukturen von Metallmischkristallen kann sogar durch kräftiges Zerreiben eine Gitter-

<sup>1</sup> Unter „sekundärer Extinktion“ versteht man eine Erscheinung, die nur bei Einkristallen mit Mosaikstruktur, nicht aber bei Kristallpulvern auftritt. Die auf ein Gitterblöckchen in einer tiefer gelegenen Schicht des Kristalles auftreffende primäre Intensität ist vermindert durch Absorption im Kristall und durch Wegreflexion an den in Reflexionsstellung befindlichen Gitterblöckchen der oberen Schichten. Der Absorptionskoeffizient ist um ein additives Glied zu erhöhen, das noch von dem Reflexionsvermögen einer Netzebene abhängig ist und mit diesem gleichsinnig zunimmt.

<sup>2</sup> Bei künstlich gezüchteten Steinsalzkristallen finden sich kleine Bereiche bis zu 1 mm Länge, die sich strahlenoptisch „ideal“ verhalten und den Formeln der dynamischen Theorie gehorchen (Renninger). Der Grad der Mosaikstruktur ist abhängig von den Wachstumsbedingungen und z. B. bei Metalleinkristallen verschieden, je nach dem diese aus der Schmelze gezüchtet oder durch Rekristallisation gewonnen werden (Dehlinger und Gisen).



umwandlung hervorgerufen werden (AuCu nach Dehlinger und Graf). Bei Metallen hat sich als Zerkleinerungsverfahren ein Zerreiben auf einem Arkansasstein unter Zugabe von Benzol bewährt (Schäfer).

Die Kenntnis der Intensitätsgesetze ermöglicht eine Röntgenbestimmung der Konzentration kristalliner Phasen, d. h. eine quantitative Ermittlung der Mengenanteile von kristallisierten Stoffen (Glocker und Schäfer). Die einfache Aufgabe festzustellen, welche Menge NaCl und KBr in einer Lösung oder in einer mechanischen Mischung beider Salze vorhanden ist, vermag die analytische Chemie nicht zu lösen; sie kann nur angeben, wieviel Na, K, Cl, Br insgesamt vorhanden ist. Diese Aufgabe ist dagegen auf röntgenographischem Weg zu lösen, da die beiden Stoffe verschiedene Kristallgitter besitzen.

Zu dem zu untersuchenden Stoff wird ein Eichstoff genügender Feinheit, z. B. Aluminium, in bekannter Menge zugesetzt. Es werden Debye-Linien des untersuchten Stoffes (1) und des Vergleichsstoffes (2) photometriert<sup>1</sup> und hieraus ihre Intensität  $I_1$  und  $I_2$  erhalten; aus Gl. (70) folgt sinngemäß

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{p_1 \varrho_1 A_1^2 K_1 H_1 L_1 |S_1 F_1 e^{-M_1}|^2 n_2^2}{p_2 \varrho_2 A_2^2 K_2 H_2 L_2 |S_2 F_2 e^{-M_2}|^2 n_1^2}, \quad (72)$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Zahl der Atome in der Gitterzelle bedeuten.

Aus dem bekannten Gewichtsanteil des beigemengten Eichstoffes  $p_2$  ergibt sich sodann der gesuchte Gewichtsanteil  $p_1$  des Stoffes. Zur Vermeidung einer Überdeckung der Linien ist die Verwendung einer Debye-Kammer mit besonders großem Radius (etwa 20 cm) zu empfehlen. Zwei Beispiele von Bestimmungen sind in Zahlentafel 50 enthalten.

Zahlentafel 50. Quantitative Konzentrationsbestimmung von kristallinen Stoffen nach Schäfer.

I. NaCl-KBr-Mischung 1:1.

$$\begin{aligned} \text{NaCl} : \text{KBr} &= 1 : 0,97_8 \text{ aus NaCl}_{(002)} \text{ und KBr}_{(002)} \\ &= 1 : 0,96_5 \text{ aus NaCl}_{(002)} \text{ und KBr}_{(022)} \end{aligned}$$

II. Al-CuAl<sub>2</sub>, Legierung 1:1.

$$\begin{aligned} \text{Al} : \text{AlCu}_2 &= 1 : 0,99_7 \text{ aus Al}_{(002)} \text{ und AlCu}_2 \text{ (220 + 112)} \\ &= 1 : 0,97_0 \text{ aus Al}_{(002)} \text{ und AlCu}_2 \text{ (310 + 202)}. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit dem Sollwert ist durchaus befriedigend. Dagegen ist die Empfindlichkeit des Verfahrens noch nicht ausreichend, wenn der zu bestimmende Stoff nur wenige Prozent der Gesamtmenge ausmacht. Ein weiterer Ausbau des Verfahrens in dieser Richtung würde für die Erforschung der Umwandlungsvorgänge bei Legierungen von größter Bedeutung sein.

<sup>1</sup> Es wird quer zur Linie durchphotometriert, und die Fläche zwischen der Photometerkurve und der Abszisse planimetriert. Betreffs des Zusammenhanges zwischen Intensität und Schwärzung, vgl. Abschnitt 8.

## 23. Überblick über den Gang einer Strukturbestimmung.

Die vollständige Bestimmung einer Kristallstruktur gliedert sich in folgende Abschnitte:

1. Ermittlung der Größe und Form der Elementarzelle: Messung der Identitätsabstände auf den Achsen und der Achsenwinkel aus Drehkristallaufnahmen, Goniometeraufnahmen, Laue-Bildern, Debye-Aufnahmen, 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 Laue-Bild oder der Goniometeraufnahme 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,

B. aus der Intensität der Röntgeninterferenzen durch Berechnung des Strukturfaktors,

C. aus chemischen Gesichtspunkten (Atomradien, Eigensymmetrie des Moleküls, Gitterbau bei chemisch ähnlichen Stoffen 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 feinere 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 feinkristallinen pulverförmigen Stoffen ist eine Ausführung der Bestimmungen 3. und 4. prinzipiell unmöglich. Als einziges Röntgenverfahren ist in diesem praktisch so häufigen Fall das Debye-Scherrer-Verfahren anwendbar, das nur bei einfachen Gittern eine vollständige Strukturbestimmung gestattet. Eine Strukturbestimmung ist um so sicherer, je weniger nicht röntgenmäßige Daten dabei benutzt werden, insbesondere hat sich die Ermittlung der Kristallklasse aus der Form der Ätzfiguren als unzuverlässig erwiesen. Als röntgenmäßige Daten im weiteren Sinne gelten die aus Reihenuntersuchungen an chemisch ähnlichen Stoffen erschlossenen Verwandtschaftsgesetze der Strukturen; so haben sich z. B. auf dem Gebiet der Silikatchemie durch die Arbeiten von W. L. Bragg u. a. grundlegende Bauprinzipien feststellen lassen, deren Kenntnis die Strukturanalyse sehr verkürzt. Bei den organischen Strukturen wurden die Vorstellungen der Chemie des räumlichen Kohlenstoffatoms durch die bisher ausgeführten Strukturbestimmungen von W. H. Bragg u. a. so weitgehend bestätigt, daß man sich ihrer Führung bei organischen Strukturanalysen ohne Bedenken anvertrauen kann; bei der verwickelten Anordnung der Atome in organischen Kristallen ist man geradezu gezwungen, die Bestimmungsstücke des Röntgenverfahrens auf diese Weise zu ergänzen<sup>1</sup>.

Bei der Besprechung der Aufnahmeverfahren war der Gang einer Strukturanalyse bis zur Ermittlung der Elementarzelle des Gitters und der Zahl ihrer Atome, sowie der Bestimmung der Translationsgruppe dargestellt worden. Es handelt sich nun darum, die aus der Bezifferung der Aufnahme erhaltene „Statistik der reflektierenden Netzebenen“ zu einer Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen in der Raumgruppe zu verwerten. Zur Veranschaulichung möge folgendes Beispiel dienen:

Eine chemische Verbindung von der Formel  $AB_2$  hat nach dem Ergebnis von Drehkristallaufnahmen ein kubisches Gitter mit der Kantenlänge  $a = 5,73 \text{ \AA}$  und eine einfach kubische Translationsgruppe, so daß zunächst 15 Raumgruppen in Betracht kommen. Auf Grund der Auslöschung von Reflexen, z. B. schließt das Auftreten der Reflexe  $(hk0)$  für ungerades  $h$  auf den Aufnahmen die beiden Raumgruppen  $T_h^6$  und  $O_h^2$  aus, bleiben noch übrig

$$T_4 \quad T_h^2 \quad O^2 \quad O_h^4.$$

Aus Dichte, Molekulargewicht und Kantenlänge der Gitterzelle folgt, daß 4 Moleküle in der Zelle sich befinden. Kann aus dem chemischen Verhalten auf die Gleichwertigkeit der beiden  $B$ -Atome geschlossen werden<sup>2</sup>, so sind vier Atome  $A$  und 8 Atome  $B$  in der Zelle unterzubringen. In den Raumgruppentabellen sind die Raumgruppen mit 8-zähligen und 4-zähligen Punktlagen aufzusuchen; dies ist der Fall für die Raumgruppen

<sup>1</sup> Vgl. hierzu Abschnitt 24 (Beschreibung von Kristallstrukturen).

<sup>2</sup> Ist dies nicht der Fall, so sind weiter die Raumgruppen aufzusuchen, die mindestens drei 4-zählige Lagen haben.

an  $T_h^2, O^2, O_h^4$ . Es sind vorhanden zwei 4-zählige Lagen ohne Freiheitsgrad<sup>1</sup> und eine 8-zählige Lage mit einem Freiheitsgrad. Im ersten Fall kann die Lage der Atome sogleich aus der Raumgruppentabelle entnommen werden; im zweiten Fall ist nur bekannt, daß die Atome auf einer bestimmten gegebenen Geraden liegen müssen. Wo sie auf dieser Geraden liegen, kann erst durch Ermittlung des unbekanntes „Parameters“, der den Abstand vom Eckpunkt der Zelle angibt, erschlossen werden. Die Koordinaten der beiden Atomlagen sind in allen drei Raumgruppen zufällig die gleichen.

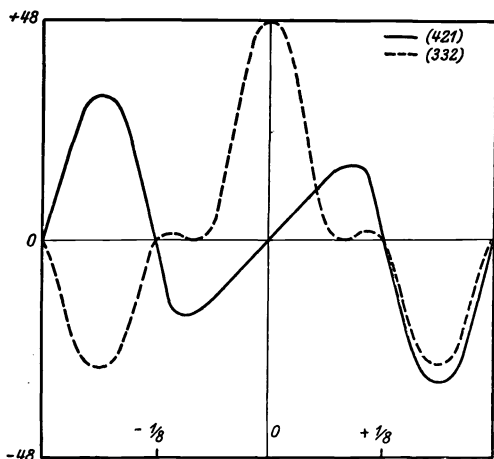


Abb. 211. Parameterbestimmung.

Zur Bestimmung des Parameters  $p$  werden solche Reflexe benützt, zu denen die  $A$ -Atome keinen Beitrag liefern. Nach dem Strukturfaktor für die Lagen der  $A$ -Atome sind dies die Reflexe mit gemischten Indizes. Unter ihnen werden zwei ausgewählt, die bei möglichst gleichem Reflexionswinkel sehr verschiedene Intensität haben. Der Reflex (421) ist z. B. auf dem Bild stark, während der Reflex (332) ganz fehlt. Die Struktur Faktoren  $\Sigma$  der beiden Netzebenen<sup>2</sup> werden für verschiedene  $p$ -Werte berechnet und aufgezeichnet (Abb. 211);  $p$  muß einen solchen Wert bekommen, daß  $\Sigma_{(421)} = \text{groß}$ ,  $\Sigma_{(332)} = 0$  wird. Es muß also nach Abb. 211  $p = \pm \frac{1}{10}$  sein. Das Vorzeichen ergibt sich aus der Berechnung des Strukturfaktors für einige Reflexe, bei denen auch  $A$ -Atome mitwirken. Zur Kontrolle der Struktur wird die Intensität sämtlicher Reflexe des Bildes für den Parameterwert  $p = -\frac{1}{10}$  ausgerechnet und mit den beobachteten Intensitäten der Reflexe verglichen.

Bei jeder Strukturbestimmung ist noch die Frage zu prüfen, ob die gefundene Elementarzelle die einzig mögliche ist oder ob durch eine Vergrößerung der Zelle neue Atomlagen in Betracht kommen können.

Bei der Bestimmung der Strukturen mit mehreren Parametern muß auch von den feineren Intensitätsunterschieden Gebrauch gemacht werden; absolute Intensitätsmessungen durch Vergleich mit dem (400) Reflex von Steinsalz sind mit Erfolg herangezogen worden (W. L. Bragg). Aus dem Auftreten der maximal möglichen Intensität für die Reflexion

<sup>1</sup> Betreffs Freiheitsgrad siehe Abschnitt 17 A.

<sup>2</sup> Näheres betreffs der Berechnung siehe Abschnitt 29 B (Strukturfaktorbeispiele).

einer Ebene folgt z. B. sofort, daß alle Atome in dieser Ebene liegen müssen. Durch eine Fourier-Analyse einer möglichst großen Zahl von Struktur-faktoren konnten auch bei ganz verwickelten Strukturen die Ladungs-vertei-lungen im Gitter und damit die Atomlagen gefunden werden<sup>1</sup>.

Die Verfeinerung der Strukturanalyse durch äußerste Ausnützung der Intensitätsangaben einer Aufnahme gestattet heute die sichere Bestimmung von Strukturen mit beliebig vielen Parametern, was vor einem Jahrzehnt noch für unmöglich gehalten worden war.

## **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 wichtigeren Kristallstrukturen unter besonderer Berücksichtigung der metallischen Strukturen in Zahlentafel 51 zusammengestellt. Der Aufbau der Metallegierungen ist einer dem Abschnitt 25 beigefügten Zahlentafel 54 zu ersehen. Angegeben ist die Größe der Elementarzelle und die Zahl der Atome in der Zelle. Bei Strukturen mit Parametern wurde, um die Zahlentafel nicht allzu ausführlich werden zu lassen, auf eine Angabe der Atomlagen verzichtet. In diesen Fällen wird auf den Strukturbericht von Ewald und Hermann, Erg.-Bände der Zeitschrift für Kristallographie 1931 und 1936 verwiesen. Daher wurde auch von einer Aufführung der organischen Strukturen ganz abgesehen.

Die Zahlentafel 51 besteht aus zwei Teilen; den ersten Teil bildet ein alphabetisches, nach den chemischen Symbolen geordnetes Verzeichnis, aus dem die Zugehörigkeit zu einem bestimmten, im zweiten Teil näher beschriebenen Strukturtyp entnommen werden kann. Zuerst sind die kubischen (K.) Strukturen aufgeführt, dann die tetragonalen (T.), die rhombischen (R.), die hexagonalen (H.), und zum Schluß die monoklinen (M.). Die wenigen, zum Teil noch unsicheren triklinen Strukturen sind weggelassen.

Mit Hilfe der im Mathematischen Anhang 29 B für jedes Kristall-system angegebenen quadratischen Form kann für jedes in Zahlentafel 51 enthaltene Gitter die Lage der möglichen Röntgenreflexe berechnet werden; es ist zu beachten, daß ein Teil dieser bei einem einfachen Trans-lationsgitter des betreffenden Kristallsystemes auftretenden Reflexe bei komplizierteren Gittern infolge der Art der Ineinanderstellung von Teilgittern oder infolge der Wirkung von bestimmten Zahlenwerten der Parameter fehlen kann (vgl. Abschnitt 18 C).

<sup>1</sup> Näheres vgl. P. P. Ewald: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 23, Teil 2, S. 397f. 1933.

## Zahlentafel 51.

## Kristallstrukturen von Elementen und anorganischen Verbindungen.

## I. Teil: Alphabetisches Verzeichnis.

1		2		3	
<b>Ag</b>	K. 2.	<b>Alaune</b>	{K. 18. H. 16.	<b>C</b>	K. 4. H. 3.
Ag <sub>3</sub> Al	K. 14.			CO	K. 19.
Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	H. 7.	<b>As</b>	H. 8.	CO <sub>2</sub>	K. 9.
Ag <sub>3</sub> As	H. 7.	AsJ <sub>3</sub>	H. 10.	CSI	K. 4.
AgBr	K. 5.	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. 4.	<b>Ca</b>	K. 2. H. 1.
AgCd	K. 3.			CaB <sub>6</sub>	K. 10.
AgCd <sub>3</sub>	H. 7.	<b>Au</b>	K. 2.	CaC <sub>2</sub>	T. 5.
Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	K. 17.	Au <sub>3</sub> Al	K. 14.	CaCN <sub>2</sub>	H. 13.
AgCl	K. 5.	AuAl <sub>2</sub>	K. 6.	CaCO <sub>3</sub>	R. 7. H. 14.
AgClO <sub>4</sub>	K. 11.	AuCd	K. 3. R. 9.	CaCrO <sub>4</sub>	T. 4.
AgF	K. 5.	AuCu	T. 2.	CaF <sub>2</sub>	K. 6.
Ag <sub>2</sub> F	H. 5.	AuCu <sub>3</sub>	K. 2.	CaMoO <sub>4</sub>	T. 10.
Ag <sub>5</sub> Hg <sub>8</sub>	K. 17.	Au <sub>3</sub> Hg	H. 7.	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H. 14.
AgJ	H. 4.	AuMn	T. 11.	Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	K. 15.
AgJO <sub>4</sub>	T. 10.	Au <sub>2</sub> Sb	K. 14.	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K. 9.
AgMg	K. 3.	AuSb <sub>2</sub>	K. 9.	CaO	K. 5.
AgMnO <sub>4</sub>	M.	AuSn	H. 3.	Ca(OH) <sub>2</sub>	H. 5.
Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	K. 12.	Au <sub>5</sub> Sn	H. 7.	CaPb <sub>3</sub>	K. 2.
Ag <sub>2</sub> O	K. 7.	AuZn	K. 3.	CaS	K. 5.
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K. 19.	AuZn <sub>3</sub>	H. 7.	CaSO <sub>4</sub>	R. 2. M.
Ag <sub>2</sub> S	K. 7. R. 9.	Au <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	K. 17.	CaSe	K. 5.
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 4.	<b>B</b>	—	CaSn <sub>3</sub>	K. 2.
Ag <sub>3</sub> Sb	H. 7.	BN	H. 3.	CaSnO <sub>3</sub>	K. 8.
Ag <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	R. 4.	<b>Ba</b>	K. 1.	CaTe	K. 5.
Ag <sub>5</sub> Sn	H. 7.	BaB <sub>6</sub>	K. 10.	CaTiO <sub>3</sub>	K. 8.
AgZn	K. 3.	BaC <sub>2</sub>	T. 5.	CaTl	K. 3.
AgZn <sub>3</sub>	H. 7.	BaCO <sub>3</sub>	R. 7.	CaTl <sub>3</sub>	K. 2.
Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	K. 17.	BaF <sub>2</sub>	K. 6.	CaWO <sub>4</sub>	T. 10.
		BaMoO <sub>4</sub>	T. 10.	CaZrO <sub>3</sub>	K. 8.
<b>Al</b>	K. 2.	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K. 9.	<b>Cd</b>	H. 1.
AlAs	K. 4.	BaO	K. 5.	Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	K. 6.
Al <sub>2</sub> BeO <sub>4</sub>	R. 6.	BaS	K. 5.	CdCO <sub>3</sub>	H. 14.
Al <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	K. 19.	BaSO <sub>4</sub>	R. 1.	CdCl <sub>2</sub>	H. 11.
AlCl <sub>3</sub>	H. 16.	BaSe	K. 5.	CdF <sub>2</sub>	K. 6.
Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	K. 12.	BaTe	K. 5.	CdHg	T. 11.
Al <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	K. 12.	BaWO <sub>4</sub>	T. 10.	CdJ <sub>2</sub>	H. 5.
AlF <sub>3</sub>	H. 9.			CdMg <sub>3</sub>	H. 1.
Al <sub>2</sub> F <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	R. 9.	<b>Be</b>	H. 1.	CdO	K. 5.
Al <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	K. 12.	Be <sub>2</sub> C	K. 6.	Cd(OH) <sub>2</sub>	H. 5.
Al <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	K. 19.	Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	K. 15.	Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	K. 6.
Al <sub>12</sub> Mg <sub>17</sub>	K. 17.	BeO	H. 4.	CdS	K. 4. H. 4.
Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	K. 12.	Be <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	K. 15.	CdSe	K. 4. H. 4.
Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	K. 19.	BeS	K. 4.	CdFe	K. 4.
Al <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	K. 12.	BeSe	K. 4.	CdTlO <sub>3</sub>	K. 8.
Al <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	K. 19.	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	H. 15.	<b>Ce</b>	K. 2. H. 1.
AlN	H. 4.	BeTe	K. 4.	CeB <sub>6</sub>	K. 10.
Al <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	K. 12.			CeC <sub>2</sub>	T. 5.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	{K. 12. H. 12, H. 16.	<b>Bi</b>	H. 8.	CeO <sub>2</sub>	K. 6.
AlP	K. 4.	BiJ <sub>3</sub>	H. 10.	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 6.
AlSb	K. 4.	BiTl	K. 3.	CeSn <sub>3</sub>	K. 2.
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	R. 9. M.				
Al <sub>2</sub> ZnO <sub>4</sub>	K. 12.				

Zahlentafel 51. I. Teil (Fortsetzung).

4	5	6	
<b>Co</b>	K. 2. H. 1.	CuBe <sub>2</sub> K. 14.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {K. 12.
CoAl	K. 3.	CuBr K. 4.	{H. 12.
CoAsS	K. 9.	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>3</sub> K. 17.	K. 12.
Co <sub>2</sub> B	T. 6.	CuCl K. 4.	Fe(OH) <sub>2</sub> H. 5.
CoCO <sub>3</sub>	H. 14.	CuF K. 4.	Fe <sub>2</sub> P H. 16.
CoCl <sub>2</sub>	H. 11.	CuF <sub>2</sub> K. 6.	FeS H. 3.
CoF <sub>2</sub>	T. 4.	CuFeS <sub>2</sub> T. 11.	FeS <sub>2</sub> K. 9. R. 8.
CoF <sub>3</sub>	H. 9.	Cu <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> K. 17.	FeSO <sub>4</sub> M.
CoJ <sub>2</sub>	H. 5.	CuJ K. 4.	FeSb H. 3.
CoO	K. 5.	CuMg <sub>2</sub> R. 9.	FeSb <sub>2</sub> R. 8.
Co(OH) <sub>2</sub>	H. 5.	Cu <sub>2</sub> Mg K. 14.	FeSe H. 3.
CoS	H. 3.	Cu <sub>2</sub> MnSn K. 3.	FeSi K. 19.
CoS <sub>2</sub>	K. 9.	Cu <sub>2</sub> O K. 7.	FeSi <sub>2</sub> T. 11.
CoSO <sub>4</sub>	R. 1. M.	CuPd K. 3.	FeSn H. 3.
CoSb	H. 3.	CuS H. 16.	FeTe H. 3.
CoSe	H. 3.	Cu <sub>2</sub> S K. 6. R. 9.	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> K. 12.
CoSe <sub>2</sub>	K. 9.	CuSO <sub>4</sub> Triklin	Fe <sub>2</sub> W H. 16.
CoTe	H. 3.	Cu <sub>3</sub> Sb H. 7.	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub> H. 16.
CoWO <sub>4</sub>	M.	Cu <sub>5</sub> SbS <sub>3</sub> K. 19.	FeWO <sub>4</sub> M.
CoZn <sub>3</sub>	K. 14.	Cu <sub>2</sub> Se K. 6.	FeZn <sub>7</sub> H. 7.
Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	K. 17.	Cu <sub>5</sub> Si H. 7. K. 14.	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> K. 17.
		CuSn H. 3.	Fe <sub>2</sub> ZnO <sub>4</sub> K. 12.
<b>Cr</b>	{K. 1. H. 1.	Cu <sub>3</sub> Sn H. 7.	<b>Ga</b> R. 9.
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	K. 17.	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> K. 17.	<b>Ge</b> K. 4.
Cr <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R. 9.	CuZn K. 3.	<b>Glimmer</b> M.
Cr <sub>2</sub> CdO <sub>4</sub>	K. 19.	CuZn <sub>3</sub> H. 7.	<b>Hf</b> H. 1.
Cr <sub>2</sub> CdS <sub>4</sub>	K. 12.	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> K. 17.	HfO <sub>2</sub> K. 6.
CrCl <sub>2</sub>	H. 16.		<b>Hg</b> H. 16.
Cr <sub>2</sub> MnS <sub>4</sub>	K. 12.	<b>Er</b> H. 1.	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> T. 8.
Cr <sub>2</sub> N	H. 7.	<b>Fe</b> K. 1. K. 2.	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> T. 8.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R. 9.	Fe <sub>3</sub> Al K. 3.	HgF <sub>2</sub> K. 6.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 12.	FeAs R. 9.	Hg <sub>3</sub> J <sub>2</sub> T. 8.
CrS	H. 3.	FeAs <sub>2</sub> R. 8.	HgS K. 4. H. 16.
CrSb	H. 3.	FeAs <sub>3</sub> R. 8.	HgSe K. 4.
CrSe	H. 3.	FeAsS R. 8.	HgTe K. 4.
CrTe	H. 3.	FeB R. 9.	
Cr <sub>2</sub> ZnSn <sub>4</sub>	K. 12.	Fe <sub>2</sub> B T. 6. T. 11.	
		FeBe <sub>2</sub> H. 16.	
<b>Cs</b>	K. 1.	Fe <sub>3</sub> C R. 9.	<b>J</b> R. 9.
CsBr	K. 3.	FeCO <sub>3</sub> H. 14.	<b>Jn</b> T. 2.
CsCl	K. 3.	Fe <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> K. 19.	<b>Jr</b> K. 2.
CsClO <sub>4</sub>	K. 11. R. 1.	Fe <sub>2</sub> CdO <sub>4</sub> K. 12.	JrO <sub>2</sub> T. 4.
CsJCl <sub>2</sub>	H. 13.	FeCl <sub>2</sub> H. 11.	
CsF	K. 5.	FeCl <sub>3</sub> H. 10.	
CsH	K. 5.	Fe <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> K. 12.	
CsJ	K. 3.	Fe <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> K. 12.	
CsJ <sub>3</sub>	R. 9.	FeF <sub>2</sub> T. 4.	
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 3.	FeF <sub>3</sub> H. 9.	<b>K</b> K. 1.
		FeJ <sub>2</sub> H. 5.	{K. 18.
<b>Cu</b>	K. 2.	Fe <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub> K. 12.	{H. 16.
CuAl <sub>2</sub>	T. 6.	Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> K. 12.	R. 1.
Cu <sub>3</sub> Al	K. 3.	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub> H. 16.	KBi <sub>2</sub> K. 14.
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	K. 17.	Fe <sub>2</sub> N R. 9. H. 7.	KBr K. 5.
Cu <sub>2</sub> AlMn	K. 3.	Fe <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> K. 12.	KBrO <sub>3</sub> H. 14.
CuBe	K. 3.	FeO K. 5.	KCN K. 9.

Zahlentafel 51. I. Teil (Fortsetzung).

7		8		9	
KCNO	T. 7.	Li <sub>2</sub> Se	K. 6.	MoN	H. 2.
K <sub>2</sub> Cd(CN) <sub>4</sub>	K. 12.	Li <sub>2</sub> Te	K. 6.	MoO <sub>2</sub>	T. 4.
KCl	K. 5.	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	H. 15.	MoO <sub>3</sub>	R. 9.
KClO <sub>3</sub>	M.	LiTl	K. 3.	MoS <sub>2</sub>	H. 16.
KClO <sub>4</sub>	K. 11. R.1.	LiZn	K. 3.	MoSi <sub>2</sub>	T. 5.
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	R. 3.				
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Triklin	<b>Mg</b>	H. 1.	N	—
KF	K. 5.	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	K. 6. K.15.	N <sub>2</sub> O	K. 9.
KH	K. 5.	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	H. 6.		
KHC <sub>2</sub>	T. 5.	MgCO <sub>3</sub>	H. 14.	<b>Na</b>	K. 1.
KHF <sub>2</sub>	T. 7.	MgCaSiO <sub>4</sub>	R. 6.	NaBi	T. 11.
K <sub>2</sub> Hg(CN) <sub>4</sub>	K. 12.	MgCd <sub>3</sub>	H. 1.	NaBr	K. 5.
KJ	K. 5.	MgCl <sub>2</sub>	H. 11.	NaBrO <sub>3</sub>	K. 5.
KJO <sub>3</sub>	K. 8.	MgCrO <sub>4</sub>	R. 5.	NaCN	K. 9.
KJO <sub>4</sub>	T. 10.	MgF <sub>2</sub>	T. 4.	NaCl	K. 5.
KMgF <sub>3</sub>	K. 8.	MgJ <sub>2</sub>	H. 5.	NaClO <sub>3</sub>	K. 5.
KMnO <sub>4</sub>	R. 1.	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	K. 15.	NaClO <sub>4</sub>	K. 11. R.2.
KN <sub>3</sub>	T. 7.	MgO	K. 5.	NaF	K. 5.
KN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	R. 7.	Mg(OH) <sub>2</sub>	H. 5.	NaH	K. 5.
KNbO <sub>3</sub>	K. 8.	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	K. 6. K.15.	NaHC <sub>2</sub>	T. 5.
KNiF <sub>3</sub>	K. 8.	Mg <sub>2</sub> Pb	K. 6.	NaHF <sub>2</sub>	H. 13.
K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	T. 9.	MgS	K. 5.	NaJ	K. 5.
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	T. 9.	MgSO <sub>4</sub>	R. 5.	NaJO <sub>4</sub>	T. 10.
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K. 13.	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	H. 6.	NaNbO <sub>3</sub>	K. 8.
K <sub>2</sub> S	K. 6.	MgSe	K. 5.	NaN <sub>3</sub>	H. 13.
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 3.	Mg <sub>2</sub> Si	K. 6.	NaNO <sub>3</sub>	H. 14.
K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	R. 3.	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	R. 6.	Na <sub>2</sub> O	K. 6.
K <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	K. 13.	Mg <sub>2</sub> Sn	K. 6.	NaPb <sub>3</sub>	K. 2.
KTaO <sub>3</sub>	K. 8.	MgTe	H. 4.	Na <sub>2</sub> S	K. 6.
K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub>	K. 12.	MgTiO <sub>3</sub>	H. 16.	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H. 16.
KZnF <sub>3</sub>	K. 8.	MgTl	K. 3.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 4.
		MgWO <sub>4</sub>	M.	NaTaO <sub>3</sub>	K. 8.
		MgZn <sub>2</sub>	H. 16.	NaTl	K. 3.
<b>La</b>	H. 1.			NaWO <sub>3</sub>	K. 8.
LaB <sub>6</sub>	K. 10.				
LaBO <sub>3</sub>	R. 7.	<b>Mn</b>	{ K. 14. K. 17. T. 2.	<b>Nb</b>	K. 1.
LaC <sub>2</sub>	T. 5.	MnAs	H. 3.	NbC	K. 5.
LaF <sub>3</sub>	H. 16.	MnCO <sub>3</sub>	H. 14.	NbN	K. 5.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 6.	MnCl <sub>2</sub>	H. 11.	NbO <sub>2</sub>	T. 4.
		MnF <sub>2</sub>	T. 4.		
<b>Li</b>	K. 1.	MnFe <sub>5</sub>	H. 7.	<b>Nd</b>	H. 1.
LiAg	K. 3.	MnJ <sub>2</sub>	H. 5.	NdC <sub>2</sub>	T. 5.
LiAl	K. 3.	Mn <sub>2</sub> N	H. 7.	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 6.
Li <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	H. 15.	MnO	K. 5.		
LiBr	K. 5.	MnO <sub>2</sub>	T. 4.		
LiCd	K. 3.	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. 15.	<b>NH<sub>4</sub></b>	—
LiCl	K. 5.	Mn(OH) <sub>2</sub>	H. 5.	NH <sub>4</sub> Br	K. 3. K. 5.
LiF	K. 5.	MnS	K. 5.	NH <sub>4</sub> Cl	K. 3. K. 5.
LiH	K. 5.	MnS <sub>2</sub>	K. 9.	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	K.11. R.1.
LiGa	K. 3.	MnSb	H. 3.	(NH <sub>4</sub> )F	H. 4.
LiHg	K. 3.	MnSe	K. 5. H. 3.	(NH <sub>4</sub> )J	K. 3. K. 5.
LiJ	K. 5.	MnWO <sub>4</sub>	M.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PbCl <sub>6</sub>	K. 13.
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	H. 15.	MnZn <sub>7</sub>	H. 7.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	T. 9.
LiNO <sub>3</sub>	H. 14.			(NH <sub>4</sub> )SH	T. 3.
Li <sub>2</sub> O	K. 6.	<b>Mo</b>	K. 1.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 3.
LiOH	T. 3.	MoC	H. 2.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	K. 13.
Li <sub>2</sub> S	K. 6.	Mo <sub>2</sub> C	H. 7.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	K. 13.



Zahlentafel 51. I. Teil (Fortsetzung).

10		11		12	
Ni	K. 2. H. 1.	PdCu <sub>3</sub>	K. 2.	Sb	H. 8.
NiAl	K. 3.	PdCu	K. 3.	SbJ <sub>3</sub>	H. 10.
NiAs	H. 3.	PdF <sub>2</sub>	T. 4.	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. 4.
NiAsS	K. 9.	PdF <sub>3</sub>	H. 9.	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	R. 9.
Ni <sub>2</sub> B	T. 6.	Pd <sub>2</sub> H	K. 7.	Sb <sub>2</sub> Tl <sub>7</sub>	K. 3.
NiBi	H. 3.	PdO	T. 3.		
NiBr <sub>2</sub>	H. 11.	PdS	T. 11.	Se	H. 16.
Ni <sub>3</sub> C	H. 7.	PdSb	H. 3.	SeH <sub>2</sub>	K. 9.
NiCl <sub>2</sub>	H. 11.	PdSb <sub>2</sub>	K. 9.		
Ni <sub>5</sub> Cd <sub>21</sub>	K. 17.	PdTe	H. 3.	Si	K. 4.
NiF <sub>2</sub>	T. 4.	Pd <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	K. 17.	SiC	H. 16.
NiJ <sub>2</sub>	H. 11.			SiJ <sub>4</sub>	K. 16.
Ni <sub>2</sub> Mg	H. 16.	Pr	H. 1.	SiO <sub>2</sub>	{ K. 19. R. 9. H. 16.
NiMgZn	K. 14.	PrC <sub>2</sub>	T. 5.		
NiO	K. 5.	PrO <sub>2</sub>	K. 6.	Sm	—
Ni(OH) <sub>2</sub>	H. 5.	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 6.	SmC <sub>2</sub>	T. 5.
NiS	H. 3. H. 16.				
NiS <sub>2</sub>	K. 9.	Pt	K. 2.		
Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	K. 12.	PtAs <sub>2</sub>	K. 9.	Sn	K. 4. T. 1.
NiSO <sub>4</sub>	R. 5.	PtCu	K. 2. H. 16.	SnJ <sub>4</sub>	K. 16.
NiSb	H. 3.	PtCu <sub>3</sub>	K. 2.	SnO	T. 3.
NiSbS	K. 9.	PtP <sub>2</sub>	K. 9.	SnO <sub>2</sub>	T. 4.
NiSe	H. 3.	PtS	T. 11.	SnS <sub>2</sub>	H. 5.
NiSe <sub>2</sub>	K. 9.	PtSb	H. 3.	SnSb	K. 5.
NiSn	H. 3.	PtSb <sub>2</sub>	K. 9.	SnTe	K. 5.
NiTe	H. 3.	PtSn	H. 3.		
NiWO <sub>4</sub>	M.	PtTe	H. 3.	Sr	K. 2.
NiZn	T. 11.	Pt <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	K. 17.	SrB <sub>6</sub>	K. 10.
Ni <sub>3</sub> Zn <sub>21</sub>	K. 17.			SrC <sub>2</sub>	T. 5.
		Rb	K. 1.	SrCO <sub>3</sub>	R. 7.
Os	H. 1.	RbBr	K. 5.	SrCl <sub>2</sub>	K. 6.
OsO <sub>2</sub>	T. 4.	RbCN	K. 9.	SrF <sub>2</sub>	K. 6.
OsS <sub>2</sub>	K. 9.	RbCl	K. 5.	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K. 9.
OsSe <sub>2</sub>	K. 9.	RbClO <sub>4</sub>	K. 11. R. 1.	SrO	K. 5.
OsTe <sub>2</sub>	K. 9.	RbF	K. 5.	SrS	K. 5.
		RbH	K. 5.	SrSO <sub>4</sub>	R. 1.
P	H. 8.	RbJ	K. 5.	SrSe	K. 5.
PH <sub>4</sub> J	T. 3.	RbN <sub>3</sub>	T. 7.	SrTe	K. 5.
		Rb <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	K. 13.	SrTi	K. 3.
Pb	K. 2.	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R. 3.	SrTiO <sub>3</sub>	K. 8.
PbCO <sub>3</sub>	R. 7.			SrZrO <sub>3</sub>	K. 8.
PbCrO <sub>4</sub>	M.	Re	H. 1.		
PbF <sub>2</sub>	K. 6.			Ta	K. 1.
PbJ <sub>2</sub>	H. 5.	Rh	K. 2.	TaC	K. 5.
PbMoO <sub>4</sub>	T. 10.	RhF <sub>3</sub>	H. 9.		
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K. 9.	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 12.	Te	H. 16.
PbO	T. 3.	RhS <sub>2</sub>	K. 9.	TeO <sub>2</sub>	T. 4.
Pb <sub>2</sub> O	K. 7.				
PbO <sub>2</sub>	T. 4.	Ru	H. 1.	Th	K. 2.
PbS	K. 5.	RuO <sub>2</sub>	T. 4.	ThO <sub>2</sub>	K. 6.
PbSO <sub>4</sub>	R. 1.	RuS <sub>2</sub>	K. 9.		
PbSe	K. 5.	RuSe <sub>2</sub>	K. 9.	Ti	H. 1.
PbTe	K. 5.	RuTe <sub>2</sub>	K. 9.	TiBr <sub>4</sub>	K. 16.
PbWO <sub>4</sub>	T. 10.			TiC	K. 5.
		S	R. 9.	TiJ <sub>4</sub>	K. 16.
Pd	K. 2.	SH <sub>2</sub>	K. 9.	TiN	K. 5.
PdAs <sub>2</sub>	K. 9.				

Zahlentafel 51. I. Teil (Fortsetzung).

13		14		15	
TiO	K. 5.	W	K. 1.	ZnF <sub>2</sub>	T. 4.
TiO <sub>2</sub>	T. 4.	WC	H. 2.	Zn <sub>3</sub> Hg	H. 7.
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 12.	W <sub>2</sub> C	H. 7.	ZnO	H. 4.
TiS <sub>2</sub>	H. 5.	WO <sub>2</sub>	T. 4.	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	K. 6.
TiSe <sub>2</sub>	H. 5.	WO <sub>3</sub>	R. 9.	ZnS	K. 4. H. 4.
TiTe <sub>2</sub>	H. 5.	WS <sub>2</sub>	H. 16.	ZnSO <sub>4</sub>	R. 5.
		WSi <sub>2</sub>	T. 5.	ZnSe	K. 4.
<b>Tl</b>	K. 2. H. 1.	W <sub>2</sub> Zr	K. 14.	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	H. 15.
TlBr	K. 3.			Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	K. 12.
TlCl	K. 3.			ZnTe	K. 4.
TlClO <sub>4</sub>	K. 11. R. 1.	Y	H. 1.	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	K. 12.
TlJ	K. 3.	YAlO <sub>3</sub>	K. 8.	ZnWO <sub>4</sub>	M.
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. 15.	YPO <sub>4</sub>	T. 4.		
		YVO <sub>4</sub>	T. 4.		
<b>U</b>	K. 1.			<b>Zr</b>	K. 1. H. 1.
UO <sub>2</sub>	K. 6.	Yb	—	ZrC	K. 5.
		Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. 15.	ZrCl <sub>4</sub>	K. 16.
<b>V</b>	K. 1.			ZrN	K. 5.
VC	K. 5.	Zn		ZrO <sub>2</sub>	K. 6.
V <sub>2</sub> C	H. 7.		H. 1.	ZrS <sub>2</sub>	H. 5.
VN	K. 5.	Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	K. 6.	ZrSe <sub>2</sub>	H. 5.
VO <sub>2</sub>	T. 4.	ZnCO <sub>3</sub>	H. 14.	ZrSiO <sub>4</sub>	T. 5.
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. 12.	ZnCl <sub>2</sub>	H. 11.		

## II. Teil: Beschreibung der Gittertypen.

Angegeben ist die Zahl der Moleküle bzw. Atome in der Elementarzelle, deren Kantenlängen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  in Angströmeinheiten (Å) und Kantenwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  die Zahl der Parameter und bei einfachen Strukturen die Koordinaten der Atomlagen, ausgedrückt in Bruchteilen der Kantenlänge.

## I. Kubische Gitter.

## K. 1. Körperzentriert-kubisches Gitter.

2 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten (000) und  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ .

	Ba	Cr *	Cs	$\alpha$ -Fe	$\delta$ -Fe**	K	Li	Mo
$a$	5,01 <sub>5</sub>	2,878	6,0 <sub>5</sub>	2,861 <sub>0</sub>	2,93	5,33 <sub>3</sub>	3,5 <sub>1</sub>	3,1410
	Na	Nb	Rb	Ta	V	W ***	U	$\beta$ -Zr †
$a$	4,3 <sub>0</sub>	3,30	5,6 <sub>2</sub>	3,29 <sub>8</sub>	3,01 <sub>1</sub>	3,158 <sub>4</sub>	3,43	3,61

\* Vgl. auch H. 1.      \*\* Bei 1425° C.

\*\*\*  $\beta$ -W eigener kubischer Gittertypus (elektrolytisch hergestellt).  $a = 5,03_8$  Å.  
8 Atome in der Zelle.

† Bei Temperaturen oberhalb etwa 860° C.

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

**K. 2. Flächenzentriert-kubisches Gitter.**

4 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten

$$(0\ 0\ 0), \left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right).$$

	Ag	Al	Au	$\alpha$ -Ca $\dagger\dagger$	Ce*	$\beta$ -Co**	Cu	$\gamma$ -Fe***	Jr	La $\dagger$
<i>a</i>	4,077 <sub>8</sub>	4,041 <sub>4</sub>	4,0704	5,56	5,14 <sub>3</sub>	3,53 <sub>4</sub>	3,607 <sub>7</sub>	3,63	3,831 <sub>2</sub>	5,29 <sub>6</sub>

\* Ce kristallisiert auch hexagonal (vgl. H. 1).

\*\* Bei höheren Temperaturen als etwa 450° C; vgl. auch H. 1. \*\*\* Bei 1100° C.

$\dagger$  Nur bei höheren Temperaturen beständig; vgl. auch H. 1.

$\dagger\dagger$  Bei Temperaturen bis zu etwa 450° C; vgl. auch H. 1.

	Ni*	Pb	Pd	Pt	Rh	Sr	Th	$\beta$ -Ti**
<i>a</i>	3,5168	4,939 <sub>6</sub>	3,881	3,915	3,795 <sub>6</sub>	6,07 <sub>5</sub>	5,08	4,84 <sub>1</sub>

\* Vgl. auch H. 1.

\*\* Bei höheren Temperaturen als etwa 230° C; vgl. auch H. 1.

Hierzu Überstrukturen:

A-Atome: Teilgitter mit Anfangspunkt (0 0 0).

B-Atome: Teilgitter mit Anfangspunkt  $\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$  bzw.  $\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$  bzw.  $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$ .

	AuCu <sub>3</sub>	CaPb <sub>3</sub>	CaSn <sub>3</sub>	CaTi <sub>3</sub>	CePb <sub>3</sub>	CeSn <sub>3</sub>	NaPb <sub>3</sub>	PdCu <sub>3</sub>	PtCu <sub>3</sub>
<i>a</i>	3,75	4,89 <sub>1</sub>	4,73 <sub>2</sub>	4,79 <sub>4</sub>	4,86 <sub>4</sub>	4,71 <sub>1</sub>	4,87 <sub>3</sub>	3,69	3,71

Verwandt ist PtCu<sub>Kub</sub>. *a* = 7,70 Å.

**K. 3. Cäsiumchlorid-Typus. CsCl.**

2 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten (000) und  $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$ .

2 Atome in der Zelle.

	AgCd*	AgMg	AgZn*	AuCd*	AuZn	BiTl	CaTl	CoAl	CsBr	CsCl
<i>a</i>	3,32 <sub>5</sub>	3,27 <sub>5</sub>	3,15 <sub>6</sub>	3,34	3,14 <sub>6</sub>	3,98	3,84 <sub>7</sub>	2,85 <sub>6</sub>	4,28 <sub>7</sub>	4,11 <sub>0</sub>

	CsJ	CuBe	CuPd	CuZn	LiAg*	LiAl	LiHg	LiTl	MgTl	NH <sub>4</sub> Br $\dagger$
<i>a</i>	4,56	2,69	2,98 <sub>8</sub>	2,94 <sub>5</sub>	3,16 <sub>8</sub>	3,23	3,28 <sub>7</sub>	3,42 <sub>4</sub>	3,62 <sub>8</sub>	4,05

	NH <sub>4</sub> Cl**	NH <sub>4</sub> J $\dagger\dagger$	NiAl	SrTl	TlBr	TlCl	TlJ
<i>a</i>	3,86	4,37	2,82	4,02 <sub>4</sub>	3,97	3,83	4,19 <sub>8</sub>

\* Bei höheren Temperaturen.

\*\* Unterhalb 184° C.  $\dagger$  Unterhalb 138° C.  $\dagger\dagger$  Unterhalb — 18° C.

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

Verwandte Gitter:		LiCd	LiGa	LiZn	NaTl
NaTl-Typus.					
10 Atome in der Zelle.	<i>a</i>	6,68 <sub>6</sub>	6,19 <sub>4</sub>	6,20 <sub>8</sub>	7,47 <sub>2</sub>
Cu <sub>2</sub> AlMn-Typus.		Cu <sub>3</sub> Al	Cu <sub>2</sub> AlMn	Cu <sub>2</sub> MnSn	Fe <sub>3</sub> Al
16 Atome in der Zelle.	<i>a</i>	6,94	5,90	6,16 <sub>6</sub>	5,80

Ferner Sb<sub>2</sub>Tl<sub>7</sub>. *a* = 11,55 Å. 54 Atome in der Zelle.

#### K. 4. Zinkblende-Typus ZnS.

2 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten (000) und  $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$  (die beiden Gitter sind in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke  $\frac{1}{4}$  gegeneinander verschoben).

8 Atome in der Zelle.

	AlAs	AlP	AlSb	BeS	BeSe	BeTe	C*	CSi**	CdS	CdSe	CdTe
<i>a</i>	5,63	5,42	6,10	4,86	5,13	5,61	3,559 <sub>8</sub>	4,34 <sub>8</sub>	5,82	6,0 <sub>4</sub>	6,46

	CuBr	CuCl	CuF	CuJ	Ge	HgS†	HgSe	HgTe	Si	Sngrau ††	ZnS
<i>a</i>	5,68	5,41	4,25 <sub>5</sub>	6,05	5,62	5,84	6,06 <sub>8</sub>	6,44	5,4198	6,46	5,42

	ZnSe	ZnTe
<i>a</i>	5,66	6,09

\* Diamant. \*\* Sog. amorpher Carborund.  
† Metacinnabarit. †† Unterhalb 18° C.

Verwandte Gitter:		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Typus (diamantartige Gitter aus Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -Molekülen). 16 Moleküle in der Zelle, 2 Parameter.	<i>a</i>	11,0 <sub>6</sub>	11,1 <sub>4</sub>

#### K. 5. Steinsalz-Typus NaCl.

2 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten (000) und  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  (die beiden Gitter sind in Richtung der Würfeldiagonale um die Strecke  $\frac{1}{2}$  gegeneinander verschoben).

8 Atome in der Zelle.

	AgBr	AgCl	AgF	BaO	BaS	BaSe	BaTe	CaO	CaS	CaSe	CaTe
<i>a</i>	5,76	5,54	4,92	5,53	6,37	6,59	6,99	4,80 <sub>2</sub>	5,66 <sub>7</sub>	5,91	6,34 <sub>4</sub>

	CdO	CoO	CsF	CsH	FeO	KBr	KCl	KF	KH	KJ	LiBr
<i>a</i>	4,70	4,25	6,01	6,37 <sub>6</sub>	4,28	6,58 <sub>6</sub>	6,27 <sub>7</sub>	5,33	5,70	7,05 <sub>2</sub>	5,49

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

	LiCl	LiF	LiH	LiJ	MgO	MgS	MgSe	MnO	MnS	MnSe
<i>a</i>	5,14	4,02	4,08 <sub>4</sub>	6,00	4,20 <sub>5</sub>	5,19 <sub>0</sub>	5,45	4,43	5,21	5,45
	$\beta$ -NH <sub>4</sub> Br *	$\beta$ -NH <sub>4</sub> Cl **	$\beta$ -NH <sub>4</sub> J ***	NaBr	NaCl †	NaF	NaH	NaJ		
<i>a</i>	6,90	6,53	7,24	5,96 <sub>2</sub>	5,628	4,61 <sub>9</sub>	4,88 <sub>0</sub>	6,46 <sub>2</sub>		
	NbC	NbN	NiO	PbS	PbSe	PbTe	RbBr	RbCl	RbF	
<i>a</i>	4,4 <sub>0</sub>	4,4 <sub>1</sub>	4,17 <sub>2</sub>	5,9 <sub>3</sub>	6,14	6,44	6,85 <sub>4</sub>	6,54	5,63	
	RbH	RbJ	SnSb	SnTe	SrO	SrS	SrSe	SrTe		
<i>a</i>	6,03 <sub>7</sub>	7,32 <sub>5</sub>	6,12	6,28	5,14 <sub>6</sub>	6,01	6,22 <sub>6</sub>	6,65		
	TaC	TiC	TiN	TiO	VC	VN	ZrC	ZrN		
<i>a</i>	4,4 <sub>9</sub>	4,311	4,40	4,23 <sub>5</sub>	4,3 <sub>0</sub>	4,2 <sub>8</sub>	4,7 <sub>6</sub>	4,6 <sub>3</sub>		

\* Oberhalb 184° C. \*\* Oberhalb 138° C. \*\*\* Oberhalb — 18° C.

† Mitteldeutscher Steinsalzkristall; für chemisch reines NaCl ist  $a = 5,626 \text{ \AA}$ .Verwandt ist das NaClO<sub>3</sub>-Gitter mit 5 Parametern. 4 Moleküle in der Zelle.

	NaBrO <sub>3</sub>	NaClO <sub>3</sub>
<i>a</i>	6,72	6,57

**K. 6. Flußspat-Typus CaF<sub>2</sub>.**

3 flächenzentriert-kubische Gitter mit den Anfangspunkten

$$\text{Ca (000) und F } \left( \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right) \text{ und } \left( \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right).$$

12 Atome in der Zelle.

	AuAl <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> C	CaF <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> Se	HfO <sub>2</sub>	
<i>a</i>	6,00	6,19	4,33	4,45 <sub>1</sub>	5,40	5,40	5,40 <sub>6</sub>	5,59	5,74 <sub>9</sub>	5,15 <sub>5</sub>	
	HgF <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> S	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> S	Li <sub>2</sub> Se	Li <sub>2</sub> Te	Mg <sub>2</sub> Pb	Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>2</sub> Sn	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S
<i>a</i>	5,54	7,35	4,6 <sub>1</sub>	5,7 <sub>0</sub>	5,94	6,47	6,7 <sub>6</sub>	6,39	6,7 <sub>7</sub>	5,55	6,5 <sub>3</sub>
	PbF <sub>2</sub>	PrO <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>				
<i>a</i>	5,9 <sub>3</sub>	5,39	6,9 <sub>8</sub>	5,78 <sub>4</sub>	5,57	5,47	5,0 <sub>8</sub>				

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

Verwandt sind folgende Gitter (10 Atome in der Zelle).

	Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
<i>a</i>	6,29	6,06	6,10	5,92	5,81	5,68

K. 7. Cuprit-Typus Cu<sub>2</sub>O.

O-Atome: Körperzentriertes Gitter mit Anfangspunkt (000).

Cu-Atome: flächenzentriertes Gitter mit Anfangspunkt  $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ .

6 Atome in der Zelle.

	Ag <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> S*	Cu <sub>2</sub> O	Pb <sub>2</sub> O	Pd <sub>2</sub> H
<i>a</i>	4,7 <sub>4</sub>	4,90	4,25 <sub>5</sub>	5,38	4,0 <sub>0</sub>

\* Oberhalb 180° C.

K. 8. Perowskit-Typus CaTiO<sub>3</sub>.

4 einfach kubische Gitter mit den Anfangspunkten

Ca (000), Ti  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , O  $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ .

5 Atome in der Zelle.

Von den zahlreichen Vertretern dieses Gittertypus einige Beispiele.

	CaSnO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	CaZrO <sub>3</sub>	CdTiO <sub>3</sub>	KJO <sub>3</sub>	KMgF <sub>3</sub>	KNiF <sub>3</sub>	KNbO <sub>3</sub>	KTaO <sub>3</sub>
<i>a</i>	3,92	3,80	3,99	3,75	4,46	4,00	4,01	4,01	3,98 <sub>1</sub>

	KZnF <sub>3</sub>	NaNbO <sub>3</sub>	NaTaO <sub>3</sub>	NaWO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>
<i>a</i>	4,05	3,89	3,88 <sub>1</sub>	3,83	3,92	4,09 <sub>4</sub>	3,67

K. 9. Pyrit-Typus FeS<sub>2</sub>.Dem NaCl-Typus verwandte Struktur mit 1 Parameter *p*. 12 Atome in der Zelle.

	AuSb <sub>2</sub>	CoS <sub>2</sub>	CoSe <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	MnS <sub>2</sub>	NiS <sub>2</sub>	NiSe <sub>2</sub>	OsS <sub>2</sub>	OsSe <sub>2</sub>	OsTe <sub>2</sub>	PdAs <sub>2</sub>
<i>a</i>	6,63	5,6 <sub>4</sub>	5,85 <sub>4</sub>	5,40 <sub>4</sub>	6,08	5,7 <sub>4</sub>	6,02 <sub>2</sub>	5,6 <sub>4</sub>	5,93 <sub>3</sub>	6,37	5,97

	PdSb <sub>2</sub>	PtAs <sub>2</sub>	PtP <sub>2</sub>	PtSb <sub>2</sub>	OsS <sub>2</sub>	RhS <sub>2</sub>	RuS <sub>2</sub>	RuSe <sub>2</sub>	RuTe <sub>2</sub>
<i>a</i>	6,43 <sub>9</sub>	5,95 <sub>7</sub>	5,68 <sub>3</sub>	6,42 <sub>8</sub>	5,6 <sub>4</sub>	5,57 <sub>4</sub>	5,57	5,92	6,36

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	SH <sub>2</sub>	SeH <sub>2</sub>
<i>a</i>	5,6 <sub>3</sub>	5,7 <sub>2</sub>	5,79	6,05

hierfür Parameter *u* = 0,11  
statt oben 0,38 bis 0,40.

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

Verwandt ist der Kobaltin-Typus CoAsS mit 3 Parametern (Ersetzung von S<sub>2</sub> durch AsS).

12 Atome in der Zelle.

	CoAsS	KCN	NaCN	NiAsS	NiSbS	RbCN
<i>a</i>	5,60	6,51	5,83	5,70	5,90	6,82

Verwandt ist ferner der Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Typus (Ersetzung der S-Atome im Pyritgitter durch NO<sub>3</sub>). 4 Moleküle in der Zelle, 4 Parameter.

	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>a</i>	8,11	7,60	7,84	7,81

**K. 10. Kalziumborid-Typus CaB<sub>6</sub>.**

1 Molekül in der Zelle, 1 Parameter.

	BaB <sub>6</sub>	CaB <sub>6</sub>	CeB <sub>6</sub>	LaB <sub>6</sub>	SrB <sub>6</sub>
<i>a</i>	4,28	4,15	4,13	4,14 <sub>5</sub>	4,19

Analog für Pr, Nd, Er-Boride.

**K. 11. Kaliumperchlorat-Typus KClO<sub>4</sub>.**

4 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	AgClO <sub>4</sub>	CsClO <sub>4</sub>	KClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> )ClO <sub>4</sub>	RbClO <sub>4</sub>	TlClO <sub>4</sub>
<i>a</i>	7,00	7,98	7,50	7,08	7,67	7,70	7,70

Alle bisher bekannten Gitter dieser Art nur bei hohen Temperaturen beständig.

**K. 12. Spinell-Typus Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>.**

Alle Teilgitter flächenzentriert. 8 Moleküle in der Zelle.

1 Parameter (nahezu =  $\frac{3}{8}$ ).

Beispiele für die zahlreichen Vertreter dieses Gittertypus:

	Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>
<i>a</i>	9,26	8,0 <sub>6</sub>	8,07	8,12	8,09

	Al <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> ZnO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> CdO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> CdS <sub>4</sub>
<i>a</i>	8,26	8,04	8,10	8,59	10,19

(Ferner die entsprechenden Mg-Verbindungen.)

	Cr <sub>2</sub> MnS <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> ZnS <sub>4</sub>	FeCdO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
<i>a</i>	10,04 <sub>5</sub>	9,92	8,73	8,39	8,44

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

	$\text{Fe}_2\text{MgO}_4$	$\text{Fe}_2\text{MnO}_4$	$\text{Fe}_2\text{NiO}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$
$a$	8,34	8,57	8,41	8,41	8,48

(Ferner die entsprechenden Co- und Mn-Verbindungen.)

	$\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$	$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$
$a$	8,40	12,8 <sub>4</sub>	12,7 <sub>6</sub>	12,5 <sub>4</sub>	9,5	8,61	8,44

Hiermit verwandt:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Typus.

12 Moleküle in der Zelle, 6 Parameter.

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$a$	7,91	8,4

### K. 13. Kaliumplatinchlorid-Typus $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

Alle Teilgitter flächenzentriert, 4 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

Beispiele:

	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{K}_2\text{SnCl}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	$\text{Rb}_2\text{PdCl}_6$
$a$	9,73	9,96	10,1 <sub>4</sub>	8,38	10,0 <sub>5</sub>	10,02

### K. 14. $\beta$ -Mangan-Typus $\beta\text{-Mn}$ .

20 Atome in der Zelle, 2 Parameter.

	$\beta\text{-Mn}$	$\text{Ag}_3\text{Al}(\beta')$ *	$\text{Au}_3\text{Al}$ *	$\text{CoZn}_3$	$\text{Cu}_5\text{Si}(\gamma)$ *
$a$	6,29	6,92	6,91	6,53 <sub>5</sub>	6,21

\* Atome regellos verteilt.

Verwandter Gittertypus:  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ .

24 Atome in der Zelle, kein Parameter; alle Teilgitter flächenzentriert.

	$\text{Au}_2\text{Pb}$	$\text{CuBe}_2$	$\text{Cu}_2\text{Mg}$	$\text{KBi}_2$	$\text{NiMgZn}$	$\text{ZrW}_2$
$a$	7,91	5,94	7,03	9,50 <sub>1</sub>	6,96	7,61

### K. 15. Mangantrioxyd-Typus $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Verwandt mit Fluoritgitter (K. 6.); alle Teilgitter körperzentriert.

16 Moleküle in der Zelle, 4 Parameter.

	$\text{Be}_3\text{N}_2$	$\text{Be}_3\text{P}_2$	$\text{Ca}_3\text{N}_2$	$\text{Mg}_3\text{As}_2$	$\text{Mg}_3\text{N}_2$	$\text{Mg}_3\text{P}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ *
$a$	8,13	10,1 <sub>5</sub>	11,4 <sub>0</sub>	12,3 <sub>3</sub>	9,9 <sub>5</sub>	12,0 <sub>1</sub>	9,4 <sub>1</sub>	10,5 <sub>7</sub>	10,3 <sub>9</sub>

\* Sowie die entsprechenden Oxyde der seltenen Erden.



Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

**K. 16.** Zinntetrajodid-Typus  $\text{SnJ}_4$ .  
8 Moleküle in der Zelle, 5 Parameter.

	$\text{SiJ}_4$	$\text{SnJ}_4$	$\text{TiBr}_4$	$\text{TiJ}_4$	$\text{ZrCl}_4$
$a$	11,98 <sub>6</sub>	12,2 <sub>3</sub>	11,25	12,00	10,32

**K. 17.**  $\alpha$ -Mangan-Typus  $\alpha$ -Mn.  
(Gitter mit Riesenzellen.)

58 Atome in der Zelle, 5 Parameter.

	$\alpha$ -Mn	$\gamma$ -Cr*	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
$a$	8,90 <sub>3</sub>	8,71 <sub>7</sub>	10,54

\* Elektrolytisch hergestellt.

Verwandt sind die  $\gamma$ -Phasen von Metallegierungen.

52 Atome in der Zelle, 4 Parameter; alle Teilgitter körperzentriert.

Die Atomprozent-Angabe bezieht sich auf die 2. Komponente.

	$\text{Ag}_5\text{Cd}_8$	$\text{Ag}_5\text{Hg}_8$	$\text{Ag}_5\text{Zn}_8$	$\text{Au}_5\text{Zn}_8$	$\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{Cu}_9\text{Al}_4(\delta)$
At. %	55—67	61	60—64	64—68	78—85	31—35,5
$a$	9,93 <sub>5</sub> —9,98 <sub>2</sub>	10,01 <sub>3</sub>	9,32 <sub>7</sub>	9,26 <sub>8</sub> —9,22 <sub>3</sub>	8,88 <sub>2</sub> —8,96 <sub>5</sub>	8,70 <sub>4</sub> —8,68

	$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$	$\text{Cu}_4\text{Hg}_8(\gamma)$	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8^*$	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$
At. %	?	42—47	20,5	61—67	71—77	—
$a$	9,63 <sub>5</sub>	9,39 <sub>8</sub>	17,92	8,85—8,89	8,96 <sub>2</sub> —8,99 <sub>2</sub>	9,761

	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}^*$
At. %	—	—	—
$a$	8,90 <sub>4</sub>	8,08 <sub>9</sub>	18,07 <sub>8</sub>

\* Zelle enthält 416 Atome.

**K. 18.** Alaun-Typus  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

4 Moleküle in der Zelle, mindestens 8 Parameter.

KAl kann ersetzt sein durch KCr,  $\text{NH}_4\text{Al}$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}$ , RbAl, CsAl, TlAl usf. Für die bisher untersuchten Alaune gilt

$$12,1 \leq a \leq 12,3 \text{ \AA.}$$

**K. 19.** Sonstige kubische Gittertypen.

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . . . . .	$a = 5,99_3 \text{ \AA}$	2 Moleküle pro Zelle, 1 Parameter
$\text{CO}$ . . . . .	$a = 5,63 \text{ \AA}$	4 " " " 1 "
$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . . . . .	$a = 10,3 \text{ \AA}$	8 " " " 4 "
$\text{FeSi}$ . . . . .	$a = 4,46_7 \text{ \AA}$	4 " " " 1 "
$\beta$ -Christobalit $\text{SiO}_2$	$a = 7,12 \text{ \AA}$	8 " " " 0 "
$\text{R}(\text{SiO}_4)_3$	$11,5 \leq a \leq 12,0 \text{ \AA}$	8 " " " 3 "

je nach dem Radikal  $R$ .

$$R = \text{Al}_2\text{Ca}_3, \text{Al}_2\text{Fe}_3, \text{Al}_2\text{Mg}_3, \text{Al}_2\text{Mn}_3, \text{Cr}_2\text{Ca}_3, \text{Fe}_2\text{Ca}_3.$$

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

## II. Tetragonale Gitter.

## T. 1. Körperzentriert-tetragonales Gitter.

2 körperzentrierte Gitter mit den Anfangspunkten (000), $\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}\right)$		$\beta$ -Sn*	
4 Atome in der Zelle.		<i>a</i>	5,819 <sub>5</sub>
		<i>c/a</i>	0,545 <sub>6</sub>

\* „Weißes“ Zinn, beständig bei Temperaturen oberhalb 18° C.

## T. 2. Flächenzentriert-tetragonales Gitter.

4 einfach tetragonale Gitter mit den Anfangspunkten (000), $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ , $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , $\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right)$ .				
4 Atome in der Zelle.		AuCu	Jn	$\gamma$ -Mn
<i>a</i>	3,98	4,58 <sub>8</sub>	3,77 <sub>6</sub>	
<i>c/a</i>	0,93 <sub>5</sub>	1,07 <sub>8</sub>	0,93 <sub>4</sub>	

## T. 3. Zinnoxidul-Typus SnO.

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	LiOH	(NH <sub>4</sub> )SH	PH <sub>4</sub> J	PbO	PdO	SnO
<i>a</i>	3,55	6,011	6,34	3,98	3,03	3,80
<i>c/a</i>	1,22 <sub>2</sub>	0,667	0,73	1,26	1,75 <sub>4</sub>	1,27

T. 4. Rutil-Typus TiO<sub>2</sub>.

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	CoF <sub>2</sub>	FeF <sub>2</sub>	JrO <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	MnF <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub>	NbO <sub>2</sub>	NiF <sub>2</sub>	OsO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>
<i>a</i>	4,70	4,83	4,49	4,64	4,87	4,40	4,86	4,77	4,71	4,51	4,93 <sub>1</sub>
<i>c/a</i>	0,68	0,69 <sub>6</sub>	0,69 <sub>6</sub>	0,66	0,68	0,65	0,57 <sub>4</sub>	0,62 <sub>1</sub>	0,66	0,70 <sub>7</sub>	0,68 <sub>3</sub>
		PdF <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> * <sup>1</sup>	VO <sub>2</sub>	WO <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>		
<i>a</i>		4,93	4,51	4,72	4,79	4,58	4,54	4,86	4,72		
<i>c/a</i>		0,68 <sub>7</sub>	0,69	0,67 <sub>2</sub>	0,78 <sub>7</sub>	0,64 <sub>4</sub>	0,63 <sub>4</sub>	0,57	0,66 <sub>5</sub>		

\* TiO<sub>2</sub> als Anatas hat ein Gitter mit 4 Molekülen pro Zelle und 1 Parameter.  
 $a = 3,73 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,5_1$ .

Verwandt ist der Zirkon-Typus ZrSiO<sub>4</sub>.

4 Moleküle in der Zelle, 2 Parameter; alle Teilgitter körperzentriert.

	CaCrO <sub>4</sub>	YPO <sub>4</sub>	YVO <sub>4</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
<i>a</i>	7,25	6,88	7,12 <sub>6</sub>	6,58
<i>c/a</i>	0,87 <sub>5</sub>	0,87 <sub>7</sub>	0,89 <sub>1</sub>	0,90 <sub>1</sub>

T. 5. Kalziumkarbid-Typus CaC<sub>2</sub>.

Paarweise Einlagerung von C-Atomen in ein flächenzentriert verzerrtes Metallgitter.

4 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	BaC <sub>2</sub>	CaC <sub>2</sub>	CeC <sub>2</sub>	KHC <sub>2</sub>	LaC <sub>2</sub>	NaHC <sub>2</sub>	NdC <sub>2</sub>	PrC <sub>2</sub>	SmC <sub>2</sub>	SrC <sub>2</sub>
<i>a</i>	6,22	4,48	5,48	6,05	5,54	5,40	5,41	5,44	5,31	5,81
<i>c/a</i>	1,13 <sub>4</sub>	1,16 <sub>1</sub>	1,18	1,39	1,18	1,51	1,15	1,17	1,18	1,15 <sub>0</sub>

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

Verwandter Gittertypus:

	MoSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>
2 Moleküle in der Zelle	$a = 3,20$	$3,21_2$
1 Parameter	$c/a = 2,45_7$	$2,45_3$

**T. 6.** CuAl<sub>2</sub>-Typus.

Körperzentrierte Teilgitter, 4 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	Co <sub>2</sub> B	CuAl <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> B	Ni <sub>2</sub> B
$a$	5,00 <sub>6</sub>	6,05 <sub>2</sub>	5,07 <sub>8</sub>	4,98 <sub>3</sub>
$c/a$	0,84 <sub>2</sub>	0,80 <sub>6</sub>	0,83 <sub>2</sub>	0,85 <sub>1</sub>

**T. 7.** Kaliumhydrofluorid-Typus KHF<sub>2</sub>.

Körperzentrierte Teilgitter, 4 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	KCNO	KHF <sub>2</sub>	KN <sub>3</sub>	RbN <sub>3</sub>
$a$	6,07	5,67	6,09 <sub>4</sub>	6,35 <sub>9</sub>
$c/a$	1,15 <sub>8</sub>	1,20 <sub>1</sub>	1,15 <sub>8</sub>	1,16 <sub>6</sub>

**T. 8.** Kalomel-Typus Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Körperzentrierte Teilgitter, 4 Moleküle in der Zelle, 2 Parameter.

	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>
$a$	4,45	4,6 <sub>5</sub>	4,9 <sub>2</sub>
$c/a$	2,44 <sub>7</sub>	2,38 <sub>7</sub>	2,26 <sub>8</sub>

**T. 9.** Tetrachloroplatinsaures Kalium-Typus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>.

1 Molekül in der Zelle, 1 Parameter.

	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>
$a$	7,04	6,99	7,21
$c/a$	0,58 <sub>2</sub>	0,59 <sub>1</sub>	0,59 <sub>1</sub>

**T. 10.** Scheelit-Typus CaWO<sub>4</sub>.

Körperzentrierte Teilgitter, 4 Moleküle in der Zelle, 3 Parameter.

Beispiele für die zahlreichen Vertreter dieses Typus:

	AgJO <sub>4</sub>	BaMoO <sub>4</sub>	BaWO <sub>4</sub>	CaMoO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	KJO <sub>4</sub>
$a$	5,3 <sub>1</sub>	5,56	5,60	5,23	5,2 <sub>4</sub>	5,75
$c/a$	2,23 <sub>8</sub>	2,30	2,28	2,19	2,17	2,20

	NaJO <sub>4</sub>	PbMoO <sub>4</sub>	PbWO <sub>4</sub>
$a$	5,32	5,41	5,44
	2,24	2,23	2,21

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

## T. 11. Sonstige tetragonale Gittertypen.

CuFeS <sub>2</sub>	Z = 4	1 Parameter	a = 5,24 Å	c/a = 1,96 <sub>5</sub>
Fe <sub>2</sub> B	Z = 4	2 „	a = 5,08 Å	c/a = 0,83 <sub>2</sub>
FeSi <sub>2</sub>	Z = 1	1 „	a = 2,687 Å	c/a = 1,91 (für 66,8 At.-% Si)
PdS	Z = 8		a = 6,37 Å	c/a = 1,03 <sub>3</sub>
PtS	Z* = 2		a = 3,47 Å	c/a = 1,75 <sub>8</sub>

\* Z ist die Zahl der Moleküle in der Zelle.

Ferner: 2 Moleküle in der Zelle. Kein Parameter.

	AuMn	CdHg	NaBi	NiZn
a	3,28	3,93	3,46	2,74 <sub>5</sub>
c/a	0,95 <sub>5</sub>	0,74 <sub>0</sub>	1,39	1,16 <sub>7</sub>

## III. Rhombische Gitter.

R. 1. Baryt-Typus BaSO<sub>4</sub>.

4 Moleküle in der Zelle, 11 (?) Parameter.

	BaSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	CsClO <sub>4</sub>	KBF <sub>4</sub>	KClO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> )ClO <sub>4</sub>
a	8,85	8,45	9,8 <sub>2</sub>	7,84	8,8 <sub>5</sub>	9,09	9,2 <sub>2</sub>
b	5,44	4,65	6,0 <sub>0</sub>	5,68	5,6 <sub>6</sub>	5,72	5,8 <sub>0</sub>
c	7,13	6,71	7,7 <sub>9</sub>	7,38	7,2 <sub>4</sub>	7,41	7,4 <sub>2</sub>

	PbSO <sub>4</sub>	RbClO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	TlClO <sub>4</sub>
a	8,45	9,2 <sub>7</sub>	8,36	9,4 <sub>2</sub>
b	5,38	5,8 <sub>1</sub>	5,36	5,8 <sub>8</sub>
c	6,93	7,5 <sub>3</sub>	6,84	7,5 <sub>0</sub>

R. 2. Anhydrit-Typus CaSO<sub>4</sub>.

4 Moleküle in der Zelle, 6 Parameter.

	CaSO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub> *
a	6,22	6,48
b	6,96	7,06
c	6,97	7,08

\* Rhombische Modifikation.

R. 3. Kaliumsulfat-Typus K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4 Moleküle in der Zelle, 13 Parameter.

	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
a	6,24	5,92	5,67	6,02	5,97	5,97
b	10,93	10,40	10,05	10,40	10,60	10,43
c	8,23	7,61	7,46	7,60	7,76	7,81

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

**R. 4.** Natriumsulfat-Typus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

8 Moleküle in der Zelle, 4 Parameter.

	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}_2\text{SeO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
<i>a</i>	5,82	6,07	5,85
<i>b</i>	12,65	12,81	12,29
<i>c</i>	10,25	10,21	9,75

**R. 5.** Rhombische Sulfatheptahydrate  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

4 Moleküle in der Zelle, Zahl der Parameter noch unbekannt.

Alle Gitter mit 7 Molekülen Kristallwasser.

	$\text{MgCrO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{NiSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$
<i>a</i>	11,89	11,90	11,86	11,85
<i>b</i>	12,01	12,01	12,08	12,09
<i>c</i>	6,89	6,86	6,81	6,83

**R. 6.** Olivin-Typus  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

4 Moleküle in der Zelle, 11 Parameter.

	$\text{Al}_2\text{BeO}_4$	$\text{MgCaSiO}_4$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
<i>a</i>	4,42	4,81 <sub>5</sub>	4,75 <sub>5</sub>
<i>b</i>	9,39	11,08	10,21
<i>c</i>	5,47	6,37	5,98 <sub>5</sub>

**R. 7.** Aragonit-Typus  $\text{CaCO}_3$ .

4 Moleküle in der Basis, 9 Parameter.

	$\text{BaCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{LaBO}_3$	$\text{PbCO}_3$	$\text{SrCO}_3$
<i>a</i>	5,2 <sub>9</sub>	4,94	5,42	5,10	5,16 <sub>6</sub>	5,1 <sub>2</sub>
<i>b</i>	8,8 <sub>8</sub>	7,94	9,17	8,22	8,46 <sub>8</sub>	8,4 <sub>0</sub>
<i>c</i>	6,4 <sub>1</sub>	5,72	6,45	5,83	6,14 <sub>6</sub>	6,0 <sub>8</sub>

**R. 8.** Markasit-Typus  $\text{FeS}_2$ .

2 Moleküle in der Basis, 2 Parameter.

	$\text{FeAs}_2$	$\text{FeS}_2$	$\text{FeSb}_2$
<i>a</i>	2,86	3,37	3,19
<i>b</i>	5,20	4,44	5,82
<i>c</i>	5,92	5,39	6,52

Verwandt ist  $\text{FeAsS}$   $a = 6,44 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,63 \text{ \AA}$ .

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

## R. 9. Sonstige rhombische Gittertypen.

	Zahl der Moleküle in der Zelle $Z$	Zahl der Parameter	$a$	$b$	$c$
Ag <sub>2</sub> S (unterhalb 180° C) . . . . .	4	?	4,77	6,92	6,99
Al <sub>2</sub> F <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Topas) . . . . .	4	15	4,64 <sub>1</sub>	8,78 <sub>3</sub>	8,37 <sub>8</sub>
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (Sillimanit) . . . . .	4	12	7,4 <sub>3</sub>	7,5 <sub>8</sub>	5,7 <sub>4</sub>
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (Andalusit) . . . . .	4	14	7,7 <sub>6</sub>	7,9 <sub>0</sub>	5,5 <sub>6</sub>
AuCd (unterhalb 267° C) . . . . .	2	2	3,14 <sub>4</sub>	4,85 <sub>1</sub>	4,74 <sub>5</sub>
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> . . . . .	4	?	2,82	5,5 <sub>2</sub>	11,46
CrO <sub>3</sub> . . . . .	4	5	8,46	4,7 <sub>7</sub>	5,70
Cs <sub>3</sub> J <sub>3</sub> . . . . .	4	?	6,8 <sub>2</sub>	9,9 <sub>5</sub>	11,0 <sub>2</sub>
CuMg <sub>2</sub> . . . . .	16	?	5,27	9,05	18,21
Cu <sub>2</sub> S (bei tiefen Temperaturen) . . . . .	160	?	11,8	27,2	22,7
FeAs . . . . .	4	4	3,666	6,016	5,428
FeB . . . . .	4	4	5,49 <sub>5</sub>	4,05 <sub>3</sub>	2,94 <sub>6</sub>
Fe <sub>3</sub> C (Zementit) . . . . .	4	5	4,518	5,069	6,736
Fe <sub>2</sub> N (ξ) . . . . .	2	?	2,76	4,82	4,42
Ga * . . . . .	8	2	4,506		7,642
J * . . . . .	8	2	4,79 <sub>5</sub>	7,25 <sub>5</sub>	9,78 <sub>0</sub>
MoO <sub>3</sub> . . . . .	4	8	3,95 <sub>4</sub>	13,82 <sub>5</sub>	3,69 <sub>4</sub>
S * (rhombischer Schwefel)	128	?	10,61	12,87	24,56
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	4	10	11,2 <sub>0</sub>	11,2 <sub>8</sub>	3,8 <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> (α-Tridymit) . . . . .	64	?	9,8 <sub>8</sub>	17,1	16,3
WO <sub>3</sub> . . . . .	4	6	7,28	7,48	3,82

\* Bei Ga, J, S gibt  $Z$  die Zahl der Atome in der Zelle an.

## IV. Hexagonale und rhomboedrische Gitter.

## H. 1. Hexagonale dichteste Kugelpackung.

2 einfache hexagonale Gitter mit den Anfangspunkten (000) und  $\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}\right)$ .

Im Idealfall ist  $c/a = 1,633$ .

	Be	β-Ca †	Cd	Ce *	α-Co **	Cr ††	Er	Hf	La
$a$	2,268 <sub>0</sub>	3,94	2,973 <sub>1</sub>	3,6 <sub>5</sub>	2,507	2,71 <sub>4</sub>	3,74	3,20 <sub>0</sub>	3,75 <sub>4</sub>
$c/a$	1,584 <sub>7</sub>	1,64	1,885 <sub>9</sub>	1,62 <sub>5</sub>	1,62 <sub>4</sub>	1,62 <sub>5</sub>	1,63	1,58 <sub>7</sub>	1,61 <sub>5</sub>

† Bei Temperaturen oberhalb 450° C; vgl. auch K. 2.

†† Elektrolytisch hergestellt; sonst K. 1.-Typus.

\* Vgl. auch K. 2.; Existenzbedingungen der beiden Modifikationen noch nicht völlig geklärt.

\*\* Bei Temperaturen unterhalb etwa 450° C; vgl. auch K. 2.

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

	Mg	Nd	Ni†	Os	Pr	Re	Ru	Ti	$\alpha$ -Tl††
<i>a</i>	3,203 <sub>0</sub>	3,65 <sub>7</sub>	2,66	2,72 <sub>4</sub>	3,65 <sub>7</sub>	2,755 <sub>8</sub>	2,69	2,95 <sub>3</sub>	3,45 <sub>0</sub>
<i>c/a</i>	1,623 <sub>5</sub>	1,60 <sub>8</sub>	1,61	1,58 <sub>5</sub>	1,62 <sub>0</sub>	1,614 <sub>8</sub>	1,59	1,60 <sub>1</sub>	1,60 <sub>0</sub>

	Y	Zn	$\alpha$ -Zr†††
<i>a</i>	3,66 <sub>3</sub>	2,659 <sub>5</sub>	3,22 <sub>9</sub>
<i>c/a</i>	1,58 <sub>7</sub>	1,856 <sub>3</sub>	1,59 <sub>2</sub>

† Kathodisch zerstäubt oder elektrolytisch gefällt; sonst K. 2.  
 †† Bei Temperaturen unterhalb etwa 230° C; vgl. auch K. 2.  
 ††† Bei Temperaturen bis zu etwa 860° C; vgl. auch K. 1.

Hierzu Überstrukturen.

	CdMg <sub>3</sub>	MgCd <sub>3</sub>
<i>a</i>	3,13	2,93
<i>c/a</i>	1,62	1,88

**H. 2. Wolframkarbid-Typus WC.**

2 Atome in der Zelle; die Metallatome bilden ein einfach hexagonales Gitter.

	MoC	MoN ( $\delta$ )	WC
<i>a</i>	2,901	2,860	2,901
<i>c/a</i>	0,960	0,980	0,971

**H. 3. Nickelarsenid-Typus NiAs (Rotnickelkies).**

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter ( $u = 1/4$ ).

	AuSn	CoS	CoSb	CoSe	CoTe	CrS	CrSb	CrSe	CrTe
<i>a</i>	4,39 <sub>9</sub>	3,38 <sub>5</sub>	3,86 <sub>6</sub>	3,61 <sub>4</sub>	3,88 <sub>6</sub>	3,44	4,10 <sub>7</sub>	3,59	3,98 <sub>1</sub>
<i>c/a</i>	1,27 <sub>5</sub>	1,54	1,34 <sub>2</sub>	1,46 <sub>0</sub>	1,38 <sub>0</sub>	1,65	1,33 <sub>1</sub>	1,62	1,56 <sub>0</sub>

	CuSn ( $\eta$ )	FeS	FeSb	FeSe	FeSn	FeTe	MnAs	MnSb	MnTe
<i>a</i>	4,19 <sub>0</sub>	3,4 <sub>3</sub>	4,06 <sub>4</sub>	3,6 <sub>1</sub>	4,23 <sub>1</sub> —4,17 <sub>9</sub>	3,80 <sub>0</sub>	3,71 <sub>6</sub>	4,12 <sub>0</sub>	4,12 <sub>4</sub>
<i>c/a</i>	1,21 <sub>4</sub>	1,68 <sub>8</sub>	1,26 <sub>2</sub>	1,62 <sub>6</sub>	1,24 <sub>5</sub> —1,23 <sub>2</sub>	1,48 <sub>7</sub>	1,53 <sub>5</sub>	1,40 <sub>4</sub>	1,62 <sub>4</sub>

	NiAs	NiBi	NiS	NiSb	NiSe	NiSn	NiTe	PdSb	PdTe
<i>c</i>	3,61	4,07	3,4 <sub>2</sub>	3,90 <sub>7</sub>	3,6 <sub>6</sub>	4,08 <sub>1</sub>	3,95 <sub>7</sub>	4,07 <sub>0</sub>	4,12 <sub>7</sub>
<i>c/a</i>	1,39 <sub>3</sub>	1,31 <sub>5</sub>	1,55 <sub>0</sub>	1,31 <sub>4</sub>	1,45 <sub>6</sub>	1,26 <sub>8</sub>	1,35 <sub>3</sub>	1,37 <sub>1</sub>	1,37 <sub>2</sub>

	PtSb	PtSn	PtTe
<i>a</i>	4,13 <sub>0</sub>	4,10 <sub>3</sub>	4,13
<i>c/a</i>	1,32 <sub>5</sub>	1,32 <sub>3</sub>	1,32

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

Ferner C (Graphit), 4 Atome in der Zelle. 1 Parameter ( $u \sim 0$ )

$$\text{und } BN \quad \begin{array}{ll} a = 2,46 \text{ \AA}, & c/a = 2,76, \\ a = 2,51 \text{ \AA}, & c/a = 2,67. \end{array}$$

## H. 4. Wurtzit-Typus ZnS.

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	AgJ	AlN	BeO	CdS	CdSe	MgTe	(NH <sub>4</sub> )F	ZnO	ZnS *
<i>a</i>	4,585 <sub>6</sub>	3,11 <sub>3</sub>	2,69	4,14	4,30	4,5 <sub>2</sub>	4,39	3,24	3,81 <sub>1</sub>
<i>c/a</i>	1,633 <sub>4</sub>	1,60 <sub>0</sub>	1,62 <sub>5</sub>	1,62 <sub>3</sub>	1,63 <sub>0</sub>	1,62	1,60	1,59 <sub>9</sub>	1,63 <sub>6</sub>

\* Bei hohen Temperaturen.

H. 5. Cadmiumjodid-Typus CdJ<sub>2</sub>.

1 Molekül in der Zelle, 1 Parameter.

(Schichtengitter.)

	Ag <sub>2</sub> F	Ca(OH) <sub>2</sub>	CdJ <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	CoJ <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	FeJ <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>
<i>a</i>	3,0 <sub>0</sub>	3,58	4,48	3,4 <sub>7</sub>	3,96	3,1 <sub>9</sub>	4,04	3,2 <sub>4</sub>
<i>c/a</i>	1,9 <sub>1</sub>	1,40 <sub>5</sub>	1,55	1,33 <sub>7</sub>	1,68	1,46 <sub>1</sub>	1,67	1,38

	MgJ <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MnJ <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	PbJ <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	TiS <sub>2</sub>
<i>a</i>	4,14	3,1 <sub>2</sub>	4,16	3,34	3,0 <sub>7</sub>	4,59	3,6 <sub>2</sub>	3,40
<i>a/c</i>	1,66	1,51 <sub>6</sub>	1,64	1,40 <sub>1</sub>	1,50 <sub>0</sub>	1,49 <sub>5</sub>	1,61 <sub>6</sub>	1,67 <sub>4</sub>

	TiSe <sub>2</sub>	TiTe <sub>2</sub>	ZrS <sub>2</sub>	ZrSe <sub>2</sub>
<i>a</i>	3,53	3,79	3,6 <sub>8</sub>	3,79
<i>c/a</i>	1,70 <sub>0</sub>	1,70 <sub>2</sub>	1,59 <sub>0</sub>	1,63 <sub>1</sub>

H. 6. Lanthanoxyd-Typus La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1 Molekül in der Zelle, 2 Parameter.

(Schichtengitter.)

	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>a</i>	3,8 <sub>8</sub>	3,9 <sub>3</sub>	4,66 <sub>6</sub>	4,57 <sub>3</sub>	3,8 <sub>4</sub>	3,8 <sub>5</sub>
<i>c/a</i>	1,56	1,56	1,58 <sub>6</sub>	1,58 <sub>1</sub>	1,56	1,56

H. 7.  $\epsilon$ -Phasen von Metallegierungen.

Genaue Atomverteilung noch nicht bekannt; hexagonale Kugelpackung. Angaben von *a* und *c/a* beziehen sich auf eine hexagonale Zelle mit 2 Atomen.

Die Atomprozentangabe bezieht sich auf die 2. Komponente.

	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> ( $\gamma$ )	Ag <sub>3</sub> As	AgCd <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> Sb	Ag <sub>5</sub> Sn	AgZn <sub>3</sub>
At. %	27—43	7—11	50; 69—83	10—16	13,3—19,7	70—86
<i>a</i>	2,86 <sub>5</sub> —2,87 <sub>9</sub>	2,89 <sub>1</sub>	3,01; 3,04—3,09	2,92 <sub>1</sub> —2,95 <sub>9</sub>	2,92 <sub>5</sub> —2,95 <sub>3</sub>	2,81 <sub>5</sub> —2,81 <sub>8</sub>
<i>c/a</i>	1,62 <sub>5</sub> —1,588	1,63 <sub>3</sub>	1,62; 1,58—1,58	1,63 <sub>4</sub> —1,61 <sub>7</sub>	1,63 <sub>4</sub> —1,61 <sub>6</sub>	1,58 <sub>1</sub> —1,55 <sub>5</sub>



Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

	Au <sub>3</sub> Hg	Au <sub>5</sub> Sn (β)	AuZn <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> Sb	Cu <sub>5</sub> Si(β)	Cu <sub>3</sub> Sn*(ε)	CuZn <sub>3</sub>
At. %	25	12—16	84—89	19—25	14,5	25	78—85
<i>a</i>	2,91	2,89 <sub>6</sub> —2,93 <sub>2</sub>	2,80 <sub>9</sub>	2,72—2,75	2,58 <sub>8</sub>	2,75	2,74—2,76
<i>c/a</i>	1,64	1,64 <sub>9</sub> —1,62 <sub>4</sub>	1,55 <sub>6</sub>	1,59—1,58	1,63 <sub>3</sub>	1,56 <sub>8</sub>	1,56 <sub>4</sub> —1,55 <sub>2</sub>

	FeZn <sub>7</sub> (η)	MnFe <sub>5</sub>	MnZn <sub>7</sub>	Zn <sub>3</sub> Hg
At. %	87—92	77—88	?	12—35
<i>a</i>	2,79	2,54 <sub>1</sub>	2,75	2,70
<i>c/a</i>	1,60	1,61 <sub>6</sub>	1,6	2,01

\* Rhombisch verzerrt: *a* = 4,33, *b* = 5,55, *c* = 38,1 Å.

Ferner Einlagerung von Metalloiden in hexagonale Metallgitter.

	Cr <sub>2</sub> N	Fe <sub>2</sub> N (ε)	Mn <sub>2</sub> N	Mo <sub>2</sub> C	Ni <sub>3</sub> C
At. %	?	25—33	27—34	30—39	25
<i>a</i>	2,747—2,770	2,69—2,77	2,773—2,828	2,99 <sub>3</sub> —3,00	2,646
<i>c/a</i>	1,616—1,616	1,62—1,60	1,616—1,601	1,580	1,636

	V <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
At. %	?	34
<i>c/a</i>	2,853—2,860	2,986
<i>c/a</i>	1,583—1,589	1,578

**H. 8. Arsen-Typus As (rhomboedr. Koord.).**

2 Atome in der Zelle, 1 Parameter.

	As	Bi	P <sub>schwarz</sub>	Sb
<i>a</i>	4,14 <sub>3</sub>	4,736 <sub>4</sub>	5,14	4,497 <sub>6</sub>
α	54° 7'	57° 14'	34° 6'	57° 6'

**H. 9. Eisenfluorid-Typus FeF<sub>3</sub> (rhomboedr. Koord.).**

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	AlF <sub>3</sub>	CoF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub>	PdF <sub>3</sub>	RhF <sub>3</sub>
<i>a</i>	5,02 <sub>9</sub>	5,30	5,39	5,56	5,34
α	58° 31'	57° 0'	58° 0'	54° 0'	54° 20'

**H. 10. Wismut-Jodid-Typus BiJ<sub>3</sub>.**

2 Moleküle in der Zelle, 4 Parameter (rhomboedr. Koord.).

	AsJ <sub>3</sub>	BiJ <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SbJ <sub>3</sub>
<i>a</i>	8,25	8,14	6,69	8,21
α	51° 40'	54° 50'	52° 30'	54° 15'

## Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

**H. 11.** Kadmiumchlorid-Typus  $\text{CdCl}_2$  (rhomboedr. Koord.).

1 Molekül in der Zelle, 1 Parameter.

Schichtengitter ähnlich dem  $\text{CdJ}_2$ -Typus (H. 5.).

	$\text{CdCl}_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{MnCl}_2$	$\text{NiBr}_2$	$\text{NiCl}_2$	$\text{NiJ}_2$	$\text{ZnCl}_2$
$a$	6,35	6,16	6,19	6,22	6,20	6,46 <sub>5</sub>	6,12	6,92	6,32
$\alpha$	$36^\circ 40'$	$33^\circ 26'$	$33^\circ 33'$	$33^\circ 30'$	$34^\circ 32'$	$33^\circ 20'$	$33^\circ 30'$	$32^\circ 40'$	$34^\circ 40'$

**H. 12.** Korund-Typus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rhomboedr. Koord.).

2 Moleküle in der Zelle, 2 Parameter.

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_3$
$a$	5,12	5,3 <sub>5</sub>	5,42	5,47	5,42	5,4 <sub>5</sub>
$\alpha$	$55^\circ 17'$	$55^\circ 0'$	$55^\circ 17'$	$55^\circ 43'$	$56^\circ 50'$	$53^\circ 49'$

**H. 13.** Caesiumdichlorojodid-Typus  $\text{CsJCl}_2$  (rhomboedr. Koord.).

1 Molekül in der Zelle, 1 Parameter.

	$\text{CaCN}_2$	$\text{CsJCl}_2$	$\text{NaHF}_2$	$\text{NaN}_3$
$a$	5,11	5,46	5,05	5,48 <sub>1</sub>
$\alpha$	$43^\circ 50'$	$70^\circ 42'$	$40^\circ 2'$	$38^\circ 43'$

**H. 14.** Calcit-Typus  $\text{CaCO}_3$  (rhomboedr. Koord.).

2 Moleküle in der Zelle, 1 Parameter.

	$\text{CaCO}_3$	$\text{CdCO}_3$	$\text{CoCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{ZnCO}_3$
$a$	6,36 <sub>1</sub>	6,11	5,71	5,82	5,74	5,61	5,84	6,32	5,62
$\alpha$	$46^\circ 7'$	$47^\circ 24'$	$48^\circ 14'$	$47^\circ 45'$	$48^\circ 3'$	$48^\circ 10'$	$47^\circ 20'$	$47^\circ 15'$	$48^\circ 20'$

Verwandte Gittertypen:

1 Molekül in der Zelle:  $\text{KBrO}_3$   $a = 4,40_3$ ,  $a = 86^\circ 0'$ ,  
 und  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$   $a = 6,0_0$ ,  $a = 47^\circ 30'$ .  
 Dolomit

**H. 15.** Phenakit-Typus  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (rhomboedr. Koord.).

6 Moleküle in der Zelle, kein Parameter.

	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	$\text{Li}_2\text{BeF}_4$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$
$a$	7,68	8,15	8,77	8,77	8,6 <sub>9</sub>
$\alpha$	$108^\circ 1'$	$107^\circ 40'$	$108^\circ 10'$	$108^\circ 10'$	$107^\circ 45'$

Zahlentafel 51. II. Teil (Fortsetzung).

H. 16. Sonstige hexagonale Gittertypen.

	Zahl der Moleküle pro Zelle	Zahl der Parameter	<i>a</i>	<i>c/a</i>	
AlCl <sub>3</sub> . . . . .	1	1	3,48	2,45	
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12	11	5,56	4,06	
CrCl <sub>3</sub> . . . . .	6	5	6,02	2,87	
CuS . . . . .	6	2	3,80	4,32	
Fe <sub>3</sub> P . . . . .	3	2	5,82 <sub>5</sub>	1,68 <sub>7</sub>	
Fe <sub>2</sub> W . . . . .	4	3	4,72 <sub>7</sub>	1,63	
Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub> . . . . .	8	11	4,73	5,44 <sub>5</sub>	ebenso Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub> 4,74 und 5,40 <sub>7</sub> rhomboedr. Koord.
Hg . . . . .	1	—	<i>a</i> = 3,00	<i>α</i> = 70° 32'	
HgS (Zinnober) . . . . .	3	2	4,1 <sub>4</sub>	2,29	
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Alaun (wasserfrei) . . . . .	1	5	4,70 <sub>6</sub>	1,69 <sub>2</sub>	ebenso Fe- und Cr- Alaune
LaF <sub>3</sub> . . . . .	6	3	7,16 <sub>3</sub>	1,02 <sub>3</sub>	ebenso CeF <sub>3</sub> , NdF <sub>3</sub> usf.
MgTiO <sub>3</sub> . . . . .	1	5	<i>a</i> = 5,4 <sub>0</sub>	<i>α</i> = 55° 1'	rhomboedr. Koord.
MgZn <sub>2</sub> . . . . .	4	2	5,15	1,64 <sub>6</sub>	ebenso FeBe <sub>2</sub> , 4,22 u. 1,62 und MgNi <sub>2</sub> 4,81 und 1,65
NiS (Millerit) . . . . .	3	4	<i>a</i> = 5,63 <sub>6</sub>	<i>α</i> = 116° 35'	rhomboedr. Koord.
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	2	5	5,44 <sub>1</sub>	1,12 <sub>7</sub>	
PtCu . . . . .	16	—	<i>a</i> = 7,56	<i>α</i> = 90° 54'	rhomboedr. Koord.
Se . . . . .	3	1	4,33 <sub>7</sub>	1,14 <sub>0</sub>	
SiC I. . . . .	15	10	3,09 <sub>5</sub>	12,26	} drei verschiedene Modifikationen
SiC II. . . . .	6	3	3,09 <sub>5</sub>	4,90 <sub>2</sub>	
SiC III. . . . .	4	2	3,09 <sub>5</sub>	3,26 <sub>0</sub>	
SiO <sub>2</sub> (α-Quarz) . . . . .	3	4	4,89	1,10	unterhalb 575° C
SiO <sub>2</sub> (β-Quarz) . . . . .	3	4	5,01	1,09 <sub>1</sub>	oberhalb 575° C
SiO <sub>2</sub> (β-Tridymit) . . . . .	4	1	5,03	1,63 <sub>3</sub>	
Te . . . . .	3	1	4,44 <sub>5</sub>	1,33 <sub>0</sub>	gleiches Gitter wie Se
WS <sub>2</sub> . . . . .	2	1	3,1 <sub>8</sub>	3,93	ebenso MoS <sub>2</sub> 3,15 und 3,90 (Schichtengitter)

V. Monokline Gitter.

M. Einzelheiten dieser meist viele Parameter enthaltenden Gittertypen siehe im Strukturbericht.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>β</i>	Zahl der Moleküle in der Zelle	
AgMnO <sub>4</sub> . . . . .	5,66	8,27	7,12	92° 30'	4	(Gips)
CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	10,47	15,15	6,51	151° 33'	4	
CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O . . . . .	15,45	13,08	20,04	104° 40'	16	
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O . . . . .	15,34	12,98	20,02	104° 15'	16	
KClO <sub>3</sub> . . . . .	4,65	5,59	7,09	109° 38'	2	
MgWO <sub>4</sub> . . . . .	4,68	5,66	4,92	89° 40'	2	analog bei Ersetzung von Mg durch Co, Fe, Mn, Ni, Zn
PbCrO <sub>4</sub> . . . . .	7,10	7,40	6,80	117° 58'	4	je nach Zusammen- setzung <sup>1</sup>
Glimmer . . . . .	5,1—5,3	8,9—9,2	10,0—10,2	98—100°	—	

<sup>1</sup> Bei Margavit und Muskowit ist der *c*-Wert zu verdoppeln.

Die Elemente, insbesondere die Metalle, kristallisieren häufig in einem kubisch-flächenzentrierten oder in einem kubisch-raumzentrierten Gitter (Abb. 145 bzw. 144) oder in einem hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung (Abb. 212)<sup>1</sup>. Diese Anordnung entsteht durch Aufeinanderpacken von gleich großen starren Kugeln, derart, daß die Lage ihrer Mittelpunkte eine hexagonale Symmetrie aufweist. Alle drei Typen sind Gitter mit großen Koordinationszahlen; unter der „Koordinationszahl“ versteht man die Zahl der nächsten, gleich weit entfernten Nachbarn eines Atomes (z. B. 12 im kubisch-flächenzentrierten, 8 im kubisch-raumzentrierten Gitter).

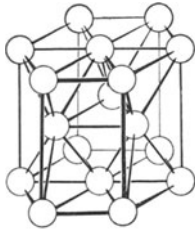


Abb. 212. Magnesium.

Chemische Salze von der Formel  $AB$  zeigen oft das Gitter des Steinsalztypus (Abb. 213), das durch Ineinanderstellen von zwei flächenzentriert-kubischen Gittern aus Natrium- bzw. Chloratomen entsteht. Die Gitterpunkte sind von elektrisch geladenen Atomen (Ionen,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) besetzt. Jedes Natriumatom ist von sechs gleich weit entfernten Chloratomen umgeben; das gleiche gilt entsprechend von jedem Chloratom. Man kann also einem bestimmten Chloratom kein bestimmtes Natriumatom zuordnen und etwa als Molekül zusammenfassen. Die Fälle, in denen eine Atomgruppe im Gitter als Molekül abgegrenzt erscheint, sind überhaupt bei anorganischen Strukturen selten; ein Beispiel ist der

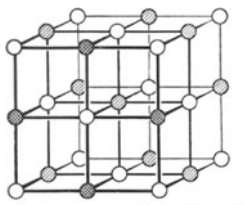
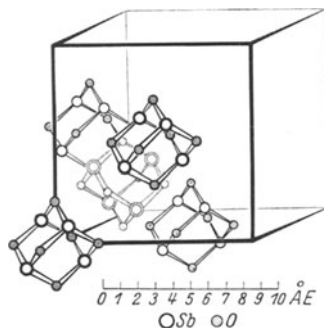


Abb. 213. Steinsalz.

Senarmonit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , bei dem deutlich der Molekülverband  $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_2$  zu erkennen ist (Abb. 214). Bei den organischen Stoffen sind dagegen die

Abb. 214. Senarmonit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

„Molekülgitter“<sup>2</sup> häufig. Die Bindungskräfte, die im Molekül die Atome zusammenhalten, sind wesentlich stärker als die Bindung der Moleküle aneinander; dementsprechend sind die Abstände der zu einem Molekül gehörenden Atome im Gitter deutlich kleiner als die Entfernungen zwischen Atomen verschiedener Moleküle (Abb. 215, Urotropin). Als Gitterbausteine können auch Radikale, elektrisch geladene Gruppen von Atomen, auftreten; z. B. das Radikal  $\text{CO}_3$  im

<sup>1</sup> Die Abb. 212 bis 218 sind dem Strukturbericht von Ewald und Hermann in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., 1927, entnommen.

<sup>2</sup> Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei betont, daß auch in diesen Fällen die Lage der Atome sich strukturtheoretisch aus einer Ineinanderstellung von einfachen Translationsgittern ergibt, deren Gitterpunkte mit Atomen besetzt sind.

Kalkspat ( $\text{CaCO}_3$ ) oder die Gruppe  $\text{PtCl}_6$  im hexachloroplatinsauren Kalium  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (Abb. 216).

Elemente und Verbindungen, die in verschiedenen Modifikationen vorkommen, besitzen verschiedene Gitter. Zinksulfid  $\text{ZnS}$  kristallisiert z. B. als Mineral Zinkblende kubisch, als Mineral Wurtzit hexagonal. Für die Grundvorstellungen der Kohlenstoffchemie wichtig ist die Verschiedenheit des Gitters von Diamant und von Graphit.

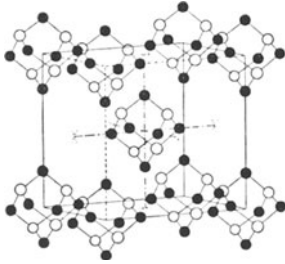


Abb. 215. Urotropin ( $\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).

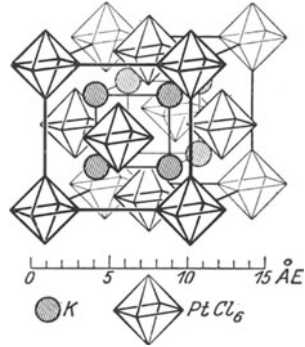


Abb. 216. Hexachloroplatinsaures Kalium ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ).

Im Diamant besetzen die Kohlenstoffatome in Vierergruppen die Ecken von Tetraedern, aus denen dann nach Abb. 217 das ganze kubische Gitter aufgebaut ist. Jedes Kohlenstoffatom hat vier Nachbarn in einem Abstand von 1,54 Å. Die Strukturforschung bestätigt damit

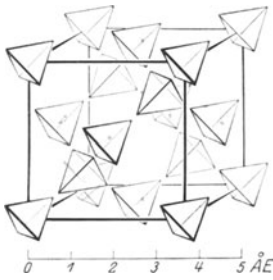


Abb. 217. Diamant.

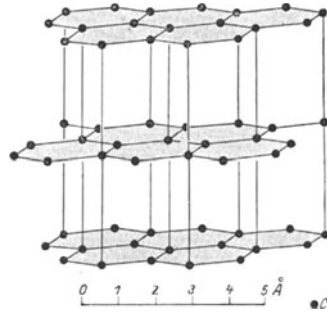


Abb. 218. Graphit.

erstens die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und zweitens die zur Erklärung der aliphatischen organischen Verbindungen von van't Hoff entwickelte Vorstellung der vier tetraedrisch vom Kohlenstoffatom ausgehenden Valenzrichtungen. Das Graphitgitter (Abb. 218) besteht aus einzelnen, in Richtung der hexagonalen Achse ziemlich weit voneinander entfernten Schichten, parallel zu denen sich die Kristalle leicht aufspalten lassen. Jede Schicht besteht aus einem Netz von regulären Sechsecken mit der Seitenlänge 1,43 Å, wobei jeder Eckpunkt von

einem Kohlenstoffatom eingenommen ist. Hier liegen unverkennbar Beziehungen vor zu dem Baustein der aromatischen Verbindungen der organischen Chemie, dem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Benzolring; hierauf wird noch näher eingegangen werden.

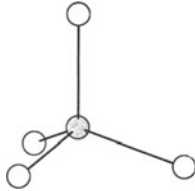


Abb. 219. Tetraedrische Anordnung der Atomgruppe  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ .

Eine besondere Bedeutung hat die Röntgenstrukturforschung auf dem Gebiet der Silikatchemie erlangt. Der Aufbau der Silikate aus Atomgruppen und die Gesetzmäßigkeit der Verwandtschaft war lange völlig dunkel. Da bei einem Lösungsvorgang der Zusammenhalt der konstituierenden Atomgruppen zerstört wird, konnte die klassische Chemie nur die Formel der chemischen Zusammensetzung ermitteln. Viele Silikate haben gleiche chemische Zusammensetzung, zeigen aber im festen Zustand verschiedene physikalische Eigenschaften.

W. L. Bragg ist es im Verein mit seinen Mitarbeitern gelungen, durch systematische Röntgenstrukturuntersuchungen den Schlüssel für die

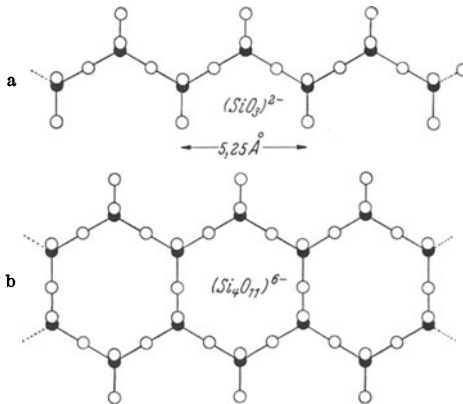


Abb. 220a und b.  
a Kettenförmige Anordnung aus  $(\text{SiO}_3)^{2-}$   
b Netzförmige Anordnung  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$   
(nach W. L. Bragg).

Erschließung der Silikatstrukturen zu finden: In allen Silikaten tritt die Atomgruppe  $\text{SiO}_4$  als Gitterbaustein auf; die Vielfältigkeit der Silikate beruht auf den mannigfachen Möglichkeiten, diese Baugruppen in einem Gitter miteinander zu verflechten, z. B. in Form einer Kette, eines Netzes usw. Die Baugruppe  $\text{SiO}_4$  besteht aus einem Siliziumatom<sup>1</sup>, das tetraederförmig von vier Sauerstoffatomen in einem Abstand von  $1,6 \text{ \AA}$  (Abb. 219) umgeben ist. Silizium ist vierwertig, Sauerstoff zweiwertig; die  $\text{SiO}_4$ -Gruppe hat daher vier negative freie Ladungen, mit denen

andere geladene Atome, z. B. Metallionen, gebunden werden können.

Im einfachsten Fall sind diese Gruppen einzeln, von Metallionen umgeben, in das Gitter eingebaut wie z. B. im Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$ . Werden zwei Tetraeder aus je einer  $\text{SiO}_4$ -Gruppe an der Spitze miteinander verbunden, so daß sie ein Sauerstoffatom gemeinsam haben, so entsteht die Baugruppe  $\text{Si}_2\text{O}_7$  mit 6 negativen Ladungen. Als Beispiel für die Möglichkeiten der Verbindung von mehr als zwei solcher Tetraeder ist in Abb. 220a eine kettenförmige Anordnung gezeichnet, wie sie z. B. bei Diopsid  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  vorkommt. Nach links und rechts hat man sich

<sup>1</sup> In bestimmten Fällen kann das Si-Atom durch Al oder Be ersetzt werden.

diese Kette durch das ganze Gitter hin endlos fortgesetzt zu denken; oben und unten sind in der Zeichnung die Metallionen anzufügen, die die Bindung zu den Nachbarketten herstellen. Jedes Tetraeder hat mit je zwei Nachbartetraedern ein Sauerstoffatom gemeinsam; dadurch entsteht die Baugruppe  $\text{SiO}_3$ . Eine Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Sechseringen findet sich bei den Asbesten (Abb. 220 b); Baugruppe ist hier  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ . Durch weiteren Ausbau der Sechseringe zu einem ebenen Flechtwerk erhält man die Struktur des Glimmers mit seiner guten Spaltbarkeit parallel zur Schicht der Sechseringe. Eine systematische Untersuchung der Verkettungsmöglichkeiten führt schließlich zu einem dreidimensionalen Netz von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern; als Beispiel sei der Quarz  $\text{SiO}_2$  genannt. So ist die Silikatchemie durch die Röntgenforschung geradezu zu einem Musterbeispiel für klar übersehbare Strukturgesetze geworden.

Wie in der Silikatchemie ist auch in der organischen Chemie die Verschiedenheit der Stoffe wesentlich durch eine Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Atomgruppen bedingt, so daß die Formel der chemischen Zusammensetzung kein eindeutiges Kennzeichen ist. Die Verhältnisse liegen für die Röntgenstrukturuntersuchung weniger günstig als bei den Silikaten; die organischen Kristallgitter sind durchweg recht verwickelt (niedere Symmetrie, Atomlagen mit vielen Parametern). Die Orte der Atome Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff können wegen der geringen Unterschiede im Streuvermögen dieser Elemente nur bei genauen Intensitätsmessungen voneinander unterschieden werden. Das Wasserstoffatom, das nur ein streuendes Elektron besitzt, entzieht sich auch bei den verbesserten Methoden der Röntgenstrukturuntersuchung einem sicheren Nachweis<sup>1</sup>. Deshalb hat sich die Erforschung der organischen Strukturen erst verhältnismäßig spät entwickelt. In den letzten Jahren gelang es W. H. Bragg und seinen Mitarbeitern durch den Einsatz des ganzen Rüstzeuges der neuzeitlichen Strukturforschung (Absolutmessung der Interferenzintensitäten, Aufnahme einer möglichst großen Zahl von Reflexen, Bestimmung der Ladungsverteilung im Gitter durch Fourier-Analyse) an einigen wichtigen Strukturen wie z. B. Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  und Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  vollständige Bestimmungen der Atomlagen durchzuführen. Beide monoklin kristallisierende Stoffe gehören zur Klasse der aromatischen Verbindungen und sind aufgebaut aus Benzolringen. Das Hauptergebnis der sehr sorgfältigen Röntgenbestimmung ist die vorzügliche Bestätigung einer Grundvorstellung der organischen Chemie: Der Benzolring ist ein ebenes reguläres Sechseck, dessen Eckpunkte von je einem Kohlenstoffatom besetzt sind. Es sind dieselben Sechseringe, die die Basisebenen des Graphitgitters bilden.

<sup>1</sup> Bei der Bestimmung der Ladungsverteilung durch Fourier-Analyse beträgt der Meßfehler im günstigsten Fall etwa die halbe Ladung eines Elektrons (Anthracen- und Durolostruktur nach Robertson).

Auch der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist beim Benzolring (1,41 Å im Anthrazen) praktisch derselbe wie im Graphit (1,42 Å).

Bei den aliphatischen Verbindungen sind bisher hauptsächlich die Kettenmoleküle der Paraffine und Fettsäuren untersucht worden (Müller, Shearer, Trillat u. a.). In Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß die Form der organischen Kristallstrukturen stark von der Gestalt des Moleküls beeinflusst wird, werden hier Elementarzellen beobachtet, deren eine Kante außerordentlich lang ist. Die Möglichkeit, die Moleküle durch Anlagerung von  $\text{CH}_2$ -Gruppen gleichartig zu verlängern, ermöglicht eine genaue Messung der Molekülform.

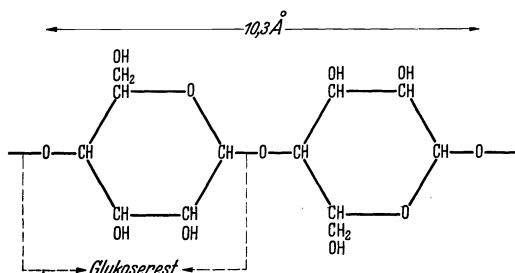


Abb. 221. Verkettung von zwei Glukoseresten  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

In den Paraffinen von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  nimmt das Molekül in Richtung der größten Kante der rhombischen Elementarzelle jedesmal um 1,27 Å zu, wenn eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe angelagert wird (Hengstenberg). Nach einer genaueren Röntgenbestimmung von Müller an dem Paraffin  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  besteht das Molekül aus einer Zickzackkette von 29 Kohlenstoffatomen. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ist der gleiche wie im Diamantgitter (1,54 Å) und der Zickzackwinkel ist gleich dem Winkel zwischen den tetraedrischen Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms im Diamantgitter. Die tetraederförmige Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamant ist der Prototyp der Kohlenstoffbindung in den aliphatischen Verbindungen, geradeso wie die Sechseringe im Graphit für die aromatischen Bindungen.

Der Weg, den die Röntgenstrukturuntersuchung in der organischen Chemie einzuschlagen hat, ist ein anderer als in der anorganischen. Infolge der starken inneren Bindungskräfte im organischen Molekül bleibt dieses beim Schmelzen und Lösen als Einheit erhalten. Die Strukturuntersuchung kann daher weitgehend die Erkenntnisse der Stereochemie mitverwerten und sie ist geradezu gezwungen dies zu tun, da eine vollständige organische Strukturbestimmung äußerst mühevoll ist. Absolute Bestimmungen werden daher auf Einzelfälle beschränkt werden können; in der Mehrzahl wird bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen von bestimmten stereochemisch wahrscheinlichen Atom-Anordnungen im Gitter ausgegangen werden können, indem die Verträglichkeit oder Unverträglichkeit der angenommenen Atomlagen mit den beobachteten Interferenzen geprüft wird.

Von den hochpolymeren Stoffen (Faserstoffe, Eiweißstoffe u. a.) ist der Aufbau der Zellulose Gegenstand zahlreicher Untersuchungen



gewesen; die Zellulose ist als Hauptbestandteil der Pflanzenfaser von größter Wichtigkeit für die Erforschung der organischen Lebensvorgänge und hat neuerdings auch technische Bedeutung für die Herstellung der Kunstseide erlangt. Die chemische Formel der Zellulose lautet  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , wobei  $n$  wegen des hohen Molekulargewichtes eine große Zahl sein muß, deren Betrag aber unbekannt ist. Nach chemischen Untersuchungen von Haworth und von Staudinger besteht das Zellulosemolekül aus Ketten von Glukoseresten  $C_6H_{10}O_5$ , die immer ein O-Atom gemeinsam haben (Abb. 221). Außen sind an den Sechseringen noch Gruppen von OH und  $CH_2$  angehängt. Die kristalline

Natur der Zellulose und ihrer Verwandten wurde erstmals von Polanyi nachgewiesen. Bei senkrechter Durchstrahlung der Fasern mit Röntgenstrahlen einheitlicher Wellenlänge ergaben sich Röntgenreflexe von der für eine Fasertextur<sup>1</sup> kennzeichnenden Anordnung, d. h. die einzelnen Fasern bestehen aus einer großen Zahl von Kriställchen (Mizellen genannt), die mehr oder weniger gut mit einer bestimmten kristallographischen Richtung parallel zueinander liegen. Da die Genauigkeit der Einstellung in die ideale Lage gering ist, sind die Interferenzflecken recht verwaschen, wodurch die Sicherheit der Auswertung stark beeinträchtigt wird. Die Identitätsperiode in Richtung der Faserachse mit  $10,3 \text{ \AA}$  ist dagegen gut meßbar. Die Elementarzelle des Gitters ist monoklin und hat die Abmessungen

$$a = 8,3 \text{ \AA}, \quad b = 10,3 \text{ \AA}, \quad c = 7,9 \text{ \AA}, \quad \beta = 84^\circ.$$

Aus den von anderen organischen Verbindungen bekannten Abständen der C—C-Atome bzw. der C—O-Atome schließen Meyer und Mark auf die in Abb. 222 dargestellte Atomanordnung der Zellulose. In Richtung der Faserachse wird die Elementarzelle durchzogen von Ketten von Glukoseringen; immer nach jedem zweiten Ring (vgl. Abb. 221) wiederholt sich die Anordnung. Der Masse nach kommen 4 Glukosereste auf die Elementarzelle. Ob die Ebene der Ringe parallel zur  $a$ -Kante oder zur  $b$ -Kante (Astbury) verläuft, ist von nebensächlicher Bedeutung. Eine prinzipielle Schwierigkeit besteht dagegen darin, daß die Elementarzelle offenbar nur den Bruchteil der Masse eines Moleküls enthält, das nach seinem sonstigen chemischen Verhalten sehr viel größer sein muß. Aus diesem und aus anderen Gründen ist das Modell nicht unbestritten geblieben.

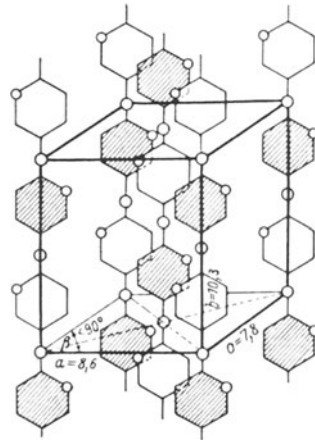


Abb. 222. Gitterzelle der Zellulose nach Meyer und Mark.

<sup>1</sup> Näheres über Fasertexturen siehe Abschnitt 28.

Neuere Untersuchungen von Staudinger, Hengstenberg und Sauter an einfacheren Kettenmolekülen (Polyoxymethylen), von denen sich Einkristalle herstellen ließen, lassen einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit erkennen: es werden zwei Gruppen von Röntgenreflexen beobachtet; die erste Gruppe rührt her von der ganzen ein Molekül umfassenden Kettenlänge also von der „wahren“ Grundzelle des Gitters, die zweite von der periodischen Wiederkehr von Atomgruppen im Molekül. Wird die Kettenlänge durch Anlagerung vergrößert, so behalten die Reflexe der zweiten Art ihre Lage auf dem Bild bei, während sich die Reflexe der ersten Art zu kleineren Winkeln hin verschieben und immer mehr der Primärstrahlrichtung nähern. Da nach der röntgenographischen Kristallgrößenbestimmung von Hengstenberg und Mark eine Zellulosemizelle mehr als 100 Glukosereste in Richtung der Faserachse enthält, so ist zu vermuten, daß die von der Periodizität des ganzen Zellulosemoleküls verursachten Reflexe von der Primärstrahlrichtung praktisch nicht mehr getrennt werden können. Dazu kommt, daß möglicherweise die Länge des Moleküls in den verschiedenen Mizellen nicht gleich ist. Wenn die Röntgenuntersuchung auch noch kein endgültiges Ergebnis in bezug auf den Zelluloseaufbau geliefert hat, so hat sie doch wesentliche Fortschritte in der Erkenntnis gebracht. Darüber hinaus aber ist sie von großem diagnostischem Wert beim präparativen Arbeiten auf diesem Gebiet; sie ermöglicht die Identifizierung von schwer unterscheidbaren Verbindungen, die nähere Verfolgung der Prozesse der Merzerisierung der Baumwolle, der Nitrierung von Zellulose u. a., so daß z. B. in der Kunstseideherstellung die Röntgenaufnahme teilweise als laufende Prüfung Anwendung findet.

Als besonders wichtig sind ferner die Strukturergebnisse von Astbury an Keratin zu erwähnen. Keratin ist der Hauptbestandteil von Haaren, Wolle, Horn. Die starke Änderung der Eigenschaften von Keratin bei Einwirkung von mechanischen Kräften oder von Wasserdampf ist strukturell darin bedingt, daß die Ringanordnung der Atome aufbricht und in Zickzackketten übergeht<sup>1</sup>. Ähnliche Formänderungen von Molekülen sind wahrscheinlich auch die Ursache der von Katz schon früher an gedehntem Kautschuk beobachteten auffallenden Erscheinungen; wird Kautschuk auf das Doppelte seiner Länge oder mehr gedehnt, so wird er kristallin, wie das Auftreten scharfer Röntgenreflexe zeigt. Es bildet sich eine Fasertextur aus. Bei weiterer Dehnung ändert sich nur die Intensität, nicht aber die Lage der Reflexe. Nach Aufheben der Dehnung liefert der Kautschuk wieder, wie im ursprünglichen Zustand, das für einen amorphen Körper typische Röntgenbild eines diffusen Schwärzungsringes.

---

<sup>1</sup> Nach Astbury beruht hierauf auch das „Dauerwellen“ von Haaren.

## B. Grundzüge der Kristallchemie.

Die Aufgabe der Kristallchemie ist es, die Zusammenhänge zwischen dem inneren Aufbau der Kristalle und ihren chemischen Eigenschaften zu ermitteln. Dieses Teilgebiet der Kristallographie ist noch in starker Entwicklung begriffen, da erst die Röntgenstrukturforschung die experimentellen Voraussetzungen für kristallchemische Überlegungen in größerem Umfange geschaffen hat. Einige besonders wichtigen Probleme sind im folgenden kurz geschildert.

Schon in den Anfangsjahren der Strukturbestimmung wurde von W. L. Bragg die Frage nach der Raumerfüllung der Atome in Kristallgittern aufgeworfen. Denkt man sich in erster Näherung die Atome als starre Kugeln und die Atomabstände im Gitter immer so groß, daß diese Kugeln sich eben berühren, so erhält man aus den Atomabständen der Gitterstruktur den Wirkungsradius eines Atomes dadurch, daß der Atomabstand gleich der Summe der Atomradien gesetzt wird. Um zu Zahlenwerten zu gelangen, muß man von Gittern ausgehen, in denen nur eine Atomart vorkommt (Gitter der Elemente). Das von Bragg aufgestellte Gesetz der Konstanz der Atomradien<sup>1</sup>, wonach jeder Atomart eine vom Gittertyp unabhängige Raumbeanspruchung zukommt, hat sich nur als eine sehr rohe Näherung erwiesen. Dies ist ohne weiteres verständlich, da die Verschiedenheit der Bindungskräfte in den Gittern hierbei nicht berücksichtigt ist.

Von V. M. Goldschmidt wurden dann auf Grund von systematischen Kristallstrukturbestimmungen die Grenzen der Gültigkeit des Atomradiengesetzes klargestellt und die Einflüsse der Gitterbindungskräfte auf den Atomradius ermittelt. Ein Vergleich der an verschiedenen Gittertypen ermittelten Radiengrößen, ausgehend von den refraktrometrisch von Wasastjerna erhaltenen Zahlenwerten für das Fluorion und das Sauerstoffion führte zu einer Klasseneinteilung der Gittertypen; innerhalb einer Klasse sind die so ermittelten Atomradien für eine Atomart bis auf einige Prozente konstant, während sie von einer Klasse zur anderen sich stark verändern, z. B. für Magnesium um fast das Doppelte.

I. Klasse NaCl-Gittertyp	II. Klasse ZnS-(Zinkblende)-Typ
CsCl- ..	C-(Diamant)-Typ
CaF <sub>2</sub> - ..	ZnS-(Wurtzit)-Typ
TiO <sub>2</sub> - ..	Cu <sub>2</sub> O-(Cuprit)-Typ.
	Elemente mit flächenzentriertem und raumzentriertem kubischem Gitter und mit hexagonaler dichtester Kugelpackung.

Maßgebend ist in erster Linie der Ladungszustand des Atomes, ob das Atom als elektrisch neutrales Gebilde im Gitter vorkommt oder

<sup>1</sup> Betreffs des Unterschiedes zwischen dem „scheinbaren“ Atomradius (Wirkungsradius) und dem „wahren“ Atomradius vgl. H. Grimm: Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 466. 1927.

als positives bzw. negatives Ion. Gibt ein neutrales Atom ein, zwei, drei ... Elektronen ab, so entsteht ein positives Ion mit ein, zwei, drei ... positiven elektrischen Ladungen. Ein negatives Ion wird gebildet, wenn das Atom Elektronen aufnimmt. Der Wirkungsradius eines Ions nimmt mit zunehmender negativer Ladung zu und mit zunehmender positiver Ladung ab.

In der ersten Klasse finden sich hauptsächlich Salze und ähnliche Verbindungen, von denen aus anderen Gründen schon angenommen werden muß, daß sie aus geladenen Atomen (Ionen) bestehen (heteropolare Bindung). Die zweite Klasse enthält Gitter, wie z. B. Diamant, bei denen man aus chemischen Überlegungen das Auftreten von Ionen ausschließen muß. Die Gitterpunkte sind von neutralen Atomen besetzt (homöopolare Bindung). Bei den Elementen mit flächenzentriert-kubischem, raumzentriert-kubischem Gitter oder hexagonaler dichtester Kugelpackung liegt meist eine dritte <sup>1</sup> Art von Bindung vor, die metallische Bindung, von der später noch ausführlicher die Rede sein wird. Die zunächst empirisch aufgefundene Klasseneinteilung ist innerlich bedingt durch Verschiedenheiten in der Art der Gitterbindung.

Bei eingehender Untersuchung werden innerhalb jeder Klasse zwischen den einzelnen Gittertypen kleine Unterschiede in dem Wirkungsradius einer Atomart beobachtet. Es ist ein deutlicher Einfluß der Koordinationszahl (Zahl der nächsten Nachbarn des Atomes im Gitter) vorhanden; unter sonst gleichen Verhältnissen wird aus einem Gitter mit größerer Koordinationszahl ein etwas größerer Wert des Atomradius erhalten (Zahlentafel 52).

Zahlentafel 52. Einfluß der Koordinationszahl auf den Atom- bzw. Ionenradius.

Metallische Gitter: Gittertyp . . . . .	Hexagonale dichteste Kugelpackung, flächenzentriert- kubisch	Raumzentriert- kubisch	
Koordinationszahl . . . . .	12	8	—
Relativzahlen des Atomradius . . .	1,00	0,97	—
<hr/>			
Ionengitter: Gittertyp . . . . .	CsCl	NaCl	CaF <sub>2</sub>
Koordinationszahl . . . . .	8	6	4 (8) <sup>2</sup>
Relativzahlen des Ionenradius . . .	1,00	0,97	0,94

Eine Zusammenstellung von Zahlenwerten für Atom- und Ionenradien ist in Zahlentafel 53 enthalten. Die Atomradien sind bezogen

<sup>1</sup> Zwischen den drei genannten Bindungsarten treten noch Übergangszustände auf.

<sup>2</sup> In CaF<sub>2</sub>-Gittern ist jedes F-Atom von 4 Ca-Atomen und jedes Ca-Atom von 8 F-Atomen umgeben.

Zahlentafel 53. Atom- und Ionenradien nach Goldschmidt (in Å).

Elemente	Atomradius <sup>1</sup>	Ionenradius <sup>2</sup>	Elemente	Atomradius <sup>1</sup>	Ionenradius <sup>2</sup>
H	—	1,27-	Rh	1,34	0,69+++
He	—	—	Pd	1,37	—
Li	1,56	0,78+	Ag	1,44	1,13+
Be	1,13	0,34++	Cd	1,52	1,03++
C*	0,77	—	In	1,57	0,92+++
N*	0,71	—	Sn	1,58	2,15---- 0,74++++
O	—	1,32--	Sb	1,61	0,90+++
F	—	1,33-	Te	—	2,03-- 0,89++++
Na	1,92	0,98+	J	—	2,20- 0,94++++
Mg	1,60	0,78++	Cs	2,74	1,65+
Al	1,43	0,57+++	Ba	2,24	1,43++
Si	1,17	0,39++++ 1,98----	La	1,87	1,22+++
S	—	0,34+++++ 1,74--	Ce	1,83	1,18+++ 1,02++++
Cl	—	1,81-	Pr	—	1,16+++ 1,00++++
K	2,36	1,33+	Nd	1,82	1,15+++
Ca	1,96	1,06++	Sm	—	1,13+++
Sc	—	0,83+++	Eu	—	1,13+++
Ti	1,46	0,64++++	Gd	—	1,11+++
V	1,35	0,61++++	Tb	—	1,09+++ 0,89++++
Cr	1,28	0,65+++	Dy	—	1,07+++
Mn	1,30	0,91++ 0,52++++	Ho	—	1,05+++
Fe	1,27	0,83++ 0,67+++	Er	1,87	1,04+++
Co	1,26	0,82++	TuI	—	1,04+++
Ni	1,24	0,78++	Yb	—	1,00+++
Cu	1,28	—	Lu(Cp)	—	0,99+++
Zn	1,37	0,83++	Ta	1,46	—
Ga	—	0,62+++	W	1,41	0,68++++
Ge	1,39	0,44++++	Hf	—	—
As	1,40	0,69+++	Os	1,34	0,67++++
Se	—	1,91--	Ir	1,35	0,66++++
Br	—	1,96-	Pt	1,38	—
Rb	2,53	1,49+	Au	1,44	—
Sr	2,15	1,27++	Hg	1,55	1,12++
Y	—	1,06+++	Tl	1,71	1,49+ 1,05+++
Zr	1,60	0,87++++	Pb	1,74	1,32++ 0,84++++ 2,15----
Nb	1,47	0,69++++	Bi	1,82	—
Mo	1,40	0,68++++	Th	1,80	1,10++++
Ru	1,32	0,65++++	U	—	1,05++++

auf ein Gitter mit der Koordinationszahl 12, die Ionenradien auf die NaCl-Struktur (Koordinationszahl 6). Im allgemeinen ist eine gute Übereinstimmung mit den von Pauling aus der Ladungsverteilung im Atom theoretisch berechneten Ionenradien vorhanden. Der Atomradius zeigt einen Gang mit den Perioden des periodischen Systems der Elemente (Zahlentafel 10). Großen Atomradius haben die Elemente Na, K, Rb, Cs, die am Anfang einer Periode stehen; die kleinsten Werte zeigen die Elemente in der Mitte einer Periode. Einen besonders kleinen

<sup>1</sup> Bei homöopolarer bzw. metallischer Bindung und Zwölfer-Koordination.

<sup>2</sup> Bezogen auf NaCl-Struktur.

\* Bei homöopolarer bzw. metallischer Bindung bei Vierer-Koordination.

Wert hat Kohlenstoff, was für die Legierungsbildung von Eisen von Wichtigkeit ist.

Größere Abweichungen von dem Normalwert des Atomradius können auftreten, wenn ein Ion auf das andere polarisierend wirkt, d. h. durch sein elektrisches Feld die Elektronenhülle des anderen Iones deformiert. In AgCl und ähnlichen Halogenverbindungen sind die Atomabstände z. B. kleiner als zu erwarten ist; das Ag-Ion übt eine starke polarisierende Wirkung auf das große Cl-Ion aus. In Radikalen (z. B.  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ) ist häufig aus dem gleichen Grund der Atomabstand gegenüber der Summe der normalen Atomradien verkürzt.

Das Gesetz der Konstanz der Atomradien mit den erwähnten Einschränkungen ist in zweifacher Hinsicht für die Entwicklung der Strukturforschung bedeutungsvoll geworden. Es ist einmal ein nützliches Hilfsmittel für die Bestimmung einer unbekanntem Struktur; von den nach der Raumgruppentafel möglichen Atomanordnungen können die Fälle ausgeschieden werden, welche nicht den für die betreffenden Atomarten erforderlichen Raum bieten. Ferner ergeben sich aus den Atomradien wichtige Schlüsse in bezug auf die Verwandtschaft von Strukturen (Goldschmidt). Unter Ausschluß von Atomen mit besonders großer Polarisationswirkung lassen sich die Existenzbereiche von Strukturtypen mit zwei Atomarten durch Angabe von Grenzwerten des Verhältnisses  $V$  der beiden Atomradien festlegen. Diese Grenzwerte können durch Betrachtungen über die dichteste Packung von Atomen theoretisch abgeleitet und mit der Erfahrung verglichen werden. Es ist z. B. zu erwarten, für Verbindungen von der Formel  $AX$  ein Gitter mit der

Koordinationszahl	3,	wenn	$V = 0,15_5$	bis	$0,22_5$	ist,
	„	4,	„	$V = 0,22_5$	bis	$0,41_4$ „
	„	6,	„	$V = 0,41_4$	bis	$0,73_2$ „

Tatsächlich kristallisiert Bornitrid ( $V = 0,21$ ) in einem Gitter mit 3er, Aluminiumnitrid ( $V = 0,39$ ) in einem mit 4er und Scandiumnitrid ( $V = 0,51$ ) in einem mit 6er Koordination.

Dieses Radienquotientengesetz hat sich im großen und ganzen bei Ionengittern und verwandten Strukturen gut bestätigt. Bei metallischen Strukturen sind dagegen im allgemeinen andere Faktoren bestimmend als die Größe des Atomradius.

Bei einer bestimmten Gruppe von Metallverbindungen, besonders bei Verbindungen von Cu, Ag, Au einerseits mit den Elementen Zn, Cd, Hg andererseits, ist die Zahl der von beiden Partnern für den Gitterbau zur Verfügung gestellten Valenzelektronen, bezogen auf die Zahl der Atome, der entscheidende Faktor. Nach der Hume-Rotheryschen Regel bildet sich eine bestimmte Kristallstruktur dann, wenn das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl der Atome einen für diese

Struktur charakteristischen Wert aufweist. Der CsCl-Gittertyp findet<sup>1</sup> sich z. B. bei CuZn, Cu<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Sn. In CuZn kommen wegen der Zweiwertigkeit des Zinks auf 2 Atome zwei Valenzelektronen, eines vom Zn und eines vom Cu; das Verhältnis ist also  $V = \frac{3}{2}$ . Aluminium ist dreiwertig; die vier Atome von Cu<sub>3</sub>Al liefern zusammen  $3 + 3 = 6$  Valenzelektronen, so daß sich wieder  $V = \frac{3}{2}$  ergibt. Dasselbe gilt für Cu<sub>5</sub>Sn, da das vierwertige Zinn vier Valenzelektronen beisteuert. Bei einem anderen Gittertyp von Metallverbindungen (z. B. Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) lautet die Bedingung  $V = \frac{21}{13}$ ; bei Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> kommen auf 13 Atome  $5 + 2 \cdot 8 = 21$  Valenzelektronen. Die Zahl der für die Gitterbindung notwendigen Valenzelektronen kann von der normalen chemischen Wertigkeit des Elements abweichen. Die Eisen- und Platinmetalle liefern z. B. bei der Bildung einer Hume-Rotheryschen Verbindung kein Valenzelektron. Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> hat die gleiche Struktur wie Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>; die 26 Atome müssen 42 Valenzelektronen haben, damit  $V = \frac{21}{13}$  wird; in allen beobachteten Fällen tritt Zink zweiwertig auf, so daß dem Eisen die Valenzelektronenzahl 0 zugeschrieben werden muß. Für diesen zunächst überraschenden Fall gibt es eine ganze Reihe von Beispielen. Auch Messungen der magnetischen Eigenschaften von Metallegierungen (Vogt) sprechen für die Richtigkeit der Deutung.

Kristallchemisch bemerkenswert sind ferner die Einlagerungsverbindungen (Hägg). Metalloide von besonders kleinem Atomradius (H, B, C, N) können in die Lücken eines Gitters von Metallatomen mit hoher Koordinationszahl eingelagert werden, ohne daß das Metallgitter sehr wesentlich verändert wird. Als Beispiel ist in Abb. 223 die Struktur von CaC<sub>2</sub> dargestellt; in das flächenzentriert kubische Gitter des Kalziums sind die kleinen Kohlenstoffatome paarweise eingelagert (v. Stackelberg). Die kubische Zelle wird dabei verzerrt zu einer tetragonalen mit dem Achsenverhältnis  $\frac{c}{a} = 1,16$ .

Im Gegensatz zu diesem ganz gesetzmäßig erfolgenden Einbau von Fremdatomen sind z. B. die Kohlenstoffatome im Eisengitter zufallsmäßig auf die Gitterlücken verteilt; wieviele davon besetzt sind, hängt von dem Kohlenstoffgehalt ab. Man spricht hier von einem Einlagerungsmischkristall, wobei zunächst<sup>2</sup> unter Mischkristall ganz allgemein der Aufbau eines gemeinsamen Gitters durch Atome verschiedener

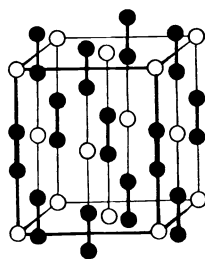


Abb. 223.  
Gitterzelle von CaC<sub>2</sub>  
nach v. Stackelberg.

<sup>1</sup> Bei Cu<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Sn ist die Kantenlänge der Gitterzelle zu verdoppeln.

<sup>2</sup> Wegen der Abgrenzung der Begriffe „Mischkristall“ und „Metallverbindung“ siehe Abschnitt 25 A.

Art bei regelloser Verteilung der Atomarten verstanden wird. Es gibt zwei Arten von Mischkristallen, die in der Reihenfolge der Häufigkeit ihres Vorkommens aufgezählt sind:

1. Substitutionsmischkristalle.
2. Einlagerungsmischkristalle.

Der Vorgang der Aufnahme von fremden Atomen in ein Gitter wird in der Metallkunde „feste Lösung“ genannt, in Analogie zu dem Vorgang der Lösung eines Salzes in einer Flüssigkeit.

Bei dem schon erwähnten Einlagerungsmischkristall ist die maximale Löslichkeit für Fremdatome beschränkt; sie ist erreicht, sobald alle

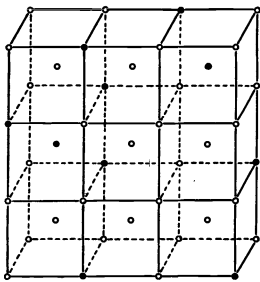


Abb. 224.  
Mischkristall aus Molybdän und  
Wolfram. ○ W-Atome,  
● Mo-Atome.

Gitterlücken besetzt sind. Die Atome des ursprünglichen Gitters behalten ihre Plätze bei; der Mischkristall enthält also dann mehr Atome in der Elementarzelle. In diesen Fällen wird das ursprüngliche Gitter etwas aufgeweitet, d. h. die Gitterkonstante nimmt mit wachsender Konzentration der aufgenommenen Atome zu.

Bei den Substitutionsmischkristallen ändert sich die Zahl der Atome in der Elementarzelle nicht. An die Stelle eines Atomes des ursprünglichen Gitters tritt ein Fremdatom. An welchen Gitterpunkten Atomsubstitutionen eintreten, ist dem Zufall überlassen. Im ganzen Kristall sind es immer gerade soviel Punkte, als sich nach dem Gehalt an Fremdatomen ergeben müssen. Im Höchsthfall können alle Gitterplätze von Fremdatomen eingenommen sein. Eine lückenlose Mischkristallreihe liegt vor, wenn eine Mischkristallbildung bei jeder beliebigen Konzentration der beiden Elemente stattfindet. Als Beispiel eines Substitutionsmischkristalles zeigt Abb. 224 ein raumzentriert-kubisches Wolframgitter, das Molybdänatome auf einzelnen Gitterpunkten in regelloser Verteilung enthält. Voraussetzung für eine lückenlose Mischkristallbildung ist immer eine Gleichheit des Gittertypus der beiden Komponenten. Bei Salzen tritt als zusätzliche Bedingung hinzu, daß die Differenz der Atom- bzw. Ionenradien nicht größer sein darf als etwa<sup>1</sup> 5% (Grimm). Bei metallischen Mischkristallen sind andere Faktoren maßgebend (Dehlinger); Gold und Aluminium haben z. B. fast gleichen Atomradius und bilden keine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wohl aber Gold und Kupfer, deren Atomradien um 10% verschieden sind.

Zwischen den beiden Fällen Substitutionsmischkristall und Einlagerungsmischkristall kann durch Messung der Dichte und der Gitter-

<sup>1</sup> Bei gewöhnlichen Temperaturen.



konstante eine experimentelle Entscheidung getroffen werden, wie das folgende Beispiel zeigt:

Kupfer mit 1% Silberzusatz.

Dichte  $\rho = 8,92_8$ , Gitterkonstante  $a = 3,614 \text{ \AA}$  (Weinbaum).

I. Fall (Atomsubstitution).

Flächenzentriert-kubisches Kupfergitter mit 4 Atomen in der Zelle. Bei Berechnung der auf die Zelle entfallenden Atommasse ist ein dem Konzentrationsverhältnis Silber zu Kupfer entsprechendes mittleres Atomgewicht  $A$  einzusetzen. Sind  $p_1$  und  $p_2$  die Gewichtsprozente und  $A_1$  und  $A_2$  die Atomgewichte, so gilt

$$A = \frac{100}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2}}. \quad (73)$$

Somit für  $p_1 = 99, \quad p_2 = 1,$   
 $A_1 = 63,57, \quad A_2 = 107,88, \quad A = 63,83.$

Aus Gl. (43) folgt dann für  $\rho = 8,92_8$ ,

$$a_{\text{ber}} = 3,613_8 \text{ \AA}.$$

II. Fall (Einlagerung).

In der Zelle sind im Durchschnitt enthalten 4 Cu-Atome und sovieler Ag-Atome, als dem prozentualen Gewichtsverhältnis Silber zu Kupfer in der Legierung entspricht: auf 63,57 g Cu kommen  $\frac{1}{99} \cdot 63,57 = 0,64 \text{ g Ag}$ . Es ist als mittleres Atomgewicht einzusetzen

$$A = 63,57 + 0,64 = 64,21.$$

Aus Gl. (43) ergibt sich hieraus für  $\rho = 8,92_8$

$$a_{\text{ber}} = 3,6207 \text{ \AA}.$$

Gemessen wurde  $a = 3,614 \text{ \AA}$ . Die feste Lösung von Silber in Kupfer ist also ein Mischkristall mit Atomsubstitution.

Die Gitterkonstantenänderung bei Substitutionsmischkristallen kann aus der Vegardschen Additivitätsregel berechnet werden; die Änderung ist proportional der Zahl der eingebauten Fremdatome. Die Gitterkonstante des Mischkristalles ist

$$a = \frac{c_1 a_1 + c_2 a_2}{100}, \quad (74)$$

wobei  $a_1$  und  $a_2$  die Gitterkonstanten der Komponenten und  $c_1$  bzw.  $c_2$  den Atomprozentgehalt bedeuten. (Die Zahl der Atomprozente gibt an, wieviel Prozent der gesamten Atome der betreffenden Atomart angehören; es ist<sup>1</sup> also, wenn  $p_1$  und  $p_2$  die Gewichtsprozente sind

<sup>1</sup> Zahlenbeispiel: Kupfer mit 10% (Gewichts-%) Silber enthält 6,15 Atom-% Silber, nämlich

$$\left. \begin{array}{l} A_1 = 63,57, \quad p_1 = 90 \\ A_2 = 107,88, \quad p_2 = 10 \end{array} \right\} \text{ also } c_2 = 6,14_5.$$

$$c_1 = \frac{\frac{p_1}{A_1}}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2}} \cdot 100. \quad (75)$$

Eine analoge Formel ergibt sich für  $c_2$ .

Setzt man in der Gl. (74)  $c_2 = 100 - c_1$ , so erhält man

$$a = a_2 + \frac{(a_1 - a_2)}{100} c_1. \quad (76)$$

Die Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit von den Atomprozenten  $c_1$  der einen Atomart ist somit eine gerade Linie, z. B. Gold-Platin (Abb. 225). Die Voraussetzung der Vegardschen Regel, daß die Atome als starre Kugeln betrachtet werden dürfen, ist nicht überall streng erfüllt. In

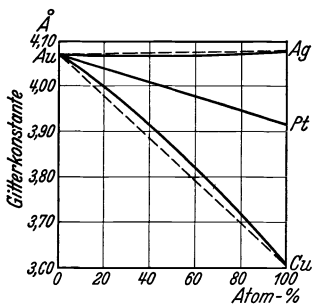


Abb. 225. Änderung der Gitterkonstante von Mischkristallen nach Stenzel und Weerts.

einigen Fällen, z. B. Gold-Kupfer, verläuft die Kurve (Abb. 225) nach oben gekrümmt (konkav), statt der theoretisch geforderten, gestrichelten Geraden. Es tritt eine Gitteraufweitung ein. In anderen Fällen, z. B. Silber-Gold zieht sich das Gitter bei der Mischkristallbildung ein wenig zusammen; die Kurve (Abb. 225) hängt nach unten durch. Ganz ungültig ist die Gl. (74) für die lückenlose Reihe Fe-V (Wever-Jellinghaus).

Zum Schluß sei noch ein kurzer Überblick über die verschiedenen Bindungsarten in Kristallgittern gegeben. Abgesehen von der seltenen Bindung durch die schwachen van der Waals'schen Kräfte (z. B. bei den kondensierten Edelgasen) treten drei verschiedene Bindungsarten auf, zwischen denen sich mannigfache Übergangsformen finden:

1. Heteropolare Bindung oder Ionenbindung; elektrostatische Kräfte wirken zwischen entgegengesetzt geladenen, elektrisch abgeschlossenen Gebilden nach Art der Anziehung von elektrisch geladenen Kugeln; Beispiel: NaCl und andere Salze.

2. Homöopolare Bindung oder Atombindung, auch Valenzbindung genannt; je ein Elektron<sup>1</sup> der beiden zu bindenden Atome wird zu einem Elektronenpaar gekoppelt, das die Bindung besorgt. Es ist die typische Bindung der organischen Chemie, deren Valenzstriche je einem solchen Elektronenpaar entsprechen.

3. Metallische Bindung. Jedes Atom gibt aus der äußersten Schale ein oder mehrere Elektronen (Valenzelektronen) ab, die zwischen den Atomrümpfen im Gitter frei beweglich sind und die Träger der elektrischen Leitfähigkeit bilden. Ein einzelnes Elektron kann nicht irgendwie einem bestimmten Atom zugeordnet werden. Im Silbergitter kommt

<sup>1</sup> Die beiden Elektronen müssen nach den Bedingungen der Quantenmechanik verschiedene „Spinrichtung“ haben.

z. B. auf jedes Atom nur ein freies Elektron und trotzdem sind mit jedem Atom zwölf Nachbaratome verbunden. Man kann sich die Wirkung dieses Sommerfeldschen Elektronengases bildlich so vorstellen, wie die Bindung von Ziegelsteinen durch den Zementmörtel. Außerdem sind noch Bindungskräfte von dem Atomrumpf auf die Valenzelektronen und auf die benachbarten Atomrümpfe zu berücksichtigen (Bernal, Dehlinger).

Die Bindungsarten 1. und 2. werden als Hauptvalenzbindungen bezeichnet. Jedes Atom kann nicht mehr als eine bestimmte Anzahl von Ionen oder Atome bilden; ist dies der Fall, so sind alle Valenzen abgesättigt. Ein Na-Ion hat eine positive Ladung; diese wird kompensiert durch die negative Ladung eines einwertigen Ions, wie z. B. Cl. Das entstehende Gebilde ist elektrisch neutral und übt auf die Umgebung keinerlei elektrostatischen Anziehungskräfte aus. Die vier äußeren Elektronen des Kohlenstoffatoms können im Höchstfall durch Elektronenpaarbildung vier neutrale Atome homöolar binden; dann sind alle Valenzen abgesättigt.

Bei der metallischen Bindung gibt es dagegen keine solche Absättigung<sup>1</sup>. Dies hat zur Folge, daß der Begriff chemische Verbindung nicht unmittelbar auf das Metallgebiet übertragen werden darf, wie von Dehlinger im einzelnen dargelegt wurde. Die Übergänge zwischen den zwei im klassischen Gebiet der Chemie scharf trennbaren Begriffen, Mischkristall und Verbindung, sind bei den Metallen ganz fließend, worauf im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen werden wird.

## 25. Struktur von Legierungen.

### A. Gleichgewichtszustände.

Das Gefüge der Metalle und Legierungen ist im thermischen Gleichgewichtszustand bestimmt durch die Art und das Mengenverhältnis der darin enthaltenen Kristallgitter. Für den Fall des Gleichgewichtes<sup>2</sup> zeigt das „Zustandsschaubild“ einer Legierung (z. B. Abb. 229) in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur verschiedene durch Grenzlinien getrennte Zustände mit verschiedenen Eigenschaften (Festigkeit, Härte, elektrische Leitfähigkeit, Aussehen des mikroskopischen

<sup>1</sup> Die metallische Bindung und die van der Waalsche Bindung heißen daher „Nebervalenzbindungen“.

<sup>2</sup> Gleichgewicht ist vorhanden, wenn die betreffenden Kristallarten dauernd nebeneinander bestehen können, ohne gegenseitig ihre Eigenschaften zu ändern; Gleichgewicht wird erreicht durch genügend langsames Abkühlen der erstarrten Schmelze. Treten Umwandlungen von Kristallarten im festen Zustand auf, so kann die Wärmebehandlung Tage und Wochen erfordern. Oft ist es dann zweckmäßiger abzuschrecken und von unten her durch langsames Anwärmen sich dem Gleichgewichtszustand zu nähern. Betreffend der nicht im Gleichgewicht befindlichen „Übergangszustände“ vgl. Abschnitt 25 B.

Schliffbildes usw.). Die Atome der Elemente einer Legierung vermögen je nach dem Konzentrationsverhältnis verschiedene Kristallarten (in Abb. 229 mit griechischen Buchstaben bezeichnet) miteinander zu bilden. Bei „binären“ Legierungen (Legierungen aus zwei Elementen) können in einem Zustandsfeld höchstens zwei Kristallarten, bei „ternären“ Legierungen (Legierung aus drei Elementen) höchstens drei gleichzeitig vorkommen<sup>1</sup>. Zustandsfelder mit nur einer Kristallart (z. B. die weißen Felder mit Buchstaben in Abb. 229) heißen „homogene“ Gebiete, Felder mit mehr als einer Kristallart (z. B. die gestrichelten Felder in

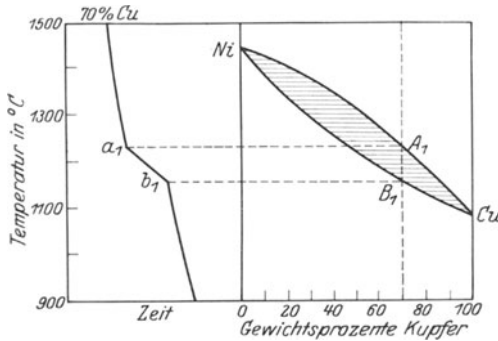


Abb. 226. Zustandsschaubild von Cu-Ni nach Goerens.

Abb. 229) „heterogene“ Gebiete. Je nach der Zahl der im Gleichgewichtsfall bei einer Temperatur und Konzentration gleichzeitig vorhandenen Kristallarten spricht man auch von einphasigen, zweiphasigen, dreiphasigen Gebieten. Auf der Röntgenstrukturaufnahme treten im ersten Fall nur Interferenzen eines Gitters, im zweiten Fall solche

von zwei und im dritten Fall solche von drei Gittern nebeneinander auf. Einige einfachen Beispiele mögen das Wesen des Zustandsschaubildes noch anschaulicher machen.

In dem Zustandsschaubild des Systems Kupfer-Nickel (Abb. 226) ist bei Temperaturen oberhalb der Linie  $A_1$  (Liquiduslinie genannt) nur Schmelze vorhanden, während unterhalb der Linie  $B_1$  (Soliduslinie) alles zu einem festen Körper erstarrt ist. In dem schraffierten Zwischengebiet ist die Legierung zum Teil flüssig, zum Teil fest. Diese Grenzlinien werden erhalten durch die thermische Analyse, d. h. durch die Messung der Temperaturänderung während des Erstarrungsvorganges. Im linken Teil der Abb. 226 ist die Temperatur einer erstarrenden Legierung mit 70% Kupfer in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die beiden Knickpunkte  $a_1$  und  $b_1$  in der Abkühlungskurve bezeichnen den Beginn und das Ende der Ausscheidung von festem kristallinem Stoff. Die Abkühlung muß langsam vor sich gehen, damit alle Kristalle nach beendeter Erstarrung den gleichen Kupfergehalt von 70% annehmen können. Zu Beginn der Erstarrung scheiden sich Kristalle aus mit geringerem Kupfergehalt, etwa mit 45% Kupfer (Schnittpunkt der Horizontalen durch  $A_1$  mit der Soliduslinie). Erst die zuletzt gebildeten Kristalle (Punkt  $B_1$ )

<sup>1</sup> Dies folgt aus der Gibbs'schen Phasenregel der Thermodynamik. Jede Kristallart entspricht einer Phase; bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur bleiben als Freiheitsgrade nur die Konzentrationen.

haben schon bei ihrer Entstehung einen Kupfergehalt von 70%. Die vorher gebildeten Kristalle mit geringerem Kupfergehalt nehmen aus der immer kupferreicher werdenden Schmelze durch Diffusionsvorgänge soviel Kupfer auf, bis ihre Konzentration 70% erreicht, wenn die ganze Schmelze fest geworden ist. Für diesen Konzentrationsausgleich ist aber eine gewisse Zeit erforderlich.

Unterhalb der Linie  $B_1$  ist unter der Voraussetzung einer genügend langsamen Abkühlung immer nur ein Gitter vorhanden, nämlich das flächenzentriert-kubische Gitter des Kupfer-Nickel-Mischkristalles, dessen Gitterkonstante mit wachsendem Kupfergehalt zunimmt. Kann der erwähnte Konzentrationsausgleich durch

Diffusion nicht ausreichend erfolgen, so sind nebeneinander mehrere Mischkristalle mit etwas verschiedenen Konzentrationen und dem entsprechend verschiedenen Gitterkonstanten vorhanden<sup>1</sup>. Die Röntgeninterferenzen sind stark verbreitert; bei Debye-Scherrer-Aufnahmen entstehen verwachsene Bänder infolge der Überlagerung vieler scharfer Debye-Ringe. Es ist daher notwendig durch mehrstündiges Glühen der erschmolzenen Legierung bei einer möglichst hohen Temperatur unterhalb der Soliduskurve diesen Konzentrationsausgleich nachträglich herbeizuführen und dadurch das Gefüge zu „homogenisieren“.

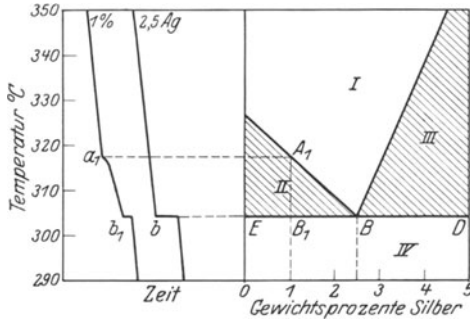


Abb. 227. Zustandsschaubild von Pb-Ag nach Goerens.

Als Beispiel eines eutektischen Gemenges sei das System Blei-Silber (Abb. 227) kurz besprochen. Das schraffierte Gebiet trennt wieder die Schmelze von den festen Legierungen. Beim Beginn der Erstarrung einer Legierung mit 1% Silber (Punkt  $A_1$ ) werden reine Bleikristalle ausgeschieden. Dadurch wird die Schmelze immer silberreicher, bis durch die fortdauernde Bildung von Bleikristallen ihr Silbergehalt schließlich 2,5% beträgt. Wie die Abkühlungskurve  $b_1$  im linken Teil der Abb. 227 zeigt, erstarrt der Rest der Schmelze nunmehr bei der gleichbleibenden Temperatur von  $304^\circ$  zu einem feinkristallinen mechanischen Gemenge (Eutektikum) von Silber- und Bleikriställchen. Bei einer Legierung von der eutektischen Zusammensetzung von 2,5% bleibt die Schmelze flüssig bis zu der eutektischen Temperatur, in diesem Fall  $304^\circ$ , um dann bei dieser Temperatur unter gleichzeitiger Ausscheidung von Kristallen beider Art zu erstarren (Abkühlungskurve  $b$ ). Das Röntgenstrukturbild zeigt bei jeder Konzentration die Reflexe von zwei nebeneinander vorhandenen Gitter, des Blei- und des Silbergitters, wobei

<sup>1</sup> Bei der mikroskopischen Gefügeuntersuchung ist dann meist eine Art „Tannenbaumstruktur“ zu sehen.

die Reflexe des in größerer Konzentration vorhandenen Elementes stärker sind.

Manche Zustandsschaubilder lassen sich in mehrere Teile zerlegen, wie z. B. das System Magnesium-Blei, das nach Grube in die zwei Systeme  $Mg-PbMg_2$  und  $Pb-PbMg_2$  aufgeteilt werden kann (Abb. 228). Jedes Teilsystem ist von gleichem Typus wie das besprochene System  $Pb-Ag$ . Die Legierung mit 81% Blei zeigt ein Maximum in der Schmelzkurve und erstarrt bei einer konstanten Temperatur; sie besteht aus einer einzigen Kristallart, deren Zusammensetzung nach der chemischen Analyse der Formel  $PbMg_2$  entspricht. Alle diese Beobachtungen sprechen

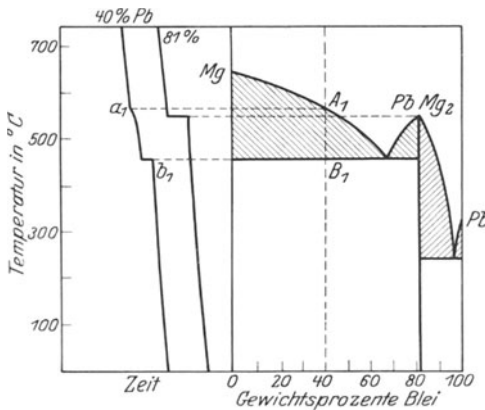


Abb. 228. Zustandsschaubild Mg-Pb nach Grube (aus Goerens).

dafür, die Legierung mit 81% Blei als eine chemische Verbindung aufzufassen. Damit im Einklang ist auch der Röntgenbefund, nach dem hier ein neues Gitter vom Typus des Flußspatgitters auftritt. Nicht immer ist die Feststellung einer Metallverbindung so einwandfrei möglich; häufig können in dem Gitter einer Verbindung auch noch Atome der beiden Komponenten gelöst werden, so daß die Verbindung chemisch nicht isoliert werden kann. Auf die viel umstrittene Frage, was

als Kennzeichen einer Metallverbindung anzusehen ist, wird später näher eingegangen werden. Von 0—81% Blei enthalten die festen Legierungen das Gitter des Magnesiums und das der Verbindung  $MgPb_2$ , bei 81% Blei nur das der Verbindung  $MgPb_2$  und bei größeren Bleigehalten als 81% das Gitter von  $PbMg_2$  und von Blei.

Die bisher besprochenen Zustandsschaubilder zeigen im festen Zustand keine weiteren Umwandlungen von Kristallarten. Diese Umwandlungsvorgänge sind oft mit erheblichen Eigenschaftsänderungen verknüpft und daher von technischer Bedeutung. Eine gewisse Klarheit wurde erst durch die Röntgenstrukturuntersuchung erreicht; die thermische Analyse versagte völlig wegen der Kleinheit der auftretenden Wärmetönungen. Dagegen machen sich Umwandlungen bei elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und mitunter auch bei magnetischen Messungen bemerkbar.

Als kennzeichnendes Beispiel eines technisch wichtigen Legierungssystemes ist in Abb. 229 das Zustandsschaubild<sup>1</sup> der Kupfer-Zinklegierungen (Messing) dargestellt, das bei Zimmertemperatur fünf

<sup>1</sup> Genaue Werte für die Lage der Grenzlinien sind in Zahlentafel 54 angegeben.

verschiedene mit griechischen Buchstaben bezeichnete Kristallarten enthält, die teils einzeln, teils zu zweien (gestrichelte Felder) auftreten. In den dunklen Zustandsfeldern ist neben je einer Kristallart flüssige Schmelze vorhanden.

Nach den Röntgenuntersuchungen von Westgren und Phragmen sind alle fünf bei Zimmertemperatur stabilen Kristallarten (Phasen) des

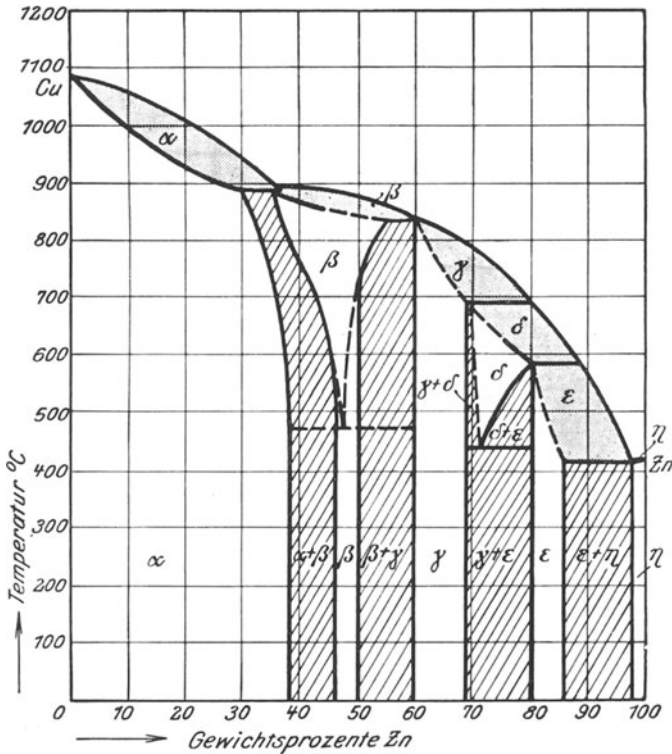


Abb. 229. Zustandsschaubild von Messing nach Czochralski.

Messings feste Lösungen von Kupfer in Zink und umgekehrt. Das Auftreten einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen ist ausgeschlossen, da Kupfer ein flächenzentriert-kubisches Gitter, Zink aber ein hexagonales Gitter aufweist. Bei Legierungen bis höchstens 39% Zink tritt der  $\alpha$ -Mischkristall auf, dessen Gitter sich nur wenig vom Kupfergitter unterscheidet (Abb. 230): einige Kupferatome sind durch Zinkatome an beliebigen Gitterpunkten ersetzt, was wegen des größeren Atomradius des Zinkatoms eine Aufweitung des Kupfergitters bedingt (für 32% Zink  $a = 3,688 \text{ \AA}$  statt  $a = 3,610 \text{ \AA}$  bei reinem Kupfer).

Im Gebiet des  $\beta$ -Mischkristalles tritt ein neues Gitter auf, das zum CsCl-Typus gehört. Hat die Legierung genau die Zusammensetzung

von 50 Atom-% Cu und 50 Atom-% Zn, so sind die Ecken einer raumzentriert-kubischen Zelle von Zn-Atomen und die Mittelpunkte der Zelle von Cu-Atomen besetzt. Bei größerem bzw. kleinerem Zinkgehalt sind in statistisch regelloser Weise einige Zinkatome durch Kupferatome und umgekehrt ersetzt. Die  $\beta$ -Mischkristalle sind feste Lösungen von Zink bzw. Kupfer in dem Gitter der Verbindung CuZn. Zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messing bestehen große Unterschiede in der Verarbeitbarkeit;  $\alpha$ -Messing läßt sich in der Kälte zu Blechen auswalzen, während  $\beta$ -Messing nur bei

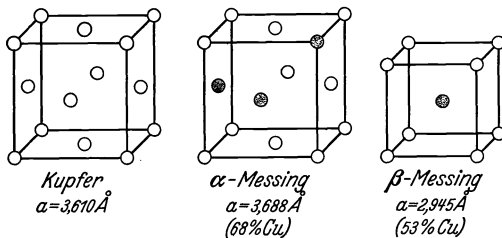


Abb. 230. Gitterzelle von Kupfer,  $\alpha$ -Messing und  $\beta$ -Messing.  $\circ$  Cu-Atome,  $\bullet$  Zn-Atome.

höheren Temperaturen einer Verformung unterzogen werden kann (Warmwalzen oder Warmziehen).

Der  $\gamma$ -Mischkristall besitzt ebenfalls ein kubisches Gitter, aber mit einer sehr großen Elementarzelle, die 52 Atome enthält. Durch Ersetzung von Zinkatomen durch Kupferatome und um-

gekehrt kann der Mischkristall seinen Aufbau der wechselnden Konzentration der beiden Komponenten anpassen.

Die  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -Mischkristalle der zinkreichen Legierungen sind in ihrem Gitter dem Zinkgitter nahe verwandt. Beide sind hexagonale dichteste Kugelpackungen; das Achsenverhältnis ist bei dem Gitter des  $\eta$ -Mischkristalls das gleiche wie beim Zinkgitter, beim  $\varepsilon$ -Mischkristall ist es etwas kleiner. In beiden Gittern können die Plätze der Zinkatome zum Teil von Kupferatomen besetzt sein, was eine leichte Kontraktion des Gitters wegen des kleineren Atomradius des Kupferatoms zur Folge hat.

Die mit  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\varepsilon$  bezeichneten Gitterstrukturen finden sich auch in anderen Legierungsreihen vor, aber innerhalb anderer Konzentrationsbereiche. Diese Verschiebung der Existenzgebiete folgt aus der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Hume-Rotheryschen Regel, daß zur Bildung jeder dieser Struktur ein bestimmtes Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl der Atome notwendig ist.

Eine Übersicht über die Röntgendaten der wichtigsten Legierungssysteme gibt eine diesem Abschnitt beigefügte von Prof. U. Dehlinger bearbeitete Zusammenstellung (Zahlentafel 54).

Als letztes Beispiel eines Zustandsschaubildes sei das für die Eisen- und Stahlgewinnung grundlegende System Eisen-Kohlenstoff (Abb. 231) kurz betrachtet. Reines Eisen kommt in mehreren Modifikationen vor, die durch griechische Buchstaben voneinander unterschieden werden:  $\alpha$ -Eisen unterhalb von  $769^\circ\text{C}$ , dann das unmagnetische  $\beta$ -Eisen, das



sich bei 906° C in  $\gamma$ -Eisen verwandelt und oberhalb<sup>1</sup> von 1401° C bis zum Schmelzpunkt bei 1528° das  $\delta$ -Eisen. Nach der Röntgenstrukturuntersuchung (Westgren und Phragmen, Wever) tritt beim Übergang vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Eisen keine Gitteränderung auf; das  $\beta$ -Eisen ist somit keine besondere Modifikation. Das  $\alpha$ - und das  $\delta$ -Eisen haben ein raumzentriert kubisches Gitter, das  $\gamma$ -Eisen ein flächenzentriert kubisches. Das  $\delta$ -Eisengebiet ist eine Fortsetzung des  $\alpha$ -Eisengebietes. Das sich zwischenschiebende  $\gamma$ -Gebiet kann durch Zusätze von anderen Elementen (Al, Cr, Mo usw.) so eingengt werden, daß das Feld des  $\alpha$ -Mischkristalles von Eisen-Chrom sich z. B. bis zu der Temperatur des Schmelzens der Legierung erstreckt (Wever). Andererseits ist es aber auch möglich durch Zusätze von Ni, Cu, Pd usf. das  $\gamma$ -Gebiet so weit auszudehnen, daß es bis zur Zimmertemperatur reicht. Man hat also beim Eisen und bei Eisenlegierungen zwei verschiedene Kristallarten  $\alpha$ -Eisen (raumzentriert kubisch) und  $\gamma$ -Eisen (flächenzentriert kubisch) vor sich, deren Existenzbereiche in starkem Umfang von dem Partner in der festen Lösung beeinflußt werden.

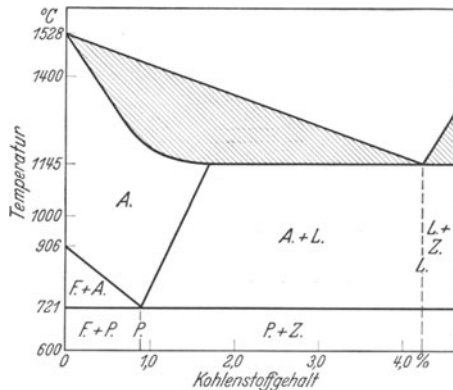


Abb. 231. Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff nach Goerens.

In dem schraffierten Gebiet der Abb. 231 ist die Legierung zum Teil fest, zum Teil flüssig. In festem Zustand sind verschiedene Kristallarten (Phasen) je nach dem Temperatur- und Konzentrationsgebiet vorhanden, die sich ineinander umwandeln können. Im einzelnen bedeuten in Abb. 231 die Zeichen

- A. = Austenit, Mischkristall des  $\gamma$ -Eisens und des Kohlenstoffes,
- Z. = Zementit, Verbindung von der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit eigenem Gittertyp (Eisenkarbid),
- F. = Ferrit,  $\alpha$ -Eisen,
- L. = Ledeburit, Eutektikum von Austenit und Zementit (mechanisches Gemenge von Mischkristallen des  $\gamma$ -Eisens mit Kohlenstoff und von Kristallen des Gitters  $\text{Fe}_3\text{C}$ ),
- P. = Perlit, Eutektikum von  $\alpha$ -Eisen und Zementit (mechanisches Gemenge vom  $\alpha$ -Eisengitter und vom Gitter des  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Die Löslichkeit von Kohlenstoff im Gitter des  $\alpha$ -Eisens ist äußerst gering; bei 700° beträgt sie nur 0,04%, bei 20° C ist sie noch kleiner.

<sup>1</sup> Die Grenzlinie zwischen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Eisen in der Nähe der Soliduslinie ist der Übersichtlichkeit wegen in Abb. 231 nicht eingezeichnet.

Im  $\gamma$ -Eisen können dagegen bis zu 1,7% Kohlenstoff gelöst werden; die so entstandenen Mischkristalle bilden den Austenit. Die Benennung der einzelnen Felder des Schaubildes ist auf Grund der thermischen und mikroskopischen Untersuchung entstanden zu einer Zeit als das Röntgenverfahren noch nicht bekannt war. Die Bezeichnungen Perlit und Ledeburit decken sich infolgedessen nicht mit bestimmten Gitterarten. Bei langsamer Abkühlung einer Eisenschmelze mit Kohlenstoff hat man stets bei jedem Kohlenstoffgehalt des in Abb. 231 gezeichneten Intervalles das Gitter des  $\alpha$ -Eisens und das Gitter des Eisenkarbids, dessen

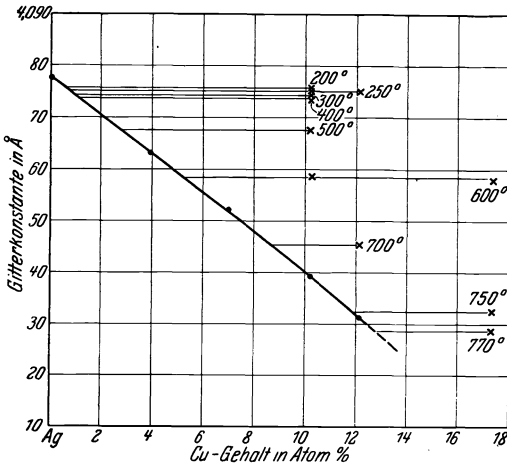


Abb. 232. Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber nach Ageew und Sachs.

Anteil mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. In bezug auf die äußere Form der Ausbildung der Kriställchen und ihrem Verhalten gegenüber dem Ätzmittel läßt sich das Gebiet unterhalb und oberhalb von 0,9% Kohlenstoff unterscheiden. Bei der Besprechung der Stahlhärtung wird im nächsten Abschnitt auf die Umwandlung zwischen kohlenstoffhaltigem  $\gamma$ -Eisen und  $\alpha$ -Eisen zurückgekommen werden. Der hierbei auftretende Gefügebestandteil

Martensit, dem der Stahl seine große Härte verdankt, ist in dem Zustandsbild der Abb. 231 nicht enthalten, weil er kein Gleichgewichtszustand ist; er ist ein instabiler Übergangszustand.

Für die Erforschung der Umwandlungen im festen Zustand hat sich die Röntgenstrukturforschung als ein äußerst wertvolles Hilfsmittel erwiesen, da die thermische Analyse wegen der Kleinheit der Wärmetönungen bei festen Umwandlungen ganz versagt.

Die Grenze der Löslichkeit im festen Zustand kann durch eine genaue Messung der Gitterkonstante aus Rückstrahlaufnahmen bestimmt werden. Durch das Austreten der Atome einer Art aus dem Gitter der in größerer Menge vorhandenen Atomart ändert sich dessen Gitterkonstante um kleine Beträge. Als Beispiel ist in Abb. 232 die Ermittlung der Löslichkeit von Kupfer in Silber nach Ageew und Sachs dargestellt. Kupfer löst bei Zimmertemperatur weniger als 1 Atomprozent, bei höheren Temperaturen dagegen bis zu 14 Atomprozent Silber. Durch Abschrecken<sup>1</sup> von kupferhaltigen Legierungen kann man

<sup>1</sup> Zur sicheren und schnellen Erreichung des Gleichgewichtszustandes werden die Legierungen von hoher Temperatur abgeschreckt, auf die betreffende Temperatur angelassen und zur Festhaltung dieses Zustandes wieder abgeschreckt.

den bei höherer Temperatur stabilen Mischkristall gewissermaßen einfrieren lassen und so seine Zusammensetzung bei Zimmertemperatur röntgenographisch bestimmen. Durch Untersuchung von Proben mit verschiedener Konzentration, die von verschiedenen Temperaturen abgeschreckt sind, erhält man den in Abb. 232 gezeichneten Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Bei 500° ändert sich z. B. die Gitterkonstante mit zunehmendem Kupfergehalt nicht mehr, sobald dieser 3 Atomprozent überschreitet. Der scharfe Knick der Kurven gibt die Grenzkonzentration der Löslichkeit genau an. Die so gewonnenen Werte sind als Grenzlinie zwischen einphasigem und zweiphasigem Gebiet<sup>1</sup> in das Zustandsschaubild (Abb. 233) eingetragen und zeigen, wie stark die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Das Verfahren kann auch zur Prüfung von Metallen auf Verunreinigungen, die in feste Lösung gehen, mit Vorteil verwendet werden. 0,01 Gewichtsprozent Kupfer in Gold bewirken z. B. eine Änderung der Gitterkonstante des Goldes um rund 0,0002 Å, was auf Rückstrahlungsaufnahmen bei Benützung einer geeigneten Wellenlänge noch deutlich nachzuweisen ist. Bei diesen Messungen sind zwei Fehlerquellen zu beachten: Abweichungen der Konzentration der Oberfläche, die allein zu den Röntgeninterferenzen bei den benützten langwelligen Strahlen beiträgt, von der mittleren chemisch analytisch bestimmten Konzentration (Wiest) und Änderungen der Gitterabmessungen durch elastische Spannungen<sup>2</sup> (Eigenspannungen), die beim Abschrecken der Proben infolge einer ungleichmäßigen Abkühlung sich bilden (Wassermann).

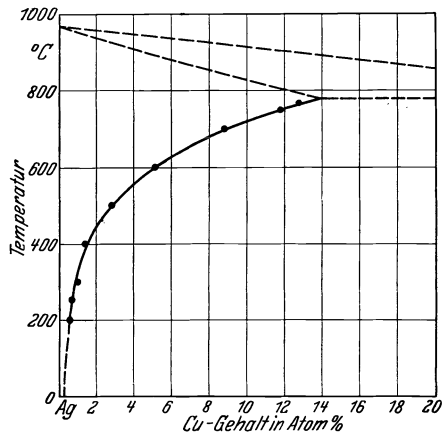


Abb. 233. Zustandsschaubild von Cu-Ag nach Ageew und Sachs.

Für die Aufstellung des Zustandsschaubildes von ternären Legierungen hat sich die Röntgenstrukturanalyse als ein besonders wertvolles Hilfsmittel erwiesen, weil sie die einzelnen Kristallarten durch alle Konzentrationsbereiche zu verfolgen und auch zu identifizieren imstande ist, während die mikroskopische Gefügeuntersuchung zwar leicht das Auftreten neuer Kristallarten feststellen, aber ihre Zuordnung

<sup>1</sup> Nach der Phasenregel kann sich die Zusammensetzung einer Kristallart im zweiphasigen Gebiet einer binären Legierung nicht ändern; der Wert der Gitterkonstante muß also der gleiche bleiben (waagerechter Teil der Kurve in Abb. 232).

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt 27.

zu den bekannten Kristallarten der betreffenden binären Systeme nicht ohne weiteres vorzunehmen vermag. Das Zustandsschaubild

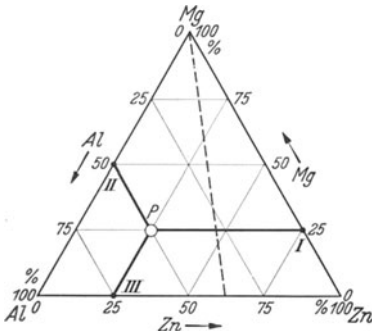


Abb. 234. Darstellung eines Dreistoffsystems mit Dreieckskoordinaten.

jeder ternären Legierung ist ein räumliches Gebilde; als Grundfläche wird zweckmäßig ein gleichseitiges Dreieck gewählt, an dessen Seiten die Konzentrationen der drei Elemente angeschrieben werden (Abb. 234). Die Temperatur wird in der Richtung senkrecht zur Grundfläche aufgetragen; die Dreiecksfläche in Abb. 234 entspricht also einer bestimmten Temperatur. Die Zusammensetzung einer Legierung P wird so erhalten, daß durch P Parallele zu den drei Dreiecksseiten gezogen werden, die mit ihnen die Schnittpunkte I, II, III bilden; die Legierung P enthält z. B. 25% Mg, 50% Al und 25% Zn. Dieses Darstellungsverfahren beruht auf dem geometrischen Satz, daß für einen jeden Punkt innerhalb eines gleichseitigen Dreieckes die Summe der drei

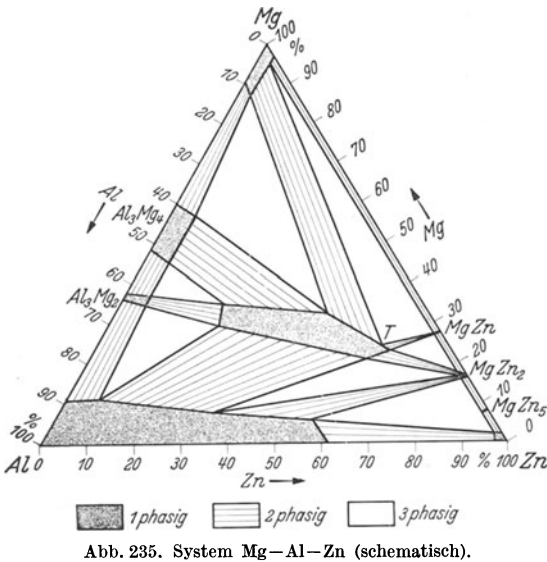


Abb. 235. System Mg—Al—Zn (schematisch).

Arme des in Abb. 234 stark gezeichneten Sternes gleich der Länge einer Dreiecksseite ist. Zwei Schnitte durch das Bild sind von besonderer Bedeutung: Gerade parallel zu einer Dreiecksseite und Gerade durch einen Eckpunkt des Dreieckes. Für Legierungen, die z. B. Punkten auf der Geraden durch I und P (und ihrer Verlängerung) entsprechen, ist der Magnesiumgehalt konstant; dasselbe gilt sinngemäß für Parallele zu den beiden anderen Seiten. Auf der gestrichelten Geraden durch eine Spitze des Dreiecks ist für alle Legierungen das Mengenverhältnis der beiden anderen Komponenten konstant; in Abb. 234 ist auf der gestrichelten Geraden stets das Verhältnis  $Zn : Al = 5 : 3$ .

Als erstes röntgenographisch erschlossenes Dreistoffsystem wurde kürzlich das Diagramm Mg—Al—Zn von Dehlinger und Riederer

zweckmäßig ein gleichseitiges Dreieck gewählt, an dessen Seiten die Konzentrationen der drei Elemente angeschrieben werden (Abb. 234). Die Temperatur wird in der Richtung senkrecht zur Grundfläche aufgetragen; die Dreiecksfläche in Abb. 234 entspricht also einer bestimmten Temperatur. Die Zusammensetzung einer Legierung P wird so erhalten, daß durch P Parallele zu den drei Dreiecksseiten gezogen werden, die mit ihnen die Schnittpunkte I, II, III bilden; die Legierung P enthält z. B. 25% Mg, 50% Al und 25% Zn. Dieses Darstellungsverfahren beruht auf dem geometrischen Satz, daß für einen jeden Punkt innerhalb eines gleichseitigen Dreieckes die Summe der drei

Arme des in Abb. 234 stark gezeichneten Sternes gleich der Länge einer Dreiecksseite ist. Zwei Schnitte durch das Bild sind von besonderer Bedeutung: Gerade parallel zu einer Dreiecksseite und Gerade durch einen Eckpunkt des Dreieckes. Für Legierungen, die z. B. Punkten auf der Geraden durch I und P (und ihrer Verlängerung) entsprechen, ist der Magnesiumgehalt konstant; dasselbe gilt sinngemäß für Parallele zu den

aufgestellt. Ausgehend von der ternären Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  wurden mehrere Schnitte durch  $T$  hindurchgelegt und die Zahl und Art der auftretenden Kristallgitter ermittelt. Das Ergebnis ist schematisch in Abb. 235 dargestellt; die Gebiete mit einer, zwei und drei nebeneinander auftretenden Kristallarten sind durch verschiedene Bezeichnung hervorgehoben. Allgemein für ternäre Systeme gelten folgende aus der Phasenregel abgeleitete Gesetzmäßigkeiten für die Gitterkonstanten (Dehlinger):

1. Im dreiphasigen Gebiet ist die Gitterkonstante jeder der drei Gitter unabhängig von der Konzentration der Elemente.

2. Im zweiphasigen Gebiet liegen die Punkte mit gleicher Gitterkonstanten auf Geraden, die mit den sog. „Konoden“<sup>1</sup> des ternären Diagrammes identisch sind. In jeder anderen Richtung ändert sich die Gitterkonstante mit der Konzentration.

3. Im einphasigen Gebiet tritt nur das Gitter eines ternären Mischkristalles auf; die Linien gleicher Gitterkonstante sind im Diagramm gekrümmte Kurven<sup>2</sup>.

Von den Umwandlungen im festen Zustand sind besonders die Atomumlagerungen in manchen Mischkristallen bei sehr langsamer Abkühlung<sup>3</sup> bemerkenswert, die zur Bildung einer „Überstruktur“ führen; die vorher auf die Gitterplätze zufällmässig verteilten Atome verschiedener Art besetzen nunmehr ganz bestimmte Plätze. Dabei ändern sich die Abmessungen des Gitters um kleine Beträge; mitunter erfolgt auch eine Änderung der Gittersymmetrie (z. B. Übergang einer kubischen Zelle in eine tetragonale mit einem Achsenverhältnis nahe bei 1; Beispiel AuCu). Gold-Kupfer bildet in allen Konzentrationen Mischkristalle mit kubisch-flächenzentriertem Gitter. Bei Legierungen mit 25 Atom-% Au und 75 Atom-% Cu bilden die Atome in dem Temperaturgebiet unterhalb von etwa 400° C, die in Abb. 236 gezeichnete Gitterzelle, die als kubisch flächenzentriert angesehen werden kann, wenn man von dem Unterschied der beiden Atomarten absieht. Die Ecken der Zelle sind von Atomen einer Art und die Mitten der Seitenflächen von den Atomen der anderen Art besetzt (Johansson und Linde). Da Gold und Kupfer ganz verschiedene Atomfaktoren haben, so heben sich jetzt die Reflexionen der Netzebenen mit gemischten

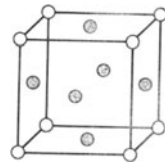


Abb. 236. Gitterzelle von  $\text{AuCu}_3$  (O Au-Atome, ● Cu-Atome) nach Johansson und Linde.

<sup>1</sup> Auf einer Konode ist durch die Konzentrationsangabe einer Phase die Konzentration der anderen Phase zwangsläufig gegeben.

<sup>2</sup> In Abb. 235 nicht eingezeichnet.

<sup>3</sup> Da die Diffusionsvorgänge im Gitter bei niedrigerer Temperatur sehr langsam verlaufen, so muß man zur Erreichung des bei niedrigeren Temperaturen stabilen Zustandes entweder ganz langsam abkühlen oder die abgeschreckte Legierung unterhalb der Umwandlungstemperatur einige Zeit anlassen.

Indizes nicht mehr wie im flächenzentriert kubischen Gitter auf. Diese gegenüber der Röntgenaufnahme des Mischkristalles zusätzlich auftretenden Reflexe heißen „Überstrukturlinien“.

In manchen Fällen muß zur Beschreibung der regelmäßigen Atomverteilung die ursprüngliche Zelle des Mischkristalles vervielfacht werden. Bei der festen Lösung von Aluminium in dem raumzentriert-kubischen Gitter des Eisens haben die Legierungen bei hohen Temperaturen eine raumzentriert-kubische Zelle von der Kantenlänge  $a$  mit regelloser Atomverteilung. Bei der Zusammensetzung 75 Atom-% Fe und 25 Atom-% Al ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) entsteht bei langsamer Abkühlung eine Atomanordnung nach Abb. 237. Die Atome beider Arten nehmen ganz bestimmte Plätze ein; die Elementarzelle des Gitters ist jetzt 8mal so groß wie vorher (Kantenlänge  $2a$ ). Die Al-Atome besetzen vier Ecken des kleinen inneren Würfels. Bei der Legierung von der Zusammensetzung  $\text{FeAl}$  werden auch noch die restlichen vier Ecken dieses inneren Würfels von Al-Atomen eingenommen. Es entsteht dann ein CsCl-Gittertypus; die Elementarzelle ist einer der

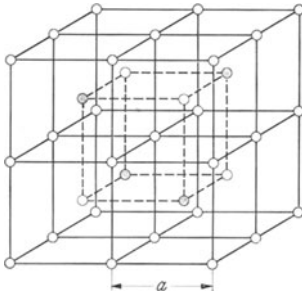


Abb. 237. Gitterzelle von  $\text{Fe}_3\text{Al}$   
(O Fe-Atome, ● Al-Atome) nach  
Bradley und Jay.

acht Würfel mit der Kantenlänge  $a$  in Abb. 237. Der Übergang von der einen Überstruktur zu der anderen ist im einzelnen von Bradley und Jay genau verfolgt worden, so daß die Eisen-Aluminium-Legierungen das zur Zeit am besten bekannte Beispiel für Überstrukturbildungen darstellen.

Die Bildung einer Überstruktur macht sich bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durch ein spitzes Maximum bemerkbar. Diese Beobachtung und die Tatsache, daß die Überstrukturen bei bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzungen von einfachem Formelbau auftreten, gab früher Anlaß zu der Auffassung der Überstruktur als einer chemischen Verbindung. Die von Westgren und Phragmen ursprünglich vorgeschlagene einfache Unterscheidung zwischen Mischkristall und Metallverbindung — im ersten Fall sind sämtliche Atome, im zweiten Fall sind nur die chemisch identischen Atome strukturell gleichwertig — hat sich jedoch als nicht durchführbar erwiesen. Es gibt Fälle, in denen Gitterstrukturen, die sicher als Metallverbindung anzusehen sind wie z. B.  $\text{CuAl}_2$ , gar nicht bei der ihrer Formel entsprechenden Konzentration vorkommen;  $\text{CuAl}_2$  findet sich nur bei höheren Kupfergehalten als 33,3 Atom-% Cu (Bradley). Einige der strukturell mit Al-Atomen zu belegenden Gitterpunkte sind dabei von Cu-Atomen besetzt (feste Lösung von Cu-Atomen in dem  $\text{CuAl}_2$ -Gitter). Typisch für alle Metallverbindungen ist der große Konzentrationsbereich, in dem sie auftreten;

bei CuZn erstreckt sich der Homogenitätsbereich<sup>1</sup> z. B. von 46 bis 50 Gew.-% Zink, während in der klassischen Chemie eine Verbindung, z. B. NaCl, nur bei einer ganz bestimmten durch die Formel gegebenen Verhältnis der Zahl der beiden Atomarten existiert.

Der Begriff der Metallverbindung ist stark umstritten. Wie insbesondere von Dehlinger ausgehend von Betrachtungen der chemischen Affinität<sup>2</sup> gezeigt worden ist, haben die wesentlichen Unterschiede zwischen der metallischen Bindung und der Ionenbindung bzw. der homöopolaren Bindung zur Folge, daß der klassische Begriff der Verbindung auf die Metallchemie nicht übertragen werden kann.

Der Charakter als Metallverbindung wird am zweckmäßigsten beurteilt nach dem Grad der Abweichung des Gittertypus von dem der Komponenten. Die bei den Legierungen der Metalle der Mischungsgruppe<sup>3</sup> I (Bernal) (Gold, Silber, Kupfer, Platin und Eisenmetalle) untereinander auftretenden Überstrukturphasen sind dann als Vorstufen von Metallverbindungen anzusehen. Im Sinne einer in der Pfeilrichtung zunehmenden Affinität ergibt sich dann nach Dehlinger die Reihe

Mischkristall → Überstrukturphasen → Metallverbindung.

In gleicher Richtung wird der Homogenitätsbereich kleiner und die Abweichung der physikalischen Eigenschaften von denen der Komponenten größer. In einer Metallverbindung kann auch eine regellose Verteilung der Atomarten vorkommen, z. B. AgZn ( $\beta$ ). Bei den Verbindungen der klassischen Chemie ist dagegen das Gitter immer regelmäßig von den Atomen verschiedener Art besetzt. Metallatome können je nach der Art des Partners im Gitter ihren Metallcharakter einbüßen; in den Metalloxyden liegt z. B. eine typische Ionenbindung vor.

## B. Zwischenzustände und Umwandlungsvorgänge.

Bei der Verarbeitung von Legierungen können durch entsprechende Wärmebehandlung Zustände erzeugt werden, in denen ganz besonders wertvolle Werkstoffeigenschaften, z. B. große Härte und Festigkeit vorhanden sind. Eine der Hauptaufgaben der neuzeitlichen Metallkunde ist es die Richtlinien zu geben, wie eine solche „Vergütung“ erzielt werden kann und an welche Voraussetzungen sie gebunden ist. Diese technisch wichtigen Zustände sind nämlich aus dem Zustandsbild nicht zu entnehmen, weil sie instabile Zwischenzustände und keine Gleich-

<sup>1</sup> Homogenitätsbereich ist das Konzentrationsgebiet, in dem das betreffende Gitter als einzige Kristallart vorkommt, „einphasiges Gebiet“.

<sup>2</sup> Der Begriff Affinität ist entstanden als Ausdruck für den Grad der Verwandtschaft chemischer Elemente und der darin begründeten Neigung zur Verbindungsbildung; quantitativ ist die Affinität thermodynamisch definiert als die maximale Arbeit, die von der betreffenden Reaktion unter den gegebenen Bedingungen geleistet werden kann (van't Hoff).

<sup>3</sup> Dies sind die Elemente, die den stärksten Metallcharakter haben.

gewichtszustände sind. Die Angabe der chemischen Zusammensetzung der Kristallarten und ihrer Mengenverhältnisse bei einer bestimmten Temperatur reicht nicht aus, um einen Zwischenzustand eindeutig zu beschreiben. Bei einem gegebenen Anfangs- und Endzustand des Zustandsschaubildes sind die durchlaufenen Zwischenzustände von der Abkühlungs- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit abhängig. Die Kinetik der festen Umwandlungen ist erst durch die Röntgenforschung dem Verständnis erschlossen worden.

Als erste<sup>1</sup> vergütbare Legierung wurde vor rund 25 Jahren von Wilm das Duralumin empirisch gefunden. Es ist dies eine Aluminiumlegierung mit 3,5 bis 5,5% Kupfer, etwa 0,5 bis 1,5% Magnesium, 0,5% Mangan und meist bis zu 0,3% Eisen und 0,3% Silizium (als Verunreinigungen des technischen Aluminiums). Schreckt man nach Erwärmung

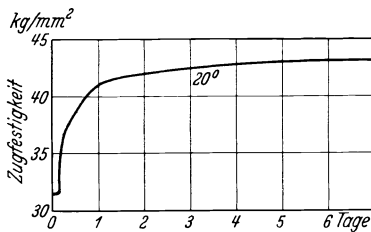


Abb. 238. Kalthärtung einer Aluminium-Kupferlegierung (Wassermann).

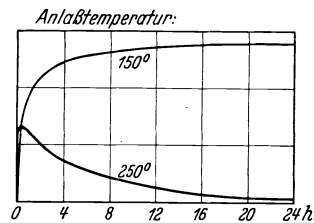


Abb. 239. Warmhärtung einer Aluminium-Kupferlegierung (Wassermann).

auf 500° C in Wasser ab, so steigt die Härte und Zugfestigkeit beim Lagern innerhalb von 1 bis 2 Tagen ganz außerordentlich an (Abb. 238) und erreicht das Doppelte der Werte des kaltverformten, unlegierten Aluminiums. Ganz ähnliche Wirkungen lassen sich bereits in einigen Stunden erreichen durch Anlassen auf Temperaturen zwischen 50° und 150° (Abb. 239). Die erforderliche Zeit zur Erreichung des Höchstwertes ist um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Wird bei zu hoher Temperatur gegläht, z. B. bei 250° C, so wird der Höchstwert nicht mehr erreicht; nach Überschreiten eines leichten Maximums geht die Festigkeit und Härte wieder zurück. Auch bei niederen Glüh-temperaturen tritt ein Abfall ein bei zu langer Dauer der Anlaßbehandlung. Man unterscheidet zweierlei Vergütungsarten<sup>2</sup> (Aushärtungsarten) bei Duralumin: die Kaltvergütung durch Lagern (natürliche Alterung) und die Warmvergütung (künstliche Alterung). Die Röntgenuntersuchung hat die Auffassung (Merica u. a.) der Vergütung als eines Ausscheidungsvorganges einer Kristallart bestätigt und im einzelnen festgestellt, daß es sich um eine Ausscheidung der Verbindung  $\text{CuAl}_2$  handelt, deren Röntgenlinien in einem sehr lange angelassenen und bereits wieder erweichten Duralumin nachgewiesen werden konnten (Schmid und Wassermann). Dem Magnesiumzusatz, der für eine

<sup>1</sup> Abgesehen von der lange bekannten Stahlhärtung.

<sup>2</sup> Die Bezeichnung Aushärtung statt Vergütung setzt sich mehr und mehr durch.



kräftige Kalthärtung des Duralumins notwendig ist, kommt nur eine reaktionsbeschleunigende Wirkung zu, während früher vermutet wurde, daß die Ausscheidung der Verbindung  $Mg_2Si$  der Träger der Vergütung sei; dies zeigt der ganz ähnliche Verlauf des Vergütungsvorganges an reinen Legierungen aus Kupfer und Aluminium (Stenzel und Weerts).

Die Aluminiumecke des Aluminium-Kupfersystems ist in dem Schaubild (Abb. 240) gezeichnet. Bei Kupfergehalten bis zu 5,5% ist bei 548° C ein einheitlicher Mischkristall, mit  $\alpha$  bezeichnet, vorhanden, der eine feste Lösung von Kupfer in dem flächenzentriert-kubischen Gitter des Aluminiums darstellt. Die Löslichkeit nimmt mit sinkender Temperatur stark ab. Bei langsamer Abkühlung einer solchen Legierung scheidet sich beim Überschreiten der Grenzlinie das Kupfer teilweise aus, und zwar in Form der Verbindung  $CuAl_2$ , die ein tetragonales Gitter besitzt. Schreckt man aber von einer Temperatur oberhalb der Grenzlinie ab, so wird die Ausscheidung unterdrückt. Beim Lagern bei Raumtemperatur oder beim Anlassen hat daher das Gitter das Bestreben sich dem bei der betreffenden Temperatur stabilen Gleichgewichtszustand zu nähern und Kupferatome auszuscheiden.

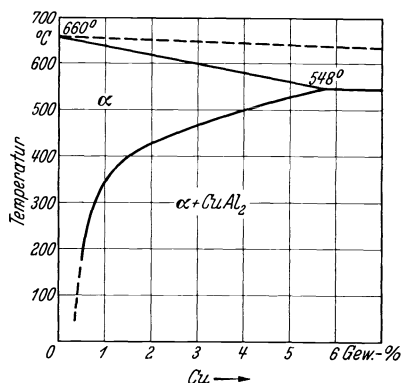


Abb. 240. Zustandsschaubild von Al-Cu nach Dix und Richardson.

Bei langsamer Abkühlung einer solchen Legierung scheidet sich beim Überschreiten der Grenzlinie das Kupfer teilweise aus, und zwar in Form der Verbindung  $CuAl_2$ , die ein tetragonales Gitter besitzt. Schreckt man aber von einer Temperatur oberhalb der Grenzlinie ab, so wird die Ausscheidung unterdrückt.

Beim Lagern bei Raumtemperatur oder beim Anlassen hat daher das Gitter das Bestreben sich dem bei der betreffenden Temperatur stabilen Gleichgewichtszustand zu nähern und Kupferatome auszuscheiden.

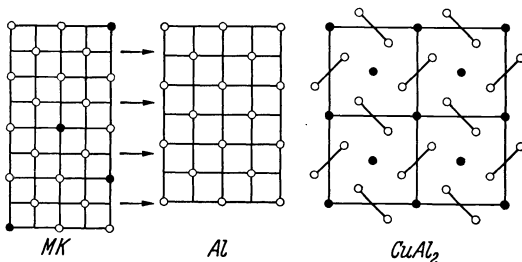


Abb. 241. Änderung der Gitterzelle bei Warmvergütung von Duralumin. (O Al-Atome, ● Cu-Atome.)

Am besten bekannt ist der Vorgang der Warmvergütung: Durch genaue Messung der Gitterkonstanten des  $\alpha$ -Mischkristalles kann der Beginn des Austrittes von Kupferatomen festgestellt und mit der Änderung der mechanischen Eigenschaften verglichen werden (v. Göler und Sachs, Stenzel und Weerts). Die Vorgänge der Gitteränderung sind in Abb. 241 schematisch dargestellt. In dem Maße, in dem Kupferatome aus dem Mischkristallgitter MK austreten, nimmt die Kantenlänge seiner Zelle, die ursprünglich  $a = 4,032 \text{ \AA}$  beträgt, zu und erreicht schließlich den Wert  $4,041 \text{ \AA}$ , der sich von dem Wert des reinen Aluminiums kaum<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nach Abb. 240 können im Aluminiumgitter bei Raumtemperatur nur noch ganz geringe Mengen von Kupfer gelöst sein. Die Änderung der Gitterkonstante ist in Abb. 241 übertrieben gezeichnet.

unterscheidet. Die ausgetretenen Kupferatome bauen dann zusammen mit Aluminiumatomen das neue Gitter des  $\text{CuAl}_2$  auf, in dem die Al-Atome paarweise zwischen Cu-Atome eingelagert sind<sup>1</sup>. Die günstigen mechanischen Eigenschaften treten bei Beginn der Änderung der Gitterkonstante auf; direkt nachweisbar wird die ausgeschiedene Kristallart  $\text{CuAl}_2$  durch ihre Röntgeninterferenzen erst dann, wenn durch längerdauernde Anlaßbehandlung ein Zusammenballen des zuerst in sehr feiner Form gebildeten  $\text{CuAl}_2$  zu größeren Kriställchen erfolgt ist; in diesem Zustand ist Härte und Festigkeit bereits wieder stark zurückgegangen.

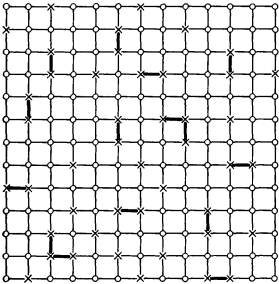


Abb. 242. Ordnungsvorgänge im Gitter bei Kaltvergütung von Duralumin nach Dehlinger. (○ Al-Atome, × Cu-Atome.)

Während die Warmvergütung zweifellos auf einem Ausscheidungsvorgang beruht, sind die Verhältnisse bei der Kaltvergütung noch nicht völlig geklärt. Es ist bisher nicht gelungen, irgendwelche Veränderungen der Gitterabmessungen nachzuweisen oder sonstige Ausscheidungen festzustellen. Andererseits sprechen Intensitätsmessungen der Röntgeninterferenzen von Hengstenberg und Wassermann dafür, daß innerhalb des Gitters Ordnungsvorgänge stattfinden, die als eine Art Vorbereitungsstadium einer Ausscheidung angesehen werden können; an einzelnen Stellen findet wahrscheinlich eine Anreicherung von Kupferatomen statt und eine Komplexbildung, wie schematisch in der Abb. 242 dargestellt ist. Durch die Störung der Gitterperiodizität treten Verspannungen des Gitters und damit Verfestigungen des Werkstoffes auf.

Nachdem einmal erkannt war, daß eine Vergütung als Folge einer Ausscheidung auftritt, ergab sich als prinzipielle Bedingung für die Vergütbarkeit einer Legierung eine mit abnehmender Temperatur sinkende Löslichkeit in festem Zustand. Auf dieser Grundlage wurden sehr viele vergütbaren Legierungen in den letzten Jahren aufgefunden.

Die inneren Vorgänge bei der an sich schon lange bekannten Härtung des Stahles wurden ebenfalls erst durch die Röntgenstrukturuntersuchung klargestellt. Stahl ist, wie erwähnt, eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen. Die große praktische Bedeutung des Stahles liegt in seiner Härtbarkeit; durch Abschrecken in Wasser oder Öl von Temperaturen oberhalb von etwa  $900^\circ \text{C}$  kann eine Steigerung der Festigkeit und der Härte auf das dreifache erreicht werden. Praktisch wichtig ist, daß die Härtung gegebenenfalls erst nach der Formgebung des Werkstückes vorgenommen werden kann. Der abgeschreckte Stahl

<sup>1</sup> Die Ebene der Al-Atome des  $\text{CuAl}_2$  Gitters ist in Abb. 241 in Richtung der tetragonalen Hauptachse auf die Ebene der Cu-Atome projiziert. Bei den beiden anderen Gittern ist dagegen nur eine Ebene gezeichnet.

zeigt bei der mikroskopischen Betrachtung ein eigenartiges nadelförmiges Gefüge, das „Martensit“ genannt wird. Die Natur des Martensites war lange umstritten; nach der einen Auffassung handelte es sich um ein mechanisches Gemenge von Eisen und Eisenkarbid in feinsten Verteilung, nach der anderen um eine feste Lösung von Kohlenstoff im Eisengitter (Honda, Le-Chatelier, Tammann). Diese Anschauung hat sich bei der Strukturuntersuchung als richtig erwiesen. Martensit ist ein instabiler Zwischenzustand, der der verschiedenen Löslichkeit des Kohlenstoffes im Gitter des  $\gamma$ -Eisens und des  $\alpha$ -Eisens seine Existenz verdankt.

In dem kubisch flächenzentrierten Gitter des  $\gamma$ -Eisens können in den Gitterlücken Kohlenstoffatome eingelagert werden bis zu einem Höchst-

gehalt an Kohlenstoff von 1,7% (bei 1145° C). Die möglichen Plätze der C-Atome im Austenit sind in der Abb. 243 mit Kreuzen bezeichnet; sie sind nicht alle wirklich besetzt. Bei raschem Durchschreiten der Grenzlinie zwischen  $\gamma$ -Eisen und  $\alpha$ -Eisen ver-

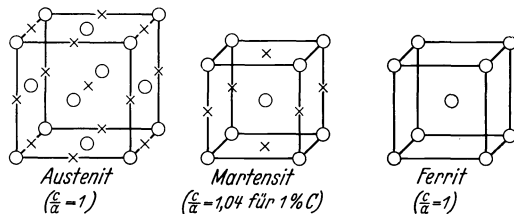


Abb. 243. Änderung der Gitterzelle bei der Martensitbildung. (O Fe-Atome, x mögliche Plätze für die Einlagerung von C-Atomen.)

wandelt sich die flächenzentrierte Zelle in eine raumzentrierte. Der auf einer Diffusion beruhende Ausscheidungsvorgang der Kohlenstoffatome aus dem Gitter braucht längere Zeit als die Gitteränderung; so entsteht bei rascher Abkühlung ein Zwischenzustand mit einer raumzentrierten Zelle, die noch den gesamten Kohlenstoff enthält, der Martensit (Abb. 243). Dieser Zwangszustand, der mit starken inneren Spannungen und einer dadurch bedingten leichten tetragonalen Verzerrung der Gitterzelle verknüpft ist, zeichnet sich durch außergewöhnliche Härte und Festigkeit aus. Diese geht sofort zurück, wenn durch Anlassen bei etwa 100° C die Kohlenstoffatome zum Austritt aus dem Gitter gebracht werden. Es entsteht dann das gewöhnliche raumzentriert-kubische Gitter des  $\alpha$ -Eisens (Ferrit).

Der Rauminhalt und die Abweichung des Achsenverhältnisses  $\frac{c}{a}$  von 1 der Martensitzelle ist um so größer, je größer der Kohlenstoffgehalt des Stahles ist (Honda, Öhmann u. a.). Zwischen der Orientierung der ursprünglichen Austenitkriställchen und der Martensit- bzw. Ferritkriställchen besteht ein kristallographischer Zusammenhang. Diese liegen mit einer (011) Ebene einer (111) Ebene des Austenitkornes und mit einer [111] Richtung einer [101] Richtung parallel (Kurdjumow und Sachs). Da es insgesamt 24 gleichwertige kristallographische Stellungen dieser Art gibt, so spaltet ein Austenitkristall in eine 24fache Lage auf. Solche kristallographischen Orientierungszusammenhänge sind bei vielen Umwandlungen röntgenographisch und zum Teil auch mikroskopisch (Mehl u. Mitarb.) festgestellt wurden; sie sind abhängig

vom Typus des Anfangsgitters und des Endgitters. Der beim Übergang vom kubisch flächenzentrierten Gitter des  $\gamma$ -Eisens zum kubisch raumzentrierten Gitter des  $\alpha$ -Eisens beobachtete Zusammenhang findet sich z. B. in umgekehrter Richtung bei der Ausscheidung des  $\alpha$ -Mischkristalles aus dem  $\beta$ -Mischkristall des Messing.

Alle Umwandlungsvorgänge lassen sich nach Dehlinger in zwei prinzipiell verschiedene Klassen einteilen:

1. Wachstumsvorgänge (zweiphasige Vorgänge).
2. Stetige Vorgänge (einphasige Vorgänge).

Für die erste Klasse, die analog zu dem Vorgang der Erstarrung einer Schmelze verläuft (Keimbildung und Wachsen der neuen Kristalle auf Kosten der alten) finden sich nur wenige Vertreter, z. B. die Umwandlung

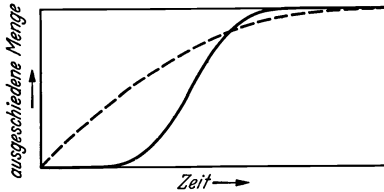


Abb. 244. Kinetische Kurven für stetige und wachstumsmäßige Umwandlungsvorgänge (schematisch).

AgZn (kub.) in AgZn (hexag.) nach Weerts oder CuPd (flächenzentriert) in CuPd (raumzentriert) nach Graf. Auf dem Röntgenbild sind die Reflexe des alten und des neuen Gitters während des ganzen Ablaufes der Umwandlung nebeneinander zu sehen. Das Volumen<sup>1</sup> der neugebildeten Kristallart nimmt mit der Zeit nach Art einer S-förmigen Kurve zu (ausgezogene

Kurve in Abb. 244). Härte und Festigkeitssteigerungen sind mit dieser Art von Umwandlung nicht verknüpft.

Bei der zweiten Klasse ändert sich die Gitterkonstante stetig vom Ausgangs- zum Endwert; auf dem Röntgenbild sind gleichzeitig immer nur Interferenzen eines einzigen Gitters sichtbar<sup>2</sup>. Das Gefüge ist nadelförmig; die Zahl der Nadeln nimmt zu, nicht aber deren Form und Größe. Das Volumen<sup>1</sup> der gebildeten Kristalle ändert sich mit der Zeit nach Art der gestrichelten Kurve in Abb. 244. Mit der Umwandlung ist eine starke Zunahme der Festigkeit und Härte und eine Abnahme der Dehnung, sowie der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Der Hauptvertreter dieser Umwandlungsklasse ist der schon besprochene Martensit. Bei der Bildung des AuCu-Gitters tritt ein tetragonaler Zwischenzustand auf, der große Ähnlichkeiten mit dem Martensit aufweist (Oshima und Sachs, Dehlinger und Graf). Hierher gehören ferner die allotropen Umwandlungen<sup>3</sup> des Kobalt und des Thallium.

Alle stetigen Umwandlungen lassen sich formal in zwei Teilvorgänge zerlegen (Dehlinger, Sachs), nämlich in

<sup>1</sup> Indirekt erschlossen aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, magnetischen Messungen, Abschätzung der Intensität der Röntgenreflexe usf.

<sup>2</sup> Dies gilt streng nur für den idealen Einkristall; beim Vielkristall kann die Umwandlung die verschiedenen Körner nacheinander erfassen, so daß Gitterzellen mit etwas verschiedenen Abmessungen gleichzeitig vorhanden sein können.

<sup>3</sup> Umwandlung von einer Modifikation in die andere.

I. eine einphasige Gitteränderung (alle Atome des Gitters gehen gemeinsam auf kürzestem Weg durch eine Gleitung in die neue Gitterform über),

II. in einen diffusionsartigen Vorgang (die Atome nehmen einen Platzwechsel vor).

Die Art der Kopplung zwischen den beiden Teilvorgängen bedingt die Art des Zwischenzustandes. Zwischen beiden kann eine große Zeitdifferenz liegen; unter Umständen kann auch ihre zeitliche Reihenfolge vertauscht sein. Bei Martensit erfolgt zuerst die Gitteränderung, dann die Atomumordnung; bei der Ausscheidung von Silber aus Kupfer läuft der Vorgang in umgekehrter Folge ab. Mitunter tritt nur einer der Teilvorgänge auf, z. B. bei der Umwandlung reiner Elemente (z. B. Co) der Vorgang I, bei der Bildung der Überstruktur von  $\text{AuCu}_3$  der Vorgang II. Aus der Tatsache, daß Änderung der Gitterform und Umordnung der Atome nicht parallel verlaufen, ist von Dehlinger auf die Existenz einer Hysteresetemperatur geschlossen worden: eine über einen Zwischenzustand führende stetige Umwandlung tritt erst bei einer Temperatur auf, die wesentlich tiefer liegt, als die für den Gleichgewichtsfall aus dem Zustandsschaubild zu entnehmende Grenztemperatur.

Schreckt man z. B. Eisen mit 1% Kohlenstoff von  $900^\circ\text{C}$  ab, so würde man nach der Abb. 231 erwarten, daß sofort nach Überschreiten der horizontalen Grenzlinie bei  $721^\circ$  die Martensitbildung einsetzt. Dies ist nicht der Fall; die Martensitbildung erfolgt erst bei  $200^\circ$  (Wever und Engel). Diese „Martensittemperatur“ ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit; sie nimmt ab mit wachsendem Kohlenstoffgehalt. Bei kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit (weniger als etwa  $400^\circ$  in der Sekunde) bildet sich überhaupt kein Martensit; Austenit geht unmittelbar in Perlit über. Diese Umwandlung gehört zur Klasse der Wachstumsvorgänge, verläuft daher verhältnismäßig langsam und zeigt keine anomale Härtesteigerung. Das Beispiel zeigt, wie eine durch Anfangs- und Endzustand gekennzeichnete Reaktion (Umwandlung des  $\gamma$ -Eisengitters in das  $\alpha$ -Eisengitter) je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit als stetige Umwandlung oder als wachstumsmäßige Umwandlung verlaufen kann (konkurrierende Umwandlungsmöglichkeiten nach Dehlinger). Bei langsamer Abkühlung hat die sofort nach Überschreiten der Grenzlinie des Zustandsschaubildes einsetzende, langsam verlaufende wachstumsmäßige Umwandlung (direkter Übergang Austenit  $\rightarrow$  Perlit) schon fast allen Stoff erfaßt, wenn die Martensittemperatur erreicht ist, unterhalb deren die stetige Umwandlung Austenit  $\rightarrow$  Martensit erfolgen kann. Bei schroffer Abkühlung hat die langsam verlaufende Wachstumsreaktion (Austenit-Perlit) keine Zeit sich auszubreiten, bis nach Überschreiten der Martensittemperatur die rasch verlaufende stetige Umwandlung Austenit  $\rightarrow$  Martensit einsetzt. Der anschließende Übergang Martensit  $\rightarrow$  Perlit ist ein diffusionsartiger Vorgang und geht langsam vor sich.

Von den eigentlichen Umwandlungsvorgängen, bei denen eine oder mehrere Kristallarten sich in neue Kristallarten umsetzen, pflegt man meistens die Ausscheidungsvorgänge abzutrennen; das Grundgitter, aus dem die Atome austreten, die ein neues Gitter bilden, bleibt praktisch ungeändert bestehen, abgesehen von einer kleinen Änderung der Gitterkonstante. Die Metalle verhalten sich ganz verschieden je nach ihrer Vorgeschichte<sup>1</sup>. Die Ausscheidungsvorgänge verlaufen im Gußzustand viel langsamer als im verformten und rekristallisierten Zustand; bei der Ausscheidung von Silber aus Kupfer ist das Geschwindigkeitsverhältnis z. B. in einem bestimmten Fall rund 1 : 20. Umgekehrt verlaufen dagegen allotrope Gitterumwandlungen im Gußzustand rascher; bei der AuCu-Umwandlung werden die Linien des tetragonalen Gitters bei einem aus der Schmelze gezüchteten Einkristall nach einer Glühdauer von einigen Minuten sichtbar, während bei einem verformten und rekristallisierten Gefüge eine Glühung von vielen Stunden erforderlich ist.

### C. Tafel der Strukturen der wichtigsten Legierungen.

Bearbeitet von Professor Dr. U. Dehlinger.

#### Vorbemerkungen:

Die angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozente und bezeichnen die Homogenitätsgebiete<sup>2</sup> der betreffenden Kristallgitter. In den dazwischen liegenden, nicht besonders aufgeführten Konzentrationsbereichen sind die zwei angrenzenden Kristallarten nebeneinander vorhanden (vgl. Abb. 229, Zustandschaubild von Messing); in diesem „zweiphasigen Gebiet“ ändert sich die Gitterkonstante der beiden vorhandenen Kristallarten nicht, wohl aber ihr Anteil an der Gesamtmenge.

Außer den Homogenitätsbereichen der Gitter sind auch die Konzentrationen angegeben, bei denen Eutektika auftreten. Das Eutektikum unterscheidet sich in bezug auf die Kristallstrukturen nicht von den sonstigen zweiphasigen Gebieten, hat aber ein besonders feinkörniges Gefüge und einen besonders tiefen Schmelzpunkt, der ebenfalls angegeben ist.

Die näheren Angaben über die Struktur der Verbindungen sind in der Strukturtafel (Zahlentafel 51) aufzusuchen.

Die Angabe „Linearer Verlauf der Gitterkonstante“ bei Mischkristallen bedeutet Gültigkeit der Vegardschen Regel [Gl. (74)]; Kontraktion bedeutet, daß die tatsächliche Gitterkonstante kleiner ist als die nach der Vegardschen Regel errechnete; bei Expansion gilt das umgekehrte.

Legierungssysteme, von denen außer der Existenz einzelner Verbindungen nichts bekannt ist, wurden nicht aufgenommen. Die betreffenden Verbindungen sind in der allgemeinen Strukturtafel enthalten.

<sup>1</sup> Maßgebend ist die „Mosaikstruktur“ der Kristalle (Dehlinger); Def. der Mosaikstruktur vgl. Abschnitt 22. — <sup>2</sup> Vgl. Abschnitt 25 A.

## Zahlentafel 54.

(Alle Temperaturangaben in Celsiusgraden.)

<b>Ag—Al:</b>	0—4% Al	Mischkristall K. 2. $a = 4,078—4,053 \text{ \AA}$ .
	7%	$\text{Ag}_3\text{Al}$ ( $\beta'$ ) K. 14; bei höherer Temperatur anderes Gitter ( $\beta$ ).
	etwa 10—15%	$\text{Ag}_5\text{Al}_3$ ( $\gamma$ ) H. 7. Eutektikum bei 30% Al und $570^\circ$ .
	60—100% Al	Mischkristall K. 2. Bei tieferen Temperaturen geringe Löslichkeit von Ag in Al.
<b>Ag—Au:</b>	0—100%	Mischkristall K. 2. Geringe Kontraktion.
<b>Ag—Cd:</b>	0—41% Cd	Mischkristall K. 2. $a = 4,078—4,157 \text{ \AA}$ .
	49—51%	bei höheren Temperaturen AgCd K. 3, außerdem H. 7.
	59—63%	$\text{Ag}_5\text{Cd}_3$ K. 17.
	67—82%	$\text{AgCd}_3$ H. 7.
	97—100%	Mischkristall H. 1.
<b>Ag—Co:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Ag—Cr:</b>		Im flüssigen Zustand Mischungslücke, im festen unmischbar.
<b>Ag—Cu:</b>		Bei $778,5^\circ$ :
	0—9% Cu	Mischkristall K. 2. $a = 4,078—4,029 \text{ \AA}$ . Eutektikum bei 72% Cu und $778,5^\circ$ .
	92—100% Cu	Mischkristall K. 2. $a = 3,631—3,608 \text{ \AA}$ . Bei tieferen Temperaturen geringe Löslichkeit auf beiden Seiten.
<b>Ag—Fe:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Ag—Hg:</b>	0—52% Hg	Mischkristall K. 2. $a = 4,077—4,176 \text{ \AA}$ .
etwa	60%	$\text{AgHg}$ H. 7. $a = 2,964—2,987$ . $c = 4,831—4,830 \text{ \AA}$ .
etwa	74%	$\text{Ag}_5\text{Hg}_8$ K. 17. Ag in Hg bei tieferen Temperaturen kaum lösbar.
<b>Ag—Mg:</b>		Bei kleinen Mg-Gehalten Mischkristall K. 2.
	19% Mg	$\text{AgMg}$ K. 3.
	60%	$\text{Mg}_3\text{Ag}$ unbekannte Struktur. Ag in Mg nicht lösbar.
<b>Ag—Mn:</b>		Im flüssigen und festen Zustand Mischungslücken.
<b>Ag—Ni:</b>		Im flüssigen und festen Zustand Mischungslücken.
<b>Ag—Pb:</b>		Im festen Zustand unmischbar, Eutektikum bei $2,5\%$ Pb und $304^\circ$ .
<b>Ag—Pd:</b>	0—100%	Mischkristall K. 2, leichte Kontraktion.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Ag—Pt:</b>	0—50 % Pt	Mischkristall K. 2. $a = 4,08—3,99 \text{ \AA}$ . Peritektikum bei 50 % und $1184^\circ$ . Im zweiphasigen Gebiet Überstrukturen von unbekanntem Gittertyp.
	86—100 % Pt	Mischkristall K. 2. $a = 3,93—3,91 \text{ \AA}$ .
<b>Ag—Rh:</b>		Sehr geringe Mischbarkeit auf beiden Seiten in festem Zustand.
<b>Ag—Si:</b>		Ag löst im festen Zustand kein Si. Eutektikum bei 4 % Si und $830^\circ$ . Si löst wahrscheinlich kein Ag.
<b>Ag—Sn:</b>	0—12 % Sn	Mischkristall K. 2. $a = 4,078—4,125 \text{ \AA}$ .
	14—20 %	$\text{Ag}_5\text{Sn}$ ( $\epsilon$ ) H. 7.
	26—27,5 %	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ ( $\epsilon'$ ) H. 7. rhombisch verzerrt $a = 2,895—2,994 \text{ \AA}$ . $b = 5,144—5,154 \text{ \AA}$ . $c = 4,771—4,771 \text{ \AA}$ .
		Eutektikum bei 95 % Sn und $221^\circ$ . Sn löst kein Ag.
<b>Ag—Vd:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Ag—Zn:</b>	0—23 % Zn	Mischkristall K. 2.
	37—42 %	$\text{AgZn}$ ( $\beta, \beta'$ ) K. 3 (oberhalb $250^\circ$ $\beta$ mit regelloser, unterhalb $250^\circ$ $\beta'$ [metastabil] mit regelmäßiger Atomverteilung). Bei tieferen Temperaturen kompliziert hexagonales Gitter ( $\zeta$ ).
	49—51 %	$\text{Ag}_5\text{Zn}_8$ K. 17.
	60—76 %	$\text{AgZn}_3$ H. 7. Zn löst bis 2 % Ag, Mischkristall H. 1.
<b>Al—Au:</b>		Bei kleinen Al-Gehalten Mischkristall K. 2. Eutektikum bei 3,62 % Al und $525^\circ$ .
	6 % Al	$\text{Au}_3\text{Al}$ K. 14.
	21 %	$\text{AuAl}_2$ K. 6. Eutektikum bei 92,5 % Al und $648^\circ$ .
<b>Al—Be:</b>	0—0,3 % Be	Mischkristall K. 2. Eutektikum bei 0,87 % Be und $645^\circ$ .
	etwa 90—100 % Be	Mischkristall H. 1.
<b>Al—C:</b>		Karbid $\text{Al}_4\text{C}_3$ ist unlöslich in flüssigem Al.
<b>Al—Cd:</b>		Im flüssigen und festen Zustand Mischungslücken.
<b>Al—Co:</b>	0 bis etwa 10 % Al	Mischkristall H. 1. Eutektikum bei 11 % und $1370^\circ$ .
	26—34 % Al	$\text{CoAl}$ K. 3. Weitere Verbindungen nicht untersucht.



## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

Al—Cu:	0—10% Al	Mischkristall K. 2. $a = 3,610—3,652 \text{ \AA}$ .
	12% Al	bei höherer Temperatur $\text{Cu}_3\text{Al}$ ( $\beta$ ) K. 3.
	15—20%	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ( $\gamma$ ) K. 17.
	21—22%	$\delta$ hexagonale Phase unbekannter Struktur.
	24—30%	$\eta$ rhombische Phase unbekannter Struktur. Erfährt bei tieferer Temperatur eine Umwandlung
46—47%	$\text{CuAl}_2$ T. 6. Eutektikum bei 67% Al und $518^\circ$ . Al löst bei höherer Temperatur bis 5,65% Cu, bei tieferer sehr wenig, Mischkristall K. 2.	
Al—Fe:	0—33% Al	Mischkristall K. 1. Darin Überstrukturen $\text{Fe}_3\text{Al}$ und $\text{FeAl}$ (K. 3). $a = 2,863—2,890$ (für $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) — $2,903 \text{ \AA}$ . Weitere Verbindungen mit unbekannter Struktur Eutektikum bei 2% Fe und $655^\circ$ . Al löst kein Fe.
	Al—Mg:	0—15,35 Mg (bei $451^\circ$ ) Mischkristall K. 2. $a = 4,042—4,122 \text{ \AA}$ (bei tieferer Temperatur geringere Löslichkeit).
	34—37%	$\beta$ unbekannter Struktur. ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ?)
46%	$\gamma$ unbekannter Struktur.	
50—57%	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ( $\delta$ ) K. 17. Eutektikum bei 68% Mg und $437^\circ$ .	
88—100%	Mischkristall H. 1. $a = 3,159—3,201$ ; $\frac{c}{a} = 1,629—1,625$ . Bei tieferer Temperatur 98—100% Mischkristall H. 1.	
Al—Mn:	0—2% Al	$\alpha$ -Mn K. 17.
	5—25%	$\beta$ -Mn K. 14. $a = 6,31—6,37 \text{ \AA}$ .
	39—51%	$\text{MnAl}$ unbekannter Struktur.
	59%	$\text{MnAl}_3$ unbekannter Struktur.
	77%	$\text{MnAl}_7$ unbekannter Struktur. Eutektikum bei 1,95% Al und $659^\circ$ . Al löst bis 1,82% Mn, Mischkristall K. 2.
Al—Ni:	0—15% Al	Mischkristall K. 2. $a = 3,520—3,570 \text{ \AA}$ .
	21 bis etwa 32%	$\text{NiAl}$ K. 3. Weitere Verbindungen nicht untersucht. Eutektikum bei 6% Ni und $640^\circ$ . Al löst kein Ni.
	Al—Pb:	Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
Al—Si:	Al löst bis 1,65% Si. Eutektikum bei 12% Si und $577^\circ$ .	
Al—Sn:	Im flüssigen Zustand mischbar, im festen Unlöslichkeit.	

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Al—Zn:</b>	Bei 360°: 0—70% Zn Mischkristall K. 2 ( $\beta$ ). $a = 4,077—4,045 \text{ \AA}$ . 70—85% Zn Mischkristall K. 2 ( $\gamma$ ). $a = 4,036—4,023 \text{ \AA}$ . Bei tieferen Temperaturen 0—20% Mischkristall K. 2. Eutektikum bei 93% Zn und 390°. Zn löst bis 1% Al, Mischkristall H. 1.
<b>Au—Cd:</b>	0—23% Cd Mischkristall K. 2. 30—42% AuCd bei höherer Temperatur K. 3, bei tieferer R. 9. Verbindung unbekannter Struktur. Eutektikum bei 12% Au 309°. Cd löst 4% Au, Mischkristall H. 1.
<b>Au—Co:</b>	0—5% Co Mischkristall K. 2. Eutektikum bei 10% Co und 997°. 95—100% Co Mischkristall H. 1.
<b>Au—Cr:</b>	0—8% Cr Mischkristall K. 2. 90—100% Cr Mischkristall K. 1. Bei höheren Temperaturen unbekannte Verbindung.
<b>Au—Cu:</b>	0—100% Mischkristall K. 2. Starke Expansion. Bei tieferen Temperaturen: 50% Cu Überstrukturphase $\text{AuCu}_3$ K. 2. 76% Cu Überstrukturphase $\text{AuCu}$ T. 2.
<b>Au—Fe:</b>	Geringe Mischbarkeit im festen Zustand.
<b>Au—Hg:</b>	0—16% Hg Mischkristall K. 2. $a = 4,070—4,098 \text{ \AA}$ . 21—28% $\text{Au}_3\text{Hg}$ ( $\beta$ ) H. 7. Weitere Phasen $\gamma, \delta, \epsilon, \mu$ mit unbekannter Struktur.
<b>Au—Mn:</b>	0 bis etwa 80% Mn Mischkristall K. 2. $a = 4,07—3,87 \text{ \AA}$ (starke Expansion). etwa 90—100% Mn bei 1000° Mischkristall T. 2. $a = 3,79—3,77 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 0,996—0,934$ . Bei tieferen Temperaturen $\alpha$ - und $\beta$ -Mn. Bei tieferen Temperaturen: etwa 10% Mn $\text{Au}_3\text{Mn}$ T. 2. $a = 4,10 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 0,97$ . etwa 22% $\text{AuMn}$ T. 11.
<b>Au—Ni:</b>	Bei hoher Temperatur 0—100% Mischkristall K. 2. Bei tieferen Temperaturen Mischungslücke zwischen 8 und 90% Ni.
<b>Au—Pd:</b>	0—100% Mischkristall K. 2. Linearer Verlauf der Gitterkonstanten.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Au—Pt:</b>		Bei hoher Temperatur 0—100% Mischkristall K. 2. Linearer Verlauf der Gitterkonstanten. Bei tieferen Temperaturen Mischungslücke zwischen 25 und 95% Pt. Im zweiphasigen Gebiet Überstrukturphasen unbe- kannter Struktur.
<b>Au—Rh:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Au—Si:</b>		Mischungslücke im festen Zustand.
<b>Au—Sn:</b>	0—7,5% Sn 8—11% etwa 38%	Mischkristall K. 2. $a = 4,070—4,098 \text{ \AA}$ . $\text{Au}_5\text{Sn}$ ( $\beta$ ) H. 7. $\text{AuSn}$ H. 3. Weitere Verbindungen $\text{AuSn}_2$ und $\text{AuSn}_4$ mit unbe- kannter Struktur. Eutektikum bei 92% Sn und $210^\circ$ . Sn löst kein Au.
<b>Au—Zn:</b>	0—13% Zn 17—31% 38—42% 49—51% 65—72% 92—100%	Mischkristall K. 2. Darin wahrscheinlich Überstruk- tur $\text{Au}_3\text{Zn}$ . $\text{AuZn}$ ( $\beta$ ) K. 3. $\text{Au}_5\text{Zn}_8$ ( $\gamma$ ) K. 17. $\gamma'$ , kubisch, 32 At. pro Zelle $a = 7,88 \text{ \AA}$ und $\gamma''$ , kubisch $a = 11,17 \text{ \AA}$ . $\text{AuZn}_3$ ( $\epsilon$ ) H. 7. Mischkristall H. 1.
<b>Be—Cu:</b>	0—2% Be 11—12% etwa 25%	Mischkristall K. 2. $a = 3,61—3,56 \text{ \AA}$ . Bei höherer Temperatur etwa 6% Be, $\beta$ unbekannter Struktur. $\text{CuBe}$ ( $\gamma$ ) K. 3. $\text{CuBe}_2$ K. 14.
<b>Be—Fe:</b>	0 bis etwa 5% Be 24% Be	Mischkristall K. 1. Eutektikum bei 9,2% Be $1155^\circ$ . $\text{FeBe}_2$ H. 16 (wie $\text{MgZn}_2$ ).
<b>Cd—Cr:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Cd—Cu:</b>	0—2% Cd 47% 57% 68—74% 85%	Mischkristall K. 2. $a = 3,608—3,621 \text{ \AA}$ . $\beta$ unbekannter Struktur. $\gamma$ unbekannter Struktur. $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ( $\delta$ ) K. 17. $\epsilon$ unbekannter Struktur. Cu in Cd unlöslich.
<b>Cd—Fe:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Cd—Hg:</b>	0—33% Hg etwa 45—77%	Mischkristall H. 1. $\text{CdHg}$ T. 11.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Cd—Mg:</b>	0 bis etwa 15% Mg	Mischkristall H. 1. $a = 2,96—2,95$ ; $c = 5,63—5,59 \text{ \AA}$ .
	etwa 18—100% Mg	Mischkristall H. 1. $a = 3,07—3,19$ ; $c = 5,01—5,16 \text{ \AA}$ .
		Bei tieferen Temperatur-Überstrukturphasen:
	7% Mg	MgCd <sub>3</sub> H. 1.
	18%	MgCd unbekannter Struktur.
	58%	Mg <sub>3</sub> Cd H. 1.
<b>Cd—Pb:</b>		Cd löst im festen Zustand wenig Pb. Eutektikum bei 80% Pb und 249°.
	95—100% Pb	Mischkristall K. 2.
<b>Cd—Sn:</b>	0—4% Sn	Mischkristall H. 1. Eutektikum bei 70% Sn und 182,5°.
	95—100% Sn	Mischkristall T. 1.
<b>Cd—Zn:</b>		Im festen Zustand auf beiden Seiten geringe Löslichkeit. Eutektikum bei 18% Zn und 266°.
<b>Co—Cr:</b>	0—30% Cr	Mischkristall H. 1, bei höherer Temperatur K. 2.
	45%	CoCr unbekannter Struktur.
	55%	Co <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> unbekannter Struktur.
	75—100%	Mischkristall K. 1.
<b>Co—Cu:</b>	0—8% Cu	Mischkristall H. 1.
	95—100% Cu	Mischkristall K. 2.
<b>Co—Fe:</b>		Bei hoher Temperatur: 0—100% Mischkristall K. 2. Bei tiefer Temperatur:
	0—80% Co	Mischkristall K. 1.
	81—91%	Mischkristall K. 2.
	92—100%	Mischkristall H. 1.
<b>Co—Mn:</b>	0 bis nahezu 100%	Mischkristall K. 2, bei hohen Mn-Gehalten T. 2. Von 0—30% Mn $a = 3,535—3,560 \text{ \AA}$ , 30—50% Mn $a = 3,560—3,605 \text{ \AA}$ . Innerhalb dieser Bereiche linearer Verlauf. Bei tieferen Temperaturen H. 1 bzw. K. 14 und K. 17.
<b>Co—Mo:</b>	0—10% Mo	Mischkristall H. 1, bei hohen Temperaturen K. 2.
	60%	CoMo unbekannter Struktur. Mo löst wenig Co, Mischkristall K. 1.
<b>Co—Ni:</b>		Bei höheren Temperaturen 0—100% Mischkristall K. 2. Bei tieferen Temperaturen 0—30% Ni Mischkristall H. 1, 30—100% K. 2.
<b>Co—Pb:</b>		Im flüssigen Zustand Mischungslücke, im festen unmischbar.
<b>Co—Pd:</b>		Bei höherer Temperatur 0—100% Mischkristall K. 2.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Co—Pt:</b>		Bei höheren Temperaturen 0—100% Mischkristall K. 2.
<b>Co—Sn:</b>	0—4% Sn	Mischkristall H. 1, bei hohen Temperaturen K. 2.
	50% Sn	Co <sub>2</sub> Sn unbekannter Struktur.
	67%	CoSn unbekannter Struktur. Sn löst kein Co.
<b>Co—W:</b>	0—13% W	Mischkristall H. 1, bei höheren Temperaturen K. 2.
	75%	CoW unbekannter Struktur. W löst wenig Co.
<b>Cr—Cu:</b>		Mischungslücke im flüssigen, unmischbar im festen Zustand.
<b>Cr—Fe:</b>	0—100%	Mischkristall K. 1. Bei tieferen Temperaturen zwischen 40 und 60% Cr FeCr mit unbekannter Struktur.
<b>Cr—Mo:</b>		Im festen Zustand auf beiden Seiten kaum mischbar. Eutektikum bei 22% Mo und 1460°.
<b>Cr—Ni:</b>	0—10% Ni	Mischkristall K. 1. Eutektikum bei 50% und 1320°.
	65—100% Ni	Mischkristall K. 2.
<b>Cr—Pb:</b>		Mischungslücke im flüssigen, unmischbar im festen Zustand.
<b>Cr—Pt:</b>	0—60% Cr	Mischkristall K. 2., darin Überstruktur Cr <sub>3</sub> Pt (45% Cr).
<b>Cr—Sn:</b>		Mischungslücke im flüssigen, unmischbar im festen Zustand.
<b>Cu—Fe:</b>		Mischungslücke im flüssigen Zustand. Festes Fe löst bis 8% Cu; Cu bis 3% Fe.
<b>Cu—Hg:</b>	etwa 72—75% Hg	Festes Cu löst wahrscheinlich kein Hg. Cu <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> ( $\gamma$ ) K. 17. Bei höheren Hg-Gehalten neben $\gamma$ flüssiges Hg.
<b>Cu—Mg:</b>	0—4% Mg	Mischkristall K. 2. $a = 3,608—3,624 \text{ \AA}$ . Eutektikum bei 10% und 722°.
	17% Mg	Cu <sub>2</sub> Mg K. 14.
	45%	CuMg <sub>2</sub> R. 9. Eutektikum bei 70% Mg und 485°.
<b>Cu—Mn:</b>		Bei hohen Temperaturen 0 bis nahezu 100% Mn Mischkristall K. 2, starke Expansion.
<b>Cu—Mo:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Cu—Ni:</b>	0—100%	Mischkristall K. 2. Leichte Kontraktion.
<b>Cu—Pb:</b>		Im flüssigen Zustand von 36% Pb ab Mischungslücke. Im festen nahezu unmischbar.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Cu—Pd:</b>	0—100 %	Mischkristall K. 2. Leichte Kontraktion. Bei tiefen Temperaturen Überstrukturphasen:
	etwa 15—40 % Pd	Cu <sub>5</sub> Pd K. 2.
	50—63 %	CuPd K. 3.
<b>Cu—Pt:</b>	0—100 %	Mischkristall K. 2. Bei tiefen Temperaturen Überstrukturphasen:
	etwa 40 % Pt	Cu <sub>3</sub> Pt K. 2.
	68—78 %	CuPt H. 16.
	78—90 %	CuPt K. 2.
<b>Cu—Si:</b>	0—5 % Si	Mischkristall K. 2. $a = 3,608—3,615 \text{ \AA}$ . Bei hohen Temperaturen etwa 6 % Si Cu <sub>5</sub> Si ( $\beta$ ) H. 7.
	8 % Si	Cu <sub>5</sub> Si ( $\gamma$ ) K. 14. Weitere Verbindungen $\delta$ , $\epsilon$ , $\eta$ mit unbekannter Struktur. Eutektikum bei 17 % Si und 805°.
<b>Cu—Sn:</b>	0—15 % Sn	Mischkristall K. 2. $a = 3,607—3,698 \text{ \AA}$ . Bei hoher Temperatur: 25—31 % Sn Cu <sub>5</sub> Sn ( $\beta$ ) K. 3. $a = 2,972 \text{ \AA}$ .
	32 % Sn	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> ( $\gamma$ ) K. 17. Bei hoher Temperatur: 34 % Cu <sub>20</sub> Sn <sub>6</sub> ( $\gamma'$ ) hexagonal $a = 7,316 \text{ \AA}$ , $c = 7,854 \text{ \AA}$ .
	38 %	Cu <sub>3</sub> Sn ( $\epsilon$ ) H. 7.
	60 %	CuSn ( $\eta$ ) H. 3. Sn löst wenig Cu.
<b>Cu—V:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Cu—W:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Cu—Zn:</b>	0—39 % Zn	Mischkristall ( $\alpha$ ) K. 2. $a = 3,608—3,690 \text{ \AA}$ .
	46—50 %	CuZn ( $\beta$ , $\beta'$ ) K. 3.
	58—67 %	Cu <sub>7</sub> Zn <sub>8</sub> ( $\gamma$ ) K. 17. Bei hoher Temperatur 75 % $\delta$ unbekannter Struktur.
	78—86 %	CuZn <sub>3</sub> ( $\epsilon$ ) H. 7.
	98—100 % Zn	Mischkristall ( $\eta$ ) H. 1.
<b>Fe—C:</b>		Bei gewöhnlicher Temperatur: $\alpha$ -Fe löst bis 0,04 % C Mischkristall K. 1 (Ferrit). (Zunahme der Gitterkonstante von $\alpha$ -Fe um 0,000515 $\text{\AA}$ für 0,01 % C.) Eutektoid bei 0,9 % Fe' und 728° (Perlit).
	6,7 % C	Fe <sub>3</sub> C (Cementit) R. 9. Bei 1100°:
	0—1,7 % C	Mischkristall K. 2 des $\gamma$ -Fe (Austenit). $a = 3,59—3,63 \text{ \AA}$ . Eutektikum bei 4,3 % C und 1125°.
	6,7 % C	Fe <sub>3</sub> C R. 9. Nach dem Abschrecken von Temperaturen über 728°: Raumzentriert tetragonaler Mischkristall (Martensit). $a = 2,86—2,83$ , $c = 2,86—3,02 \text{ \AA}$ .
	0 bis etwa 1,5 % C	

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Fe—Hg:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Fe—Mn:</b>	0 bis etwa 3% Mn	Mischkristall K. 1 ( $\alpha$ -Fe). $a = 2,860—2,861 \text{ \AA}$ .
	30—48% Mn	Mischkristall K. 2 ( $\gamma$ -Fe).
	64—100% Mn	Mischkristall K. 17 ( $\alpha$ -Mn). $a = 8,864—8,904 \text{ \AA}$ . Oberhalb $750^\circ$ K. 14 ( $\beta$ -Mn). $a = 6,251—6,305 \text{ \AA}$ . Bei $1200^\circ$ (Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur gemessen):
	0 bis etwa 70% Mn	Mischkristall K. 2. $a = 3,562—3,66 \text{ \AA}$ . Linearer Verlauf.
	70—100% Mn	Mischkristall T. 2. $a = 3,66—3,77 \text{ \AA}$ , $c = 3,66—3,53 \text{ \AA}$ .
	etwa 12—30% Mn	Durch Abschrecken aus dem $\gamma$ -Gebiet: neben $\alpha$ und $\gamma$ : $\epsilon$ ( $\text{MnFe}_5$ ) H. 7. $a = 2,541 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 1,616$ .
<b>Fe—Mo:</b>	0—10% Mo	Mischkristall K. 1.
	50—54% Mo	$\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ H. 16.
<b>Fe—Ni:</b>	0—20% Ni	Mischkristall K. 1. $a = 2,860—2,875 \text{ \AA}$ .
	30—100% Ni	Mischkristall K. 2. $a = 3,595—3,523 \text{ \AA}$ . Bei hoher Temperatur:
	0—100%	Mischkristall K. 2.
<b>Fe—P:</b>	0—1,5% P	Mischkristall K. 1. Eutektikum bei 10,5% P und $990^\circ$ .
	14,5%	$\text{Fe}_3\text{P}$ unbekannter Struktur.
	22%	$\text{Fe}_2\text{P}$ H. 16.
<b>Fe—Pb:</b>		Im flüssigen und festen Zustand unmischbar.
<b>Fe—Pd:</b>		Bei höheren Temperaturen 0—100% Mischkristall K. 2.
<b>Fe—Pt:</b>		Bei höheren Temperaturen 0—100% Mischkristall K. 2. Bei gewöhnlicher Temperatur:
	0—50% Pt	Mischkristall K. 1. $a = 2,86—2,89 \text{ \AA}$ .
	etwa 78% Pt	$\text{FePt}$ K. 1. $a = 2,88 \text{ \AA}$ .
	87—100% Pt	Mischkristall K. 2. $a = 3,87—3,90 \text{ \AA}$ .
<b>Fe—Si:</b>	0—15% Si	Mischkristall K. 1. Von 0—5,5% Si $a = 2,860$ bis $2,854 \text{ \AA}$ , von 5,5—15% Si $a = 2,854—2,821 \text{ \AA}$ .
	25% Si	$\text{Fe}_3\text{Si}_2$ unbekannter Struktur.
	33—34%	$\text{FeSi}$ K. 19.
	53—56%	$\text{FeSi}_2$ T. 11. Si löst 5% Fe, Mischkristall K. 4.
<b>Fe—Sn:</b>	0—17% Sn	Mischkristall K. 1. $a = 2,861—2,921$ .
	68% Sn	$\text{FeSn}$ ( $\beta$ ) hexagonal 6 At. pro Zelle. $a = 5,292 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 0,839$ , außerdem bei hohen Temperaturen $\beta'$ und $\beta''$ mit unbekannter Struktur.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

	82 %	FeSn <sub>2</sub> hexagonal 12 At. pro Zelle. $a = 5,317 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 1,737$ .
		Sn löst im festen Zustand kein Fe. In von 700° abgeschreckten Proben
	etwa 68 % Sn	FeSn ( $\gamma$ ) H. 3.
<b>Fe—Ta:</b>	0—5 % Ta	Mischkristall K. 1.
	75 % Ta	FeTa hexagonal 8 At. pro Zelle. $a = 4,81$ , $\frac{c}{a} = 1,64$ .
<b>Fe—V:</b>	0—100 %	Mischkristall K. 1. Starke Kontraktion. Bei tieferen Temperaturen:
	30—60 % V	FeV unbekannter Struktur.
<b>Fe—W:</b>	0—10 % W	Mischkristall K. 1.
	etwa 62 % W	Fe <sub>2</sub> W H. 16.
	etwa 74 % W	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub> H. 16, nur bei höherer Temperatur stabil.
<b>Hg—Ni:</b>		Im flüssigen und festen Zustand nicht mischbar. (Mit Nickelcarbonyl bildet Hg eine Phase Hg <sub>3</sub> Ni, kubisch, $a = 3,00 \text{ \AA}$ .)
<b>Hg—Pb:</b>	0—35 % Hg	Mischkristall K. 2. Hg löst bei tieferen Temperaturen kein Pb.
<b>Hg—Sn:</b>		Festes Sn löst kein Hg.
	6—10 % Hg	hexagonales Gitter $a = 3,198 \text{ \AA}$ , $c = 2,980 \text{ \AA}$ .
	etwa 14 %	rhombisches Gitter, ähnlich H. 7. $a = 5,548 \text{ \AA}$ , $b = 3,196 \text{ \AA}$ , $c = 2,981 \text{ \AA}$ .
<b>Hg—Zn:</b>		Eutektikum bei 2 % Zn und $-42,5^\circ$ .
<b>Ir—Pt:</b>	0—100 % Pt	Mischkristall K. 2. Linearer Gitterkonstantenverlauf.
<b>Mg—Mn:</b>	0—3,3 % Mn	Mischkristall H. 1. $a = 3,200—3,196 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 1,625—1,624$ .
		Bei tieferen Temperaturen keine Löslichkeit.
<b>Mg—Ni:</b>		Eutektikum bei 11 % Mg und $1082^\circ$ .
	etwa 17 % Mg	MgNi <sub>2</sub> H. 16.
	46 % Mg	Mg <sub>2</sub> Ni unbekannter Struktur. Eutektikum bei 77 % Mg und $510^\circ$ .
<b>Mg—Pb:</b>	0—18 % Pb	Mischkristall H. 1. Eutektikum bei 67 % und $460^\circ$ .
	81 % Pb	PbMg <sub>2</sub> K. 6. Eutektikum bei 96 % Pb und $250^\circ$ .
<b>Mg—Si:</b>		Eutektikum bei 2 % Si und $640^\circ$ .
	36 % Si	Mg <sub>2</sub> Si K. 6. Eutektikum bei 57 % $950^\circ$ .



## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Mg—Sn:</b>		Eutektikum bei 38% Sn und 565°.
	71% Sn	Mg <sub>2</sub> Sn K. 6. Eutektikum bei 96% Sn und 210°.
<b>Mg—Zn:</b>	0—8% Zn	Mischkristall H. 1. $a = 3,200—3,189 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 1,625—1,624$ .
		Eutektikum bei 53% Zn und 340°.
	73% Zn	MgZn unbekannter Struktur.
	84% Zn	MgZn <sub>2</sub> H. 16.
	92% Zn	MgZn <sub>5</sub> unbekannter Struktur.
<b>Mn—Ni:</b>	0—80% Mn	Mischkristall K. 2. $a = 3,52—3,69 \text{ \AA}$ .
		Bei tieferen Temperaturen:
	etwa 24% Mn	wahrscheinlich Überstruktur Ni <sub>3</sub> Mn K. 2.
	40—70% Mn	wahrscheinlich Überstruktur NiMn T. 2. $a = 3,65—3,75 \text{ \AA}$ , $\frac{c}{a} = 0,975—0,944$ .
<b>Mn—Pb:</b>		Im flüssigen Zustand Mischungslücke, im festen unmischbar.
<b>Mo—Ni:</b>	0—35% Mo	Mischkristall K. 2. Von 0—7% Mo (ferromagnetisches Gebiet). $a = 3,516—3,525 \text{ \AA}$ , von 7—35% $a = 3,525—3,615 \text{ \AA}$ .
	62% Mo	MoNi unbekannter Struktur.
<b>Mo—W:</b>	0—100%	Mischkristall K. 1. Linearer Verlauf der Gitterkonstanten.
<b>Ni—Pb:</b>		Im flüssigen und festen Zustand Mischungslücken. Festes Ni löst 4% Pb.
<b>Ni—Pd:</b>	0—100%	Mischkristall K. 2.
<b>Ni—Pt:</b>	0—100%	Mischkristall K. 2.
<b>Ni—W:</b>	0 bis etwa 15% W etwa 33% W	Mischkristall K. 2. Ni <sub>4</sub> W unbekannter Struktur.
<b>Ni—Zn:</b>	0 bis etwa 30% Zn	Mischkristall K. 2. $a = 3,520—3,588 \text{ \AA}$ .
	46—55% Zn	NiZn ( $\beta$ ) T. 11. Oberhalb 740° kubisch $a = 4,112 \text{ \AA}$ .
	75—85% Zn	Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> ( $\gamma$ ) K. 17.
	90% Zn	Ni <sub>2</sub> Zn <sub>15</sub> ( $\epsilon$ ) unbekannter Struktur. Zn löst kein Ni.
<b>Pb—Sb:</b>		Im festen Zustand wenig mischbar. Eutektikum bei 87% Pb und 246°.
<b>Pb—Sn:</b>	0—19,5% Sn	Mischkristall K. 2. Eutektikum bei 61,8% Sn und 183,3°.
	97,4—100% Sn	Mischkristall T. 1.

## Zahlentafel 54 (Fortsetzung).

<b>Pb—Zn:</b>	Im flüssigen und festen Zustand Mischungslücken.
<b>Pt—Rh:</b>	Wahrscheinlich 0—100% Mischkristall K. 2. Linearer Verlauf der Gitterkonstanten.
<b>Sn—Zn:</b>	Unmischbar im festen Zustand. Eutektikum bei 8% Zn und 200°.
<b>W—C:</b>	Keine Löslichkeit von C in W. Eutektikum bei 1,5% C und 2475°.
	3% C W <sub>2</sub> C H. 7.
	6% C WC H. 2.

## 26. Verbreiterung der Röntgeninterferenzen und Bestimmung der Kristallgröße.

### A. Verbreiterung der Interferenzen.

Bei einer Primärstrahlung von einheitlicher Wellenlänge und bei einer für den ganzen durchstrahlten Bereich einheitlichen Gitterkonstante, ist die Form und Größe eines Röntgenreflexes rein geometrisch bedingt durch die Gestalt des Brennfleckes, die Öffnungsweite der Blenden und die Winkeldivergenz des auffallenden Strahlenbündels<sup>1</sup>; Voraussetzung ist dabei, daß die Netzebene groß genug ist, um das ganze auffallende Strahlenbündel reflektieren zu können. Bei parallelen Primärstrahlen ergibt sich die Form und Größe eines Reflexes durch eine einfache Spiegelung des durch die Blendenöffnung ausgeschnittenen Brennfleckteiles an der betreffenden Netzebene nach Art der Lichtreflexion an einem ebenen Spiegel. Enthält das Primärbündel Strahlen, die unter sich kleine Winkel bilden, so ist der Querschnitt des reflektierten Bündels und damit die Ausdehnung des Reflexes auf dem Film größer (Abb. 245a und b). Von dieser durch die Versuchsanordnung bedingten Verbreiterung der Interferenzen soll im folgenden abgesehen werden.

Für eine echte, das heißt durch das Kristallgefüge selbst bedingte Verbreiterung der Röntgenreflexe gibt es verschiedene Ursachen, die sich an Hand der Braggschen Reflexionsgleichung (Gl. 12) am besten überblicken lassen:

1. Auftreten von verschiedenen Reflexionswinkeln infolge Verbiegung der Netzebenen und infolgedessen Auftreten von verschiedenen reflektierten Strahlenbündeln, wenn die Einfallsstrahlung eine stetige Folge von Wellenlängen enthält, Asterismus von Laue-Bildern (Rinne).

2. Langsame<sup>2</sup> Schwankungen der Gitterkonstante im durchstrahlten Bereich um einen Mittelwert infolge von Konzentrationsver-

<sup>1</sup> Maßgebend für die Divergenz eines Strahlenbündels ist der größte Winkel, den zwei Strahlen des Bündels miteinander bilden. — <sup>2</sup> Vgl. Fußnote S. 297.

schiedenheiten bei Mischkristallen oder infolge von homogenen elastischen Verzerrungen des Gitters (Dehlinger).

3. Rasche<sup>1</sup> Schwankungen der Gitterkonstante infolge inhomogener Gitterverzerrungen (Dehlinger).

4. Unschärfe der Interferenzen infolge zu geringer Zahl der beugenden Teilchen (Scherrer).

Die Erscheinungen 2, 3 und 4 finden sich auch bei streng monochromatischer Strahlung.

1. Als Beispiel des von Rinne zuerst beobachteten Asterismus zeigt Abb. 247 ein Laue-Bild eines kreisbogenförmig verbogenen Gipskristalles mit radialer Verzerrung der Laue-Flecken. Die Aufnahme des ursprünglichen Kristalles ist in Abb. 246 gegenübergestellt. Der

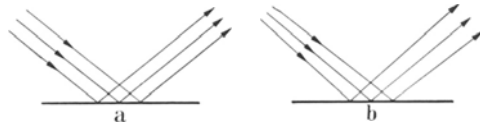


Abb. 245 a und b. Reflexion eines parallelen (a) und eines divergenten (b) Strahlenbündels.

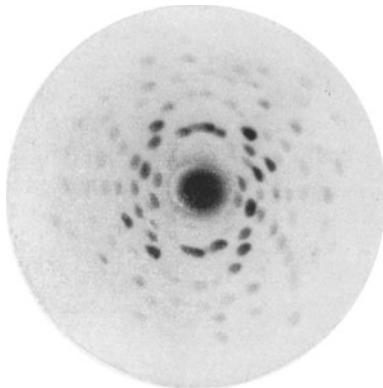


Abb. 246. Laue-Bild eines Gipskristalles vor dem Biegen nach Czochralski.

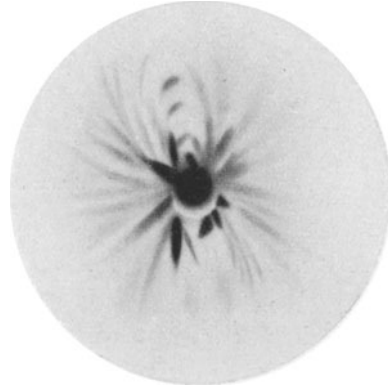


Abb. 247. Laue-Bild eines Gipskristalles nach dem Biegen nach Czochralski.

Kristall ist nach dem Biegen klar und durchsichtig; eine Unterbrechung des kristallinen Zusammenhanges ist offenbar nicht erfolgt. Die radiale Verzerrung der Laue-Flecken wird verursacht durch eine Aneinanderreihung von Reflexen verschiedener Wellenlängen an ein und derselben Netzebene, die infolge ihrer Verbiegung nicht mehr als ebener, sondern als gekrümmter Spiegel wirkt. Der Asterismus beruht auf einer Veränderung der kristallographischen Orientierung von Gitterteilen bei einer elastischen oder plastischen Verformung; er ist dagegen nicht unmittelbar

<sup>1</sup> Die Veränderungen der Gitterkonstante von Ort zu Ort sind als rasch oder als langsam anzusehen, je nachdem der Bereich, innerhalb dessen ihr Wert praktisch konstant ist, gegenüber der benützten Wellenlänge groß oder klein ist. Bei einer Wellenlänge von 1,5 Å liegt die Grenze bei einer Bereichlänge von etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  cm.

verknüpft mit den Eigenspannungen des Kristalles, wie früher angenommen worden war. Deshalb mußten auch die immer wieder einsetzenden Bemühungen eine allgemeine Beziehung zwischen der Form der Asterismusstreifen und der Größe der elastischen Spannungen oder der Größe der dauernden Verformung aufzufinden, erfolglos bleiben. Man kann die elastischen Spannungen in einem Kristall durch Ausglühen beseitigen, ohne daß die Asterismusstreifen auf dem Laue-Bild sich wesentlich ändern (Versuche von Karnop und Sachs an Aluminiumkristallen).

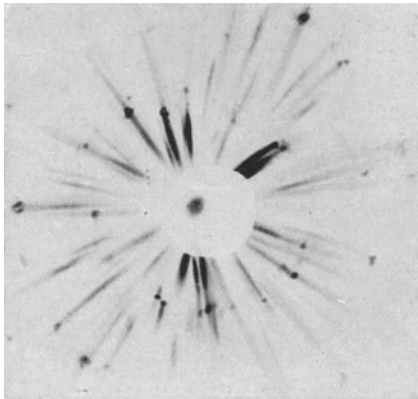


Abb. 248. Gegossenes Kupfer mit Asterismusstreifen.

Bei einer mechanischen Beanspruchung unterhalb der Elastizitätsgrenze wird selten Asterismus beobachtet, da die erreichbaren Verkrümmungen der Netzebenen sehr klein sind.

Bei plastischer Verformung, das heißt bei einer mechanischen Beanspruchung oberhalb der Elastizitätsgrenze, tritt dagegen fast immer<sup>1</sup> deutlicher Asterismus auf. Bei einer bleibenden Formänderung gleiten nämlich Schichten des Kristalles auf bestimmten kristallographischen

Ebenen in bestimmten kristallographischen Richtungen (Mügge). Infolge der Behinderung des Gleitvorganges durch die Einspannung des Einkristalles bzw. durch die Wirkung der Nachbarkristalle bei Kristallhaufwerken findet eine Verbiegung der Gleitebenen statt (Biegegleitung nach Polanyi). Aus der Veränderung der Asterismusstreifen mit fortschreitender Verformung können gewisse Aufschlüsse über die Einzelheiten des Fließvorganges erhalten werden (Konobejewski und Mirer). Auch bei grobkörnigem<sup>2</sup> vielkristallinem Material können bei Debye-Scherrer- und Fasertexturaufnahmen, Asterismusstreifen auftreten wenn noch außer der Eigenstrahlung die Bremsstrahlung zur Bildentstehung beiträgt. Zur Herstellung der in Abb. 248 dargestellten Aufnahme eines gegossenen Kupfers wurde eine 0,1 mm dickes Kupferblättchen durchstrahlt mit Silbereigenstrahlung; infolge der starken Absorption wird diese im Verhältnis zur kurzwelligen Bremsstrahlung stark geschwächt. Die zum Asterismus Anlaß gebende Verkrümmung der

<sup>1</sup> Wird der Einkristall so eingespannt, daß das Gleiten nicht gehemmt wird so zeigt das Laue-Bild keinen Asterismus (Burgers und Louwerse).

<sup>2</sup> Beobachtbar ist der Asterismus nur, wenn die Reflexe einzelner Kriställchen getrennt wahrnehmbar sind; bei feinkörnigen Stoffen ist dies nicht mehr der Fall infolge der Überlagerung der Reflexe vieler Kriställchen.

Netzebenen ist auf Gußspannungen infolge ungleichmäßiger Abkühlung des Blockes zurückzuführen.

2. In Mischkristallen ist häufig, insbesondere im Gußzustand die Konzentration örtlich verschieden; dementsprechend ist die Gitterkonstante verschieden und es treten auch bei einheitlicher Wellenlänge mehrere Reflexe auf, die dicht nebeneinander liegen und in ihrer Gesamtheit einen verbreiterten Reflex erzeugen, ähnlich der Abb. 258c. Die Breite wächst mit dem Konzentrationsunterschied; die Verbreiterung eines Debye-Scherrer-Ringes bei einem  $\alpha$ -Messing-Mischkristall von  $\pm 3\%$  Zink ist etwa ebensogroß wie der Abstand der beiden von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der benützten  $K$ -Eigenstrahlung von Kupfer erzeugten Ringe. Örtlich verschiedene Gitterkonstanten können auch durch elastische Verzerrungen des Gitters hervorgerufen werden, wenn die wirkenden Spannungen zwar in dem ganzen zur Aufnahme beitragenden Bereich verschieden<sup>1</sup> sind, aber innerhalb eines gegenüber der Wellenlänge als groß anzusehenden Bereiches praktisch konstant sind. Es kann sich dabei um Spannungen handeln unter der Wirkung von äußeren Kräften oder um Eigenspannungen, die als Folge von Bearbeitung (Reckspannungen) oder von ungleichmäßiger Abkühlung (Wärmespannungen) in dem Stoff zurückgeblieben sind.

3. Inhomogene Verzerrungen sind solche Gitterstörungen, die schon in Bereichen, die nicht mehr als groß gegenüber der Wellenlänge angesehen werden dürfen, periodische Schwankungen der Atomabstände bewirken: Konzentrationsverschiedenheiten von Mischkristallen (z. B. Zwischenzustand des AuCu nach Dehlinger und Graf) oder örtlich rasch veränderliche Eigenspannungen (Eigenspannungen II. Art, sog. verborgene elastische Spannungen nach Heyn). Sind weniger als die Hälfte der zu einer Aufnahme beitragenden Atome aus ihrer Normallage verrückt, so tritt im allgemeinen noch keine Verbreiterung auf, wohl aber wächst der Hintergrundschleier des Bildes auf Kosten der Interferenzintensität (Hengstenberg und Mark).

4. Bei kleiner Zahl der beugenden Objekte, z. B. der Striche eines optischen Gitters, ist die Schärfe des Beugungsmaximums für Licht lange nicht so gut wie bei einer großen Zahl. Ganz dasselbe gilt für die Röntgenstrahlenbeugung im Kristallgitter. Die Richtungen des Maximums der Sekundärwellen, die von den Elektronen der einzelnen Atome ausgehen, sind um so weniger scharf begrenzt, je kleiner die Zahl der Sekundärwellen ist<sup>2</sup>. Kriställchen mit Abmessungen kleiner als etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  cm liefern

<sup>1</sup> Sind die Spannungen und damit die elastischen Deformationen in dem ganzen von der Aufnahme erfaßten Bereich konstant, so erfolgt keine Linienverbreiterung, sondern eine Linienverschiebung gegenüber der Lage im spannungsfreien Zustand (näheres siehe Abschnitt 27).

<sup>2</sup> Übersteigt diese Zahl eine obere Grenze, so bleibt die Schärfe der Interferenzen ungeändert.

daher einen beiderseits verbreiterten Debye-Scherrer-Ring. Diese Art von Verbreiterung bildet die Grundlage für das im folgenden zu besprechende Verfahren zur Bestimmung der Größe und Form von submikroskopisch kleinen Kriställchen.

Die Vermutung, daß die Verbreiterung der Interferenzen verknüpft sei mit der Verfestigung eines Metalles bei der Kaltverformung, hat sich als unzutreffend erwiesen. Kupfer und Eisen ergeben beim Walzen und beim Ziehen durch eine Düse z. B. eine starke Linienverbreiterung, die nicht auftritt, wenn bei gleichem Verfestigungsgrad ein freier Zug in einer Zerreißmaschine angewendet wird<sup>1</sup> (Dehlinger). Beim Glühen eines Metalles, das Linienverbreiterung zeigt, treten scharfe Linien schon bei Temperaturen auf, die unterhalb der Rekristallisationstemperatur liegen (van Arkel, Becker, Sachs und v. Göler). Die Ausheilung der Gitterstörungen durch Atomdiffusionsvorgänge erfolgt also schon bei niedrigeren Temperaturen als die Neubildung des Gefüges durch Umkristallisation (Koref). Der Unterschied zwischen beiden Temperaturgebieten ist bei hochschmelzenden Metallen besonders groß; bei Wolfram wurde in einem Einzelfall ein Scharfwerden der Linien bei einer Glühung bei 1000° C beobachtet (Becker), während die Rekristallisation erst bei 2000° einsetzte. Den empfindlichsten Nachweis einer Veränderung der Reflexbreite liefert die Beobachtung der Schärfe der Aufspaltung des Doppelringes des  $K_{\alpha}$ -Dublettes auf Rückstrahlaufnahmen (vgl. Abb. 258 b und c).

### B. Bestimmung der Kristallgröße.

Bei Kriställchen mit einer Ausdehnung größer als  $1 \cdot 10^{-5}$  cm ist die Breite der Debye-Scherrer-Linien nur durch die Öffnungsweite des Primärstrahlenbündels und die Breite des Stäbchens bedingt. Werden die Kriställchen kleiner, so kommt eine Verbreiterung hinzu infolge der Unschärfe der Interferenzen wegen zu geringer Anzahl der beugenden Atome. Unterhalb von  $1 \cdot 10^{-7}$  cm Kristallgröße sind die Röntgenlinien so diffus, daß sie sich nicht mehr deutlich von der immer stärker werdenden Hintergrundsschwärzung abheben. Je weniger scharf die Interferenzrichtungen als Maxima der Streuung ausgeprägt sind, desto größer ist auch der nach allen Richtungen hin diffus gestreute Anteil der auftretenden Röntgenstrahlung.

Das Anwendungsgebiet des von Scherrer angegebenen Verfahrens der Kristallgrößenbestimmung durch Messung der Verbreiterung der Debye-Scherrer-Linien umfaßt also Kristallgrößen von etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-7}$  cm Länge. Da die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit bei  $1 \cdot 10^{-4}$  cm liegt und die ultramikroskopische Beobachtung auf feste Körper nicht angewandt werden kann, so bildet die Röntgenbestimmung

<sup>1</sup> Die Ursache der Verbreiterung ist wahrscheinlich die Behinderung des seitlichen Abfließens des Werkstoffes im ersten Fall.

eine wertvolle Ergänzung dieser Verfahren im submikroskopischen Gebiet; sie kommt besonders für Untersuchungen von kolloidchemischen und katalytischen Vorgängen in Betracht.

Die bei den ersten Anwendungen gemachten Vereinfachungen — Annahme einer würfelförmigen Gestalt der Kriställchen, Vernachlässigung der Absorption im Stäbchen — wurden bei der Weiterentwicklung des Verfahrens durch Brill auf der von v. Laue geschaffenen theoretischen Grundlage beseitigt. Außer einer Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde dadurch auch die Möglichkeit einer Bestimmung der Teilchenform erreicht.

Unter der Voraussetzung von Kristallen von einheitlicher Größe und Gitterkonstante<sup>1</sup> sowie bei vernachlässigbarer Absorption des Stäbchens geben die Laueschen Formeln für divergente Röntgenstrahlung eine Beziehung zwischen der im Bogenmaß gemessenen Halbwertsbreite  $B$  der Linie und einer zur Kristallgröße (Länge) reziproken Größe  $\eta$ :

$$\eta = 0,088 \left[ B \cos \vartheta - \frac{1}{B} \left( \frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^2 \vartheta \right]; \quad (77)$$

$R$  = Radius des Filmzylinders in mm,

$r$  = Radius des Stäbchens in mm,

$\vartheta$  = Reflexionswinkel,

$$B = \frac{B_0}{R},$$

$B_0$  = Halbwertsbreite in mm.

Die Halbwertsbreite  $B_0$  ist die Breite der Linie in halber Höhe der maximalen Intensität<sup>2</sup> (Abb. 249). Ändert sich die Hintergrundschwärzung stark von Ort zu Ort, d. h. tritt ein schiefer Schleier auf der Photometerkurve der Aufnahme auf, so muß dieser vor Bestimmung der Halbwertsbreite graphisch abgezogen werden. Die Halbwertsbreite ändert sich nämlich mit der Neigung des „schiefen Schleiers“.

Zur Erzeugung einer divergenten Strahlung wird eine einzige, möglichst punktförmige Blende (Lochdurchmesser etwa  $\frac{1}{10}$  mm) verwendet, deren Abstand vom Stäbchen gleich dem Radius des Filmzylinders ist.

<sup>1</sup> Unter Ausschaltung von anderen eine Linienverbreiterung hervorrufenden Faktoren.

<sup>2</sup> Sind die Schwärzungen nicht proportional der Intensität oder die Angaben des Photometers nicht proportional der Schwärzung, so sind diese Beziehungen zu ermitteln zwecks Umzeichnung der Linie im Intensitätsmaßstab. Bei verhältnismäßig schmalen Interferenzen unter großen Ablenkungswinkeln, ist der Dublettcharakter der Strahlung zu berücksichtigen. Für  $B_0$  gilt folgende Korrektionsformel

$$B_0 = \frac{b}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta}{3b}} \right];$$

$b$  = gemessene Halbwertsbreite,  $\delta$  = Abstand zwischen den beiden Maxima von  $\lambda_{\alpha_1}$  und  $\lambda_{\alpha_2}$ .

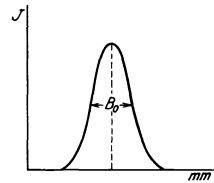


Abb. 249.  
Halbwertsbreite einer Interferenzlinie.

Die unmittelbare Anwendung der Gl. (77) ist nur in seltenen Fällen möglich, z. B. bei den gut durchlässigen organischen Kristallen. Um den Einfluß der Absorption auf die Linienbreite sicher erfassen zu können, werden von Brill und Pelzer folgende zwei Anordnungen empfohlen: die Form eines dünnen Hohlzylinders<sup>1</sup> bei wenig absorbierenden Stoffen oder — mit allgemeiner Anwendungsmöglichkeit — die Anbringung des

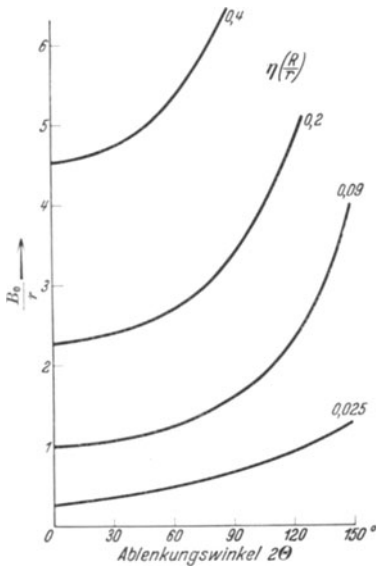


Abb. 250. Kristallgrößenbestimmung nach Brill und Pelzer (bei Stäbchen mit stark absorbierendem Kern).

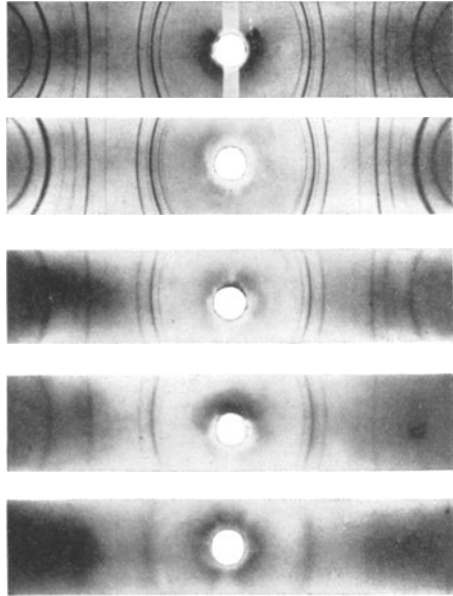


Abb. 251. Debye-Scherrer-Aufnahmen von feinverteilttem Nickel mit verschiedener Kristallgröße nach Brill.

Pulvers in dünner Schicht auf einem strahlenundurchlässigen zylindrischen Kern aus Bleiglas. Im ersten Fall hat jede Linie ein Doppelmaximum; der Abstand der beiden Komponenten wird gemessen und in die entsprechend abgeänderten Laueschen Gleichungen eingesetzt<sup>2</sup>. Beim zweiten Verfahren wird die Halbwertsbreite der Linie in der oben besprochenen Weise gemessen. Die Größe  $\eta$  wird für jede Linie, deren Winkel  $\vartheta$  ja bekannt ist, graphisch aus Kurven nach Art der Abb. 250 ermittelt. Einige Aufnahmen an Elektrolytnickel mit verschiedener Korngröße sind in Abb. 251 dargestellt. Mit wachsendem Winkel wird die Verbreiterung immer merklicher; auf dem untersten Film der Abb. 251 sind nur noch die innersten Linien zu erkennen.

<sup>1</sup> Der Kern besteht aus einem in Benzol löslichen Stoff.

<sup>2</sup> Bei sehr kleiner Korngröße können die beiden Maxima in eines zusammenfließen. Hierfür gelten dann andere Formeln; zu messen ist die Halbwertsbreite.



Über die Form der Kriställchen lassen sich meist schon qualitative Aussagen machen auf Grund von besonders starken Verbreiterungen einzelner Linien (Böhm und Ganter). In einem Kristall von der in Abb. 252 gezeichneten Gestalt liegen senkrecht zur  $a$ - und  $b$ -Achse mehr Netzebenen hintereinander als senkrecht zur  $c$ -Achse. Nutzebenen, die parallel zur  $c$ -Achse liegen (100) oder (010) oder wenig zu ihr geneigt sind, z. B. (401), liefern wegen ihrer größeren Zahl schärfere Linien als z. B. die Netzebene (001), die senkrecht zur  $c$ -Achse liegt.

Der Zusammenhang zwischen der Größe  $\eta$  und der Länge des Kriställchens in bestimmten Richtungen ist von der Art des Achsen-systemes abhängig. Für ein rhombisches System (drei aufeinander senkrechte Achsen mit der Länge  $a, b, c$ ) gilt nach v. Laue

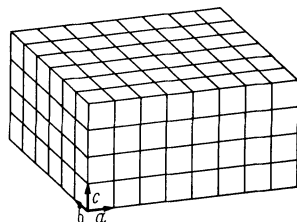


Abb. 252. Lage der Netzebenen in einem Kristall von prismatischer Form.

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h}{m_1 a}\right)^2 + \left(\frac{k}{m_2 b}\right)^2 + \left(\frac{l}{m_3 c}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \quad (78)$$

wobei die Ausdehnung des Kriställchens in der Richtung der Achsen  $m_1 a, m_2 b, m_3 c$  ist;  $\lambda$  bedeutet die Wellenlänge in Å;  $h, k, l$  sind die Indizes der reflektierenden Netzebene.

Mißt man die Breite der Interferenzen ( $h00$ ), ( $0k0$ ), ( $00l$ ), so liefern drei Gleichungen von der Form (78) sofort die Zahlen  $m_1, m_2, m_3$ . Allgemein ist eine Bestimmung immer möglich aus mindestens drei Linienbreiten. Bei kubischen Kristallen tritt noch eine besondere Schwierigkeit auf infolge der Überdeckung von Reflexen, z. B. ( $p00$ ), ( $0p0$ ), ( $00p$ ). Man hat dann, falls das Teilchen nicht zufällig Würfelform hat, die Halbwertsbreite der beobachteten Linie zu zerlegen in die Halbwertsbreite der sich überdeckenden Linien der Einzelreflexe (Formeln bei Brill).

In den Laueschen Grundgleichungen ist das Achsenkreuz gemäß der äußeren Abgrenzung der prismatisch gedachten Kristallform zu wählen; der bisher betrachtete Sonderfall, daß es mit dem kristallographischen Achsenkreuz zusammenfällt wird selten sein. Er liegt dann vor, wenn sich die Halbwertsbreiten aller Linien der Aufnahme erklären lassen mit den aus drei Interferenzen errechneten Werten  $m_1, m_2, m_3$ . In einem bestimmten Fall wurde z. B. erhalten als Länge in der Richtung der drei Achsen 1,6 bzw. 1,7 bzw.  $1,1 \cdot 10^{-7}$  cm; die Kriställchen haben also die Form von Blättchen, deren Höhe niedriger ist als die Kantenlänge der Grundfläche. Stimmt die gemessene Breite einzelner Linien mit der errechneten Breite nicht überein, so muß durch Ausprobieren ein passendes Achsenkreuz aufgefunden werden, was unter Umständen nicht ganz einfach ist.

Bei einer Nickelaufnahme von Brill sind die Halbwertsbreiten von (111) 0,66 und von (200) 0,96; bei der Eintragung in die Kurven der

Abb. 250 fällt der Wert von (200) nach oben heraus. Die Form des Kriställchens kann also nicht ein Würfel sein. Versucht man es mit einem rechteckigen Prisma, dessen Begrenzungsflächen senkrecht stehen auf den kristallographischen Achsen, so findet man bei keinem Verhältnis der Kantenlängen für (200) die von der Messung geforderte  $1\frac{1}{2}$ -fache Halbwertsbreite gegenüber (111); im günstigsten Fall wird eine Halbwertsbreite 0,7 statt 0,96 erreicht. Eine Übereinstimmung der gemessenen und errechneten Breite der Linie (200) wird erhalten, wenn die Oktaederfläche als Grundfläche eines drei- oder sechseckigen Prismas gewählt wird, da die Richtung senkrecht zur Oktaederebene eine dreizählige Symmetrieachse ist, wird zur Beschreibung ein hexagonales Achsensystem benützt, in das die Indizes jeder reflektierenden Netzebene transformiert werden. Die Ausdehnung eines Kriställchens senkrecht zur Oktaederfläche ergibt sich dann zu  $165 \text{ \AA}$  und in der Oktaederfläche zu  $60 \text{ \AA}$ ; die Teilchen haben säulenförmige Gestalt mit einer Oktaederebene als Basisfläche.

Die genaue Angabe der Kristallgröße ist aufs engste verknüpft mit der Bestimmung der Form. Deshalb sind die Längenwerte, abgesehen von dem einfachen Fall eines würfelförmigen Kristalles, abhängig von der Güte der Annäherung, mit der die wahre Kristallform durch das gewählte Achsenkreuz beschrieben wird. Man darf daher an die Absolutwerte der Größenangaben der röntgenographischen Bestimmung keine zu großen Genauigkeitsansprüche stellen. Bei Relativbestimmungen an Teilchen gleicher Form, aber verschiedener Größe liefert das Verfahren sicher eine gute Klassifizierung der Größen.

Bei einem Vergleich mit anderen Verfahren der Teilchengrößenbestimmung ist zu berücksichtigen, daß das Röntgenverfahren die Größe eines zusammenhängenden Gitterbereiches liefert, und daß ein Teilchen aus einer Aneinanderlagerung mehrerer solcher Gitterbereiche bestehen kann. Es ist daher verständlich, daß Bestimmungen der Teilchengröße mit der Ultrazentrifuge größere Werte ergeben können als die Röntgenbestimmung (Cameron). Die Voraussetzung der bisherigen Betrachtung, daß alle Kriställchen des untersuchten Stoffes ungefähr gleiche Größe haben, ist praktisch meist nicht erfüllt. Die Bestimmung aus der Linienverbreiterung liefert dann nicht einen Mittelwert der Kristallgröße, sondern einen etwas kleineren Wert, da die Ausmittlung über die zur Kristallgröße umgekehrt proportionale Größe  $\eta$  erfolgt.

## 27. Messung von elastischen Spannungen.

Die elastischen Spannungen, mit denen die technische Mechanik rechnet, erstrecken sich gleichmäßig über viele Kristalle<sup>1</sup> hin und bewirken

<sup>1</sup> Inwieweit bei grobkörnigen Werkstoffen, wie z. B. Weicheisen, die Gleichmäßigkeit des Spannungsfeldes noch gewahrt ist, bedarf noch einer besonderen experimentellen Prüfung.

eine homogene elastische Verformung von makroskopischen Bereichen. Sie bewirken eine in größeren Bezirken gleiche Verrückung der Atome aus ihrer Normallage im Gitter und infolgedessen eine Änderung der Richtung der Röntgeninterferenzen. Die Größe der Verschiebung der Röntgenlinien ist proportional der elastischen Dehnung und kann als Maß für die vorhandene elastische Spannung dienen (Sachs und Weerts). Die Ursache können Beanspruchungen durch äußere Kräfte sein oder innere Spannungen (Eigenspannungen I. Art), die durch Ungleichmäßigkeiten der Verformung oder der Abkühlung bei Wärmebehandlung hervorgerufen sein können.

Sind die Spannungen im Gitter örtlich rasch veränderlich, so daß die verschiedenen Teile des von der Röntgenaufnahme erfaßten Volumens verschiedene Gitterkonstantenwerte aufweisen, oder treten in Bereichen, die nicht mehr als groß gegenüber der Wellenlänge angesehen werden dürfen, Verzerrungen des Gitters auf (inhomogene Verzerrungen), die verursacht sind durch Eigenspannungen II. Art (auch verborgene elastische Spannungen genannt), so erfolgt, wie bereits erwähnt, eine Linienverbreiterung und keine Linienverschiebung. Beide Effekte können sich unter Umständen überlagern; tritt unter der Wirkung einer äußeren Kraft teilweise ein örtliches Fließen ein, so treten nach Aufheben der äußeren Kraft Eigenspannungen auf, die ein umgekehrtes Vorzeichen haben wie die Spannungen unter Wirkung der äußeren Kraft. Die nach plastischer Verformung zurückbleibenden, über größere Bezirke konstanten elastischen Spannungen verursachen eine Verschiebung, die mit dem Fließvorgang verbundenen Verbiegungen der Gleitebenen eine Verbreiterung der Interferenzen. Die mannigfachen Bemühungen zwischen der mechanischen Beanspruchung eines Werkstückes und der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen allgemein gültige Beziehungen aufzufinden, haben bisher noch zu keinem Erfolg geführt. Auch bei Beschränkung auf bestimmte Fälle (z. B. Änderung der Linienschärfe bei Wechselbeanspruchung unterhalb der Dauerbruchgrenze sind die Ergebnisse widerstreitend. Das Verfahren von Regler, das auf der subjektiven Messung eines feinen Schwärzungssprunges beiderseits der mit einer Kegelkamera aufgenommenen Interferenzen beruht, konnte bisher von anderer Seite (Wever und Möller) nicht reproduziert werden; ebensowenig ist es bisher gelungen eine photometrische Messung dieses Effektes möglich zu machen. Im folgenden wird von einer Besprechung der Arbeiten über den Zusammenhang zwischen mechanischer Beanspruchung und Röntgenlinienbreite unter Hinweis auf die Angaben des Schrifttumsverzeichnisses ganz abgesehen.

Das Ziel aller Spannungsmeßverfahren ist die Bestimmung der Größe und Richtung der drei „Hauptspannungen“  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ; sie bilden die drei Achsen des Spannungsellipsoides und ermöglichen die Berechnung der Normalspannung und der Schubspannung für jede

durch den Mittelpunkt des Ellipsoides gelegte, beliebig geneigte Ebene. Bei der röntgenographischen Messung der Spannung müssen zur Erzielung einer hinreichend genauen Bestimmung der Gitterkonstantenänderungen langwellige Strahlen von geringer Eindringungstiefe (einige Hundertel Millimeter bei Eisen und Kobaltstrahlung) verwendet werden. Die Röntgenbestimmung ist also beschränkt auf die Messung von Oberflächenspannungen; in diesem Fall ist die zur Tangentialebene an dem betreffenden Oberflächenpunkt senkrechte Hauptspannung  $\sigma_3 = 0$ ; die beiden anderen liegen in der Tangentialebene und bilden ein rechtwinkliges Achsenkreuz.

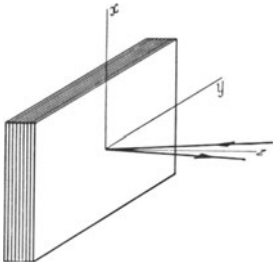


Abb. 253. Prinzip der röntgenographischen Spannungsmessung.

Alle mechanischen Verfahren beruhen auf Messungen der Dehnung, d. h. der Längenänderung von Strecken unter der Wirkung der Spannungen; aus den Dehnungen werden dann die Spannungen berechnet. Auch das Röntgenverfahren beruht auf Dehnungsmessungen; nur erfolgen diese nicht, wie sonst üblich, in der Oberfläche<sup>1</sup> selbst, sondern in Richtungen, die senkrecht zur Oberfläche stehen oder zu ihr schief geneigt sind.

In der ersten Entwicklungsstufe der Röntgenbestimmung von elastischen Spannungen (Sachs und Weerts, Wever und Möller) auf Grund der Linienverschiebung wird die Gitterkonstante  $d$  in Richtung senkrecht zur Oberfläche im Zustand der mechanischen Beanspruchung bzw.  $d_0$  im spannungsfreien Zustand mit Hilfe einer Rückstrahlkammer gemessen und daraus die Summe der Hauptspannungen  $\sigma_1 + \sigma_2$  berechnet. Das Prinzip ist schematisch in Abb. 253 dargestellt. Die Platte verkürzt sich in der  $z$ -Richtung, wenn in der  $x$ - und  $y$ -Richtung eine Zugspannung angelegt wird; die Dickenabnahme bezogen auf die ursprüngliche Dicke ist die Querdehnung  $\varepsilon_z$ . Strahlt man in der Richtung  $z$  ein und erzeugt man durch Verwendung einer geeigneten Wellenlänge einen reflektierten Strahl, der praktisch mit der  $z$ -Richtung zusammenfällt, so mißt man als Gitterkonstante die Abstände der gezeichneten Netzebenen senkrecht zur  $z$ -Richtung. Es ist dann

$$\varepsilon_z = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (79)$$

und aus elastizitätstheoretischen Formeln

$$E \varepsilon_z = -\nu (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (80)$$

wobei  $E$  = Elastizitätsmodul und  $\nu$  = Poissonsche Zahl ist.

Die erreichbare Meßgenauigkeit hängt davon ab, ob sich für das betreffende Gitter Wellenlängen finden, die Linien mit Reflexions-

<sup>1</sup> Ein zur Oberfläche tangentialer Strahlenverlauf ist technisch schwierig herzustellen.

winkeln nahe bei  $90^\circ$  erzeugen<sup>1</sup>; sie ist ferner abhängig von der Größe des Elastizitätsmodul; günstig ist ein kleiner  $E$ -Modul. Deshalb wurden die ersten Röntgenmessungen an Duralumin ( $E = 7000 \text{ kg/qmm}$ ) ausgeführt; eine Übertragung auf Eisen und Stahl mit den hohen  $E$ -Werten ( $E = 20000\text{—}22000 \text{ kg/qmm}$ ) wurde erst später möglich, als sich in der Kobaltstrahlung eine Wellenlänge fand, die eine Eisenlinie mit sehr großem Reflexionswinkel erzeugt (van Arkel und Burgers).

Die Meßgenauigkeit beträgt bei scharfen Linien für Eisen etwa  $\pm 2,5 \text{ kg/qmm}$  (Wever und Möller); für Duralumin ist sie 3—4mal größer.

Bei Torsionsbeanspruchungen, bei denen die Summe der Hauptspannungen an der Oberfläche immer Null ist, versagt das Verfahren. Die erhaltene Summe der Hauptspannungen gibt ferner kein zutreffendes

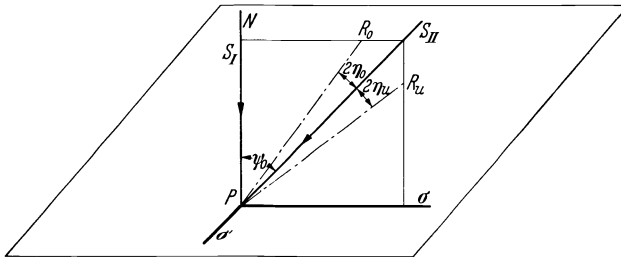


Abb. 254. Lage der Einstrahlungsrichtungen.

Bild von der Beanspruchung eines Werkstückes, wenn  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  verschiedenes Vorzeichen haben.

In der zweiten Entwicklungsstufe wurde das Verfahren so erweitert, daß es die Hauptspannungen nach Größe und Richtung einzeln zu bestimmen gestattet (Glocker und Oßwald). Es konnte ferner ausgedehnt werden auf Spannungen, die nicht Hauptspannungen sind, und als ein praktisch wichtiges Nebenergebnis wurde erreicht, daß die Kenntnis der Gitterkonstante des spannungsfreien Zustandes in Wegfall kam (Gisen, Glocker und Oßwald).

Zunächst erscheint es überraschend, daß eine Spannungsmessung, die auf eine Dehnungsmessung zurückzuführen ist, durchführbar sein soll, ohne die Länge der Strecke im ursprünglichen spannungsfreien Zustand zu kennen. Die Lösung des Rätsels liegt darin, daß sich aus elastizitätstheoretischen Formeln eine Beziehung ableiten läßt, bei der die gesuchte Spannung abhängig ist von der Differenz zweier Dehnungen, deren Richtungen beide zweckmäßig ausgewählt werden müssen. Um z. B. die Spannung  $\sigma$  in einer Platte (Abb. 254) zu bestimmen, hat man zwei Rückstrahltaufnahmen mit den Einstrahlrichtungen  $S_I$  und  $S_{II}$  herzustellen. Die Richtung  $S_I$  steht senkrecht auf der Oberfläche; die

<sup>1</sup> Das Auflösungsvermögen bei Rückstrahltaufnahmen ist proportional  $\operatorname{tg} \theta$  [vgl. Gl. (37)].

Richtung  $S_{II}$  muß in der Ebene liegen, die durch das Lot  $N$  auf der Oberfläche und die zu bestimmende Spannungskomponente  $\sigma$  hindurchgeht. Die Wahl des Winkel  $\psi_0$  gegenüber dem Lot ist beliebig; als besonders zweckmäßig hat sich  $\psi_0 = 45^\circ$  erwiesen. Es ist dann, wenn  $\varepsilon_\perp$  und  $\varepsilon_\psi$  die beiden gemessenen Dehnungen sind

$$E(\varepsilon_\psi - \varepsilon_\perp) = (1 + \nu)\sigma \sin^2 \psi \quad (81)$$

oder unter Einführung des Gleitmoduls  $G$

$$2G(\varepsilon_\psi - \varepsilon_\perp) = \sigma \cdot \sin^2 \psi. \quad (82)$$

Sind die Gitterkonstanten im spannungsfreien Zustand  $d_0$ , im elastisch beanspruchten Zustand  $d_\perp$  bei senkrechter bzw.  $d_\psi$  bei schiefer Einstrahlung, so gilt

$$\varepsilon_\perp = \frac{d_\perp - d_0}{d_0} \quad \text{und} \quad \varepsilon_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0}. \quad (83)$$

Es ist somit

$$\varepsilon_\perp - \varepsilon_\psi = \frac{d_\perp - d_\psi}{d_0} \quad (84)$$

oder da  $d_0$  und  $d_\perp$  selbst bei großen Spannungen sich höchstens um 0,1% unterscheiden, mit ausreichender Näherung

$$\varepsilon_\perp - \varepsilon_\psi = \frac{d_\perp - d_\psi}{d_\perp}, \quad (85)$$

so daß die Gl. (81) nunmehr lautet

$$\frac{E}{1 + \nu} \cdot \frac{d_\psi - d_\perp}{d_\perp} = \sigma \cdot \sin^2 \psi. \quad (86)$$

Es ist zu beachten, daß die reflektierten Strahlen  $R_0$  und  $R_u$  (Abb. 254) nicht mit der Einstrahlrichtung streng zusammenfallen. Gemessen werden mit dem Röntgenverfahren die Atomabstände (Gitterkonstante) in Richtung der Normale der reflektierenden Netzebene. Die Normalenrichtung bildet mit der Einstrahlrichtung den aus der Bragg'schen Gleichung berechenbaren Winkel  $\eta = 90^\circ - \vartheta$ . Die Lage des Reflexes  $R_0$  auf dem Film gibt Auskunft über die Dehnung in der Richtung der Winkelmedianen zwischen reflektiertem Strahl  $R_0$  und Einfallsstrahl  $S_{II}$ , während sich  $R_u$  auf die Dehnung in Richtung der Winkelmedianen zwischen  $R_u$  und  $S_{II}$  bezieht. Bringt man einen Film senkrecht zur Einstrahlungsrichtung an und nennt man die Schnittlinie der Ebene durch Oberflächenlot  $N$  und Spannung  $\sigma$  mit der Filmebene den Äquator des Films, so hat der Schnittpunkt der linken und der rechten Hälfte eines Debye-Ringes mit dem Äquator im allgemeinen einen verschieden großen Abstand von dem Durchstoßpunkt der Primärstrahlung. Bei der Auswertung der Aufnahmen ist in die Gl. (86) für  $\psi$  einzusetzen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Für Eisen und  $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$  (Kobaltstrahlung) ist  $\eta = 9^{1/2}^\circ$  im spannungsfreien Zustand. Mit ausreichender Genauigkeit kann auch im Zustand elastischer Spannungen  $\eta_0 = \eta_u = 9^{1/2}^\circ$  gesetzt werden, da in Gl. (86) nicht  $\eta$ , sondern  $\psi = \psi_0 \pm \eta$  einzusetzen ist.

$\psi_0 - \eta$  oder  $\psi_0 + \eta$  je nachdem der erzeugende reflektierte Strahl von der Einstrahlungsrichtung aus beurteilt dem Oberflächenlot näher oder ferner liegt. Der Abstand  $A$  des Films von der Reflexionsstelle (Abb. 255) muß für die Berechnung der Gitterkonstanten genau bekannt sein; er wird am besten aus der Aufnahme selbst dadurch bestimmt, daß die Oberfläche mit einer dünnen Schicht eines Eichstoffes, z. B. Gold, überzogen wird, aus dessen Ringdurchmesser auf dem Film  $A$  ermittelt wird (Wever und Möller).

Bei Einstrahlung in Richtung des Oberflächenlotes  $N$  ist das Bild auf einem hierzu senkrecht gestellten Film vollkommen symmetrisch, da bei den zweiachsigen Spannungszuständen in Richtungen mit gleichen Winkeln zum Oberflächenlot die Dehnungswerte gleich groß sind; dies folgt aus der Tatsache, daß das Lot auf der Oberfläche eine der drei Achsen des Deformationsellipsoides ist. Eine an der Gl. (80) bei genauen Messungen noch anzubringende Korrektur wird später besprochen werden.

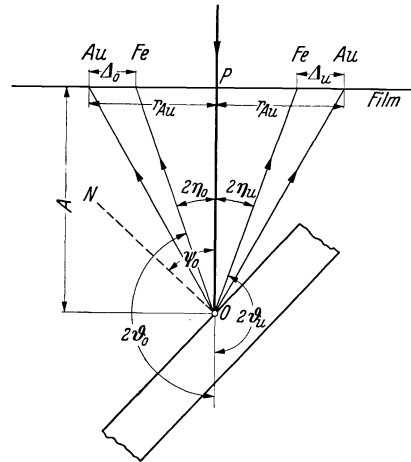


Abb. 255. Entstehung der Linien bei der Rückstrahlungsaufnahme.

Zur Bestimmung einer Spannung von bekannter Richtung sind somit zwei Aufnahmen erforderlich, mit senkrechter und schiefer Einstrahlung. Soll eine weitere, etwa zur ersten Spannung senkrechte Spannung bestimmt werden ( $\sigma'$  in Abb. 254), so wird eine dritte Aufnahme hergestellt, deren Einstrahlungsrichtung in der Ebene durch das Oberflächenlot  $N$  und die Spannungsrichtung  $\sigma'$  liegt und den Winkel  $\psi_0$  mit dem Lot bildet. Durch zweimalige Anwendung der Gl. (86) ergibt sich  $\sigma$  und  $\sigma'$ .

Zur Lösung der allgemeinen Aufgabe, die Größe und die Richtungen der Hauptspannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  zu ermitteln, hat man folgendermaßen zu verfahren: Man bestimmt auf die angegebene Art die Größe von zwei beliebigen, zueinander senkrechten Spannungskomponenten  $\sigma_x$  und  $\sigma_y$  in der Oberfläche;  $\sigma_x$  bilde mit der Hauptspannung  $\sigma_1$  den unbekannt Winkel  $\varphi$ . Dann wiederholt man die Bestimmung für zwei andere, zueinander senkrechte Spannungskomponenten  $\sigma'_x$  und  $\sigma'_y$ , wobei die Richtung  $\sigma_x$  mit der Richtung  $\sigma'_x$  den beliebigen wählbaren, bekannten

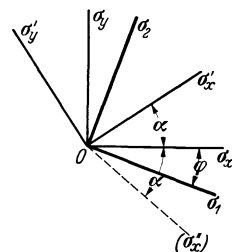


Abb. 256. Lage der Hauptspannungen gegenüber den gemessenen Spannungskomponenten.

Winkel  $\alpha$  bilde (Abb. 256). Im ganzen sind hierzu 4 Aufnahmen nötig; eine Aufnahme mit senkrechter Einstrahlung und drei Schrägaufnahmen<sup>1</sup>.

Der gesuchte Winkel  $\varphi$  ergibt sich aus der Gleichung

$$\cos 2\varphi = \frac{\pm V \sin 2\alpha}{\sqrt{(V \cos 2\alpha - 1)^2 + V^2 \sin^2 2\alpha}}, \quad (87)$$

wobei

$$V = \frac{\sigma_x - \sigma_y}{\sigma'_x - \sigma'_y}$$

ist.

Das zweifache Vorzeichen im Nenner berücksichtigt die beiden Möglichkeiten, daß der Drehsinn von  $\varphi$  und  $\alpha$  gleich oder entgegengesetzt sein kann. Für  $\alpha = 45^\circ$  ist einfach

$$V = \pm \operatorname{ctg} 2\varphi. \quad (88)$$

Die Größe der gesuchten Hauptspannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  folgt aus

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x (1 + \cos 2\varphi) - \sigma_y (1 - \cos 2\varphi) &= 2\sigma_1 \cos 2\varphi \\ -\sigma_x (1 - \cos 2\varphi) + \sigma_y (1 + \cos 2\varphi) &= 2\sigma_2 \cos 2\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

Damit ist die Aufgabe gelöst. Im Resultat tritt  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  vertauschbar auf wegen des doppelten Vorzeichens der Gl. (87). Es kann also nicht unterschieden werden, ob die größere oder kleinere der beiden Hauptspannungen mit der bekannten Richtung  $\sigma_x$  den Winkel  $\varphi$  bildet. Sollte diese Entscheidung notwendig sein, so ist noch eine weitere Röntgenaufnahme mit einer Einstrahlungsrichtung in der Ebene durch das Oberflächenlot und eine Hauptspannungsrichtung anzufertigen; diese liefert unmittelbar für die betreffende Hauptspannung die zugehörige Größe.

Die Herstellung der Aufnahmen spielt sich im einzelnen folgendermaßen ab: An der zu untersuchenden Stelle wird die Oberfläche etwa  $\frac{2}{10}$  mm tief abgeätzt, da die Gitterkonstantenwerte der Oberflächenhaut infolge von Oxydationseinflüssen oder Bearbeitungswirkungen sich meist anomal verhalten. Bei dem Aufbringen des dünnen Belages des Eichstoffes, z. B. Gold bei Stahl und Eisen, ist darauf zu achten, daß der Belag nicht zu dick wird, damit nicht die Linien des Grundstoffes auf dem Film zu schwach ausfallen, und daß der gesamte reflektierende Oberflächenbereich gleichmäßig bedeckt ist, weil sonst die Intensitätsverteilung in den Linien abgeändert wird, was bei der Messung der Abstände leicht Fehler verursachen kann. Die Rückstrahlkammer ist starr mit der Röntgenröhre verbunden, die in einem Stativ so gelagert sein soll, daß eine rasche Einstellung des Abstandes und der Einstrahlungsrichtung auch bei ausgedehnten, unbeweglichen Werkstücken möglich ist. Ein Beispiel eines für solche Zwecke gut geeigneten strahlungs-

<sup>1</sup> Für einen zweiachsigen Spannungszustand gilt immer, daß die Summe zweier aufeinander senkrechter Spannungskomponenten konstant ist. Es ist also  $\sigma_x + \sigma_y = \sigma'_x + \sigma'_y$ , so daß sich  $\sigma'_y$  durch Rechnung ergibt.



und hochspannungssicheren Röntgengerätes<sup>1</sup> zeigt die Abb. 257. Die Röntgenröhre ragt mit dem oberen metallischen Teil, an dem die Rückstrahlkammer angeschraubt ist, aus der Porzellanhaube heraus. Die Halterung der Haube ermöglicht in drei zueinander senkrechten Richtungen Verschiebungen und außerdem in zwei Richtungen Drehbewegungen (Drehung der Röhre um ihre Längsachse in der Haube und Drehung der Haube um die horizontale Führungsstange.) Das Hochspannungskabel führt zu einem kleinen tragbaren Transformator für 45 kV und 15 mA Belastbarkeit. In der Mitte der Kammer sitzt das Blendenröhrchen, durch das die Röntgenstrahlung auf die Oberfläche des Stückes geleitet wird. Der Film muß aus später zu erörternden Gründen um das Blendenröhrchen als Achse drehbar sein. Dies kann auf zweierlei Weise erreicht werden: entweder wird der als Scheibe ausgebildete Filmträger am Rande von drei Rollen angetrieben oder in starrer Verbindung mit dem Blendenrohr von einem zentralen Konus geführt. Die erste Bauart hat den Vorzug näher an den Brennfleck herangehen zu

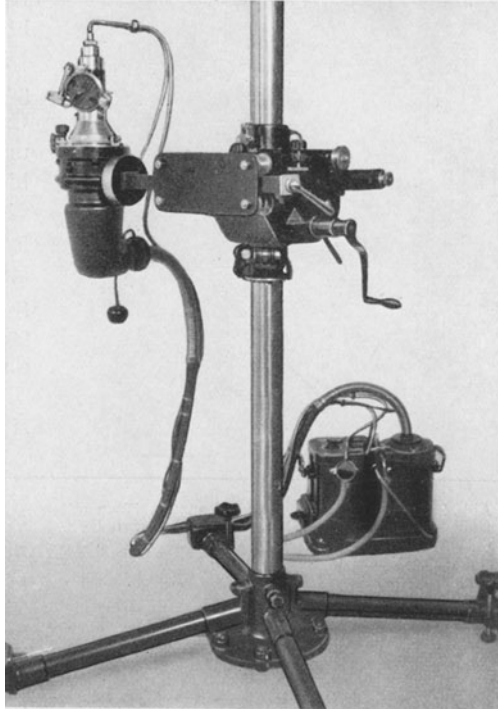


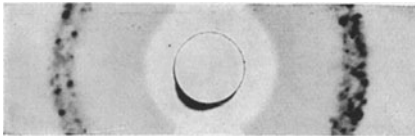
Abb. 257. Röntgengerät zur Messung elastischer Spannungen.

können, dafür aber den Nachteil einer größeren seitlichen Ausdehnung, die z. B. bei der Untersuchung großer Platten mit geneigter Einstrahlung hinderlich sein kann. Die Fokussierungsblende hat zweckmäßig einen Durchmesser von etwa 0,6 mm; die Vorblende an der Austrittsöffnung des Blendenrohres dient zur Begrenzung des Strahlenfeldes auf dem Stück; ihr Durchmesser beträgt 1 bis 2 mm. Die genaue Einstellung der Strahlrichtung erfolgt mittels eines Winkelmaßes oder bei Rundstäben durch Aufsetzen von Blechlehren, die mit einer Aussparung versehen sind, in die das Blendenrohr als Zielrohr<sup>2</sup> eben hineinpaßt.

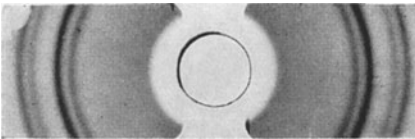
<sup>1</sup> Hersteller: Siemens & Halske, Berlin-Siemensstadt.

<sup>2</sup> Das Blendenrohr ist mit einem genau gearbeiteten, zugespitzten Aufsatzstück versehen, das nach erfolgter Einstellung abgenommen wird.

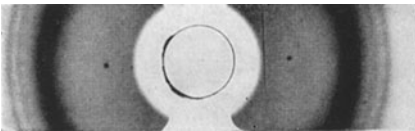
Die Aufnahmedauer beträgt bei Eisen mit Goldbelag, 50 bis 60 mm Film-Objekt-Abstand 40 kV und 20 mA mit der zerlegbaren Seemann-Universalröntgenröhre (Abb. 21) bei einem bestrahlten Feld von 15 qmm etwa 5 Minuten. Wegen der Gefahr des Anstechens des Brennflecks



a



b



c

Abb. 258 a–c. Rückstrahlaufnahmen von Eisen mit Gold als Eichstoff. a Grobkörniger Stoff. b Feinkörniger Stoff (scharfe Linien). c Feinkörniger Stoff (diffuse Linien).

können die abgeschmolzenen technischen Röntgenröhren mit Kobaltanoden nur etwa halb so hoch mit Strom belastet werden. Die Aufnahmezeit nimmt umgekehrt proportional mit der Größe des bestrahlten Feldes zu und kann bei sehr scharfer Ausblendung<sup>1</sup> z. B. auf  $\frac{1}{4}$  qmm viele Stunden betragen. Bei solchen langen Zeiten sind Geräte günstig, die mit Abschaltvorrichtungen bei Stockung der Kühlwasserzufuhr versehen sind wie z. B. das Gerät in Abb. 257, das auch die Nacht hindurch unbeaufsichtigt im Betrieb bleiben kann. Bei der Besprechung der Auswertung der Aufnahmen sei der Einfachheit halber zunächst ein Werkstoff vorausgesetzt, der bei stehendem Film schon gleichmäßig geschwärtzte scharfe Röntgenlinien liefert (Abb. 258 b, Aufnahme von Eisen mit Gold als Eichstoff). Mit einem Meßschlitten mit Mikrometerschraube und mikroskopischer Ablesung (Vergrößerung 3- bis 4fach) wird der Abstand  $\Delta_0$  und  $\Delta_u$  (Abb. 255) zwischen Gold- und Eisenlinie, sowie der Durchmesser  $2 r_{Au}$  des Goldringes 3mal mit einer Ablesegenauigkeit von etwa  $\frac{1}{100}$  mm gemessen. Eine Nachmessung durch einen zweiten Beobachter ist zu empfehlen. Bei scharfen Linien betragen die Schwankungen der Messungen verschiedener Beobachter oder der zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messungen eines Beobachters nicht mehr als  $\frac{2}{100}$  mm. Da der Goldringdurchmesser proportional mit dem Abstand  $\Delta$  ist, kann man von einer zahlenmäßigen Bestimmung von  $\Delta$  absehen und die beobachteten  $\Delta$ -Werte einfach auf einen Standardwert des Goldringdurchmessers, z. B. 50 mm beziehen; es ist

$$\Delta_{\text{korr}} = \frac{50}{2 r_{Au}} \cdot \Delta_{\text{beob}} \quad (90)$$

<sup>1</sup> Örtlich rasch veränderliche Spannungszustände (z. B. in Kerben) oder stark gekrümmte Oberflächen, so daß der Filmabstand nur für Punkte eines kleinen Bereiches praktisch konstant ist.

Ferner gilt nach<sup>1</sup> Abb. 255:

$$r = A \operatorname{tg} (180 - 2 \vartheta). \quad (91)$$

Hieraus ergibt sich die Beziehung<sup>2</sup> zwischen Änderung der Gitterkonstante  $a$  in Ångström und Änderung des Radius  $r$  eines Debye-Scherrer-Ringes durch Differenzierung unter Hinzunahme der Gl. (41); sie lautet, wenn  $r$  und  $A$  (Abstand Film-Objekt) in mm gemessen werden:

$$\frac{d a}{d r} = \frac{a}{2 A} \operatorname{ctg} \vartheta \cos^2 2 \vartheta. \quad (92)$$

Für eine Reihe wichtiger Legierungen sind die erforderlichen Zahlenwerte in Zahlentafel 56 zusammengestellt unter Angabe der zur Berechnung benützten Gitterkonstante. Diese kann bei Legierungen je nach der Zusammensetzung ein wenig von dem angegebenen Wert abweichen. Die Zahlenwerte von  $\frac{d a}{d r}$  sind streng richtig, wenn die Linienverschiebung durch die wirkenden Spannungen nur klein ist (etwa 0,2 mm); ihre Änderung bei größeren Linienverschiebungen ist gering, wie aus dem Berechnungsbeispiel für Eisen in Zahlentafel 55 hervorgeht, und bedarf nur bei sehr genauen Messungen einer Berücksichtigung. Für Duralumin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Die Auswertung kann dadurch vereinfacht werden, daß die Gitterkonstanten nicht zahlenmäßig berechnet werden, sondern daß eine Beziehung zwischen Linienverschiebung und Spannung von vorne herein ausgerechnet wird; hierzu sind die Zahlenwerte<sup>3</sup> von  $E$  und  $\nu$  in die Gl. (80 bzw. 81) einzusetzen. Im allgemeinen wird man mit den in Zahlentafel 56 für  $E$  und  $\nu$  angegebenen Durchschnittswerten auskommen

Zahlentafel 55. Linienverschiebung und Gitterkonstantenänderung für Eisen mit Kobaltstrahlung.

Linienverschiebung in mm	Gitterkonstantenänderung in Å, auf 1,0 mm umgerechnet
$\pm 0,1$	0,00349
$+ 1,0$	0,00355
$- 1,0$	0,00343
$+ 2,0$	0,00362
$- 2,0$	0,00336

(+ bedeutet eine Verschiebung im Sinne einer Zunahme des Durchmessers des Eisenringes.)

<sup>1</sup> In Gl. (91) ist bei Schiefaufnahmen für die eine Filmhälfte  $\vartheta_0$ , für die andere  $\vartheta_u$  einzusetzen.

<sup>2</sup>  $\frac{d a}{d r}$  bedeutet die Gitterkonstantenänderung in Å für 1 mm, einseitig gemessene Linienverschiebung.

<sup>3</sup> Nach Beobachtungen von Möller und Barbers an einachsigen Spannungszuständen von Eisen zeigen die röntgenographisch erhaltenen Werte von  $\frac{E}{\nu}$  einen Unterschied von etwa 15% gegenüber den mechanisch bestimmten, der folgendermaßen erklärt wird: Die elastischen Konstanten des Einkristalles sind in ihrer Größe abhängig von der kristallographischen Richtung; die Röntgenlinie entspricht einer Dehnungsmessung in einer kristallographischen Richtung; die mechanische Messung mittelt dagegen über alle Richtungen aus.

Zahlentafel 56. Auswertung von Spannungsaufnahmen.

Untersuchter Stoff		Eichstoff $a_0$ in Å	Strahlung	Reflexionswinkel und Indizes der reflektierenden Netzebene		Ring- durch- messer 2 r Stoff in mm	Abstand Film- objekt A in mm	Für 2 $r_{Au} = 50,0$ mm entspricht $1/10$ mm einseitig gemessenen Linien- abstand auf dem Film		
				Stoff	Eich- stoff			der Gitter- konstanten änderung in Å	der Spannungsänderung bei Einzel- spannungs- messung in kg/qmm <sup>2</sup>	bei Messung der Span- nungs- summe in kg/qmm <sup>3</sup>
Aluminium	$a$ in Å 4,0414	Au 4,0700	Cu <sup>1</sup> 1,537396	81° 14' 1/2' (333)	78° 56' (333)	38,79	61,44 <sub>5</sub>	0,000461	0,94	2,41
Duralumin	4,0340	Au 4,0700	Cu <sup>1</sup> 1,537396	81° 57' (333)	78° 56' (333)	35,46	61,44 <sub>5</sub>	0,000426	0,91	2,30
Eisen . . .	2,8610	Au 4,0700	Co 1,785287	80° 37' 1/2' (310)	78° 46' (024)	41,04 <sub>2</sub>	60,45 <sub>3</sub>	0,000349	3,04	9,18
Kupfer . . .	3,6077	Au 4,0700	Co 1,785287	81° 46' 1/2' (400)	78° 46' (024)	35,71	60,45 <sub>3</sub>	0,000397	1,60	4,04
$\alpha$ -Messing (68% Cu)	3,6880	Au 4,0700	Co 1,785287	75° 30' (400)	78° 46' (024)	67,00	60,45 <sub>3</sub>	0,000603	1,47	4,21
Hydronalium	4,0871	Al 4,0414	Cu 1,537396	77° 46' (333)	81° 14' 1/2' (333)	57,68	63,36 <sub>5</sub>	0,000579	1,06	2,96

<sup>1</sup> Für Aluminium und seine Legierungen kann auch Co-Strahlung benutzt werden, wenn statt Gold wegen einer Linien-überdeckung ein anderer Eichstoff verwendet wird. — <sup>2</sup> Nach Gl. (81) für  $\psi_0 = 45^\circ$ . — <sup>3</sup> Nach Gl. (80).

können. Bei sehr genauen Messungen sind am gleichen Werkstoff  $E$  und  $\nu$  zu messen. In Zahlentafel 56 sind die Spannungen angegeben, die einer Linienverschiebung von 0,1 mm entsprechen, wenn als Standardwerte für die Korrektur von  $\Delta$  bei Gold als Eichstoff  $2r = 50,0$  mm, bei Aluminium  $2r = 40,0$  mm zugrunde gelegt wird.

Die vorletzte Spalte gilt für den Fall einer Spannungsbestimmung aus einer senkrechten und einer schrägen Aufnahme unter  $45^\circ$  (für den reflektierten Strahl  $45 + \eta$ ), die letzte Spalte für Bestimmung der Hauptspannungssumme nach Gl. (80).

Bei der Bestimmung des Vorzeichens <sup>2</sup> der Spannungen ist zu beachten, daß eine Zunahme von  $\Delta$  einer Abnahme der Gitterkonstanten entspricht, wenn die Linien des untersuchten Stoffes einen größeren Reflexionswinkel haben als die des Eichstoffes (Beispiel: Eisen mit Gold als Eichstoff). Das Umgekehrte gilt z. B. für Hydronalium mit Aluminium als Eichstoff. Unter Einführung von  $\Delta_{\text{korr}}$  mm sind also die Gl. (80) und (81) für Eisen mit Goldauflage so zu schreiben

$$-(\sigma_1 + \sigma_2)_{\text{kg/qmm}} = (\Delta_{0_{\text{korr}}} - \Delta_{\perp_{\text{korr}}}) \cdot 10 C_1 \quad (93)$$

und

$$+ \sigma_{\text{kg/qmm}} = (\Delta_{\perp_{\text{korr}}} - \Delta_{45_{\text{korr}}}) \cdot 10 C_2 \quad (94)$$

wobei  $C_1$  und  $C_2$  aus der letzten bzw. vorletzten Spalte der Zahlentafel 56 zu entnehmen sind. Für Hydronalium mit Aluminiumauflage sind die Vorzeichen der Differenz auf der rechten Seite bei beiden Gleichungen umzukehren.

Werden an einer Stelle außer einer Senkrechtaufnahme zwei Schrägaufnahmen gemacht, die zwei zueinander senkrechte Spannungskomponenten der Oberfläche liefern, so kann hieraus auch der Wert der Gitterkonstante im spannungsfreien Zustand ermittelt werden <sup>3</sup>.

Zur Erläuterung sei folgendes Zahlenbeispiel betrachtet: An einer geschweißten Platte aus Eisen werden drei Aufnahmen (senkrecht, schräg in der Ebene durch Längsrichtung und Lot, schräg in der Ebene durch Querrichtung und Lot) zur Bestimmung der Längsspannung  $\sigma_l$  und der Querspannung  $\sigma_q$  hergestellt. Die Abstandsmessung ergibt

$$\Delta_{\perp_{\text{korr}}} = 4,58_8 \text{ mm}, \quad \Delta_{l_{\text{korr}}} = 4,40_8 \text{ mm}, \quad \Delta_{q_{\text{korr}}} = 4,32_5 \text{ mm}$$

hieraus nach Gl. (94)

$$\sigma_l = 0,18 \cdot 3,04 = + 5,4_7 \text{ kg/qmm},$$

$$\sigma_q = 0,26_3 \cdot 3,04 = + 8,0 \text{ kg/qmm}.$$

<sup>1</sup> Bei Einzelspannungsmessung nach Gl. (86) genügt für  $\nu$  ein angenäherter Wert, da  $\nu$  nur in der Form  $1 + \nu$  auftritt.

<sup>2</sup> + bedeutet Zug, - bedeutet Druck.

<sup>3</sup> Die Richtigkeit der Spannungsbestimmung kann dadurch nachgeprüft werden, daß die so errechneten Gitterkonstanten für die verschiedenen Stellen des Stückes übereinstimmen müssen, wenn Änderungen der Gitterkonstante durch Ausscheidungen u. a. ausgeschlossen sind.

Es treten also Zugspannungen auf mit dem Gesamtbetrag 13,47 kg/qmm. Die Linie im spannungsfreien Zustand ist nach Gl. (93) um

$$\frac{13,47}{9,18} = 0,14_7 \text{ mm}$$

von der Linie der Senkrechtaufnahme im elastisch beanspruchten Zustand entfernt. Da die Spannungssumme von 13,47 kg/qmm ein positives Vorzeichen hat, so folgt aus Gl. (93) für den Abstand  $\Delta_{0\text{korrr}}$  der Eisenlinie von der Goldlinie im spannungsfreien Zustand

$$\Delta_{0\text{korrr}} = 4,58_8 - 0,14_7 = 4,44_1 \text{ mm.}$$

Eine Gitterkonstante des Eisens von 2,8610 Å würde einen Wert  $\Delta_{0\text{korrr}} = 4,47_9$  mm liefern<sup>1</sup>. Der beobachtete Wert von  $\Delta_{0\text{korrr}}$  ist kleiner, die Gitterkonstante ist also größer und zwar um

$$(4,47_9 - 4,44_1) \cdot 0,00349 = 0,0001_3 \text{ Å.}$$

Der Nullwert der Gitterkonstante für das untersuchte Eisen ist somit 2,8611<sub>3</sub> Å.

Wie aus Zahlentafel 56 hervorgeht, ist die Beziehung zwischen Spannung und  $\frac{1}{10}$  mm Linierverschiebung für den Fall einer Spannungsbestimmung aus einer Senkrecht- und einer Schrägaufnahme bedeutend günstiger als bei Bestimmung der Hauptspannungssumme aus einer Senkrechtaufnahme und einer Aufnahme an einem spannungsfreien Stück (bei Eisen 3 kg/qmm statt 9 kg/qmm im zweiten Fall.)

Die theoretisch größere Genauigkeit der Schiefaufnahmen wird aber praktisch durch die weniger gute Schärfe der Linien und den dadurch bedingten Fehler der Abstandsmessung kompensiert.

Die Spannungsbestimmung aus Schiefaufnahmen hat ferner den Vorteil, daß die wenig genau bekannte Größe  $\nu$  nur in der Verbindung  $1 + \nu$  auftritt und somit das Ergebnis wenig beeinflußt. Die Spannungsangaben in den beiden letzten Spalten der Zahlentafel 56 ändern sich praktisch kaum, wenn die Gitterkonstante von dem in Spalte 2 angegebenen Wert etwas abweicht wie z. B. für Kohlenstoffstahl mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt.

Bei Schiefaufnahmen entsprechen die beiden Seiten des Films den Richtungen  $\psi_0 + \eta$  und  $\psi_0 - \eta$ . Dies hat zur Folge, daß für  $\psi_0 + \eta$   $\frac{1}{10}$  mm bei Eisen etwa 3 kg/qmm, für  $\psi_0 - \eta$  aber etwa 6 kg/qmm entspricht, so daß die Ausmessung der Seite  $\psi_0 - \eta$  unbefriedigende Ergebnisse liefert. Man kann die Versuchsgenauigkeit, allerdings bei Verdopplung der Expositionszeit dadurch steigern, daß man nacheinander unter jeweiliger Abdeckung der einen Hälfte des Filmes auf beide Seiten den reflektierten Strahl  $\psi_0 + \eta$  einwirken läßt.

Sind die zur Ermittlung einer Spannung benützten beiden Aufnahmen bei wesentlich verschiedenen Temperaturen hergestellt worden, so ist

<sup>1</sup> Nämlich  $r_{\text{Au}} - r_{\text{Fe}} = \frac{1}{2} (50,0 - 41,04_2)$  aus Zahlentafel 56.

an der errechneten Gitterkonstante noch eine Korrektion anzubringen und zwar

$$\begin{aligned} & - 4 \cdot 10^{-5} (T - T_0) \text{ \AA} \text{ bei Duralumin-Gold} \\ & + 1,1 \cdot 10^{-5} (T - T_0) \text{ \AA} \text{ bei Eisen-Gold} \end{aligned}$$

wobei  $T_0$  die Bezugstemperatur bedeutet (Möller und Barbers).

Bei grobkörnigen Stoffen bestehen die Debye-Scherrer-Ringe aus einzelnen Schwärzungspunkten (Abb. 258a), was die Genauigkeit der Abstandsmessung stark beeinträchtigt. Um eine gleichmäßige Schwärzung der Linien zu erhalten, muß man eine Überlagerung der Reflexe von einer großen Zahl von Kristallen herbeiführen. Dies wird bei Senkrechtaufnahmen durch eine Rotation des Films um den Primärstrahl als Achse leicht erreicht (Wever und Möller). Bei Schiefaufnahmen ist eine Drehung um  $360^\circ$  nicht mehr zulässig; im Gegensatz zur senkrechten Einstrahlung, bei der die Einfallsrichtung eine Symmetrieachse des Deformationsellipsoides ist, sind bei den Schiefaufnahmen die Dehnungswerte rings um die Einstrahlungsrichtung herum verschieden. Der Film darf nur um einen gewissen Winkelbereich um seine Mittellage geschwenkt werden. Je größer der Schwenkbereich, desto größer ist der Fehler in der Spannungsmessung, weil die Lage der Linie auf dem Äquator des Films durch eine Summation über eine immer größere Anzahl von verschiedenen Dehnungsrichtungen zustande kommt.

Die erhaltene Spannung ist bei zweiachsigen Spannungszuständen zu erhöhen um

	1,5%	3%	5%	
bei	$\pm 30^\circ$	$\pm 45^\circ$	$\pm 60^\circ$	Schwenkbereich <sup>1</sup> .

Bei einachsigen Spannungszuständen ist eine Korrektion und zwar um den angegebenen Betrag nur dann nötig, wenn die Einstrahlungsrichtung in der Ebene durch die betreffende Hauptspannung und das Oberflächenlot liegt oder bis zu einem Azimutwinkel von  $45^\circ$  davon abweicht.

Bei genauen Messungen ist zu beachten, daß die Gl. (80) nur eine Näherungsgleichung ist; bei Bestimmungen der Hauptspannungssumme aus Senkrechtaufnahmen unter Drehung des Films um  $360^\circ$  wird diese im Mittel um 7% zu klein gefunden.

Bei Auswertung von Aufnahmen mit diffusen Linien (Abb. 258c), wie sie z. B. bei legierten Stählen oder bei der Aluminiumlegierung Hydronalium auftreten, zeigen die Abstandsmessung verschiedener Beobachter eine starke Streuung<sup>2</sup>; zur Gewinnung sicherer Werte ist eine

<sup>1</sup> Ausgeführt wird die Schwenkung mit Hilfe eines Motors und passend eingestellten Kontakten; die Übertragung der Bewegung auf die Kammer erfolgt durch eine biegsame Welle.

<sup>2</sup> Nach eigenen Erfahrungen wird bei diffusen Linien bei mikroskopischer Messung die Spannung bei Zugspannungen eher etwas zu klein, bei Druckspannungen zu groß gefunden.

Photometrierung der Films mit einem Registrierphotometer (Übersetzungsverhältnis 1 : 2, Spaltbreite  $2,5 \times 0,3$  mm) zu empfehlen; unter Beobachtung mit einer Lupe wird der Abstand des Maximums<sup>1</sup> des verwaschenen Doppelringes von der  $\alpha_1$ -Linie des Goldes (Abb. 259) gemessen. Die Größe der erreichten Genauigkeit entspricht nahezu der einer mikroskopischen Ausmessung von Aufnahmen mit scharfen Linien.

Als Anwendungsbeispiele des Verfahrens seien zuerst solche Fälle genannt, bei denen der Spannungszustand durch bekannte äußere Kräfte

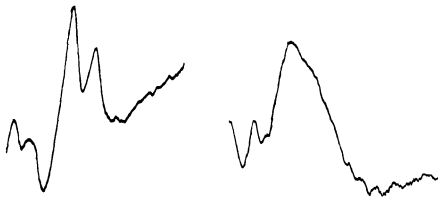


Abb. 259. Photometerkurven der Aufnahmen  
Abb. 258b und c.

hervorgerufen wird. Ein Stahlstab von  $2 R_0 = 19,05$  mm Durchmesser und 300 mm Länge wurde, nachdem er durch mehrstündiges Glühen bei  $550^\circ$  C von etwa vorhandenen Eigenspannungen befreit worden war, in einer Torsionsmaschine mit dem Drehmoment  $M_d = 14,27_5$  mkg

beansprucht. Bei der Torsion sind die beiden Hauptspannungen gleich groß, haben aber entgegengesetztes Vorzeichen; sie liegen so in der Tangentialebene der Staboberfläche, daß sie mit der Mantellinie je einen Winkel von  $45^\circ$  bilden. Die Größe jeder Hauptspannung ist

$$\sigma = \frac{2 M_d}{\pi R_0^3}. \quad (95)$$

Bei den beiden Röntgenaufnahmen lag die Einstrahlungsrichtung jedesmal in der Ebene durch das Lot auf der Staboberfläche und eine Hauptspannung und bildete mit dem Oberflächenlot den Winkel  $\psi_0 = 45^\circ$ . Ist  $\Delta_Z$  bzw.  $\Delta_D$  der auf den Normaldurchmesser des Goldringes korrigierte Abstand der Eisenlinie von der Goldlinie auf der Aufnahme mit Einstrahlungsrichtung in der Ebene durch die Zug- bzw. Druckhauptspannung, so folgt aus der Tatsache, daß die beiden Hauptspannungen entgegengesetzt gleich groß sein müssen, und aus der Gl. (94)

$$|2\sigma| = |\Delta_Z - \Delta_D| \cdot 10 C_2 \text{ kg/qmm}. \quad (96)$$

Es ergibt sich aus der Röntgenbestimmung  $|\sigma| = 11,1$  kg/qmm, während der aus dem Drehmoment errechnete Wert  $|\sigma| = 10,6$  kg/qmm beträgt. Ist das Stück eigenspannungsfrei, so kann der Nullwert der Gitterkonstante vor oder nach der Belastung direkt bestimmt werden aus einer Aufnahme mit beliebiger Einstrahlungsrichtung. Zur Spannungsbestimmung erforderlich ist dann nur eine Aufnahme im belasteten Zustand, entweder in der Ebene durch die Zughauptspannung oder die Druckhauptspannung. Sind die korrigierten Werte der Linienabstände

<sup>1</sup> Systematische Untersuchungen über den Einfluß der Veränderung der Linienform bei Senkrecht- und Schiefenaufnahmen auf die Genauigkeit der Abstandsmessung siehe bei Gisen, Glocker und Oßwald.



im spannungsfreien Zustand  $\Delta_0$ , im belasteten Zustand  $\Delta_b$ , so folgt aus Gl. (81) und Gl. (94), da bei der Torsion die Querdehnung  $\varepsilon_{\perp} = 0$  ist

$$|\sigma| = |\Delta_b - \Delta_0| \cdot 10 C_2 \text{ kg/qmm.} \quad (97)$$

Bestimmungen nach diesem Verfahren ergaben  $|\sigma| = 11,8 \text{ kg/qmm}$  statt dem Sollwert  $10,6 \text{ kg/qmm}$ . Das erste Verfahren ist etwas genauer, weil der Fehler der Abstandsmessung gemäß Gl. (96) halbiert wird.

Ein gezogenes Stahlrohr von  $\delta = 0,80 \text{ mm}$  Wandstärke und  $R_0 = 15,0 \text{ mm}$  Radius wurde mit einer Öldruckpumpe von innen einem Druck von  $p = 1,10 \text{ kg/qmm}$  ausgesetzt. Die eine Hauptspannung  $\sigma_l$  liegt in der Mantellinie des zylindrischen Rohres, die andere  $\sigma_v$  liegt dazu senkrecht in der Tangentialebene der Rohroberfläche; ihre Größen ergeben sich aus den Gleichungen

$$\sigma_l = \frac{p \delta}{2 R_0} \quad \text{und} \quad \sigma_v = \frac{p \delta}{R_0}. \quad (98)$$

Aus je 4 Aufnahmen wurde an diesem Versuchskörper die Richtung und die Größe der Hauptspannungen unter Benützung der Gl. (87 bis 89) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 57 enthalten.

Zahlentafel 57. Bestimmung der Richtung und Größe von Hauptspannungen.

Winkel zwischen Ausgangsrichtung und einer der Hauptspannungsrichtungen		Größe der Hauptspannungen in kg/qmm			
gemessen	Sollwert	gemessen		Sollwert	
		$\sigma_l$	$\sigma_v$	$\sigma_l$	$\sigma_v$
33° 50'	45°	+ 11,9	+ 18,8	} + 10,3	+ 20,6
24° 40'	45°	+ 10,6	+ 20,4		
37° 55'	45°	+ 10,0	+ 20,8		
	Mittel	+ 10,8	+ 20,0		

Die Fehler im Winkel sind größer als die der Spannungswerte; die größten Abweichungen vom Sollwert betragen  $2 \text{ kg/qmm}$ .

Das folgende Beispiel läßt den großen Vorzug des Röntgenverfahrens, beliebig kleine Bereiche ausmessen zu können, klar hervortreten. In einem Torsionsstab von  $20 \text{ mm}$  Durchmesser aus Kohlenstoffstahl mit der Streckgrenze  $33 \text{ kg/qmm}$  befand sich eine Bohrung von  $10 \text{ mm}$  Durchmesser. Es ist bekannt, daß an den Rändern der Bohrung die Spannung auf ein Mehrfaches des Wertes ansteigt, den sie bei gleichem Drehmoment der Maschine im Vollstab erreichen würde ( $8 \text{ kg/qmm}$  im vorliegenden Fall). Auf dem kreisförmigen Rand des Bohrloches erreicht die Spannung 4mal je einen Zughöchstwert und einen Druckhöchstwert; es genügt also die Untersuchung eines Quadranten. Wegen der großen örtlichen Änderung der Spannungsverteilung wurde zur Einschränkung des von einer Aufnahme erfaßten Bezirkes eine Zelluloidscheibe von  $0,75 \text{ mm}$

Durchmesser und 1 mm Dicke<sup>1</sup> aufgelegt, die mit einer Justier-  
vorrichtung und einer in die Bohrung eingeführten kleinen Glühlampe auf  
jeden gewünschten Punkt des Lochrandes eingestellt werden konnte.

Wie die Abb. 260 zeigt, liegen die gemessenen Spannungen trotz der  
raschen örtlichen Veränderung gut auf einer glatten Kurve, die zur  
Nulllinie symmetrisch liegt; auf einer Strecke von 4 mm Länge steigt  
die Spannung von 0 auf  $\pm 30$  kg/qmm und erreicht damit nahezu das  
4fache der unter sonst gleichen Bedingung im nicht durchbohrten Stab  
vorhandenen Spannung. Messungen mit anderen Verfahren an Bohrungen  
in tordierten Wellen lagen bisher noch nicht vor. Steigert man die

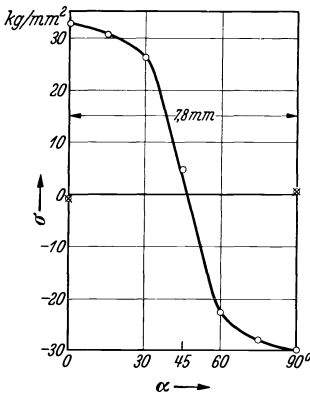


Abb. 260. Randspannung an  
einem Bohrloch (x Kontrollmes-  
sungen nach Entlastung), nach  
Gisen, Glocker und Obwald.

Belastung soweit, daß örtliches Fließen ein-  
tritt, so liefert das Röntgenverfahren aus den  
im Belastungszustand hergestellten Aufnah-  
men die im plastisch verformten Gebiet vor-  
handenen elastischen Spannungen, während  
aus den Aufnahmen nach erfolgter Entlastung  
die zurückbleibenden Eigenspannungen be-  
stimmt werden können.

Bei der Bestimmung von Eigenspan-  
nungen ist die Ermittlung der Gitterkon-  
stante für den spannungsfreien Zustand  
schwierig oder überhaupt nicht durchzuführen.  
Es gibt dazu zwei Wege: Man entnimmt dem  
zu untersuchenden Stück oder einem Stück  
mit genau gleicher Zusammensetzung und Be-  
handlung einen Abschnitt, den man durch

Ausglühen bei höherer Temperatur spannungsfrei macht oder aus dem  
man durch Abarbeiten und Abätzen ein so kleines Stückchen herstellt,  
daß sein Eigenspannungsgehalt vernachlässigbar klein ist. In beiden  
Fällen hört das Röntgenverfahren auf ein zerstörungsfreies Prüfverfahren  
zu sein. Beim Ausglühen können bei Legierungen infolge von Lösungs-  
und Ausscheidungsvorgängen Konzentrationsänderungen auftreten; die  
hierdurch bedingte Änderung der Gitterkonstante kann dann irrtümlicher-  
weise als eine Änderung der Spannung gedeutet werden. Dazu kommt,  
daß an den verschiedenen Stellen eines Stückes die Gitterkonstante  
im spannungsfreien Zustand verschieden sein kann, so daß ein an einem  
Abschnitt gewonnener Nullwert der Gitterkonstante nicht überall zu-  
treffend ist. Es ist daher immer zu empfehlen bei Eigenspannungs-  
messungen das auf die Gl. (81) zurückgehende Verfahren zu benutzen,  
das ohne Kenntnis des Nullwertes ausführbar ist. An einer 5 mm dicken  
geschweißten Platte aus Kohlenstoffstahl wurde durch allmähliches  
Abätzen die Änderung der Spannung mit der Tiefe verfolgt. Nach dem  
Verfahren der Einzelmessung der Spannungen ohne Benützung des

<sup>1</sup> Zelluloid in dieser Dicke läßt praktisch keine Kobaltstrahlung durch.

Nullwertes der Gitterkonstante nimmt z. B. an einer Stelle auf eine Tiefe von  $\frac{1}{4}$  mm die Längsspannung um 4 kg/qmm, die Querspannung um 1 kg/qmm ab. Unter Benützung der Gitterkonstante eines spannungsfrei geglühten Abschnittes ergibt sich dagegen aus Senkrechtaufnahmen eine Zunahme der Spannungssumme um 10 kg/qmm statt der tatsächlichen Abnahme um 5 kg/qmm. Die Ursache der Erscheinung liegt darin, daß der ausgeglühte und langsam gekühlte Abschnitt einen anderen Kohlenstoffgehalt und damit eine andere Gitterkonstante besitzt als die nach dem Schweißen rasch abgekühlte Oberflächenstelle der Platte. Damit im Einklang ist die Beobachtung, daß an den von der Schweißnaht weiter entfernten, weniger hoch erhitzten und daher weniger stark abgeschreckten Bereichen die Einsetzung der Gitterkonstante des ausgeglühten Abschnittes zu richtigen Spannungswerten führt. Das Verfahren nach Gl. (81) vermeidet auch mit Sicherheit die bei Eigenspannungsmessungen wichtige Fehlerquelle einer Änderung der Gitterkonstante durch andere als durch elastische Spannungen verursachten Einflüsse.

Ein wesentlicher Vorteil des Röntgenverfahrens zur Bestimmung elastischer Spannungen besteht darin, daß es ein zerstörungsfreies Prüfverfahren ist. Dies ist insbesondere für Eigenspannungsmessungen von Wichtigkeit, die bisher nur auf dem Wege einer völligen oder teilweisen Zerstörung ausgeführt werden konnten. Der zweite Vorteil ist die Möglichkeit die Spannungsverteilung in fast mikroskopisch kleinen Bereichen ermitteln und so die Spannungsspitzen in Kerben und Hohlkehlen, die bisher schwierig oder überhaupt nicht faßbar waren, bestimmen zu können. Dem steht der Nachteil gegenüber, daß das Röntgenverfahren wegen der geringen Eindringungstiefe der benützten Strahlung auf die Untersuchung des Oberflächenspannungszustandes beschränkt ist. Allerdings ist die Kenntnis der Spannungsverteilung an der Oberfläche besonders wichtig, weil die Spannungen meist an der Oberfläche ihren Höchstwert erreichen und weil vor allem die Dauerbrüche immer von der Oberfläche ausgehen.

## 28. Kristalltexturen.

### A. Allgemeines über Texturaufnahmen.

Verwendet man zu einer Debye-Scherrer-Aufnahme eines feinkörnigen Metallpulvers an Stelle des zylindrisch gebogenen Films einen zur Primärstrahlrichtung senkrechten, ebenen Film, so entstehen konzentrische gleichmäßig geschwärzte Kreisringe (Abb. 261). Bei grobkörnigen Stoffen sind die Ringe aufgelöst in viele, feine Schwärzungspunkte, die gleichmäßig über jeden Ring verteilt sind (Abb. 262). Ganz andere Bilder ergeben sich, wenn ein Draht oder ein schmaler Streifen eines Walzbleches senkrecht zur Drahtachse bzw. Walzrichtung durchstrahlt

wird (Abb. 263 bis 265). Die Häufungsstellen der Schwärzung auf den Ringen kommen dadurch zustande, daß nahezu alle Kriställchen gleich orientiert sind, so daß sich in bestimmten Richtungen ihre reflektierten Strahlen addieren. Dagegen finden sich keine oder nur wenige Kriställchen in solchen Lagen, daß sie Strahlen nach den nichtgeschwärzten Ringstellen hin reflektieren würden. Im Gegensatz zu der „regellosen Orientierung“ der Kristalle im Pulver steht die „gesetzmäßige Orientierung“ (Textur).

Die Häufigkeitsstellen auf Debye-Scherrer-Ringen wurden zuerst an natürlichen Faserstoffen (Zellulose) beobachtet (Nishikawa und

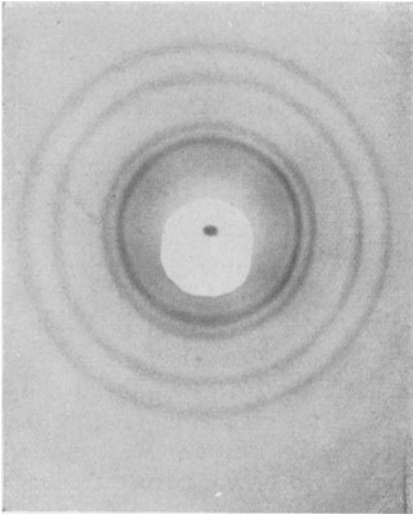


Abb. 261. Aluminiumpulver, feinkörnig.

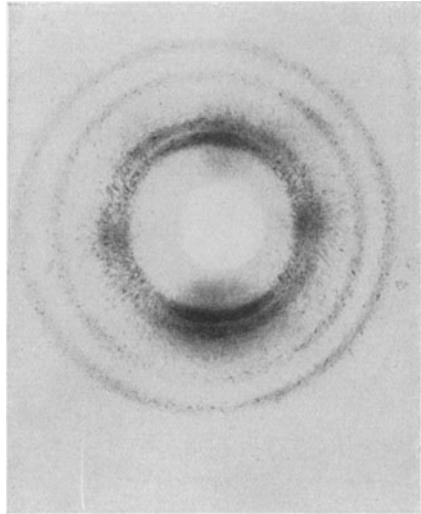


Abb. 262. Aluminiumpulver, grobkörnig.

Ono, Herzog und Jancke) und als eine Gleichrichtung der Kriställchen erklärt (Polanyi); so ist der Name „Faserdiagramm“ für Röntgenaufnahmen dieser Art historisch bedingt<sup>1</sup>.

In der Zellulosefaser liegen, ebenso wie in gezogenen Metalldrähten, alle Kriställchen mit der gleichen kristallographischen Richtung parallel zur Achse der Faser bzw. des Drahtes. Eine solche Kristallitanordnung heißt „Fasertextur“; die gemeinsame Richtung heißt „Faserachse“. In einem harten, nicht geglühten Aluminiumdraht liegen z. B. alle Kristallite so, daß die [111]-Richtung (Raumdiagonale des Würfels) parallel zur Drahtachse ist (Abb. 266). Die Entstehung aller dieser Lagen kann man dadurch ableiten, daß man einen einzigen Kristall um die zur gemeinsamen Richtung parallele [111]-Richtung rotieren läßt. Er erzeugt dann nacheinander alle die Reflexpunkte, welche die vielen in

<sup>1</sup> Er ist zweckmäßig zu beschränken auf die Fasertexturen und nicht auf Walztexturen auszudehnen; diese haben keine Axialsymmetrie.

einer Fasertextur angeordneten Kriställchen gleichzeitig erzeugen. Die äußere Form der Kristallite, die der Einfachheit halber in Abb. 266 als Würfel gezeichnet sind, spielt dabei gar keine Rolle; bei der mikroskopischen Betrachtung der angeätzten Drahtoberfläche ist die unregelmäßige Begrenzung der einzelnen Kristallkörner gut zu erkennen (Abb. 267). Liegt die Ebene des Schliffes parallel zur Drahtachse, so entsprechen die einzelnen Kornfelder den verschiedensten kristallographischen Ebenen (Würfel, Oktaeder usw.), während auf einem Schliff senkrecht zur Drahtachse nur Oktaederebenen zu sehen sind, da die in die Drahtachse eingestellte  $[111]$ -Richtung die Normale auf einer Oktaederebene ist.

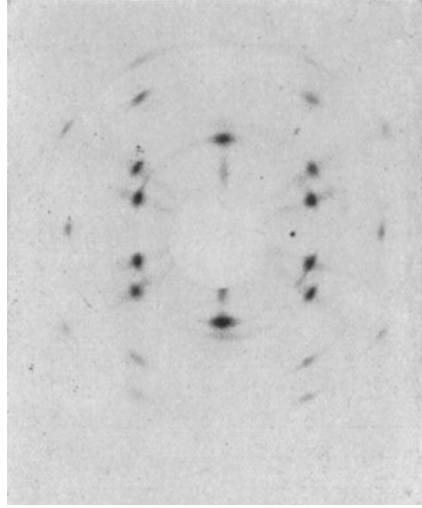


Abb. 263. Aluminiumdraht.

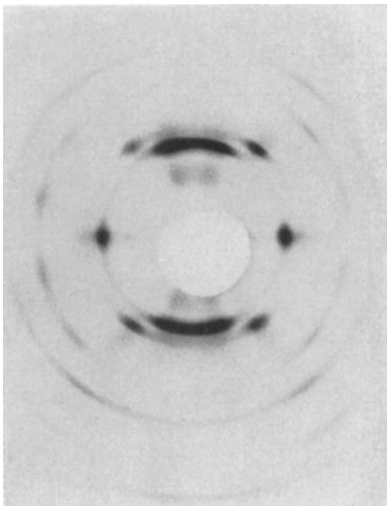


Abb. 264. Aluminium-Walzbild (Strahlrichtung senkrecht zur Walzebene).

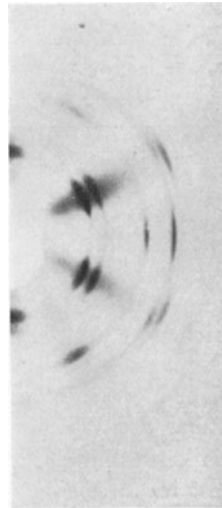


Abb. 265. Aluminium-Walzbild (Strahlrichtung parallel zur Walzebene).

Aus der von Weissenberg aufgestellten Systematik der sämtlichen möglichen Fasertexturen sind noch zwei besonders hervorzuheben: Bei der „Spiralfasertextur“ sind die Kriställchen mit einer bestimmten

kristallographischen Richtung um einen konstanten Winkel  $\alpha$  gegen die gemeinsame Richtung geneigt; bei gezogenem Zinkdraht z. B. bildet die hexagonale Achse in allen Körnern einen Winkel  $\alpha = 72^\circ$  mit der Drahtachse. Als Sonderfall ergibt sich hieraus für  $\alpha = 90^\circ$  die „Ringfasertextur“, die sich z. B. bei Magnesiumdraht findet; in allen Kristalliten steht die hexagonale Achse senkrecht auf der Drahtachse<sup>1</sup>.

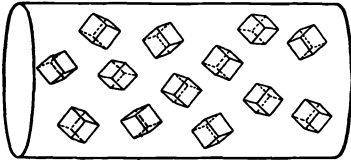


Abb. 266. Lage der Kristallite in einem Aluminiumdraht.

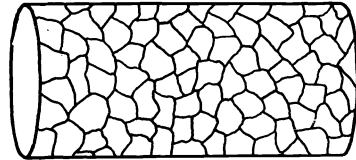


Abb. 267. Lage der Kristallite beim Anätzen des Drahtes.

Die Gleichrichtung von Kristalliten in Walzblechen (Walztextur) ist noch eine viel weitergehendere; es wird nicht nur verlangt, daß eine bestimmte kristallographische Richtung parallel zur Walzrichtung verläuft, sondern dazu noch, daß eine für alle Kristalle gleiche kristallographische Ebene parallel zur Walzebene liegt (Uspenski und Konobejewski). In einem stark gewalzten Eisenblech sind die Kristallite

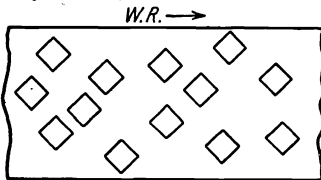


Abb. 268. Lage der Kristallite in einem Eisen-Walzblech (W.R. Walzrichtung).

z. B. so angeordnet, daß eine Würfebene parallel zur Walzebene und eine Würfel-flächendiagonale parallel zur Walzrichtung ist (Abb. 268). Das Blech verhält sich dann wie ein in zahlreiche gleichorientierte Bereiche aufgeteilter Einkristall.

Während bei der Drahttextur die Faserachse eine Symmetrieachse ist, so daß alle Aufnahmerichtungen senkrecht zur Drahtachse dasselbe Bild liefern, ist die Symmetrie der Walztextur entsprechend der Art des Verformungsvorganges eine andere; die Ebene durch Strahlrichtung und Walzrichtung sowie die Ebene durch Strahlrichtung und Querrichtung und ferner die Walzebene ist je eine Symmetrieebene. Bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzrichtung erhält man ganz verschiedene Röntgenbilder, je nach dem Winkel der Einstrahlungsrichtung gegenüber der Walzebene (Abb. 264 u. 265).

Die Einstellung einer Richtung oder Ebene in die eben beschriebene Lage ist im allgemeinen nicht genau; sie ist um so besser, je höher der Verformungsgrad (Ziehgrad, Walzgrad) ist. Auf den Aufnahmen von manchen Drähten erstrecken sich die Häufungsstellen auf einen Bogen

<sup>1</sup> Auf den Röntgenaufnahmen treten Häufungsstellen nur auf dem Ring der hexagonalen Basis auf, die ja zur hexagonalen Achse senkrecht ist. Im zweiten Fall liegt die Häufungsstelle auf dem Äquator, im ersten dagegen nicht. Alle übrigen Ringe zeigen gleichmäßige Schwärzung.

von etwa  $10^\circ$ . Es sind also eine größere Anzahl von Kristallite vorhanden, bei denen z. B. die  $[111]$ -Richtung nicht genau mit der Drahtachse zusammenfällt, sondern von dieser bis zu  $\pm 5^\circ$  abweicht. Dieser Streuwinkel der Abweichung von der idealen Lage ist bei Walztexturen noch wesentlich größer. Selbst bei stark gewalzten Silberblechen kommen Kristalle vor, bei denen die im Idealfall in die Walzebene fallende (110) Ebene beiderseits bis zu  $40^\circ$  von dieser abweicht.

Zur Herstellung von Texturaufnahmen kann jede Kammer mit zur Strahlrichtung senkrechten ebenen oder zylindrischen oder kegelförmigen Film Verwendung finden. Bei Walzblechen von Eisen, Kupfer, Silber wird an Stelle der Kupfer eigenstrahlung<sup>1</sup> besser die durchdringungs-fähigere Silbereigenstrahlung benutzt, mit der Bleche von 0,1 mm Dicke noch durchstrahlt<sup>2</sup> werden können (Dauer etwa 6 Stunden bei 12 mA und 50 kV ohne Verstärkungsschirm). Bei Aufnahmen auf ebenen Films oder Platten treten die äußeren Debye-Scherrer-Ringe bei Silberstrahlung stärker hervor als bei der stark schwächbaren Kupfer eigenstrahlung. Diese letzte Strahlung ist dagegen besser geeignet für die Untersuchung der wenig absorbierenden organischen Faserstoffe.

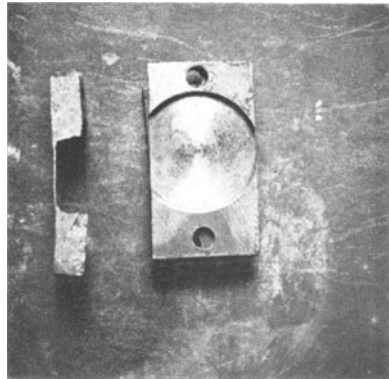


Abb. 269. Zurichtung der Proben zur Röntgenuntersuchung.

Bei dicken Blechen wird nach der Entnahme einer kleinen Probe mit scharfem Stahl und langsamer Schnittgeschwindigkeit eine Vertiefung eingedreht (Abb. 269), die dann senkrecht durchstrahlt wird. Bei tangentialer Anstrahlung von Proben sind die Oberflächen vorher abzuätzen, weil durch das Werkzeug, mit der die Abtrennung vorgenommen wurde, Gefügestörungen verursacht sein können.

## B. Auswertung von Fasertexturen und Walztexturen.

Alle Netzebenen mit dem gleichen Netzebenenabstand  $d$  reflektieren unabhängig von ihrer Neigung gegenüber der Faserachse nach ein- und demselben Debye-Scherrer-Ring, dessen Indizes ( $h k l$ ) in der früher angegebenen Weise aus den Ringradien und dem Filmobjektstand ermittelt werden. Bei kubischen Gittern lassen sich die Indizes aus der Reihenfolge der Ringe und dem Verhältnis der Ringradien nach Zahlentafel 58 entnehmen; bei nicht zu großen Reflexionswinkeln ist das Verhältnis der Netzebenenabstände gleich dem Verhältnis der Ringradien.

<sup>1</sup> Wegen der Auswertbarkeit der Aufnahmen muß eine homogene Strahlung verwendet werden. — <sup>2</sup> Bei Aluminium ist die günstigste Dicke 0,3 mm; die Expositionszeit ist nur halb so groß.

Zahlentafel 58. Reihenfolge der Debye-Scherrer-Ringe<sup>1</sup> von innen nach außen.

Raumzentrierte kubische Gitter		Flächenzentrierte kubische Gitter	
Indizes	Verhältniszahlen der Netzebenenabstände	Indizes	Verhältniszahlen der Netzebenenabstände
(110)	1,00	(111)	1,00
(200)	1,41	(200)	1,16
(112)	1,73	(220)	1,64
(220)	2,01	(113)	1,92
(130)	2,23	(222)	2,00
(222)	2,45	(400)	2,31

Zur Herleitung der Lage der Häufungsstellen auf den Ringen denkt man sich eine der auf den Ring reflektierenden Netzebenen um die

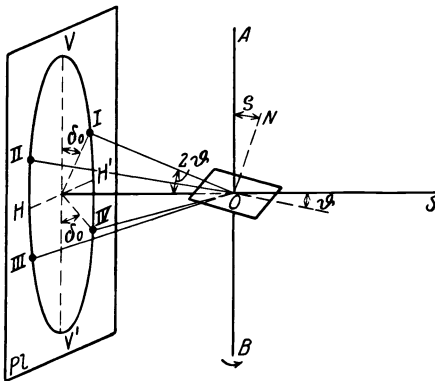


Abb. 270. Entstehung eines Faserdiagrammes.

Drehachse  $AB$  (Abb. 270), die senkrecht auf dem einfallenden parallelen Strahlenbündel  $SO$  steht, um  $360^\circ$  gedreht. Wenn die Netzebene überhaupt in eine reflexionsfähige<sup>2</sup> Lage kommt, so ist dies im allgemeinen viermal während einer Umdrehung der Fall. Um sich dies klar zu machen, denke man sich die Ebene  $O$  durch einen Spiegel ersetzt, auf den in der Richtung  $SO$  Lichtstrahlen auffallen. Die vier reflektierten Strahlen I, II, III, IV sind symmetrisch zu der Ebene durch Primärstrahl und Drehachse

(Ebene  $ABVV'$ ) und zu der dazu senkrechten ebenfalls durch die Primärstrahlrichtung gehenden Ebene  $OH'H'$ . Infolgedessen sind sie auch symmetrisch zu den Spuren dieser beiden Ebenen auf der photographischen Platte  $Pl$  („Vertikallinie“ bzw. „Horizontallinie“ des Bildes).

Anstatt der vier reflektierten Strahlen entstehen nur zwei, wenn die reflektierende Ebene  $O$  parallel zur Drehachse liegt; die Reflexionspunkte liegen dann auf der Horizontallinie  $HH'$ . Ist die Ebene  $O$  senkrecht auf der Drehachse, so erfolgt überhaupt keine Reflexion. Zwei Reflexe auf der Vertikallinie treten auf, wenn die reflektierende Ebene senkrecht steht auf der Ebene durch Primärstrahl und Drehachse.

Ist der Winkel der Normalen  $N$  der reflektierenden Netzebene mit der Drehachse (Faserachse)  $\varrho$  und der Reflexionswinkel  $\vartheta$ , so ist der

<sup>1</sup> Auf denselben Ring wie z. B. (110) reflektierten (101), (011), ( $\bar{1}10$ ) usw., nämlich alle Ebenen mit gleicher Indexquadratsumme.

<sup>2</sup> Die Primärstrahlen müssen unter einem Winkel  $\vartheta$  auffallen, der der Bragg'schen Gleichung genügt.



Winkel  $\delta_0$ , den die nach den Reflexen auf dem Bild gezogenen Radien bilden (Abb. 270), nach Polanyi<sup>1</sup>

$$\cos \delta_0 = \frac{\cos \varrho}{\cos \vartheta}. \tag{99}$$

Bei kleinen Reflexionswinkeln ist näherungsweise  $\delta_0 = \varrho$  (z. B. bei Silberstrahlung).

Um die Zahl und Lage der Häufungsstellen eines Ringes überblicken zu können, müssen die Winkel zwischen den einzelnen Netzebenen einer Art und der Drehachse (Faserachse) berechnet werden. Für kubische Kristalle ist der Winkel  $\varrho$  zwischen der Faserachse mit den Indizes  $[u v w]$  und der Normale einer Netzebene mit den Indizes  $(h k l)$  gegeben durch

$$\cos \varrho = \frac{u h + v k + l w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \tag{100}$$

Ist z. B. die  $[111]$ -Richtung Faserachse und sollen die Häufungsstellen auf dem Ring der Oktaederebenen berechnet werden, so hat man in die Gl. (100) für  $(h k l)$  der Reihe nach einzusetzen<sup>2</sup>  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{1})$ . Es ergibt sich  $\varrho = 0^\circ$  für  $(111)$ , für alle übrigen  $\varrho = 71^\circ$ . Bei senkrechter Durchstrahlung der Faserachse ist eine Reflexion an  $(111)$  nicht möglich. Auf dem Oktaederring der Faseraufnahme tritt somit eine vierfache Punktlage mit  $\delta_0 = 71^\circ$  auf, wenn näherungsweise  $\delta_0 = \varrho$  gesetzt werden darf (z. B. für Silberstrahlung). Bei größeren Winkeln  $\vartheta$  ist diese Näherung nicht mehr zulässig; für Kupferstrahlung z. B. sind die Häufungsstellen nach kleineren Winkeln  $\delta_0$  hin verschoben. Die Punkte mit kleinen Winkeln  $\delta_0$  werden am stärksten von der Korrekturen gemäß Gl. (99) betroffen.

Zahlentafel 59. Neigungswinkel der wichtigsten Netzebenen bei Faserdiagrammen kubischer Kristalle.

Netzebenenart <sup>3</sup>	<i>FA</i> [001]	<i>FA</i> [110]	<i>FA</i> [111]	<i>FA</i> [112]
	$\varrho$ Grad	$\varrho$ Grad	$\varrho$ Grad	$\varrho$ Grad
(100)	90	45, 90	55	35, 66
(101)	45, 90	60, 90	35, 90	30, 55, 73, 90
(111)	55	35, 90	71	19, 62, 90
(112)	35, 66	30, 55, 73, 90	19, 62, 90	34, 48, 60, 71, 80
(013)	18, 72	27, 48, 63, 77	43, 69	25, 50, 59, 75, 83
(113)	25, 72	31, 65, 90	30, 59, 80	10, 42, 61, 76, 90

<sup>1</sup> Ableitung mit Hilfe der „Lagekugel“ (Abschnitt 29 E); bei Fasertexturen liegen die Durchstoßpunkte der Normalen der Netzebenen auf Kreisbändern, deren Schnittpunkte mit einem um die Primärstrahlrichtung geschlagenen Kreiskegel mit Öffnungswinkel  $90^\circ - \vartheta$  die Gesamtheit der reflexionsfähigen Lagen liefert.

<sup>2</sup> Die Ebenen  $(h k l)$  sind parallel zu  $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$  und liefern daher die gleichen Reflexe.

<sup>3</sup> Zueiner Netzebenenart gehören alle Netzebenen mit gleicher Indexquadratsumme.

Zum praktischen Gebrauch bei der Auswertung von Faserdiagrammen enthält Zahlentafel 59 die Neigungswinkel der wichtigsten Netzebenen kubischer Kristalle für vier verschiedene Faserachsen (FA). An Hand dieser Zusammenstellung ist in Abb. 271 für die Richtung [111] als Faserachse die Lage der Häufungsstellen auf den Debye-Scherrer-Ringen der Aufnahme eines kubisch flächenzentrierten Gitters (betreffs der Reihenfolge der Ringe vgl. Zahlentafel 58) durch Kreise dargestellt. Wie der

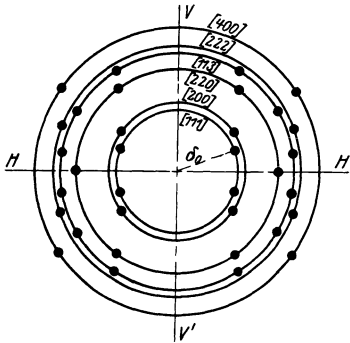


Abb. 271. Punktlagen auf einem Faserdiagramm mit FA. [111].

Bei Durchstrahlung in Richtung der Faserachse erhält man gleichmäßig geschwärmte Ringe und zwar nur <sup>2</sup> einen oder zwei (bei Silberstrahlung die beiden innersten Ringe). In Zweifelsfällen läßt sich durch eine zweite Aufnahme senkrecht zur Strahlrichtung der ersten leicht entscheiden, ob der Fall einer Durchstrahlung einer Fasertextur in Richtung der Faserachse oder der einer regellosen Orientierung vorliegt.

Unter einer „mehrfachen Fasertextur“ versteht man das gleichzeitige Auftreten von mehreren einfachen Fasertexturen. In manchen Metalldrähten mit kubischem Gitter findet sich z. B. außer einer Gruppe

<sup>1</sup> Dem Oktaederpunkt ( $\delta_1, \varrho_1$ ) werden die Indizes (111) zugeordnet; wegen der Symmetrie dieses Indextripels ist es dann gleichgültig, ob einem Würfelpunkt ( $\delta_2, \varrho_2$ ) die Indizes (100) oder (010) oder (001) zugeschrieben werden. Die gesuchten Indizes der Faserachse  $[u v w]$  ergeben sich aus den beiden Gleichungen, da nur das Verhältnis  $u : v : w$  zu bestimmen ist

$$\cos \varrho_1 = \frac{u + v + w}{\sqrt{3} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

$$\cos \varrho_2 = \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

<sup>2</sup> Bei idealer Fasertextur und ganz paralleler Strahlung ist hierfür die Bedingung, daß  $90 - \vartheta = \varrho$  ist, so daß nur in besonders günstigen Fällen eine Reflexion auftreten kann. Wegen der Divergenz der Strahlung und der Streuung der Kristallite um die ideale Lage ist praktisch ein Winkelbereich  $\varrho \pm \Delta \varrho$  in die Gleichung einzusetzen, wodurch die Möglichkeit der Reflexion wesentlich erhöht wird.

von Kristalliten, die nach der [111]-Richtung gleichgerichtet sind, eine zweite, weniger zahlreich vertretene Gruppe mit der [100]-Richtung

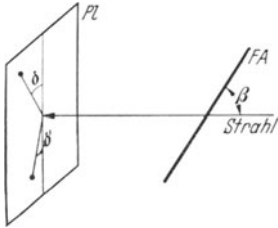


Abb. 272. Schiefstellung der Faserachse.

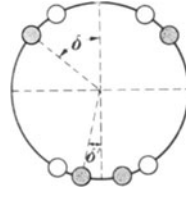


Abb. 273. Punktlagen auf einem „schiefen“ Faserdiagramm nach Polanyi. (Die leeren Kreise gelten für senkrechte Durchstrahlung der Faserachse.)

als Faserachse. Das Bild enthält dann die Häufungsstellen beider Texturen, wobei die Reflexe der am häufigsten vertretenen Lage die stärkeren sind.

Bei schiefer Durchstrahlung der Faserachse sind die Punktlagen auf der Aufnahme nur noch zur Vertikallinie symmetrisch. Bei Neigung der Faserachse gegenüber der Strahlrichtung um den Winkel  $\beta$  gemäß Abb. 272 rücken die oberen Punkte auseinander und die unteren zusammen, bis zuerst das untere und dann das obere Punktpaar als je ein Punkt auf die Vertikallinie zu liegen kommt und bei weiterer Neigung der Faserachse verschwindet (vgl. Abb. 273).

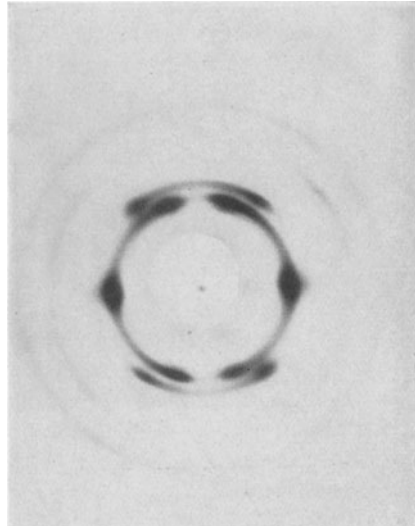


Abb. 274. Silber-Walzbild.

Zur direkten Ermittlung der Indizes der zur Faserachse senkrechten Netzebene (Reflexionswinkel  $\vartheta_0$ ) wird eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Neigungswinkeln der Faserachse hergestellt. Für die Stellung mit Winkel  $\beta = 90^\circ - \vartheta_0$  tritt oben auf der Vertikallinie ein kräftiger Reflex auf; die Indizes der erzeugenden Netzebene, die auf der Faserachse senkrecht steht, ergeben sich dann in bekannter Weise aus dem Winkel  $\vartheta$ .

Bei „schiefen“ Faserdiagrammen (Abb. 272) sind zur Beschreibung der Punktlagen zwei Winkel  $\delta$  und  $\delta'$  anzugeben, die sich aus der Gleichung

$$\cos \delta = \frac{\cos \varrho - \cos \beta \sin \vartheta}{\sin \beta \cos \vartheta} \tag{101}$$

ergeben, wobei zur Berechnung von  $\delta'$  einzusetzen ist  $180^\circ - \beta$  an Stelle von  $\beta$ .

Die Auswertung von Aufnahmen von Texturen ohne Axialsymmetrie (Walztexturen, Rekristallisationstexturen) ist auf verschiedenen Wegen möglich. Auf Grund der Beobachtung, daß die bei Durchstrahlung eines Walzbleches senkrecht zur Walzrichtung erhaltenen Bilder Teilausschnitte eines Faserdiagrammes sind, kann die Textur näherungsweise als eine „beschränkte Fasertextur“ aufgefaßt werden. Die Aufnahme eines Silberwalzbleches (Abb. 274), senkrecht zur Walzebene und Walzrichtung, enthält z. B. nur Reflexe, die in das Schema eines Faserdiagrammes mit  $[112]$  als Faserachse passen, aber es enthält nicht alle diese Reflexe. Durchstrahlt man dagegen in der Querrichtung, so treten diese fehlenden Reflexe auf, während die der ersten Aufnahme nicht vorhanden sind. Die Kristallitlagerung wird daher angenähert dargestellt durch solche Lagen, wie sie erhalten werden beim Drehen eines Einkristalles um eine bestimmte Richtung um Teilbeträge einer  $360^\circ$ -Drehung, z. B. bei Schwenkung um  $\pm 30^\circ$  (Glocker). Aus zwei Aufnahmen in Richtung der Blechnormalen bzw. der Querrichtung läßt sich auf graphischem Wege<sup>1</sup> ziemlich rasch die kristallographische Indizierung von Walzebene, Walzrichtung und Querrichtung für die am stärksten vertretene Kristallitlage ermitteln.

Eine erschöpfende Darstellung der Kristallitlagerung einer Textur und ihrer Streuung gegenüber der idealen Lage liefert die Aufzeichnung einer „Flächenpolfigur“ für die Normalen der reflektierenden Netzebenen (Wever, Sachs und Schiebold). Zu diesem Zweck werden unter verschiedenen Einstrahlungsrichtungen in der Ebene durch Walzrichtung und Walzebenenlot und in der Ebene durch Querrichtung und Walzebenenlot Röntgenaufnahmen hergestellt und für jede Netzebenenart die Lage der reflektierenden Netzebenen in eine stereographische Projektion eingezeichnet<sup>2</sup>. Als Projektionsebene wird bei Walz- und Rekristallisationstexturen zweckmäßig die Walzebene gewählt. Als Beispiel ist die Bestimmung der Walztextur des  $\alpha$ -Messing aus 15 Röntgenaufnahmen mit Kupfereigenstrahlung angeführt (v. Göler und Sachs): Die drei Flächenpolfiguren (Abb. 275a, b, c) geben die Lage der Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederebenenormalen gegenüber der Walzrichtung  $WR$  und der Querrichtung<sup>3</sup>  $QR$  an. In den schraffierten Gebieten ist die „Belegungsdichte“ besonders groß; die entsprechenden Kristallitlagen sind am häufigsten vertreten. Bei Berücksichtigung der Reflexe mit geringerer Intensität ergeben sich noch weitere weniger häufige Lagen, deren Bereiche durch Linienzüge in der Projektion umrandet sind. Die Kristallitverteilung läßt sich beschreiben als Streuung

<sup>1</sup> Näheres über die Auswertung mittels „Drehkurven“ siehe 1. Aufl. dieses Buches, S. 312f.

<sup>2</sup> Näheres siehe Abschnitt 29 E (stereographische Projektion).

<sup>3</sup> Die Querrichtung liegt in der Walzebene und steht senkrecht zur Walzrichtung.

um eine ideale Lage mit einer (110)-Ebene parallel zur Walzebene, und einer [112] bzw. [111]-Richtung in der Walz- bzw. Querrichtung. Dies ist unmittelbar aus den Abb. 275 zu ersehen: Der Mittelpunkt der Projektion in Abb. 275 c entspricht dem Lot auf der Walzebene; nach dem Röntgenbefund liegen in dieser Richtung Normalen auf (110)-Ebenen; die Schnittpunkte des horizontalen Durchmessers mit dem

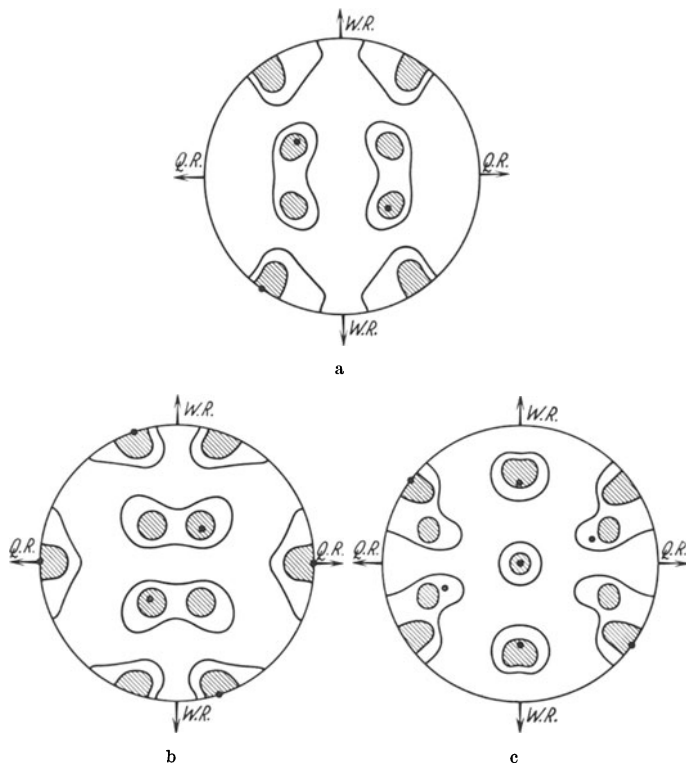


Abb. 275 a—c. Walztextur von  $\alpha$ -Messing, a Polfigur der (100)-Ebenen, b Polfigur der (111)-Ebenen, c Polfigur der (110)-Ebenen (nach v. Göler und Sachs).

Grundkreis in Abb. 275 b bezeichnen die Lage der Querrichtung; dort liegen Normale auf (111)-Ebenen, also [111]-Richtungen. Die Indizes der Walzrichtung als Senkrechte auf Querrichtung und Walzebenenlot ergeben sich hieraus<sup>1</sup> zu [112]. Man hat dann diese ideale Lage für die Stellungen der Würfebenen, Oktaederebenen und Dodekaederebenen zu zeichnen und mit der Belegung der Flächenpolfigur zu vergleichen. Nötigenfalls muß noch eine zweite oder dritte Kristallitlage

<sup>1</sup> Bei der Indizesangabe ist hier von Vorzeichen abgesehen. Betr. der Berechnung vgl. Abschnitt 29 B, 4.

aufgesucht werden, um alle beobachteten Netzebenenstellungen erklären zu können. Die Aufzeichnung der Polfigur vereinfacht sich dadurch, daß die Verteilung der Netzebenennormalen der Symmetrie des betreffenden Verformungsvorganges gehorchen muß. Beim Walzvorgang sind die auf der Walzebene senkrechten Ebenen durch Walzrichtung und Querrichtung Symmetrieebenen; demgemäß sind in Abb. 275 die belegten Bereiche sowohl zur Vertikalen  $WR$  als auch zur Horizontalen  $QR$  spiegelbildlich gleich. Die Streuung um die ideale Lage ist ebenfalls aus den Polfiguren unmittelbar zu entnehmen; die Genauigkeit der Abgrenzung der Gebiete hängt von der Zahl der Aufnahmen mit verschiedener Strahlrichtung ab; sie beträgt im vorliegenden Fall etwa  $5^\circ$ .

### C. Beispiele für die verschiedenen Texturarten.

Eine Gleichrichtung von Kristalliten in einem Kristallhaufwerk kann erfolgen

1. durch Wachstumsvorgänge,
2. durch plastische Verformung.

Zu den Wachstumsvorgängen gehört nicht nur die Kristallbildung aus der flüssigen Phase (Gießen, elektrolytischer Niederschlag), sondern auch die Umkristallisation im festen Zustand (Rekristallisation bei Erwärmung nach vorhergegangener Verformung).

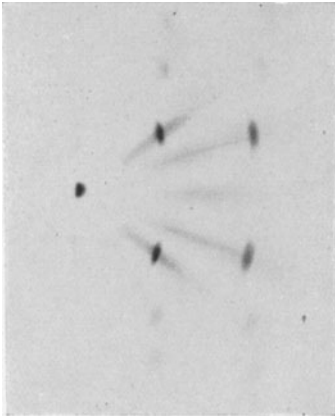


Abb. 276. Fasertextur eines Elektrolyteisenniederschlags (nach Glocker und Kaupp).

Beim Gießen von Metallen in Kokillen bilden sich häufig stengelige Kristalle mit Längsachse senkrecht zur Kokillenwand. Nach dem Röntgenbefund ist ein solches Gußgefüge gesetzmäßig orientiert; in die Längsachse stellt sich eine bestimmte kristallographische Richtung (Zahlentafel 60) ein, und zwar eine Richtung mit besonders großer Wachstumsgeschwindigkeit. Die Gußtextur ist mit Ausnahme der Metalle  $Cd$  und  $Zn$ , bei denen eine Ringfasertextur vorliegt, eine einfache Fasertextur. In den eutektischen Legierungen  $Cd-Zn$  zeigen beide Kristallarten die für sie charakteristische Guß-

textur, während in den eutektischen Legierungen  $Al-Si$  die  $Al$ -Kriställchen in einer Textur, die  $Si$ -Kriställchen dagegen regellos angeordnet sind. Das Auftreten einer Gußtextur kann bei der Weiterverarbeitung des Metalles störend sein. Bei Zinkguß liegt z. B. die hexagonale Basis, die eine gute Spaltfläche ist, in Richtung der Längsachse der Kristallite und kann so beim Walzen tiefgehende Spaltrisse veranlassen.

Zahlentafel 60. Wachstumstexturen von Metallen.

Wachstumsart und Metallart	Gittertypus	Einstellungsrichtung	
I. Elektrolytische Niederschläge: Ag, Cu, Ni, Pb . . .	kubisch-flächenzentriert	⊥ auf Kathodenfläche [001] oder [011] oder [111] oder [211]	} Je nach Art des Metalls und der Art der Lösung bei gleichem Metall
Cr, Fe . . . . .	kubisch-raumzentriert	[111] oder [211]	
Sn . . . . .	tetragonal	[111]	
II. Gußtexturen:		// Längsrichtung der Kriställchen	
Ag, Al, Au, Cu, α-Ms *, Pb . . .	kubisch-flächenzentriert	[100]	} „Ringfasertextur“
α-Fe, β-Ms * . . .	kubisch-raumzentriert	[100]	
β-Sn . . . . .	tetragonal	[110]	
Mg . . . . .	hexagonal	[1010]	
Cd, Zn . . . . .	hexagonal	[0001] ist	
Bi . . . . .	rhomboedrisch	⊥ Längsrichtung [111]	
III. Rekristallisationstexturen von Drähten:		// Drahtachse	
Al . . . . .	kubisch-flächenzentriert	—	Verschärfung der Zieh-textur bei Rekristallisation von sehr reinem Al (99,95%)
Cu . . . . .	kubisch-flächenzentriert	[112]	
IV. Rekristallisationstexturen von Walzblechen:		// Walzrichtung	// Walzebene
Ag, α-Ms *, Bronze (5% Sn) . . .	kubisch-flächenzentriert	[112]	(311)
Al**, Au, Cu, Ni, Konstantan . .	kubisch-flächenzentriert	[100]	(001)
α-Fe . . . . .	kubisch-raumzentriert	I. [110] II. [112] III. [110]	(001) (111) (112)

\* Ms = Messing.

\*\* Gilt für Al vom Reinheitsgrad 99,7%; unreines Al gibt regellose Orientierung, ganz reines Al (99,93%) liefert verschärfte Walzlage.

Die bei elektrolytischen Metallniederschlägen entstehende Textur ist eine einfache Fasertextur mit der Faserachse in Richtung der Stromlinien (Zahlentafel 60). Im allgemeinen stellt sich auch hier eine Richtung mit besonders großer Wachstumsgeschwindigkeit in die

Faserachse ein. Die Einstellung der Kristallite in die „geregelt“e Lage kann eine sehr genaue sein, wie die Aufnahme eines aus 10% Ferroammoniumsulfatlösung mit geringer Stromdichte niedergeschlagenen Eisenbleches zeigt (Abb. 276). Die Ausdehnung der Häufungsstellen ist nicht größer als die Reflexe eines Einkristalles auf einer Drehkristallaufnahme. Lösungszusätze haben einen starken Einfluß auf die Art der Textur. Eisen aus Ferrochloridlösung niedergeschlagen gibt eine Orientierung nach [111], bei Zusatz von Chlorkalzium aber nach [112].

Findet eine starke Wasserstoffentwicklung statt, z. B. bei hoher Stromdichte, so entsteht statt der Fasertextur in Abb. 276 eine völlig regellose Anordnung.

Auf die Rekristallisationstexturen (Zahlentafel 60) wird zweckmäßig erst nach der Besprechung der Deformationstexturen, als deren Folge sie entstehen, eingegangen werden. Die Art der Deformationstextur ist im wesentlichen bedingt durch die Art der Verformung (Ziehen, Walzen usw.) und den Gittertypus. Um gut ausgeprägte Texturen zu erhalten, sind hohe Verformungsgrade (90% und mehr) anzuwenden.

Beim freien Ziehen<sup>1</sup> eines Metalldrahtes oder beim Ziehen durch eine Düse tritt, abgesehen von der durch die Einwirkung des Werkzeuges im zweiten Fall beeinflussten Oberflächenschicht, eine einfache Fasertextur auf mit der Drahtachse als Faserachse. Eine Ausnahme bilden die hexagonalen Metalle, bei denen Ringfaser- und Spiralfasertexturen vorkommen. Die gemeinsame Richtung ist bei den kubischen Metallen die dichtest besetzte Gittergerade, also [111] bei den

flächenzentrierten und [110] bei den raumzentrierten Gittern (Zahlentafel 61). Die Wirkung der Zieh Düse ist daran zu erkennen, daß die Faserachsen in den Randbereichen einen gewissen Winkel mit der Drahtachse bilden, der schließlich dicht unter der Oberfläche gleich dem Neigungswinkel der Zieh Düse ist<sup>2</sup> (Schmid und Wassermann). In der schematischen Darstellung der Abb. 277 geben die Richtung und Länge der Pfeile die Richtung der Faserachsen und den Grad der Gleichrichtung an für einen Draht mit kubischem Gitter. Es ist bemerkenswert, daß Drähte mit Fasertextur frei sind von elastischer Nachwirkung.

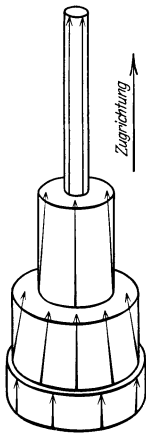


Abb. 277. Ziehtextur der verschiedenen Zonen eines Drahtes mit kubischem Gitter nach Schmid und Wassermann.

<sup>1</sup> Die Zugtextur tritt auch im Fließkegel von Zerreißproben auf.

<sup>2</sup> Die Faserachsen liegen auf dem Mantel eines Kreiskegels um die Drahtachse („einfache Kegelfasertextur“); die Ebene senkrecht zur Drahtachse ist keine Symmetrieebene mehr, da Richtung und Gegenrichtung nicht gleichwertig sind. Zum Unterschied bilden bei der „Spiralfasertextur“ die Faserachsen in jedem Punkt des Drahtes die Erzeugenden eines Doppelkegels.



Zahlentafel 61. Deformationstexturen von Metallen.

Art der Deformation und Metallart	Gittertypus	Zur Krafrichtung parallele Richtungen und Ebenen		
<b>I. Zugtexturen<sup>1</sup>:</b>				
Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pd . . . . .	kubisch-flächenzentriert	I. [111] II. [100]	Häufigkeit der Lage I. und II. für die verschiedenen Metalle verschieden, I. im allgemeinen überwiegend	
$\alpha$ -Fe, Mo, W . . . . .	kubisch-raumzentriert	[110]	—	
Mg, Zr . . . . .	hexagonal	(0001)	„Ringfasertextur“ im Innern	
Zn . . . . .	hexagonal	(0001) um 18° geneigt	„Spiralfasertextur“ im Innern	
<b>II. Stauchtexturen:</b>				
Al, Cu . . . . .	kubisch-flächenzentriert	[110]		
$\alpha$ -Fe . . . . .	kubisch-raumzentriert	I. [111] II. [100]	II. Lage schwach vertreten	
Mg . . . . .	hexagonal	[0001]		
Al $\alpha$ -Fe	Stauchung mit Stoffabfluß nur in einer Richtung $\perp$ zur Stauchachse	—	Überlagerung einer axial-symmetrischen Stauchtextur in der Stauchrichtung mit einer axial-symmetrischen Zugtextur in der Fließrichtung	
<b>III. Walztexturen:</b>				
Ag, $\alpha$ -Messing, Pt, Zinnbronze . . . . .	kubisch-flächenzentriert	[112]	Zur Walzebene parallele Ebenen	(110) Für Pt noch II. Lage [100], (001)
Al, Au, Cu, Ni-Konstantan . . . . .	kubisch-flächenzentriert	I. [112] II. [111]	I. (110) II. (112)	} auch gedeutet als [335], (135)
$\alpha$ -Fe, Mo, Ta, W	kubisch-raumzentriert	I. [110] II. [110] III. [112]	I. (001) II. (112) III. (111)	
Cd . . . . .	hexagonal	—	(0001) um 30° geneigt	III. Lage schwach vertreten
Mg, Zr . . . . .	hexagonal	—	(0001)	Ringfasertexturen
Zn . . . . .	hexagonal	[1120]	(0001) um 20° geneigt	

<sup>1</sup> In den Randzonen sind die Faserachsen geneigt gegen die Drahtachse (Kegelfasertextur).

Bei den Walztexturen der flächenzentriert-kubischen Metalle sind zwei Gruppen mit etwas verschiedener Textur zu unterscheiden, wie aus dem Vergleich des Walzbildes von Aluminium (Abb. 264) und Silber (Abb. 278) ohne weiteres hervorgeht. Die Gruppe Al, Cu, Ni, Au usf. (Zahlentafel 61) enthält nebeneinander zwei Texturen, von denen die eine mit der Textur der Gruppe Ag, Pt usf. identisch ist; das Häufig-

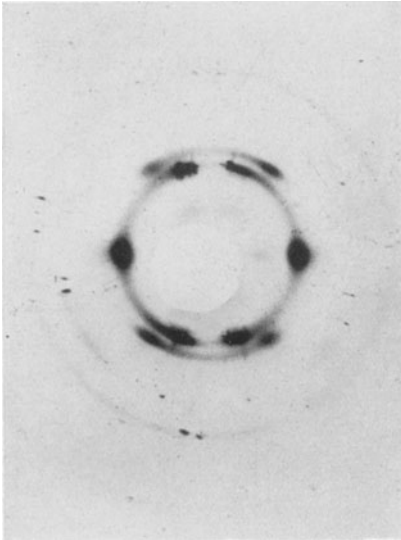


Abb. 278. Walztextur von Silber (bei senkrechter Durchstrahlung des Bleches) nach Glocker und Kaupp.

keitsverhältnis der beiden Gruppen ist von den Bearbeitungsbedingungen abhängig, so daß die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter nicht gut übereinstimmen. Bei den hexagonalen Gittern sind die Verhältnisse für jedes Metall anders. Während die hexagonale Basisebene bei Mg genau parallel zur Walzebene liegt, ist sie bei Zn aus der Walzebene um die Querrichtung als Achse nach beiden Seiten um  $20^\circ$  herausgedreht. Dieses unterschiedliche Verhalten von Mg und Zn ist bedingt durch die bei beiden Metallen verschieden großen Einflüsse der noch zu besprechenden beiden Faktoren der plastischen Kristallverformung.

Die Einrenkung der Kristallite in gewisse gesetzmäßige Lagen bei der Verformung gab eine starke

Anregung zu planmäßigen Untersuchungen über den Mechanismus der Verformung von Metallkristallen. Besonders aufschlußreich waren dabei Untersuchungen an Einkristallen, die in Form von Drähten gezüchtet wurden (Schmid, Taylor und Elam und Mitarbeiter). Die Gestaltsänderung eines Metallkristalles unter der Wirkung äußerer Kräfte kann demnach<sup>1</sup> auf zwei verschiedene Weisen vor sich gehen

1. durch Gleitung (Translation),
2. durch mechanische Zwillingsbildung (Schiebung).

Die Dehnung eines unter Zug gesetzten Einkristalldrahtes geht so vor sich, daß zueinander parallele Schichten unter Wahrung des Zusammenhaltes sich auf bestimmten kristallographischen Ebenen in bestimmten kristallographischen Richtungen bewegen. Die „Gleit-

<sup>1</sup> Für anorganische Kristalle waren diese beiden Mechanismen schon viel früher von Mügge nachgewiesen worden.

ebenen“ und „Gleitrichtungen“<sup>1</sup> sind durch den Gittertypus gegeben und nicht durch die Orientierung des Kristalles gegenüber der Krafrichtung. Diese ist aber maßgebend dafür, ob bei einer gegebenen Kraft ein Gleiten eintritt oder nicht.

Nach dem Schubspannungsgesetz von Schmid tritt Gleiten ein, wenn die Schubspannungskomponente  $\tau$  der Kraft, genommen für die Gleitebene in der Gleitrichtung, einen für das betreffende Metall

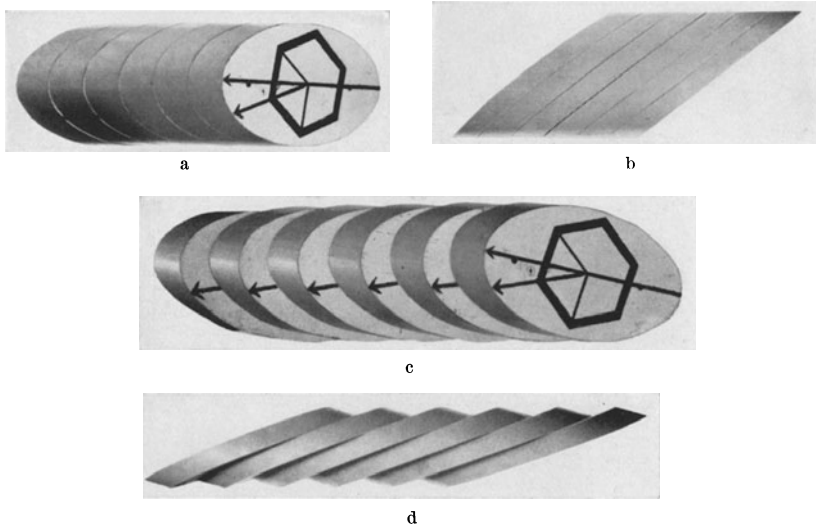


Abb. 279 a—d. Gleitungsvorgang (schematisch) nach Boas und Schmid. a und b Ausgangszustand. c und d nach erfolgter Dehnung.

kennzeichnenden Wert überschreitet; die Normalkomponente ist ohne Einfluß falls sie nicht so groß ist, daß sofort Zerreißen eintritt. Es ist

$$\tau = Z \cdot \cos \lambda \sin \chi, \tag{102}$$

wenn  $\chi$  und  $\lambda$  der Winkel der Drahtachse zur Gleitebene bzw. zur Gleitrichtung und  $Z$  die angelegte Zugspannung bedeutet. Mit Hilfe dieser Gleichung ergibt sich die Streckgrenze eines Kristalles, die ohne Reduktion an Proben verschiedener Orientierung wie 1 : 10 schwanken kann, als eine richtungsunabhängige Größe.

Das Wesentliche des Gleitvorganges zeigt das Holzmodell (Abb. 279) eines kreiszylindrischen Zinkeinkristalldrahtes, der parallel zur hexagonalen Basis schräg abgeschnitten ist. Beim Zink ist die Gleitebene die hexagonale Basis und die Gleitrichtung die digonale Achse I. Art; ihre Richtung ist in Abb. 279 durch den nach einer Ecke des Sechsecks zielenden Pfeil angegeben. Bei der Dehnung des Drahtes unter der

<sup>1</sup> Stets sind die dichtest belegten Gittergeraden die Gleitrichtungen; häufig sind die Gleitebenen Netzebenen mit besonders dichter Besetzung.

Zugwirkung verschieben sich die einzelnen Schichten parallel zueinander in Richtung der diagonalen Achse, so daß der kreisförmige Querschnitt des Drahtes in einen bandförmigen übergeht, wie die Seitenansicht zeigt. Sehr schön ist diese örtliche Einschnürung durch Dehnung an

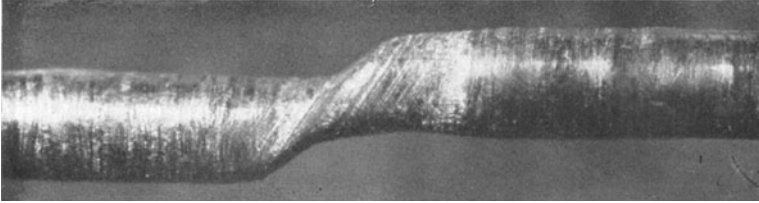


Abb. 280. Beginnende Dehnung eines Einkristallstabes unter örtlicher Einschnürung nach Boas und Schmid.

der Abbildung eines Kadmiumkristalles (Abb. 280) zu erkennen. Im gedehnten Bereich ist der Winkel zwischen Drahtachse und Gleitebene kleiner als im nichtgedehnten; es ist also mit der Gleitung eine Drehung des Gitters gegenüber der Drahtachse verknüpft. Auf diesem Umstand

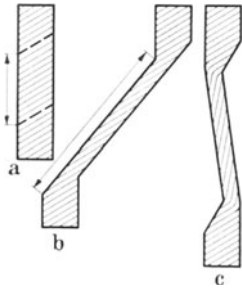


Abb. 281. Biegegleitung (schematisch).

beruht die Einrenkung der Kristallite eines vielkristallinen Werkstoffes in eine gemeinsame Richtung bei einer Verformung. Die Zusammenhänge zwischen den in die gemeinsame Richtung eingestellten kristallographischen Richtungen und den Richtungen der Gleitsysteme sind im einzelnen noch nicht völlig geklärt; die Vorgänge werden dadurch verwickelt, daß in einem Kristall mehrere Gleitsysteme abwechselnd in Tätigkeit treten können. Bei kubischen Metallkristallen sind z. B. 12 verschiedene Gleitsysteme vorhanden, was eine besonders gute Verformbarkeit dieser Metalle zur Folge hat. Die Tatsache, daß durch Steigerung der Temperatur neue Gleitsysteme zur Betätigung gebracht werden, kann von technischer Bedeutung sein; sie erklärt z. B. die bei Temperaturen oberhalb  $210^{\circ}\text{C}$  schlagartig einsetzende Verbesserung der Schmiedbarkeit der Magnesiumlegierung Elektron.

Besondere Beachtung verdienen die Vorgänge an den Übergangsstellen zwischen gedehnten und ungedehnten Bereichen von Einkristallen. In der schematischen Zeichnung (Abb. 281) verlängert sich das durch einen Pfeil bezeichnete Stück durch Gleitung entlang den eingezeichneten Gleitebenen, wobei zunächst von der mit der Gleitung verbundenen Gitterdrehung abgesehen sei. Um mit der Beobachtung im Einklang zu bleiben, daß das gedehnte Stück in der Richtung der Drahtachse verbleibt, muß sich dieses auf irgendeine Weise in die Krafrichtung einstellen können, etwa derart, daß die Gleitflächen an den Übergangs-

stellen sich verbiegen. Eine Gleitung entlang gekrümmter Gleitflächen unter gleichzeitiger Umbiegung der gleitenden und der benachbarten Gleitschichten heißt „Biegegleitung“ (Polanyi<sup>1</sup>).

Die mechanische Zwillingsbildung<sup>2</sup> kommt so zustande, daß Teile eines Kristalles unter der Wirkung äußerer Kräfte in eine zu der

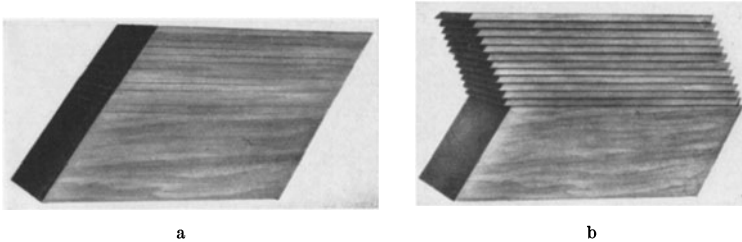


Abb. 282 a und b. Modell zur Veranschaulichung der Zwillingsbildung nach Boas und Schmid.

bisherigen Stellung symmetrische Stellung umklappen. An dem aus parallelen Schichten bestehenden Holzmodell (Abb. 282) sei die Horizontalebene in halber Höhe die Grenze zwischen deformiertem und undeformiertem Gebiet. Verschiebt man die Schichten der oberen Hälfte parallel zu sich um Beträge, die proportional mit dem Abstand von der Grenzebene zunehmen, so erhält man den in Abb. 282 b dargestellten

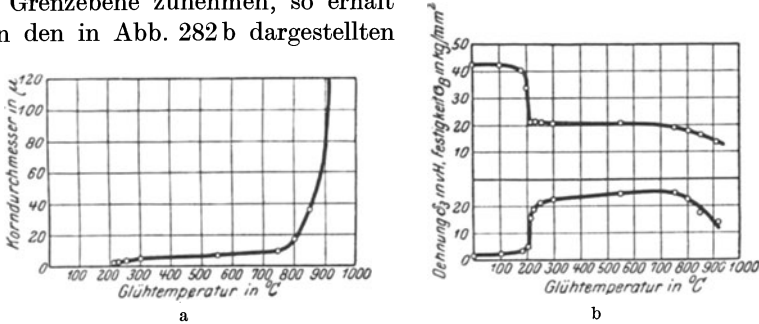


Abb. 283 a und b. a Korngroße von geglühten Silberwalzblechen nach Widmann. b Festigkeit und Dehnung geglühter Silberwalzbleche nach Widmann.

Körper. Die Zwillingsbildung spielt vor allem bei der Verformung der nicht-kubischen, insbesondere der hexagonalen Metalle eine Rolle; das Ausmaß der möglichen Gestaltsänderung ist aber kleiner als bei der Gleitung.

Durch eine Glühbehandlung kann die Wirkung der Kaltbearbeitung ganz oder teilweise aufgehoben werden. Unter „Rekristallisation“

<sup>1</sup> Betreffend des röntgenographischen Nachweises der durch die Biegegleitung verursachten Gitterstörungen siehe Abschnitt 26.

<sup>2</sup> Zwillingsbildung kann auch bei der Rekristallisation vorkommen, z. B. bei Messing; sie ist auf dem Schlibbild daran erkenntlich, daß innerhalb eines Kornes ein zweites mit meist parallelen Grenzlinien liegt.

versteht man die bei einer bestimmten Glüh­temperatur einsetzende Neubildung des Gefüges; auf dem Sch­liffbild sind an den Korngrenzen kleine Kristalle entstanden, die mit Steigerung der Glühdauer bzw. der Glüh­temperatur auf Kosten der alten Kristalle weiterwachsen und besonders bei hohen Temperaturen erhebliche Größe erlangen (Abb. 283 a). Wie das Rekristallisationsschaubild von Kupfer (Abb. 284) zeigt, ist die Größe des neugebildeten Kornes um so größer je höher die Temperatur und je niedriger der Kaltbearbeitungsgrad ist (Czochralski). Der Beginn der Rekristallisation erfolgt dagegen bei um so niedrigeren

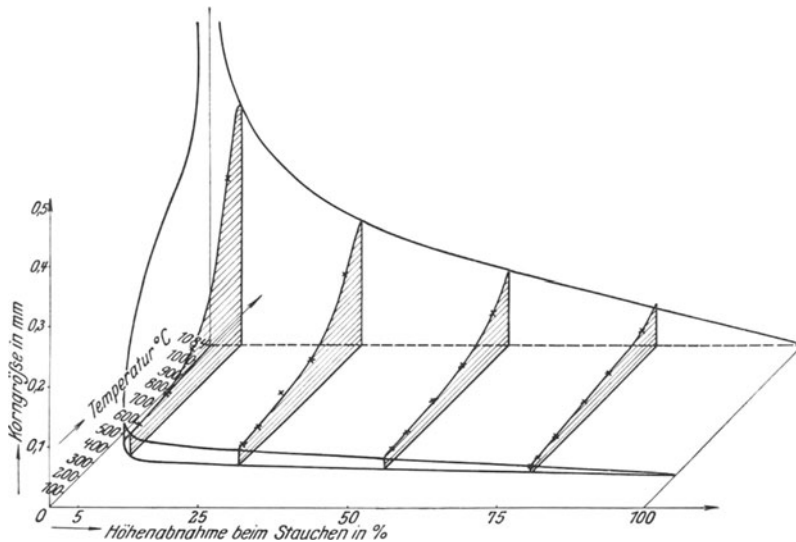


Abb. 284. Rekristallisationsschaubild von Kupfer nach Rassow und Velde (aus Czochralski).

Temperaturen, je höher der Kaltbearbeitungsgrad ist. Mit der Rekristallisation ist ein starker Abfall der Festigkeit unter gleichzeitiger Zunahme der Dehnung verknüpft. Das bei hoher Temperatur (oberhalb 800° in Abb. 283 b) erhaltene grobkristalline Gefüge ist für die technische Verwendung ungeeignet; Festigkeit und Dehnung fallen gleichzeitig ab („Gebiet der Überhitzung“).

In bezug auf die Kristallitlagerung lassen sich bei der Rekristallisation drei verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Regellose Orientierung.
2. Ausbildung einer neuen gerichteten Lage (Rekristallisationstextur).
3. Verschärfung der Walztextur.

1. Bei nicht sehr reinen Metallen findet sich meist der erste Fall; die neugebildeten Kristalle haben alle möglichen Lagen und liefern Bilder ähnlich der Abb. 262.

2. Bei reinem Silber, das auf 98 bis 99% seiner Dicke herabgewalzt worden ist, bilden sich bei Glühtemperaturen von  $225^{\circ}$  ab an ganz bestimmten Stellen des Bildes nadelstichförmige Punkte, die von gesetzmäßig orientierten, vorher nicht vorhandenen Kristallen herrühren. Bei höheren Glühtemperaturen entsteht eine von der Walztextur ganz verschiedene Rekristallisationstextur (Glocker und Kaupp), wie z. B. der Vergleich von Abb. 285 mit Abb. 278 zeigt. Nähere Angaben über Rekristallisationstexturen von Drähten und Walzblechen finden sich in der Zahlentafel 60. Bei flächenzentriert-kubischen Metallen tritt als Textur häufig die „Würfellage“ auf; parallel zur Walzebene liegt eine Würfelebene, in der Walzrichtung eine Würfelkante. Die Rekristallisationstexturen sind im allgemeinen beständig bis zum Schmelzpunkt. Der Begriff der Rekristallisation war früher ausschließlich auf die Korngröße begründet; gleiche Korngröße bedeutet aber noch lange nicht gleichen Rekristallisationszustand; es ist dabei auch noch die Kristallorientierung mit in Betracht zu ziehen. Deshalb ist, wie irrtümlicherweise manchmal angenommen wird, eine langdauernde Glühbehandlung bei niedrigerer Temperatur nicht gleichwertig mit einer kurzdauernden Glühung bei hoher Temperatur.

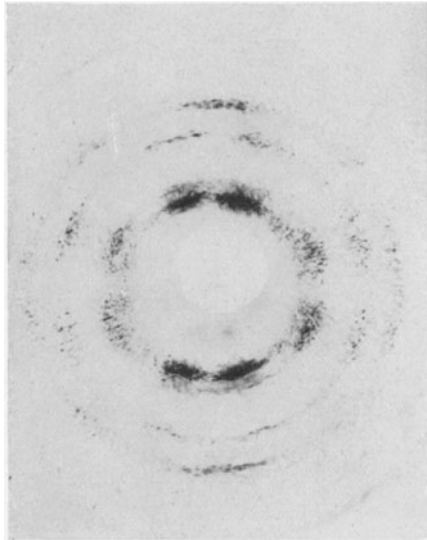


Abb. 285. Rekristallisationstextur von Silberblechen nach Glocker und Kaupp.

3. Bei sehr reinem Aluminium wurde an Drähten und Walzblechen mit zunehmender Glühtemperatur eine Verbesserung der Einstellung in die Walztextur beobachtet (Schmid und Wassermann, v. Göler und Sachs).

Die Bedingungen für das Eintreten eines der drei Fälle sind in hohem Maße von verschiedenen Faktoren (Verunreinigungen, Zwischenglühungen usw.) abhängig.

Die Rekristallisationstemperatur wird bei gleicher Kaltverformung durch kleine Zusätze zu dem Metall stark beeinflusst. Bei chemisch reinem Silberblech von 98% Walzgrad, erhöht sich die Rekristallisationstemperatur durch Zugabe von 0,1% Kupfer von  $150^{\circ}$  auf  $190^{\circ}$ , während sie bei Zugabe von 0,05% Eisen auf Zimmertemperatur herabsinkt. Die unerwünschte Wirkung von Eisenverunreinigungen, die ein Brüchigwerden des Werkstückes nach Wochen und Monaten herbeiführen

können, verschwindet, wenn ein Kupferzusatz von etwa doppelter Höhe zugefügt wird (Glocker und Widmann). Der Beginn der Rekristallisation ist bei schlecht ätzbaren Blechen, wie z. B. Silber, aus dem Röntgenbild wesentlich früher und sicherer festzustellen als aus dem mikroskopischen Schlibbild. Bei gut ätzbaren Metallen, wie z. B. Messing, bietet das Röntgenverfahren keinen Vorteil. Bei rekristallisierten Drähten aus Aluminium und Kupfer beginnt die Entfestigung schon bei Temperaturen, die  $100^{\circ}\text{C}$  niedriger sind als die Temperatur der ersten Anzeichen einer Veränderung des Röntgenbildes (Sachs und Schiebold, Schmid und Wassermann).

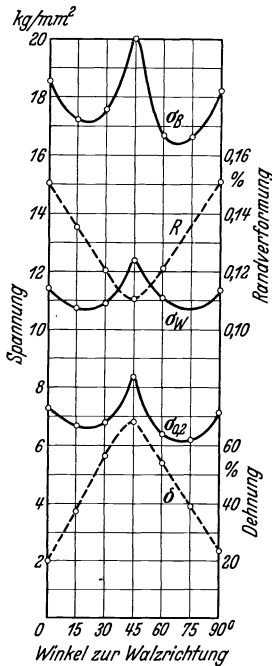


Abb. 286. Richtungsabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Kupferblechen mit Würfeltextur nach Fahrenhorst, Matthaes und Schmid.

Das Auftreten einer Textur wirkt sich im allgemeinen auf die weitere Verarbeitung ungünstig aus<sup>1</sup>. Beim Herstellen von Hohlkörpern aus Kupferblechen durch Tiefziehen erfolgt eine Zipfelbildung, wenn die Bleche Würfeltextur haben. Entsprechend der Richtungsabhängigkeit der Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften des Einkristalles zeigen Werkstücke mit Kristalltextur verschiedenes Verhalten in den verschiedenen Richtungen zur Kraftrichtung. Diese „Anisotropie“ der Festigkeitseigenschaften ist in Abb. 286 für ein in Würfellage rekristallisiertes Kupferblech dargestellt (Fahrenhorst, Matthaes und Schmid). Im einzelnen bedeutet  $\sigma_B$  und  $\sigma_{0,2}$  Zugfestigkeit und Streckgrenze (je in kg/qmm),  $\sigma_w$  Biegegewehselfestigkeit,  $\delta$  die Dehnung und  $R$  die Randverformung (errechnet aus der Durchbiegung). Alle diese Eigenschaften erreichen für die Richtung  $45^{\circ}$  zur Walzrichtung sehr ausgeprägte Extremwerte. Aus dem Verlauf

der Kurve  $R$  ist zu sehen, daß der Blechstreifen sich parallel und senkrecht zur Walzrichtung wesentlich tiefer hin- und herbiegen läßt als unter  $45^{\circ}$ .

Bei den ferromagnetischen Eisen-Nickellegierungen ist dagegen der Zustand der Würfeltextur technisch wertvoll; infolge der Ausbildung einer magnetischen Vorzugsrichtung wird ein Werkstoff von geringer Remanenz und mit nur geringen Unterschieden zwischen Anfangs- und Maximalpermeabilität erhalten<sup>2</sup> (Pawlek).

<sup>1</sup> Zur Vermeidung von Texturen werden empfohlen (Sachs) 1. abwechselndes Walzen in verschiedener Richtung oder 2. letzte Zwischenglühung bei hoher Temperatur, letzter Walzgrad klein und Endglüfung bei niedriger Temperatur.

<sup>2</sup> Der Anstieg der Induktion mit der magnetischen Feldstärke wird weitgehend unabhängig von der Höhe der Magnetisierung (Isopermverhalten nach Dahl).



Auch in bezug auf das Korrosionsverhalten unterscheiden sich Bleche mit Textur von solchen mit regelloser Orientierung der Kristallite, da beim Einkristall die Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen stark wechselt z. B. 1 : 3 bei Kupferkristallen in Essigsäure. Bei Blechen mit Texturen kann die Korrosionsbeurteilung auf Grund einer makroskopischen oder mikroskopischen Besichtigung unter Umständen zu Fehlschlüssen führen; Bleche mit geordneter Kristallitlagerung werden gleichmäßig abgebaut und zeigen daher lange ein blankes Aussehen. In Essigsäure mit Wasserstoffsuroxyd ist aber z. B. der Gewichtsverlust eines solchen blanken Kupferbleches mit Würfellage 2mal so groß als das des regellos orientierten Bleches, dessen Oberfläche sich sehr bald aufraut. Die Reihenfolge der Korrosionsbeständigkeit kann sich je nach dem Lösungsmittel umkehren; in Salzsäure werden z. B. die Kupferbleche mit regelloser Anordnung stärker angegriffen als die Bleche mit Würfeltextur (Glauner und Glocker). Ob ein „ge-regeltes“ oder „regelloses“ Blech sich in bezug auf irgend eine mechanische oder chemische Eigenschaft günstiger verhält, hängt davon ab, ob der Wert für die betreffende Richtung größer oder kleiner ist als der Mittelwert der Eigenschaft über alle Richtungen genommen, wie er durch das regellose Gefüge dargestellt wird.

## 29. Mathematischer Anhang.

### A. Beispiele für Absorptionsberechnungen.

#### 1. Beispiel.

Gesucht ist  $\frac{\mu}{\rho}$  von Pd für  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ ; bekannt ist  $\frac{\mu}{\rho} = 15$  von Ag.  $0,56 \text{ \AA}$  liegt bei beiden Elementen auf der gleichen Seite ihrer Absorptionskanten;  $\frac{\sigma}{\rho}$  ist klein im Verhältnis zu  $\frac{\mu}{\rho}$ , so daß genähert gilt

$$\frac{\mu}{\rho} = \bar{\mu}.$$

Es ist somit

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pd}} = \left(\frac{46}{47}\right)^3 15 = 14,1.$$

#### 2. Beispiel.

Messing enthält nach Gewichtsprozenten 63 Cu, 36 Zn, 1 Pb; es ist

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Mess}} = 0,63 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cu}} + 0,36 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Zn}} + 0,01 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Pb}}.$$

Hieraus unter Benutzung der Zahlentafel 11 für  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$   $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Mess}} = 56,8$ . Bei chemischen Verbindungen ist sinngemäß zu verfahren.

### 3. Beispiel.

Zur Herstellung einer praktisch homogenen Röntgenstrahlung wird als Filter in den Strahlengang ein Element eingeschaltet, dessen Absorptionskante zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wellenlänge der Eigenstrahlung der Anode liegt, z. B. Zirkonium ( $\lambda_A = 0,687 \text{ \AA}$ ) für Molybdänstrahlung ( $\lambda_\alpha = 0,710 \text{ \AA}$  und  $\lambda_\beta = 0,631 \text{ \AA}$ ). Die viel stärkere Schwächung der Strahlen mit kürzeren Wellenlängen als  $\lambda_A$  von Zr ist aus Abb. 3 zu ersehen.

Es ist  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Zr}} = 19,7$  für  $\lambda_\alpha$  und  $= 95,5$  für  $\lambda_\beta$  von Mo-Strahlung.

Um die Intensität von  $\lambda_\alpha$  auf  $2/3$  zu schwächen, ist eine Dicke  $D$  in cm erforderlich, wenn die Dichte  $\rho = 6,4$  ist

$$e^{-19,7 \cdot 6,4 D} = 0,66 \quad \text{also} \quad D = 0,0033 \text{ cm.}$$

Die Intensität von  $\lambda_\beta$  wird geschwächt auf

$$e^{-95,5 \cdot 6,4 \cdot 0,0033} = 0,133.$$

Das Verhältnis der Intensitäten von  $\lambda_\alpha$  und  $\lambda_\beta$  ist ohne Filter (Abb. 3)  $37 : 15 = 2,5 : 1$  und mit Filter  $24 : 2 = 12 : 1$ .

Durch dickere Filter läßt sich auf Kosten der Aufnahmezeit die  $\beta$ -Linie noch stärker gegenüber der  $\alpha$ -Linie unterdrücken. Gleichzeitig wird auch das kurzwellige Bremsspektrum stark geschwächt (vgl. Abb. 3); Wellenlängen, die kleiner sind als  $0,37 \text{ \AA}$ , können allerdings durch kein noch so dickes Zirkonfilter stärker geschwächt werden als  $\lambda_\alpha$ , weil  $\frac{\mu}{\rho}$  mit  $\lambda^3$  abnimmt<sup>1</sup>. Man muß daher durch niedrige Spannung die Entstehung dieser kurzen Wellen vermeiden; die Spannung darf das  $1^{2/3}$ -fache der Erregungsspannung nicht übersteigen<sup>2</sup>, also bei Molybdänstrahlung  $1,66 \cdot 20 = 33 \text{ kV}$ .

Statt reinem Zirkonium kann auch eine Verbindung z. B. Zirkonoxyd verwendet werden. Einer  $0,0033 \text{ cm}$  dicken Schicht Zr entspricht ein Belag, der auf einer Fläche<sup>3</sup> von  $1 \text{ qcm}$   $p = 0,021 \text{ g Zr}$  bzw.  $0,0285 \text{ g Zr O}_2$  enthält.

<sup>1</sup> Die Wellenlänge  $\lambda_0$ , die in gleicher Weise geschwächt wird wie  $\lambda_\alpha$ , berechnet sich aus

$$1 = \frac{\mu_0}{\mu_\alpha} = 7 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\alpha}\right)^3 \quad \text{zu} \quad \lambda_0 = 0,52 \lambda_\alpha.$$

Betr. der Größe des Absorptionssprunges vgl. Zahlentafel 14.

<sup>2</sup> Die Mindesterregungsspannung  $V_A$  für  $\lambda_\alpha$  ist etwa 15% höher (näheres s. Abschnitt 12) als die aus Gl. (2) für  $\lambda_\alpha$  errechnete Spannung  $V_0$ . Nach Anm. 1 soll die Betriebsspannung  $V$  kürzere Wellenlängen als  $0,52 \lambda_\alpha$  nicht erzeugen; somit

$$V \leq \frac{1}{0,52} V_0 \leq \frac{1}{0,52 \cdot 1,15} V_A, \quad \text{also höchstens } 1^{2/3} \cdot V_A.$$

<sup>3</sup> Es ist  $p = 1 \cdot 1 \cdot D \cdot \rho$ .

## B. Kristallographische Formeln.

### 1. Die kristallographischen Achsensysteme und ihre Gitterzellen.

Achsenlängen $a, b, c$	Achsenwinkel $\alpha, \beta, \gamma$	$\sphericalangle \alpha = \sphericalangle (b, c)$ usw.
Triklines System Abb. 129	$a, b, c$ beliebig	$\alpha, \beta, \gamma$ beliebig
Monoklines System Abb. 130	$a, b, c$ beliebig	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$ beliebig
Rhombisches System Abb. 131	$a, b, c$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonales System Abb. 132	$a = b, a$ und $c$ beliebig	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhomboedrisches System (rhomboedrische Unterabteilung des hexagonalen Systems)	$a = b = c, a$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma, \alpha$ beliebig
Tetragonales System Abb. 133	$a = b, a$ und $c$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisches System Abb. 134	$a = b = c, a$ beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

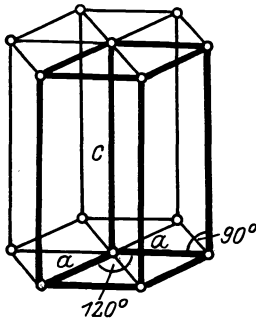


Abb. 287.

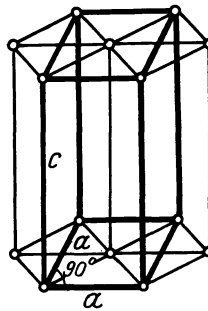


Abb. 288.

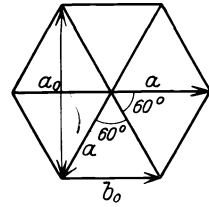


Abb. 289.

Abb. 287. Hexagonale Zelle. Abb. 288. Orthorhombische Zelle. Abb. 289. Zusammenhang zwischen hexagonaler und orthorhombischer Zelle (Grundfläche).

Hexagonale Strukturen können auch mit rechtwinkligen, sog. „orthorhombischen“ Achsen ( $a_0 b_0 c_0$ ) beschrieben werden, die sich aus den hexagonalen Achsen  $a$  und  $c$  ergeben (Abb. 287 bis 289)

$$a_0 = a \sqrt{3}, \quad b_0 = a, \quad c_0 = c.$$

Die orthorhombische Zelle ist doppelt so groß als die hexagonale.

Volumen  $V$  der Elementarzellen der verschiedenen Raumgittersysteme.

Triklines System Abb. 137  $V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$

Monoklines „ Abb. 138  $V = abc \sin \beta$

Rhombisches „ Abb. 139  $V = abc$

Hexagonales „ Abb. 140  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 c$

Rhomboedrisches System (rhomboed. Unterabt. des

hexag. Systems) Abb. 141  $V = a^3 \sqrt{(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$

Tetragonales System Abb. 142  $V = a^2 c$

Kubisches „ Abb. 143  $V = a^3.$

## 2. 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,

$$\text{wobei} \quad \begin{aligned} s_{11} &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha & s_{12} &= a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ s_{22} &= a^2 c^2 \sin^2 \beta & s_{23} &= a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ s_{33} &= a^2 b^2 \sin^2 \gamma & s_{13} &= a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \end{aligned}$$

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.

$$\text{Triklin} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2 s_{12} h k + 2 s_{23} k l + 2 s_{13} h l \right\}$$

$$\text{Monoklin} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 h l \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}$$

$$\text{Rhombisch} \quad \frac{1}{d^2} = \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2$$

$$\text{Hexagonal}^1 \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + h k}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Orthohexagonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{a} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2$$

$$\text{Rhomboedrisch} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2 (h k + k l + h l) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

$$\text{Tetragonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Kubisch} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

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 Bragg'schen Reflexionsgleichung

$$\lambda = 2 d \sin \vartheta$$

folgt sodann, daß die Reflexionswinkel  $\vartheta$  aller Netzebenen  $(h, k, l)$  eines beliebigen Gitters einer Gleichung von folgender Form gehorchen müssen:

Quadratische Form eines triklinen Gitters

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{V^2} \left\{ s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2 s_{12} h k + 2 s_{23} k l + 2 s_{13} h l \right\}.$$

<sup>1</sup> 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  $(\bar{1}\bar{1}2)$  und  $(10\bar{2})$ . Schreibt man aber 4 Indizes  $(h, k, i, l)$  an, wobei der auf die 3. Nebenachse sich beziehende Index  $i$  aus der Gleichung  $h + k + i = 0$  berechnet wird, 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  $(1012)$  als gleichwertig die Ebenen  $(11\bar{0}2)$  und  $(\bar{1}012)$ ; nach Weglassung des 3. Index ergeben sich also als gleichwertige Ebenen mit gleichem  $d$   $(102)$  und  $(\bar{1}\bar{1}2)$  und  $(10\bar{2})$ .

Spezialfälle:

$$\text{Hexagonal} \quad \sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right\},$$

$$\text{Rhombisch} \quad \sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2 \right\}.$$

Hieraus tetragonal für  $a = b$

Hieraus kubisch für  $a = b = c$ .

### 3. Winkel zwischen zwei Netzebenen bzw. Kristallflächen.

$\sphericalangle \varphi$  ist der Winkel, den die Normalen auf den beiden Netzebenen  $(h_1, k_1, l_1)$  und  $(h_2, k_2, l_2)$  miteinander bilden;  $d_1$  und  $d_2$  ist der Netzebenenabstand,  $V$  das Volumen der Elementarzelle des Gitters. Bedeutung von  $s_{11}, s_{22}$  usw. wie im vorhergehenden Abschnitt.

$$\text{Triklin: } \cos \varphi = \frac{d_1 \cdot d_2}{V^2} \left\{ s_{11} h_1 h_2 + s_{22} k_1 k_2 + s_{33} l_1 l_2 + s_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) \right. \\ \left. + s_{13} (l_1 h_2 + l_2 h_1) + s_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1) \right\}.$$

Spezialfälle:

$$\text{Hexagonal } \cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_1 l_2}{\sqrt{\left( h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_1^2 \right) \left( h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3 a^2}{4 c^2} \cdot l_2^2 \right) + \frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}}$$

$$\text{Rhombisch } \cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{\left[ \left( \frac{h_1}{a} \right)^2 + \left( \frac{k_1}{b} \right)^2 + \left( \frac{l_1}{c} \right)^2 \right] \left[ \left( \frac{h_2}{a} \right)^2 + \left( \frac{k_2}{b} \right)^2 + \left( \frac{l_2}{c} \right)^2 \right]}}$$

hieraus tetragonal für  $a = b$

hieraus kubisch für  $a = b = c$ .

### 4. Winkel zwischen zwei Gittergeraden bzw. Kristallkanten.

Der Winkel  $\psi$ , den zwei Gerade<sup>1</sup> 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:

$$\text{Hexagonal } \cos \psi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 - \frac{1}{2} (u_1 v_2 + u_2 v_1) + w_2 w_1 \left( \frac{c}{a} \right)^2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 - u_1 v_1 + w_1^2 \left( \frac{c}{a} \right)^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 - u_2 v_2 + w_2^2 \left( \frac{c}{a} \right)^2}},$$

$$\text{Rhombisch } \cos \psi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2} \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2}},$$

hieraus tetragonal für  $a = b$

und kubisch für  $a = b = c$ .

<sup>1</sup> 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.

### 5. Identitätsabstand auf einer Gittergeraden.

Der kürzeste Abstand identischer Gitterpunkte auf einer Geraden  $[u v w]$  bei einfachen Translationsgittern (Abb. 137 bis 143) ist

$$J = u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2 u v a b \cos \gamma + 2 v w b c \cos \alpha + 2 w u c a \cos \beta$$

(triklines Gitter)

Spezialfälle:

$$\text{Hexagonal } J = a \sqrt{u^2 + v^2 - u v + w^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}$$

$$\text{Rhombisch } J = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2}.$$

hieraus tetragonal für  $a = b$                       kubisch für  $a = b = c$ .

Bei zusammengesetzten Translationsgittern (basiszentrierte, flächenzentrierte und raumzentrierte Translationsgruppen) sind die so errechneten Identitätsabstände zu halbieren für folgende Richtungen:

basiszentriert:                      wenn die ersten beiden Indizes ungerade und der dritte (auf die  $c$ -Achse bezügliche) Index gerade,

allseitig flächenzentriert:      wenn zwei Indizes ungerade Zahlen,

innenzentriert:                    wenn alle drei Indizes ungerade Zahlen sind.

Beispiel: Der errechnete Identitätsabstand ist zu halbieren beim flächenzentriert kubischen Gitter für die Richtungen  $[110]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  usw.

### 6. Zonengesetze.

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

$$u h + v k + w l = 0$$

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

$$\begin{array}{c} u_1 \quad v_1 \quad w_1 \\ u_2 \quad v_2 \quad w_2 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} u_1 \quad v_1 \\ u_2 \quad v_2 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} w_1 \\ w_2 \end{array}.$$

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,

$$\begin{array}{c} h_1 \quad k_1 \quad l_1 \\ h_2 \quad k_2 \quad l_2 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} h_1 \quad k_1 \\ h_2 \quad k_2 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \\ \nearrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array},$$

nämlich

$$u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

Beispiel: Gesucht sind die Indizes der Ebene, welche den Zonen [103] und [023] angehört; sie lauten:

$$h : k : l = (0 - 6) : (0 - 3) : (2 - 0) = \bar{6} : \bar{3} : 2.$$

**7. Strukturfaktoren.**

Sind die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle eines Gitters, ausgedrückt in Bruchteilen der Kantenlänge,  $(m_1 n_1 p_1)$ ,  $(m_2 n_2 p_2)$  und die Atomfaktoren (einschließlich der Temperaturfaktoren) der verschiedenen Atomarten des Gitters  $A$ ,  $B$  usw. so ist der Strukturfaktor (Strukturamplitude) für die Netzebene  $(h k l)$

$$S = A e^{2\pi i(m_1 h + n_1 k + p_1 l)} + B e^{2\pi i(m_2 h + n_2 k + p_2 l)} + \dots$$

Bei Mosaikkristallen ist die reflektierte Intensität proportional  $|S|^2$

Schreibt man  $S$  in der Form

$$S = A e^{i e_1} + B e^{i e_2} + \dots$$

so ist

$$|S|^2 = (A \cos \varrho_1 + B \cos \varrho_2 + \dots)^2 + (A \sin \varrho_1 + B \sin \varrho_2 + \dots)^2.$$

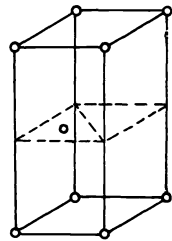


Abb. 290. Zelle der hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Für Kristalle mit Symmetriezentrum verschwinden die sin-Glieder, wenn der Anfangspunkt des Koordinatensystemes in das Symmetriezentrum gelegt wird.

**Beispiele.**

**K. 1. Raumzentriert-kubisches Gitter (Abb. 144).**

2 Atome gleicher Art:  $(0\ 0\ 0)$  und  $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$ .

$$\left. \begin{aligned} S &= (1 + e^{\pi i(h+k+l)}) \cdot A \\ S &= 0 \text{ für } h+k+l = 2n+1 \\ S &= 2A \text{ für } h+k+l = 2n \end{aligned} \right\} n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

**K. 2. Flächenzentriert kubisches Gitter (Abb. 145).**

4 Atome gleicher Art:  $(0\ 0\ 0)$ ,  $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$ .

$$\left. \begin{aligned} S &= (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}) \cdot A, \\ S &= 0, \text{ wenn } h, k, l \text{ gemischt, d. h. gerade und ungerade Zahlen} \\ &\quad \text{enthaltend,} \\ S &= 4A, \text{ wenn } h, k, l \text{ ungemischt, d. h. lauter gerade oder lauter} \\ &\quad \text{ungerade Zahlen enthaltend.} \end{aligned} \right.$$

**H. 1. Hexagonale dichteste Kugelpackung (Abb. 290).**

2 Atome gleicher Art mit den Koordinaten  $(0\ 0\ 0) \left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}\right)$ .

$$S = \left(1 + e^{\frac{\pi i}{3}(2h+4k+3l)}\right) \cdot A = \left(1 + e^{\pi i l} e^{\frac{\pi i}{3}(2h+4k)}\right) \cdot A$$

$$\left. \begin{array}{l} S = 0 \quad \text{wenn } l \text{ ungerade} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + 2k = 3n \\ S = \sqrt{3} A \quad ,, \quad l \text{ ungerade} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + 2k = 3n + 1 \text{ oder } 3n + 2 \\ S = 2A \quad ,, \quad l \text{ gerade} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + 2k = 3n \\ S = A \quad ,, \quad l \text{ gerade} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + 2k = 3n + 1 \text{ oder } 3n + 2 \end{array} \right\} n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

**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.

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

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

$$S = A \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}\right] + B \left[e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)}\right]$$

$$S = \left(A + B e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)}\right) (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}).$$

Der 2. Faktor ist der gleiche Ausdruck wie beim flächenzentrierten Gitter K 2.

$$\left. \begin{array}{l} S = 0, \quad \text{wenn } h, k, l \text{ gemischt} \\ S = 4(A - B), \quad ,, \quad h, k, l \text{ ungemischt} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + k + l = 4n + 2 \\ S = 4(A + B), \quad ,, \quad h, k, l \text{ ungemischt} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + k + l = 4n \\ S = 4(A \pm iB)^1, \quad ,, \quad h, k, l \text{ ungemischt} \\ \quad \text{und } ,, \quad h + k + l = 4n \pm 1 \end{array} \right\} n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Spezialfall: Diamant  $A = B$  gibt  $|S| = 0$  bzw.  $8A$  bzw.  $4A\sqrt{2}$ .

<sup>1</sup> Somit  $|S| = 4\sqrt{A^2 + B^2}$ .



### 8. Rhomboederbedingung.

Werden in die Elementarzelle eines einfachen hexagonalen Gitters zwei weitere Atome mit den Koordinaten  $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$  eingebaut, so lautet der Strukturfaktor

$$S = \left( 1 + e^{\frac{2\pi i}{3}(h+2k+l)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(2h+k+2l)} \right) \cdot A.$$

Es ist  $S = 0$ , wenn  $h - k + l = 3n \pm 1$ , ist, wobei  $n = 0, 1, 2, \dots$ , d. h. es fehlen alle Reflexe, für die  $h - k + l$  nicht eine durch 3 ohne Rest teilbare Zahl ist.

Enthält eine Röntgenaufnahme eines hexagonalen Kristalles nur solche Reflexe, für die bei hexagonaler Indizierung

$$\left. \begin{array}{l} \text{entweder } h - k + l = 3n \\ \text{oder } k - h + l = 3n \end{array} \right\} n = 0, 1, 2, \dots$$

ist (Rhomboederbedingung), so kann die Struktur mit einer rhomboedrischen Zelle<sup>1</sup> beschrieben werden (Abb. 291 bis 293). Von den 8 Eckpunkten der neuen Zelle liegen 6 in Höhe  $\frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  des hexagonalen

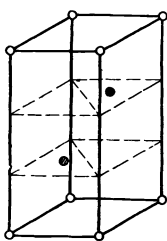


Abb. 291. Hexagonale Zelle, deren Atomlagen der Rhomboederbedingung genügen.

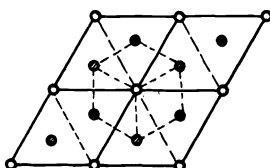


Abb. 292. Zusammenhang zwischen hexagonaler und rhomboedrischer Zelle.

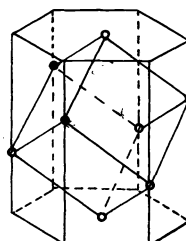


Abb. 293. Rhomboedrische Zelle.

Prismas, dessen Grundfläche in Abb. 292 eingezeichnet ist. Die Rhomboederkanten mit der Länge  $a_{\text{Rh}}$  bilden untereinander gleiche Winkel  $\alpha$ . Es ist

$$a_{\text{Rh}} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9}} \quad \text{und} \quad 2 \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{a}{a_{\text{Rh}}},$$

wobei  $a$  und  $c$  die Kantenlängen der hexagonalen Zelle bedeuten.

Beispiel:  $a = 5,03 \text{ \AA}$  und  $c = 10,25 \text{ \AA}$  gibt  $a_{\text{Rh}} = 4,49 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 68^\circ 20'$ .

### C. Reziprokes Gitter.

Die Röntgeninterferenzen liefern eine Beschreibung eines Kristallgitters nach Netzebenen, die Strukturtheorie dagegen nach Gitterpunkten.

<sup>1</sup> Die Bedingung  $k - h + l = 3n$  entspricht einer anderen Aufstellung des Rhomboeders; die Atomlagen sind  $\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$ .

Daraus entstehen bei der Behandlung geometrischer Fragen der Strukturanalyse gewisse Umständlichkeiten, die sich durch Einführung des „reziproken Gitters“<sup>1</sup> vermeiden lassen. Das reziproke Gitter (R.G.) zu einem Kristallgitter (K.G.) ergibt sich nach Ewald dadurch, daß jeder Netzebene ( $hkl$ ) ein Punkt im Raum so zugeordnet wird, daß der Abstand des Punktes vom Ursprung des Punktsystems umgekehrt proportional ist dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und daß die Gerade vom Ursprung zu diesem Punkt die gleiche Richtung hat wie die Netzebenennormale. Diese dreifach periodische Punktanordnung heißt „reziprokes Gitter“.

Die Beziehungen zwischen den Größen des K.G. und des zugehörigen R.G. werden durch Vektorgleichungen gegeben, die in bezug auf die 3 Translationsvektoren der beiden Gitter symmetrisch sind, d. h. die beiden Vektorensysteme sind zueinander reziprok.

Im einzelnen gelten folgende Gleichungen zwischen den Kantenlängen  $a, b, c$ , den Kantenwinkeln  $\alpha, \beta, \gamma$ , dem Volumen<sup>2</sup>  $V$  der Elementarzelle des K.G. und den entsprechenden mit  $a^*, b^*, c^* \dots$  bezeichneten Größen des R.G.:

$$\begin{aligned}
 V^* &= \frac{1}{V} \\
 a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{V} & \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \\
 b^* &= \frac{ca \sin \beta}{V} & \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \\
 c^* &= \frac{ab \sin \gamma}{V} & \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}
 \end{aligned}$$

Damit ist ein Übergang zwischen den beiden Gittern ohne weiteres möglich. Das R.G. im kubischen, tetragonalen und rhombischen System hat rechtwinklige Zellen mit den Kantenlängen  $\frac{1}{a}$  bzw.  $\frac{1}{a}, \frac{1}{c}$  bzw.  $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$ . Das R.G. im hexagonalen System ist wieder hexagonal, nur bilden die positiven Richtungen der Nebenachsen Winkel von  $60^\circ$  statt von  $120^\circ$  im K.G. Im rhomboedrischen Gitter gilt

$$a^* = \frac{1}{a} \quad \text{und} \quad \cos \alpha^* = -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}.$$

Die quadratische Form im reziproken Gitter lautet im allgemeinen Fall<sup>3</sup>, wenn  $r_{hkl}^*$  der Abstand des Gitterpunktes ( $hkl$ ) vom Ursprung des R.G. ist,

<sup>1</sup> Das reziproke Gitter ist ein mathematisches Gebilde ohne physikalische Realität. Die Vereinfachung der Rechnung ist bei Gitterzellen mit schiefwinkligen Kanten besonders groß.

<sup>2</sup> Formel für  $V$  siehe Abschnitt 29 B, 1.

<sup>3</sup> Einfacher ist die Vektorschreibweise

$$r^{*2} = (h a^* + k b^* + l c^*)^2,$$

wenn  $a^*, b^*, c^*$  eine Kante der Zelle und  $r^*$  der Fahrstrahl vom Ursprung zu dem Gitterpunkt ist.

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = r_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lh c^* a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*.$$

Hieraus folgt, daß ein Interferenzbild, bei dem die Abstände der Reflexe vom Primärfleck proportional mit  $\sin \vartheta$  zunehmen würden, eine verzerrungsfreie Abbildung der Nullpunktabstände  $r^*$  der Gitterpunkte des RG. und damit der Gitterzellen des RG. liefern würde. Beim Schiebold-Sauter-Röntgengoniometer ist zwar diese Bedingung nicht ganz, aber doch weitgehend erfüllt [vgl. Gl. (63)].

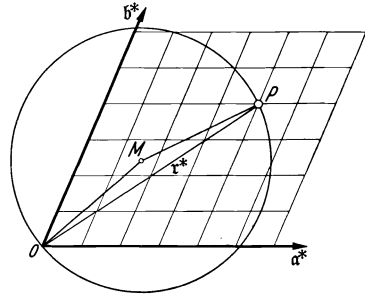


Abb. 294. Ausbreitungskugel<sup>2</sup> nach Ewald.

Die beste Übersicht über die Gesamtheit der Röntgeninterferenzerscheinungen bei Kristallen liefert die Einzeichnung der „Ausbreitungskugel“ in das reziproke Gitter. Aus den Laueschen Grundgleichungen der Kristallinterferenzen läßt sich folgende graphische Konstruktion zur Auffindung der bei gegebener Primärstrahlrichtung und gegebener Wellenlänge reflexionsfähigen Netzebenen ableiten (Ewald):

Ist  $O$  der Ursprung des RG. und  $OM$  die Richtung des Primärstrahles mit der Wellenlänge  $\lambda$ , so trage man auf dieser Richtung von  $O$  aus die Strecke  $\frac{1}{\lambda}$  ab bis  $M$  und beschreibe um  $M$  eine Kugel mit Radius  $\frac{1}{\lambda}$  (Abb. 294). Reflexionsfähig sind diejenigen Netzebenen des KG., deren Gitterpunkte im RG. auf der Oberfläche dieser „Ausbreitungskugel“ liegen, z. B. Punkt  $P$ . Die Fahrstrahlen vom Ursprung zu den betreffenden Gitterpunkten sind die Richtungen der reflektierten Strahlen.

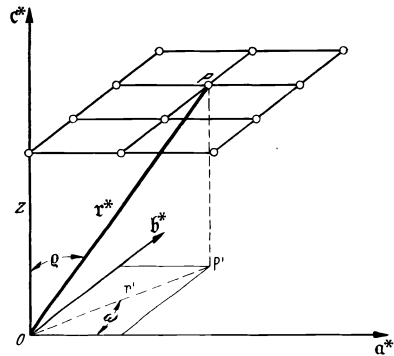


Abb. 295. Koordinaten des reziproken Gitters.

<sup>1</sup> Für den Radius der Ausbreitungskugel wird von Bernal und von Schiebold eine andere Normierung gewählt; damit ändert sich auch die Normierung der Achsen des RG. Bei Bernal ist z. B. der Radius der Ausbreitungskugel = 1 gesetzt. Der Abstand eines Gitterpunktes vom Ursprung ist dann  $\frac{r^*}{\lambda}$  statt  $r^*$  bei Ewald.

<sup>2</sup> In Abb. 294 ist der Spezialfall gezeichnet, daß der Primärstrahl und der reflexionsfähige Gitterpunkt in der Ebene der Achsen  $a^*$  und  $b^*$  liegt.

Auf diese Weise läßt sich z. B. leicht nachweisen, daß bei Drehkristallaufnahmen die Reflexe einer Schichtlinie erster Art von einer zur Drehachse senkrechten Ebene des RG. herrühren, während die Reflexe auf Schichtlinien zweiter Art Gitterpunkten entsprechen mit gleichen Werten von  $r'$  (Abb. 295), d. h. Punkten von Gittergeraden des RG., die parallel zur Drehachse liegen.

Die zuerst bei Drehkristallaufnahmen von Schiebold vorgenommene Auswertung mit Hilfe des reziproken Gitters hat, vor allem bei den Goniometerverfahren, zu den verschiedensten Methoden geführt. Als Beispiel sei hier nur das Schiebold-Sauter-Diagramm behandelt, das eine besonders nahe Beziehung zum reziproken Gitter aufweist.

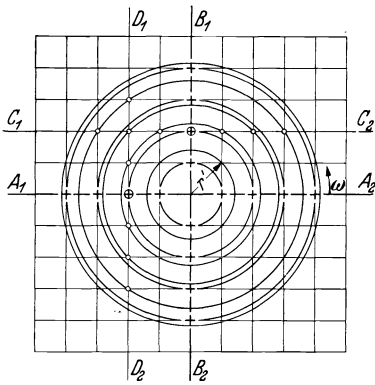


Abb. 296. Punktlagen einer Ebene des reziproken Gitters.

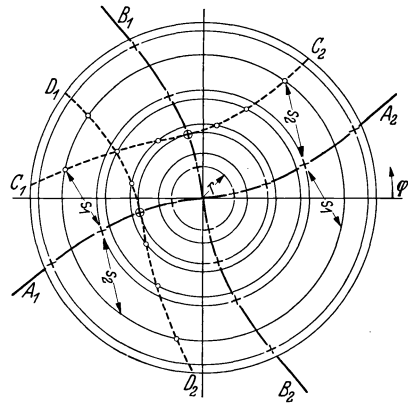


Abb. 297. Die zu den Punktlagen der Abb. 296 gehörigen Reflexe auf einem Schiebold-Sauter-Diagramm.

Um zu zeigen, wie die spiralförmigen Kurven des Diagrammes eine Abbildung der Gittergeraden des RG. darstellen, sei folgender Fall betrachtet. Gegeben sei die zur  $c^*$ -Achse senkrechte, durch die Achsen  $a^*$  und  $b^*$  gehende Ebene des RG. (vgl. Abb. 296) und die Wellenlänge  $\lambda$ . Die zur Beschreibung der Lage eines Gitterpunktes des RG. verwendeten Koordinaten  $z$ ,  $r^*$ ,  $\omega$  (Abb. 295) reduzieren sich hier wegen  $z = 0$  und  $|r^*| = r'$  auf  $r'$  und  $\omega$ . Dies sind die Polarkoordinaten der in Abb. 296 gezeichneten Ebene des RG. Es ist nun das Sauter-Schiebold-Diagramm zu konstruieren, das bei Ausblendung der Äquatorschichtlinie und Drehung des Kristalles um die  $c$ -Achse entsteht. Zweckmäßig werden hierbei die Polarkoordinaten  $r$  und  $\varphi$  verwendet; sie sind durch den Reflexionswinkel  $\vartheta$  mit  $r'$  und  $\omega$  verknüpft. Für  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  ist nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung

$$\frac{1}{d} = |r^*| = 1,30 \sin \vartheta .$$

Ferner läßt sich für Äquatordiagramme ableiten

$$\varphi = \omega + \vartheta .$$

Außerdem ist

$$r = A \operatorname{tg} 2 \vartheta.$$

Konstruiert<sup>1</sup> man so die Lage der Reflexe für alle die durch Punkte im R.G. dargestellten Netzebenen, so erhält man das Bild in Abb. 297, das deutlich erkennen läßt, wie die Punkte einer Gittergeraden des R.G. Reflexe auf einer Spiralkurve des Diagrammes liefern (z. B.  $C_1 C_2$  in Abb. 296 und 297). Weiter zeigt das Beispiel, daß ein Schiebold-Sauter-Diagramm die Darstellung der Punktbelegung einer Schichtebene des R.G. liefert; es wird daher auch „Schichtebendiagramm“ genannt.

Ganz unmittelbar tritt der Zusammenhang zwischen der Reflexlage des Bildes und der Punktlage des R.G. hervor, wenn das Netz der Spiralkurven in das Diagramm zum Zweck der Bezifferung eingezeichnet worden ist. Man kann dann sofort die Punktbelegung der betreffenden Schichtebene des R.G. aufzeichnen. Dies ist für die Bezifferung der Harnstoffaufnahme in Abb. 204 unter Hinzunahme der weiteren, nur auf der Aufnahme mit  $45^\circ$  Stellung der Platte (Abb. 209) sichtbaren Reflexe in Abb. 298 ausgeführt. Die Abb. 298 stellt in rechtwinkligen Koordinaten dar, was die Abb. 204 in schiefwinkligen enthält. Die Darstellungen der Punktlagen einer Ebene des R.G. nach Art der Abb. 298 sind für die Raumgruppenbestimmung und die Atomlagenbestimmung von größtem Werte; sie bieten eine rasche Übersicht darüber, welche Netzebenen reflektieren und welche nicht, und ermöglichen dadurch die Auffindung der charakteristischen Auslöschungsgesetze der Struktur; z. B. treten die Reflexionen<sup>2</sup> von (100) und (010) nur in geraden Ordnungen auf (Abb. 298). Durch weitere Aufnahmen mit anderen Einstrahlungsrichtungen werden die wichtigsten Ebenen des R.G. erfaßt, so daß dieses entsprechend der Zahl der hindurchgelegten Schnitte beschrieben werden kann.

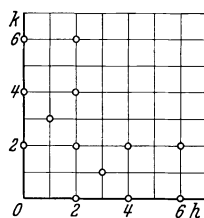


Abb. 298.  
Aus den Harnstoffaufnahmen (Abb. 204 und 209) abgeleitete Besetzung des reziproken Gitters.

### D. Gnomonische Projektion einer Laue-Aufnahme.

Die gnomonische Projektion hat den Vorzug, daß die Reflexe aller zur gleichen Zone gehörenden Netzebenen auf der Projektionszeichnung auf geraden Linien liegen. Steht die Projektionsebene senkrecht auf einer kristallographischen Achse, so können die Indizes der reflektierenden Netzebenen unmittelbar aus der Projektion abgelesen werden. Die

<sup>1</sup> Die Kreise in Abb. 296 und 297 entsprechen jeweils gleichem  $\vartheta$ . Der Drehsinn von  $\varphi$  ist in Abb. 297 entgegengesetzt zu dem in Abb. 204 und 209. Deshalb öffnen sich die Spiralen in Abb. 297 und in Abb. 204 bzw. 209 nach verschiedenen Seiten.

<sup>2</sup> Um auf die Zelle mit den Kantenlängen  $a = 5,65_6 \text{ \AA}$  und  $c = 4,71_8 \text{ \AA}$  zu kommen, muß die Zelle in eine andere transformiert werden (siehe Abschnitt 21 B.

Durchstrahlungsrichtung wird daher bei Laue-Aufnahmen möglichst in die Richtung einer kristallographischen Achse gelegt.

Durch Reflexion des in der Pfeilrichtung auf die Netzebene  $K$  (Abb. 299) auffallenden Röntgenstrahlenbündels entsteht der reflektierte Strahl  $KR$ , der die photographische Platte in  $R$  trifft; ihr Schnittpunkt mit der Normalen der reflektierenden Netzebenen ist  $N$ . Würde photographische Platte und Projektionsebene zusammenfallen, so wäre  $N$  die gnomonische Projektion des Interferenzpunktes  $R$ . Ist  $D'$  bzw.  $D$  der Abstand der Projektionsebene bzw. der photographischen Platte vom Kristall, so ergibt sich aus Abb. 299 folgende Beziehung zwischen

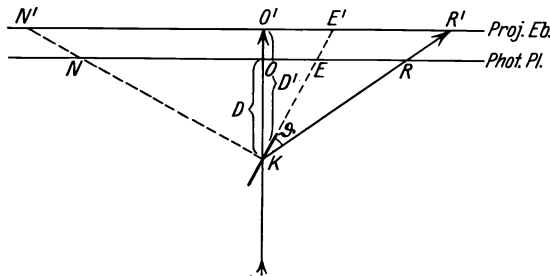


Abb. 299. Entstehung der gnomonischen Projektion.

dem auf der Platte meßbaren Abstand  $OR$  des Reflexes vom Primärfleck und dem gesuchten Abstand  $O'N'$  des zugehörigen gnomonischen Punktes von der Mitte der Projektionszeichnung:

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{OR}{D}$$

$$O'N' = D' \operatorname{ctg} \vartheta.$$

$D$  muß genau gemessen werden;  $D'$  ist beliebig und wird meist = 5 cm gesetzt, weil dann die Punkte des Laue-Bildes und die gnomonischen Punkte in eine Zeichnung eingetragen werden können (vgl. Abb. 301). Es ist zu beachten, daß die Strecken  $OR$  und  $O'N'$  nach verschiedenen Seiten vom Mittelpunkt aus abzutragen sind. Die Umzeichnung wird durch den Gebrauch des gnomonischen Lineales (Wyckoff) (Abb. 300) sehr erleichtert, dessen Mittelpunkt auf dem Laue-Bild mit einer Stecknadel, um den Primärfleck drehbar, befestigt

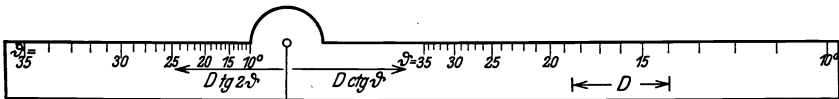


Abb. 300. Gnomonisches Lineal nach Wyckoff.

wird. Auf der einen Seite wird der Zentralabstand des Reflexes in Graden des Reflexionswinkels  $\vartheta$  abgelesen und sodann auf der anderen Seite für den betreffenden Wert von  $\vartheta$  der Zentralabstand des gnomonischen Punktes erhalten. Die Teilung auf dem Lineal entspricht einem ganz bestimmten Wert von  $D$ , der bei der Aufnahme eingehalten werden muß.

Als Beispiel einer gnomonischen Projektion ist in Abb. 301 die Laue-Aufnahme eines rhombischen Kristalles (Topas) gezeichnet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Der Maßstab der Zeichnung ist halb so groß wie der des Laue-Bildes in der Mitte.

( $D = D' = 6,5$  cm), der in Richtung einer rhombischen Achse durchstrahlt wurde. Um die Zuordnung der Laue-Punkte und der gnomonischen Punkte deutlicher zu machen, sind besonders intensive Reflexe in der Projektionszeichnung durch große Kreise hervorgehoben. Die äußersten Punkte der Projektion entsprechen den innersten Punkten der Aufnahme. Durch die gnomonischen Punkte lassen sich leicht

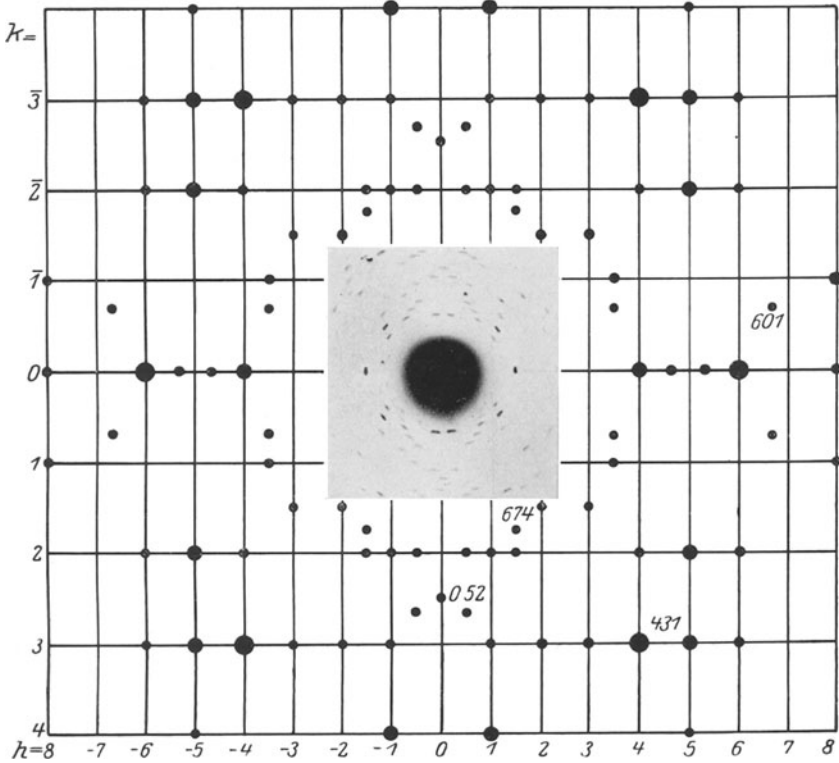


Abb. 301. Gnomonische Projektion eines Laue-Bildes von Topas (Durchstrahlung in Richtung der  $c$ -Achse).

äquidistante parallele Gerade ziehen. Den beiden aufeinander senkrechten Geraden durch den Mittelpunkt wird der Index  $h = 0$  bzw.  $k = 0$  zugeteilt. Von Gerade zu Gerade nimmt der Index um eine Einheit zu. Die beiden ersten Indizes können dann für jeden Punkt aus der Zeichnung abgelesen werden; als dritter Index ist überall 1 hinzuzufügen. 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 (z. B.  $1\frac{1}{2}$ ,  $1\frac{3}{4}$ , 1 gibt 674).

Die gnomonische Projektion liefert die Größe des Achsenverhältnisses bei tetragonalen, rhombischen und hexagonalen Kristallen bzw. die Größe des Achsenwinkels bei rhomboedrischen Kristallen. Die Form<sup>1</sup> der Maschen des Netzes der Projektion ist verschieden je nach der kristallographischen Symmetrie der Durchstrahlungsrichtung, z. B. ein gleichseitiges Dreieck bei Durchstrahlung eines kubischen Kristalles in der Oktaederrichtung (dreizählige Achse). In Abb. 301 sind die Maschen des Netzes rechteckig mit einem Seitenverhältnis  $\frac{c}{a} : \frac{c}{b} = 0,535 : 1$ . Für die beiden zur Durchstrahlungsrichtung senkrechten Achsen des rhombischen Topas beträgt demnach das Achsenverhältnis  $\frac{b}{a} = 0,535$ .

### E. Stereographische Projektion.

Zur Darstellung der Kristallflächen und ihrer Winkel wird in der Kristallographie um den Kristallmittelpunkt eine Kugel mit Radius 1 gezeichnet und von diesem aus die Lote auf die Kristallflächen gefällt. Ihre Durchstoßpunkte mit der Kugeloberfläche „Flächenpole“ kennzeichnen dann die Lage und Stellung der Flächen. Diese „Polkugel“ oder „Lagekugel“ hat folgende Eigenschaften:

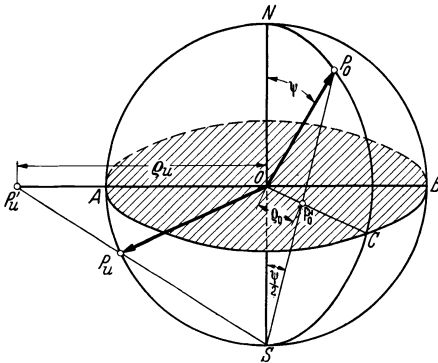


Abb. 302. Flächenpolkugel (Lagekugel).

In Abb. 302 sind  $P_0$  und  $P_u$  Flächenpole. Ihr Abstand auf der Kugeloberfläche, gemessen durch die Bogenlänge des durch  $P_0$  und  $P_u$  gehenden Großkreises<sup>2</sup>, ist gleich dem Winkel zwischen den Normalen

der beiden Kristallflächen. Die Pole aller Flächen, die einer kristallographischen Zone angehören, d. h. deren Normalen alle senkrecht stehen auf einer gemeinsamen Richtung (Zonenachse), liegen immer auf einem Großkreis. Jeder Großkreis auf der Kugeloberfläche entspricht also einer bestimmten Zone, deren Achse im Kugelmittelpunkt auf der durch den Großkreis gelegten Ebene senkrecht steht. Die Winkel zwischen Kristallkanten (Schnittlinien von Kristallflächen) sind gleich den Winkeln zwischen den betreffenden durch Großkreise dargestellten Zonenkreisen. Die Lage und Verteilung der Pole entspricht der Symmetrie des Kristalles.

<sup>1</sup> Zahlreiche Beispiele gnomonischer Projektionen bei R. Wyckoff: The Structure of Crystals New York. Chem. Cat. Comp. (1924) S. 128f.

<sup>2</sup> Auf einer Kugeloberfläche lassen sich zwei Arten von Kreise zeichnen, solche, deren Ebenen durch den Kugelmittelpunkt gehen und die den größtmöglichen Durchmesser haben (Großkreise) und solche mit kleineren Durchmessern (Kleinkreise).



In gleicher Weise wie die äußerlich wahrnehmbaren Kristallflächen können auch die inneren Netzebenen dargestellt werden; die Lage der Netzebenenpole ist durch die Symmetrie des Gitteraufbaues festgelegt.

Um diese dreidimensionale Mannigfaltigkeit in einer Ebene darzustellen, wird die Kugeloberfläche mit Hilfe der stereographischen Projektion auf die Zeichenebene abgebildet.

Die als Projektionsebene gewählte Ebene (Abb. 302 schraffiert gezeichnet), heiße Äquatorebene und die Durchstoßpunkte ihrer Normalen mit der Kugeloberfläche Nordpol  $N$  bzw. Südpol  $S$ . Wird z. B. vom Südpol als „Augpunkt“ aus projiziert, so sind die Sehstrahlen von  $S$  nach den Flächenpolen zu ziehen und ihre Schnittpunkte mit der Äquator-

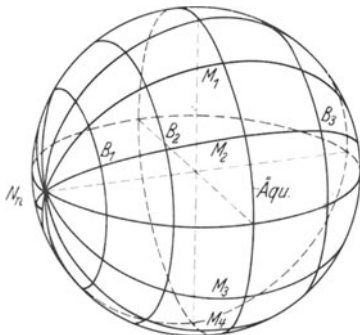


Abb. 303. Gradteilungen zur Herstellung eines Wulffschen Netzes.

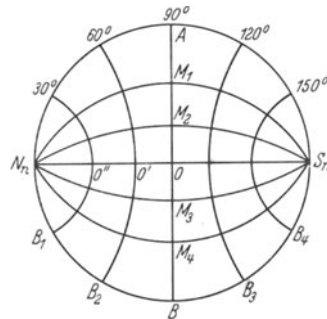


Abb. 304. Stereographische Projektion eines Netzes nach Abb. 303.

ebene zu ermitteln. So projiziert sich  $P_0$  nach  $P'_0$ . Flächenpole, die der gleichen Halbkugel angehören wie der Augpunkt (z. B.  $P_u$ ) liefern Abbildungen außerhalb des Grundkreises (Randkreis der Projektionsebene). Deshalb projiziert man häufig die Pole der einen Halbkugel vom Südpol, die der anderen vom Nordpol aus; die beiden Punktarten müssen aber durch besondere Zeichen unterschieden werden<sup>1</sup>. Die stereographische Projektion hat den Vorzug, die Kugeloberfläche auf die Zeichenebene winkeltreu abzubilden, so daß aus der Zeichnung die Winkel zwischen Netzebenennormalen, Zonenachsen usw. abgelesen werden können. Alle Großkreise auf der Kugeloberfläche erscheinen in der Projektion als Kreise oder Kreisbogen oder als Gerade durch den Mittelpunkt (Durchmesser).

Um eine geeignete Gradeinteilung für die Winkelmessungen zu bekommen, denke man sich das in Abb. 303 gezeichnete Netz von Längen- und Breitengraden so über die Flächenpolkugel der Abb. 302

<sup>1</sup> Eine Unterscheidung der beiden Punktarten ist nötig, weil in diesem Fall die Winkel zwischen Punkten verschiedener Art in der Projektion nicht mehr gleich sind den Winkeln zwischen den betreffenden Ebenennormalen auf der Polkugel.

gelegt, daß Nordpol  $N_n$  und Südpol  $S_n$  der Netzkugel auf den Äquator der Flächenpolkugel zu liegen kommen. Das Bild der Projektion des Netzes zeigt Abb. 304. Der Kreis durch  $N_n B S_n A$  ist der Grundkreis der Projektion;  $M_1, M_2 \dots$  sind Meridiankreise und  $B_1, B_2 \dots$  Breitenkreise. Die Meridiane entsprechen Großkreisen auf der Lagekugel (Abb. 302). Die Strecke  $N_n S_n$  sei kurz als Poldurchmesser, die Strecke  $AB$  als Äquatordurchmesser bezeichnet. Bei der praktischen Ausführung wird

diese Netzteilung nicht jedesmal neu mitprojiziert, sondern ein gedrucktes Wulffsches Netz<sup>1</sup> (Abb. 305) verwendet, auf das

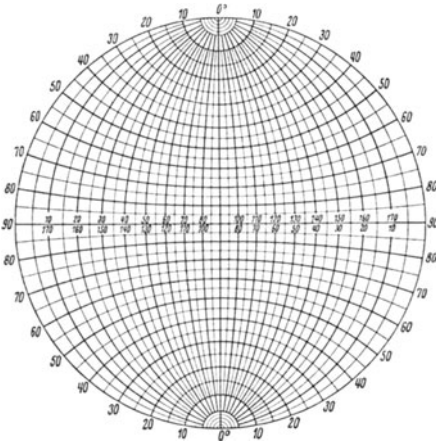


Abb. 305. Wulffsches Netz (nach Schiebold und Schneider).

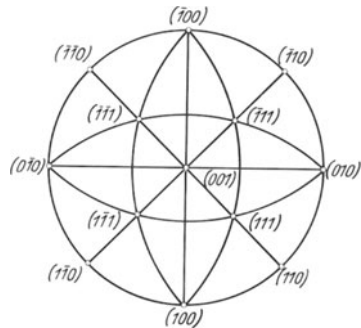


Abb. 306. Stereographische Projektion der Kristallflächen eines kubischen Kristalles auf die Würfelfläche.

ein durchsichtiges Papier zur Einzeichnung der Projektionen der Flächenpole aufgelegt wird. Zur Messung des Winkels zwischen zwei Punkten in der Zeichnung wird das Wulffsche Netz um seinen Mittelpunkt so lange gedreht, bis beide Punkte auf ein- und demselben Meridian liegen; aus der Anzahl der dazwischen liegenden Breitenkreise ergibt sich der gesuchte Winkel. Der Winkel, den zwei Meridiane miteinander bilden, ist gegeben durch die Zahl der dazwischen liegenden Meridiane.

<sup>1</sup> Ein Wulffsches Netz mit 20 cm Durchmesser ist vom Schweizerbartschen Verlag in Stuttgart zu beziehen; ein Netz mit 50 cm liefert R. Seifert, Hamburg 13. Zur Ableitung sei noch folgendes bemerkt:

Wird vom Südpol (Abb. 304) aus projiziert und ist  $\psi$  der Winkel zwischen Flächenpol  $P_0$  und Nordpol  $N$ , so ist der Abstand des projizierten Punktes  $P'_0$  vom Mittelpunkt  $O$  der Projektion

$$\varrho_0 = r \operatorname{tg} \psi/2,$$

wobei  $r$  der Kugelradius ist.

Bei einer Gradeinteilung des Netzes von 30 zu 30° (Abb. 303) verhalten sich also die Abschnitte auf den beiden Durchmessern wie  $\operatorname{tg} 15^\circ : \operatorname{tg} 30^\circ : \operatorname{tg} 45^\circ$ .

Damit sind die Meridiankreise, die durch die Pole des Netzes  $N_n$  und  $S_n$  gehen müssen, bekannt. Zur Zeichnung der Breitenkreise wird noch der Grundkreis der Projektion mit einem Winkelmesser in Grad eingeteilt.

Als einfaches Beispiel ist in Abb. 306 die Lage der Pole der wichtigsten Netzebenen eines kubischen Kristalles mit der Würfelebene als Projektionsebene dargestellt. Die oben erwähnten Zonenzugehörigkeit ist ohne weiteres zu erkennen<sup>1</sup>.

Bei der Auswertung von Röntgenaufnahmen wird Gebrauch gemacht von einigen Grundaufgaben der stereographischen Projektion, die daher kurz besprochen werden:

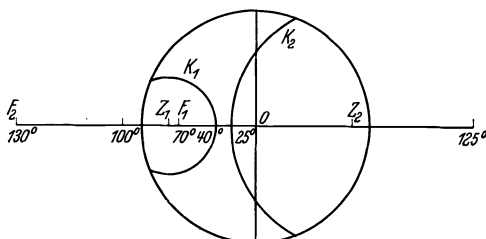


Abb. 307. Herleitung des geometrischen Ortes für Pole mit vorgeschriebenem Winkelabstand von einem Pol.

1. Ermittlung des geometrischen Ortes für einen gegebenen Winkelabstand von einem Flächenpol.
2. Ermittlung des Winkels zwischen zwei Großkreisen.
3. Transformation („Umwälzen“) der Projektion.

1. Es soll festgestellt werden, wo die Flächenpole liegen, die vom Flächenpol  $F_1$  in Abb. 307 einen Winkelabstand von  $30^\circ$  haben.  $F_1$  ist der Schnittpunkt des Meridians  $70^\circ$  mit dem Äquatordurchmesser<sup>2</sup>. Auf diesem sind links und rechts  $30^\circ$  abzuzählen und um den Mittelpunkt  $Z_1$  der so erhaltenen Strecke ein Kreis mit der Strecke als Durchmesser zu schlagen. Dieser Kreis  $K_1$  ist der gesuchte geometrische Ort. Als zweites Beispiel soll für den Flächenpol  $F_2$  der Ort aller Flächenpole mit dem Winkelabstand  $105^\circ$  eingezeichnet werden.  $F_2$  liegt außerhalb<sup>3</sup> des Grundkreises bei  $130^\circ$ . Abtragen von  $105^\circ$  mit Hilfe des Wulffschen

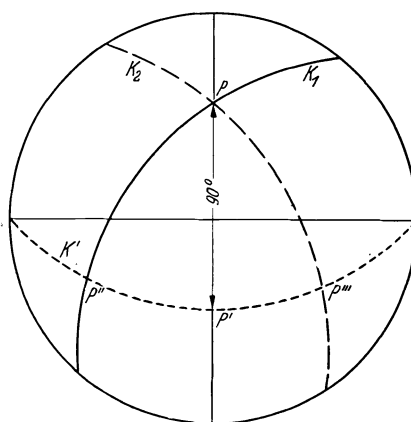


Abb. 308. Zeichnung zweier Großkreise mit gegebenem Winkelabstand.

<sup>1</sup> Der Winkel zwischen den Normalen der Ebenen (111) und (010) beträgt  $55^\circ$  (Abschnitt 29 B, 3). Derselbe Winkel ergibt sich, wenn ein durchsichtiges Wulffsches Netz so auf die Abb. 306 gelegt wird, daß ein Großkreis durch die Pole (111) und (010) geht; durch Abzählen findet man, daß 55 Breitenkreise diesen Großkreis zwischen den beiden Polen schneiden. Liegen die beiden Pole auf einem Durchmesser, wie z. B. (111) und (110), so kann der Winkelabstand abgelesen werden, wenn der Poldurchmesser des Netzes mit der Verbindungsgeraden der beiden Pole zur Deckung gebraucht wird. Für (111) zu (110) ergibt sich so  $35^\circ$  in Übereinstimmung mit der Berechnung nach Abschnitt 29 B, 3.

<sup>2</sup> Gegebenenfalls muß das Wulffsche Netz so um seinen Mittelpunkt gedreht werden, daß  $F_1$  auf den Äquator zu liegen kommt.

<sup>3</sup> Es ist die Strecke  $OF_2 = r \operatorname{tg} 65^\circ$ , wenn  $r$  der Radius des Grundkreises ist.

Netzes nach rechts liefert den Punkt mit der Bezeichnung  $25^\circ$ . Beim Abtragen nach links hat man zu beachten, daß der Punkt bis zum Abstand  $180^\circ$  nach links ins Unendliche hinauswandert und dann von rechts aus dem Unendlichen wieder hereinkommt<sup>1</sup>. Um vom Punkt  $130^\circ$  aus  $105^\circ$  nach links abzutragen, hat man  $180 - 130 = 50^\circ$  nach links und dann von rechts außen her den Rest  $105 - 50 = 55^\circ$  abzutragen. Man erhält so den mit  $125^\circ$  bezeichneten Punkt auf der rechten Seite. Der gesuchte Ort ist der Kreis  $K_2$  um die Mitte  $Z_2$  der Strecke zwischen  $25^\circ$  und  $125^\circ$ .

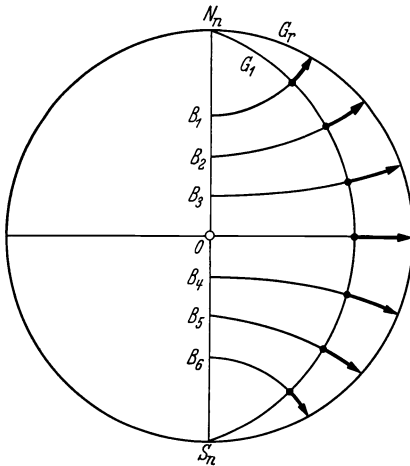


Abb. 309. Umwälzen der Projektion.

2. Zu dem Großkreis  $K_1$  soll durch den Punkt  $P$  ein zweiter Großkreis  $K_2$  gezeichnet werden, der mit  $K_1$  in  $P$  den Winkel  $106^\circ$  bildet (Abb. 308). Man bringt durch Drehen des Netzes den Punkt  $P$  auf den Äquatordurchmesser und erhält durch Abtragen von  $90^\circ$  den Punkt  $P'$ . Man zeichnet den durch  $P'$  gehenden Meridian  $K'$  ein und trägt mit Hilfe des Netzes auf diesem vom Schnittpunkt  $P''$  den Winkel  $106^\circ$  ab. Der Endpunkt der Strecke sei  $P'''$ . Der Meridian  $K_2$  durch  $P''$  und den gegebenen Punkt  $P$  ist der gesuchte Großkreis.

3. Um einen bestimmten Großkreis  $G_1$  zum Grundkreis der Projektion zu machen, hat man das Wulfsche Netz so aufzulegen, daß Nordpol  $N_n$  und Südpol  $S_n$  auf die Schnittpunkte dieses Großkreises mit dem Grundkreis fallen und dann die Punkte auf Breitenkreisen in der aus Abb. 309 ersichtlichen Weise zu verschieben. Dadurch wird eine andere Ebene zur Projektionsebene gemacht. Dieses „Umwälzen der Projektion“ besteht in einer Drehung der Netzteilung auf der Kugeloberfläche um die Nordsüdpolachse  $N_n S_n$  um einen bestimmten Winkelbetrag ( $20^\circ$  in dem Beispiel der Abb. 309).

Zur Veranschaulichung der Ausführung von stereographischen Projektionen ist I. die stereographische Ermittlung der Orientierung eines Einkristalles und II. die stereographische Auswertung einer Walztexturaufnahme eingehender behandelt:

I. Die Laue-Aufnahme eines kubischen Einkristallstabes ergab die in Abb. 310 gezeichnete Lage der Interferenzpunkte (Schiebold und Sachs).  $A$  ist der Abstand der senkrecht durchstrahlten Stabachse von der zum Primärstrahl senkrechten photographischen Platte,  $\vartheta$  der

<sup>1</sup> Dies folgt unmittelbar aus der Gleichung in Anm. 3 der vorhergehenden Seite.

Reflexionswinkel <sup>1</sup> einer Netzebene und  $\varphi$  der Azimutwinkel, der von einer beliebigen Ausgangsrichtung an gezählt ist. Man sieht deutlich, wie die Reflexe der Netzebenen einer Zone auf einer elliptischen Kurve liegen. Zur Vereinfachung sind einige Reflexe der Aufnahme in der Zeichnung weggelassen worden. Die stereographische Projektion der Lage der Normalen der reflektierenden Netzebenen in Abb. 311 entsteht auf folgende Weise: Als Projektionsebene wird die Ebene senkrecht zur Primärstrahlrichtung gewählt; der Einstichpunkt des Primärstrahles  $P$  ist somit der Mittelpunkt des Grundkreises. Die beiden Enden der Stabachse liefern die Pole  $St.A.$  oben und unten auf einem Durchmesser. Da reflektierter Strahl und Lot auf der reflektierenden Ebene denselben Azimutwinkel haben, ist durch Übertragung der  $\varphi$ -Werte in die Projektion (Ablesung von  $\varphi$  am Rande des Grundkreises) eine

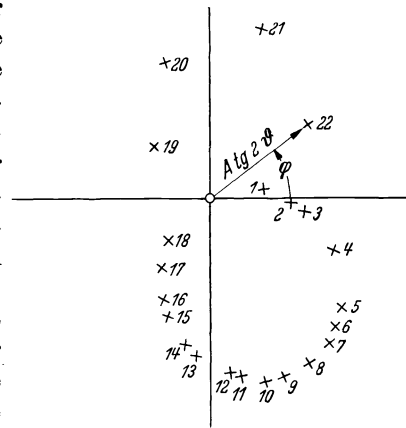


Abb. 310. Laue-Aufnahme eines Einkristallstabes mit kubischem Gitter (umgezeichnet nach Schiebold und Sachs).

ergibt sich daraus, daß die Netzebenennormale mit dem Primärstrahl einen Winkel  $90 - \vartheta$  bildet. Nach der oben gegebenen Vorschrift 2. zeichnet man um  $P$  in Abb. 311 mit Hilfe des Wulffschen Netzes die verschiedenen Kreise  $90 - \vartheta$  ein. Damit ist die Projektion fertiggestellt. Soll nun ein besonders dicht belegter Zonenkreis zum Grundkreis der Projektion gemacht werden, so legt man das Wulffsche Netz mit Nord- und Südpol auf die Schnittpunkte  $A_1$  und  $A_2$  der Abb. 311 und verschiebt nach Vorschrift 3. die Pole 1 bis 18 auf Breitenkreisen, bis sie auf den Grundkreis zu liegen kommen. Bei unveränderter Stellung des Netzes werden durch Verschiebung auf Breitenkreisen um denselben Winkelbetrag

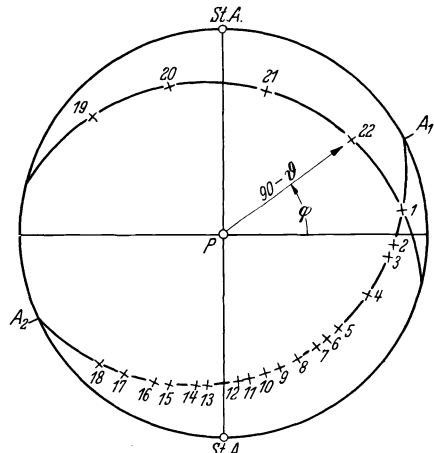


Abb. 311. Stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen des Laue-Bildes (Abb. 310) auf eine zur Primärstrahlrichtung senkrechte Ebene.

<sup>1</sup> Eine Netzteilung mit konzentrischen Kreisen, deren Durchmesser proportional  $\tan \vartheta$  zunehmen, gestattet für einen gegebenen Plattenabstand die direkte Ablesung von  $\vartheta$  und  $\varphi$  aus der Aufnahme (Reflexnetz nach Rinne und Schiebold).

(18,5°) die neuen Lagen der Pole 19 bis 22, sowie des Primärstrahles  $P$  und des einen Endes der Stabachse  $St.A.$  erhalten (Abb. 312). Die Zonenachse der Netzebenen 1 bis 18 hat als Einstichpunkt den Mittelpunkt  $O$ . Die Achse einer Zone mit vielen zugehörigen Ebenen ist immer eine niedrig indizierte Richtung. Man zeichnet sich nun für ein kubisches Gitter stereographische Projektionen für verschiedene einfache Richtungen  $[001]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  usf. und stellt fest, welches dieser

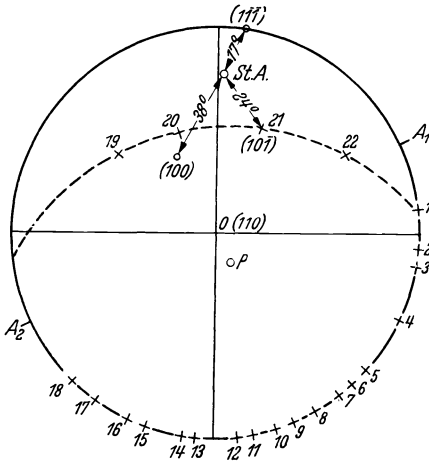


Abb. 312. „Umwälzen“ der Projektion in Abb. 311.

Musterbilder<sup>1</sup> der aus dem Laue-Bild abgeleiteten Projektion (Abb. 312) gleich. So ergibt sich für Abb. 312 als Projektionsebene eine Dodekaederebene (110); für jeden Netzebenenpol können dann aus dem Musterbild die Indizes angeschrieben werden. Die kristallographische Orientierung der Stabachse  $St.A.$  erhält man aus ihrem

mit dem Wulffschen Netz gemessenen Winkelabstand gegenüber benachbarten Polen von wichtigen Netzebenen (z. B. gegenüber der Oktaeder-

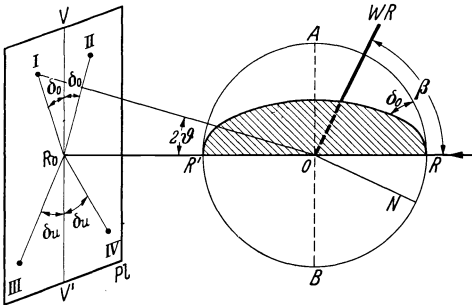


Abb. 313. Anordnung bei einer Walztexturaufnahme.

ebenennormalen (111) usf.<sup>2</sup> Damit ist die Aufgabe der Bestimmung der Orientierung des Einkristallstabes gelöst.

Als zweites Anwendungsbeispiel sei die Auswertung einer Walztexturaufnahme behandelt. Das Blech ist so aufgestellt, daß die Walzrichtung  $WR$  gegen das einfallende Strahlenbündel um den Winkel  $\beta$  geneigt ist. Die Richtung

senkrecht zur Walzrichtung  $WR$  und der Normalen  $N$  auf dem Blech ist die Querrichtung  $QR$ . Auf der zum Strahl senkrechten photographischen

<sup>1</sup> Musterbilder für kubische Kristalle bei E. Schiebold und G. Sachs [Z. Kristallogr. Bd. 63 (1926) S. 34], für hexagonale bei E. Schiebold und G. Siebel [Z. Physik Bd. 69 (1931) S. 458].

<sup>2</sup> Die auf der ursprünglichen Laue-Aufnahme nicht enthaltenen, aus dem Musterbild der Projektion für (110) als Projektionsebene übernommenen Lagen der Pole (111) und (100) sind mit ausgefüllten Punkten bezeichnet. Die Indizes für die Pole 1 bis 22 sind nicht eingetragen, um die Abbildung nicht zu überladen.

Platte  $Pl$  sind die Reflexe symmetrisch zur Geraden  $VV'$  (Abb. 313); diese ist die Schnittlinie der Platte mit der Ebene durch Walzrichtung und Strahlrichtung<sup>1</sup>; die Winkel  $\delta_0$  und  $\delta_u$  sind von der Symmetrielinie aus zu zählen. Als Projektionsebene wird zweckmäßig die Walzebene also die Ebene durch Walzrichtung und Querrichtung gewählt (Abb. 314).

Mittelpunkt der Projektion ist dann die Normale  $N$ ; die Durchstoßpunkte der Walzrichtung und der Querrichtung sind die Schnittpunkte des Grundkreises mit den zwei gezeichneten Durchmessern. Ist der Winkel zwischen Walzrichtung und dem Röntgenstrahl  $\beta = 45^\circ$ , so muß der Einstichpunkt  $R$  des Röntgenstrahles auf der Polkugel sich auf den Durchmesser  $WR$  projizieren und vom Mittelpunkt einen Winkelabstand  $90 - \beta = 45^\circ$  haben. Als Reflexionswinkel sei  $\vartheta = 20^\circ$  angenommen. Die Normalen aller Netzebenen, die einen Winkel  $\vartheta$

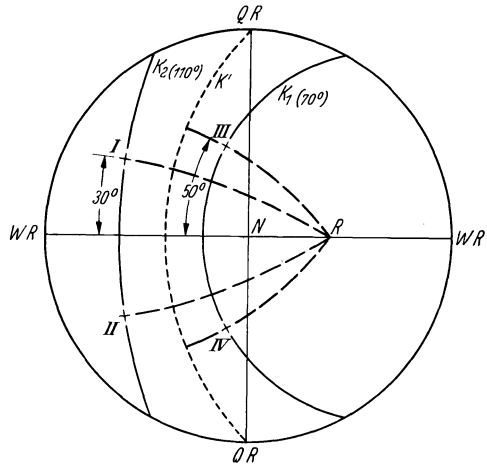


Abb. 314. Stereographische Projektion einer Walztexturaufnahme.

mit dem Röntgenstrahl bilden, liegen auf einem Kegel um den Röntgenstrahl als Achse mit dem halben Öffnungswinkel  $90 - \vartheta = 70^\circ$ .  $K_1$  ist der nach Grundaufgabe 1 eingezeichnete „Reflexionskreis“ für  $70^\circ$ , also der geometrische Ort für alle Netzebenenpole mit Winkelabstand  $70^\circ$  gegenüber dem Einstichpol  $R$  des Strahlenbündels. Es ist nun an Hand der Abb. 315 zu untersuchen, ob die Reflexe  $I$  und  $II$  oder  $III$  und  $IV$  von Netzebenen herrühren, deren Normalen auf der gleichen Halbkugel<sup>2</sup> liegen wie das Röntgenstrahlenbündel. Dies ist der Fall für die Reflexe mit Winkeln  $\delta_u$ . Für die anderen beiden hat man die Verlängerung der Netzebenennormalen  $N_0$  in die Halbkugel zu ziehen, in der das einfallende Strahlenbündel liegt. Es bildet mit  $N'_0$  den Winkel  $180 - 70^\circ = 110^\circ$ . In der Projektion ist demgemäß ein zweiter Reflexionskreis  $K_2$  mit  $110^\circ$  Winkelabstand von  $R$  einzuziehen. Die Winkel  $\delta_0 = 30^\circ$  und  $\delta_u = 50^\circ$  sind auf den Reflexionskreisen nach der Vorschrift zur Lösung der

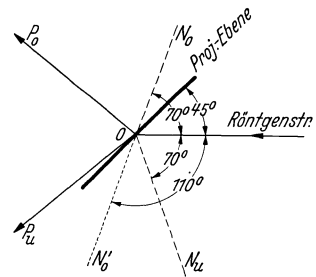


Abb. 315. Zuordnung der Azimutwinkel und Netzebenennormalen.

<sup>1</sup> Aus der Symmetrie des Walzvorganges folgt, daß für die Kristallitlagerung in einer Walztextur die Ebene durch Walzrichtung-Normale bzw. Walzrichtung-Querrichtung bzw. Querrichtung-Normale je eine Symmetrieebene sein muß.

<sup>2</sup> Trennebene der beiden Halbkugeln ist die Projektionsebene.

Grundaufgabe<sup>1</sup> 2 beiderseits vom Äquatordurchmesser aus abzutragen, und zwar entspricht  $\delta_u$  dem Reflexionskreis  $70^\circ$  und  $\delta_0$  dem Kreis  $110^\circ$  (Abb. 314). Die mit Kreuzchen bezeichneten Punkte *I*, *II*, *III*, *IV* sind die Pole der Netzebenen, die auf der Texturaufnahme (Abb. 313) die Reflexe *I*, *II*, *III*, *IV* erzeugen. Mit Rücksicht auf die Symmetrie der Kristallitlagerung beim Walzvorgang müssen noch, was aus der Aufnahme selbst nicht hervorgeht, vier weitere nicht eingezeichnete Lagen von Netzebenen vorhanden sein, die symmetrisch liegen zu der durch die Richtung *QR* senkrecht zur Zeichenebene gelegten Ebene. Zu einer vollständigen Bestimmung der Kristallitlagerung sind weitere Aufnahmen mit Veränderung der Einstrahlungsrichtung erforderlich.

Sind viele Aufnahmen gleicher Art auszuwerten, so kann das Verfahren nach Wever und Schmid vereinfacht werden durch Benützung von stereographischen Netzen, die eine unmittelbare Zuordnung der Lage des Reflexes auf dem Bild und der Lage des Poles der reflektierenden Netzebene in der Projektion liefern. Die beiden Variablen der stereographischen Projektion sind 1. eine Anzahl Reflexionskreise für verschiedene Strahlrichtungen, 2. ein System von Kleinkreisen  $\varphi$ , wobei  $\varphi$  der Winkel zwischen dem nach einem Reflex auf dem Bild zielenden Fahrstrahl und einer gegebenen Ausgangsrichtung ist. Da die Lage des Reflexionskreises nicht nur von der Wellenlänge und der Strahlrichtung, sondern auch von dem Netzebenenabstand abhängt, so muß für jede Netzebenenart und jedes Kristallgitter ein besonderes stereographisches Netz entworfen werden.

<sup>1</sup> Die Normale der reflektierenden Netzebene halbiert den Winkel  $2\vartheta$  und liegt in der schraffierten Ebene (Abb. 313).



# Schrifttumsverzeichnis.

## I. Erzeugung von Röntgenstrahlen.

### Hilfsbücher für Hochvakuumarbeiten.

- Angerer, E. v.: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 3. Aufl. 201 S. Braunschweig: Fr. Vieweg 1936.  
Götz, A.: Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl. 260 S. Braunschweig: Fr. Vieweg 1926.

### Röntgenröhren.

- Berg, O. u. W. Ernst: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 111. (Offene Röhre.)  
Bouwers, A.: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 40 (1930) S. 284. (Brennfleckbelastbarkeit und Zeichenschärfe.)  
— Strahlentherapie Bd. 38 (1930) H. 1. (Strahlenschutzröhre.)  
— Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 4 (1934) S. 144. (Zus. Bericht.)  
Hadding, A.: Z. Physik Bd. 3 (1920) S. 369. (Offene Röhre.)  
Hausser, K. W., A. Bardehle u. G. Heisen: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 35 (1926) S. 636. (Anodenhaube.)  
Müller, W. u. Th. Zimmer: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 45 (1932) S. 341 u. 347. (Röhren mit innerem Strahlenschutz.)  
Niemann, C.: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 48 (1933) S. 72. (Doglas-Prinzip.)  
Ott, H.: Physik. Z. Bd. 27 (1926) S. 598. (Offene Röhre.)  
Seemann, H.: Ann. Physik Bd. 53 (1917) S. 484. (Offene Röhre.)  
— Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 80. (Zus. Ber., offene Röhren.)  
— u. K. F. Schotzky: Z. Physik Bd. 71 (1931) S. 1. (Entladungsvorgänge in Metallröhren.)  
Stintzing, H.: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 98. (Offene Röhren.)  
Traub, W. u. H. W. Wolff: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 48 (1933) S. 73. (Röhren für hohe Spannungen.)

### Röntgenapparate.

- Behnken, H.: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 129. (Zus. Bericht.)  
Glocker, R. u. E. Kaupp: Strahlentherapie Bd. 22 (1926) S. 160. (Oszillogr. Unters.)  
Großmann, G.: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 48 (1933) S. 450. (Elektrische Vorgänge in den Hochspannungskreisen.)  
— Erläuterungen zu den Vorschriften für den Hochspannungsschutz in medizinischen Röntgenanlagen. Berlin: Beuthverlag 1934.

### Strahlenschutz.

- Glocker, R.: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 44 (1931) S. 1. (Grundsätze des Strahlenschutzes.)

## II. Eigenschaften der Röntgenstrahlen.

### 1. Zusammenfassende Darstellungen.

- Bothe, W. u. F. Kirchner: Handbuch der Physik, Bd. 23, Teil 2, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1933. (Absorption und Zerstreuung.)  
de Broglie, M. et L.: Physique des rayons X et gamma. Paris 1928.

- Compton, A. H. and S. K. Allison: X-Rays in Theory and Experiment, 2. Aufl. 828 S. New York: van Nostrand 1936.  
 Kaye, G. W. C.: X-Rays Longmans. London: Green & Cie. 1923.  
 Kirchner, F.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 24, Teil 1. 548 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1930.  
 Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. 575 S. Berlin: Julius Springer 1931.

## 2. Einzelnachweise von im Text erwähnten Arbeiten.

### Absorptionsformeln.

- Jönsson, E.: Diss. Upsala 1927.

### Elektronenzählrohr.

- Geiger, H. u. W. Müller: Physik. Z. Bd. 29 (1928) S. 839; Bd. 30 (1929) S. 489.  
 Wilhelm, H.: Z. techn. Physik Bd. 16 (1935) S. 2.

### Ionisationsmessung und Röntgeneinheit.

- Behnken, H.: Z. techn. Physik Bd. 5 (1924) S. 3.  
 — u. L. Graf: Physik. Z. Bd. 35 (1934) S. 317.  
 Fricke, H. u. O. Glasser: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 33 (1925) S. 239.  
 Glocker, R. u. E. Kaupp: Strahlentherapie Bd. 24 (1927) S. 517.  
 Jäger, R.: Physik. Z. Bd. 35 (1934) S. 184 u. 841.

### Photographische Messungen.

- Busse, W.: Z. Physik Bd. 34 (1925) S. 11.  
 Eggert, J.: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 1 (1930) S. 49; Bd. 2 (1931) S. 127.

### Verstärkungsschirme.

- Hartmann, J.: Verh. dtsh. Röntgenges. Bd. 24 (1932) S. 1.  
 Wiest, P.: Z. techn. Physik Bd. 16 (1935) S. 53.

### Wirkungsgesetze.

- Glocker, R.: Z. techn. Physik Bd. 6 (1928) S. 201.

## III. Grobstrukturuntersuchung.

### 1. Zusammenfassende Darstellungen.

- Berthold, R.: Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung. Leipzig: J. A. Barth 1930.  
 Clark, G. L.: Applied X-Rays, 2. Edit. New York: McGraw Hill 1933.  
 John, A. St. and H. I. Isenburger: Industrial Radiography. New York: J. Wiley & Sons 1934. (Mit einem Schrifttumsverzeichnis über 400 Arbeiten.)

### 2. Einzelnachweise.

- Aufgeführt sind nur die in dem ausführlichen Verzeichnis von R. Berthold: Z. VDI Bd. 78 (1934) S. 173 nicht enthaltenen Arbeiten.

### Fehlererkennbarkeit.

- Berthold, R.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1935) S. 425.  
 — N. Riehl u. O. Vaupel: Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) S. 63. (Leuchtschirme.)  
 — u. Zacharow: Z. Metallkde. Bd. 28 (1936) S. 40. (Verstärkungsschirme.)

- Bronkhorst, W.: Kontrast und Schärfe im Röntgenbild. Leipzig: Georg Thieme 1927.
- Heilbron, L. G.: Fortschr. Röntgenstr. Bd. 29 (1922) S. 297. (Drahtnetzfokometer.)
- Müller, A. W. u. W. E. Schmid: Z. techn. Physik Bd. 17 (1936) S. 190.
- Neeff, Th.: Z. techn. Physik Bd. 6 (1925) S. 208.
- Sterzel, K. A.: Z. techn. Physik Bd. 5 (1924) S. 22.

#### Dickenausgleich bei unregelmäßigen Körpern.

- Berthold, R.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1934) S. 21.
- Glocker, R., D. Wiest u. R. Woernle: Stahl u. Eisen Bd. 55 (1935) S. 21.
- John, A. St.: Chem. metallurg. Engng. Bd. 29 (1923) S. 280.
- Pilon, H. u. A. Laborde: J. Physique Bd. 9 (1928) S. 127.

#### Gammastrahlenaufnahmen.

- Barrett, Ch. u. R. A. Gezelius: Physic. Rev. Bd. 37 (1931) S. 105.
- Mehl, R., G. Doan u. Ch. Barrett: Radiology Bd. 16 (1931) S. 461.
- Pullin, V. E.: Engeneering Bd. 135 (1933) S. 340.

#### Gemäldeprüfung.

- Berthold, R.: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 175.

#### Röntgenbefund und Festigkeit.

- Tofaute, W.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1935) S. 303.
- Wallmann, K.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1935) S. 243.

## IV. Spektralanalyse.

### 1. Zusammenfassende Darstellungen.

- Hevesy, G. v.: Chemical Analysis by X-Rays and Its Applications. 333 S. New York: McGraw Hill 1932.
- u. E. Alexander: Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. 80 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933.
- Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. 575 S. Berlin: Julius Springer 1931. (Mit mehr als 1500 Schrifttumsangaben.)

### 2. Einzelnachweise der im Text erwähnten Arbeiten.

#### Röntgenspektrographen mit Kristallen.

- Carlsson, E.: Z. Physik Bd. 84 (1933) S. 801. (Gebogener Kristall.)
- Cauchois, Y.: J. Physique Bd. 3 (1932) S. 320. (Gebogener Kristall.)
- Johann, H. H.: Z. Physik Bd. 69 (1931) S. 185. (Gebogener Kristall.)
- Johannson, T.: Z. Physik Bd. 82 (1933) S. 507. (Gebogener Kristall.)
- Sandström, A.: Z. Physik Bd. 84 (1933) S. 541. (Gebogener Kristall.)
- Seemann, H.: Ann. Physik Bd. 49 (1916) S. 470; Physik. Z. Bd. 27 (1926) S. 10 (Grundlagen des Schneiden-, Lochkammerverf.); Physik. Z. Bd. 25 (1934) S. 329. (Großer Präz.-Spektrogr.)

#### Röntgenspektrographen mit Gittern.

- Bäcklin, E.: Diss. Upsala 1928.
- Renninger, M.: Z. Physik Bd. 78 (1932) S. 510.
- Thibaud, J.: Physik. Z. Bd. 29 (1928) S. 241.

## Beispiele für qualitative Spektralanalysen.

- Goldschmidt, V. M. u. L. Thomassen: Norsk. Geolog. Tidsskr. Bd. 7 (1923) S. 61.  
 Hevesy, G. v. u. I. Böhm: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 164 (1927) S. 69.

## Quantitative Analysen mit Spektrallinien.

- Coster, D. u. M. I. Druyevesteyn: Z. Physik Bd. 40 (1927) S. 756. (Sekundär-röhre.)  
 — u. G. v. Hevesy: Nature, Lond. Bd. 111 (1923) S. 79. (Zumischverfahren.)  
 — u. Y. Nishina: Chem. News Bd. 130 (1925) S. 149. (Fehlerquellen.)  
 Glocker, R. u. H. Schreiber: Ann. Physik Bd. 85 (1928) S. 1089. (Kalterregung.)  
 Hevesy, v., I. Böhm u. A. Faeßler: Z. Physik Bd. 63 (1930) S. 74. (Sekundär-erregung.)  
 Schreiber, H.: Z. Physik Bd. 58 (1929) S. 619. (Kalterregung.)  
 Stintzing, H.: Physik Z. Bd. 27 (1926) S. 484. (Fehlerquellen.)

## Quantitative Absorptionsanalysen.

- Glocker, R. u. W. Frohnmayer: Ann. Physik Bd. 76 (1925) S. 369.  
 Moxnes, N. H.: Z. physik. Chem. Abt. A Bd. 144 (1929) S. 134, Bd. 152 (1931) S. 380.

## Erregung des Spektrums durch Kathodenstrahlen außerhalb der Röhre.

- Eisenhut, O. u. E. Kaupp: Z. Physik Bd. 54 (1929) S. 427.  
 Fonda, G. R. u. G. B. Collins: J. Amer. chem. Soc. Bd. 53 (1931) S. 113, Bd. 54 (1932) S. 115.

## Röntgenspektrum und chemische Bindung.

- Broili, H., R. Glocker u. H. Kießig: Z. Physik Bd. 92 (1934) S. 27.  
 Glocker, R.: Naturwiss. Bd. 20 (1932) S. 536. (Zus. Ber.)  
 Siegbahn, M. u. T. Magnusson: Z. Physik Bd. 88 (1934) S. 559, Bd. 95 (1935) S. 133, sowie die dort nicht aufgeführten Arbeiten.

**V. Feinstrukturuntersuchung.**

## Zusammenfassende Darstellungen.

- Bragg, W. H. and W. L. Bragg: The Crystalline State, Bd. 1. 352 S. London: Bell and Sons 1933.  
 Clark, G.: Applied-X-Rays, 2. Edit. London: McGraw Hill 1934.  
 Ewald, P.: Kristalle und Röntgenstrahlen. 327 S. Berlin: Julius Springer 1923.  
 — Handbuch der Physik, Bd. 23, Teil 2, 2. Aufl. 469 S. Berlin: Julius Springer 1933.  
 Mark, H.: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. 528 S. Leipzig: J. A. Barth 1926.  
 Ott, H.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 7, Teil 2. 322 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1928.  
 Schleede, A. u. E. Schneider: Röntgenspektroskopie und Kristallstruktur-analyse, Bd. 1 u. 2. Zus. 680 S. Berlin u. Leipzig: Walter de Gruyter 1929.  
 Trillat, J. J.: Les Applications des Rayons X. Physique-Chimie-Metallurgie. 294 S. Paris: Press. univers. 1930.  
 Wyckoff, R.: The Structure of Crystals, 2. Aufl. 497 S. Erg.-Bd. 240 S. New York: Chem. Cat. Comp. 1931 bzw. 1935.

**16. und 17. Kristallographische Grundlagen.**

- Niggli, P.: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. 576 S. Berlin: Gebr. Bornträger 1918.  
 — Lehrbuch der Mineralogie, Bd. 1, 2. Aufl. 712 S. Berlin: Gebr. Bornträger 1924.  
 Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin: Gebr. Bornträger 1935.

**18. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Pulverdiagramme).**

## Grundlagen des Verfahrens.

- Debye, P. u. P. Scherrer: Physik. Z. Bd. 17 (1916) S. 271, Bd. 18 (1917) S. 291.  
 Hull, A.: Phys. Rev. Bd. 10 (1917) S. 661.

## Absorptionskorrektion.

- Hadding, A.: Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Bd. 20 (1921) S. 631.  
 Nishiyama, Z.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Bd. 21 (1932) S. 364. (Kritische Übersicht über sämtliche Korrektionsformeln.)

## Korrektionsformeln für systematische Aufnahmefehler.

- Arkel, A. E. v.: Z. Kristallogr. Bd. 67 (1928) S. 235.  
 Bradley, A. J. u. A. H. Jay: Proc. phys. Soc. Bd. 44 (1932) S. 563, Bd. 45 (1933) S. 507.  
 Kettmann, G.: Z. Physik Bd. 53 (1929) S. 198.  
 Stenzel, W. u. J. Weerts: Z. Kristallogr. Bd. 84 (1932) S. 20.

## Einfluß der Blendenform.

- Busse, W.: Z. Physik Bd. 63 (1930) S. 227, Bd. 66 (1930) S. 285.  
 Kurdjumow, G.: Z. Physik Bd. 43 (1927) S. 921.  
 Möller, H. u. A. Reis: Z. physik. Chem. Abt. A Bd. 139 (1928) S. 425, Abt. B Bd. 2 (1929) S. 317.

## Anwendungsbeispiele für das Verfahren.

- Ebert, F.: Diss. Greifswald 1925. (Aufspaltung von Debey-Ringen bei Graphit.)  
 Riedel, W.: Diss. Karlsruhe Glasforsch.lab. 1927. (Rubinglas.)  
 Simon, A. u. Th. Schmidt: Kolloid-Z. Erg.-Bd. 36 (1925) S. 65. (Phosphate.)  
 Stollenwerk, W.: Z. anorg. allg. Chem. Bd. 156 (1926) Nr. 1/2. (Eisenoxyde.)

## Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen.

- Büsem, W. u. K. Herrmann: Z. techn. Physik. Bd. 9 (1928) S. 148. (Rechen-schieber für quadratische Form.)  
 Hull, A. W. u. W. P. Davey: Phys. Rev. Bd. 17 (1921) S. 549. (Graphische Bezifferung.)

## Seemann-Bohlin-Verfahren.

- Bohlin, H.: Ann. Physik Bd. 61 (1920) S. 421.  
 Bragg, W. H.: Proc. phys. Soc. Bd. 33 (1921) S. 222.  
 Brentano, J.: Proc. phys. Soc. Bd. 37 (1925) S. 184.  
 Kirchner, F.: Ann. Physik Bd. 69 (1922) S. 59.  
 Lange, H.: Ann. Physik Bd. 76 (1925) S. 455.  
 Seemann, H.: Ann. Physik Bd. 59 (1919) S. 455.

## Rückstrahlaufnahmen.

- Arkel, A. E. van: Physica Bd. 6 (1926) S. 64; Z. Kristallogr. Bd. 67 (1928) S. 235.  
 Dehlinger, U.: Z. Kristallogr. Bd. 65 (1927) S. 161.  
 Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Physik Bd. 60 (1930) S. 481.

## Rückstrahlaufnahmen mit Fokussierung.

Berthold, R.: Z. techn. Physik Bd. 15 (1934) S. 42 u. 207.

de Jong, W. F.: Physica Bd. 7 (1927) S. 23.

Wever, F. u. A. Rose: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 17 (1935) S. 33.

## Technische Feinstrukturgeräte.

Bouwers, A. u. W. Busse: Z. Kristallogr. Bd. 77 (1931) S. 507.

Schmid, W. E.: Z. physik. Chem. Abt. B Bd. 23 (1933) S. 347.

## Kegelkammern.

Regler, F.: Z. Physik Bd. 74 (1932) S. 547.

Sauter, E.: Z. Kristallogr. Bd. 93 (1936) S. 93.

Debye-Kammern für Vakuum (*V*), hohe (*H*) und tiefe (*T*) Temperaturen.

Berthold, R. u. H. Böhm: Metallwirtsch. Bd. 11 (1932) S. 567 (*H*).

Jay, A. H.: Proc. phys. Soc. Bd. 45 (1933) S. 635 (*T*).

Keesom, W. H. u. J. de Smedt: Akad. Ber. Amsterdam Bd. 33 (1924) S. 571 (*T*).

McLennan u. J. O. Wilhelm: Philos. Mag. Bd. 3 (1927) S. 383 (*T*).

Mark, H. u. E. Pohland: Z. Kristallogr. Bd. 61 (1925) S. 293 (*T*).

Ruhemann, M.: Z. Physik Bd. 76 (1932) S. 368 (*T*).

Schleede, A. u. H. Gutzkow: Z. Physik Bd. 15 (1923) S. 184 (*V*).

Simon, F. u. Cl. Simson: Z. Physik Bd. 25 (1924) S. 160 (*T*).

Westgren, A. u. G. Phragmen: Z. physik. Chem. Bd. 102 (1922) S. 1 (*H*).

**19. Laue-Aufnahmen.**

## Zusammenfassende Darstellung.

Schiebold, E.: Die Laue-Methode. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1932.

## Einzelnachweise.

Friedrich, W., P. Knipping u. M. v. Laue: Bayer. akad. Ber., S. 303. 1912. (Grundlegende Arbeit.)

## Bestimmung der Kristallorientierung aus Laue-Aufnahmen.

Boas, W. u. E. Schmid: Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) S. 917.

Ekstein, H. u. W. Fahrenhorst: Z. Kristallogr. Bd. 89 (1934) S. 525.

Groß, R.: Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (1920) S. 52.

Schiebold, E. u. G. Sachs: Z. Kristallogr. Bd. 63 (1926) S. 34.

— u. G. Siebel: Z. Physik Bd. 69 (1931) S. 458.

Schmid, E.: Z. Kristallogr. Bd. 91 (1935) S. 95.

**20. Drehkristallverfahren und Spektrometerverfahren.**

## Zusammenfassende Darstellung.

Schiebold, E.: Fortschr. Mineralog. Bd. 11 (1927) S. 113.

## Einzelnachweise.

## Grundlagen des Drehkristallverfahrens.

Polanyi, M. u. K. Weissenberg: Z. Physik Bd. 9 (1922) S. 123, Bd. 10 (1922) S. 44.

Schiebold, E.: Z. Kristallogr. Bd. 57 (1923) S. 579.

Seemann, H.: Physik. Z. Bd. 20 (1919) S. 169.

— u. O. Kantorowicz: Naturwiss. Bd. 18 (1930) S. 526. (Vollständige Spektraldiagramme.)

## Aufnahmekammern.

- Friauf, J.: J. opt. Soc. Amer. Bd. 11 (1925) S. 289. (Berechnung der Drehherzform.)  
 Kratky, O.: Z. Kristallogr. Bd. 73 (1930) S. 567, Bd. 76 (1930) S. 261 u. 517.  
 (Mikrokamera.)  
 — u. K. Eckling: Z. physik. Chem. Abt. B Bd. 19 (1932) S. 278. (Mikrokamera.)  
 Sauter, E.: Z. Kristallogr. Bd. 93 (1936) S. 93 (Kegelskamera).

## Im Text erwähnte Strukturbestimmungsbeispiele.

- Mark, H. u. E. Wigner: Z. physik. Chem. Bd. 111 (1924) S. 398. (Schwefel.)  
 — u. K. Weißenberg: Z. Physik Bd. 16 (1923) S. 1. (Harnstoff.)  
 Ott, H.: Z. Kristallogr. Bd. 61 (1925) S. 515, Bd. 62 (1925) S. 201, Bd. 63 (1926) S. 1.

## Auswertungsverfahren.

- Alexander, E. u. K. Herrmann: Z. Kristallogr. Bd. 65 (1927) S. 110. (Nogramm.)  
 Bernal, I. D.: Proc. Roy. Soc., Lond. Abt. A Bd. 113 (1926) S. 117. (Netze.)  
 Büssem, W. u. K. Herrmann: Z. techn. Physik Bd. 9 (1928) S. 148. (Rechenchiefer.)  
 George, W. H.: Phil. Mag. Bd. 7 (1929) S. 373, Bd. 8 (1929) S. 442. (Bernal'sches Netz.)  
 Mark, H. u. K. Weißenberg: Z. Physik Bd. 17 (1923) S. 301. (Graphische Auswertung.)  
 Rösch, S. W.: Leipzig. Abhandl. Bd. 39 (1926) Nr. 6. (Netze.)  
 Schiebold, E.: Z. Physik Bd. 28 (1924) S. 355. (Reziprokes Gitter.)  
 Schiebold, E. u. E. Schneider: Internationale Tabellen zur Strukturbestimmung, S. 650f. Leipzig: Gebr. Bornträger 1935.

## Bestimmung von Kristallorientierungen.

- Graf, L.: Z. Physik Bd. 67 (1931) S. 388.  
 Mark, H. u. M. Polanyi: Z. Physik Bd. 18 (1923) S. 75.  
 OBwald, E.: Z. Physik Bd. 83 (1933) S. 55.

## Spektrometerverfahren.

- Bragg, W. H. u. W. L.: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 88 (1913) S. 428. (Grundlegende Arbeit.)  
 James, R. M. u. E. M. Firth: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 117 (1927) S. 62 (Abs. Intensität von  $\text{NaCl}_{400}$ ), ferner die Angaben im Abschnitt „Intensitätsgesetze der Röntgeninterferenzen“.

**21. Röntgengoniometerverfahren.**

## Zusammenfassende Berichte.

- Ewald, P.: Handbuch der Physik, Bd. 23, Teil 2, S. 354 u. 394. 1933.  
 Schiebold, E. u. E. Schneider: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, S. 677f. Berlin: Gebr. Bornträger 1935.

## Einzelnachweise.

## Weissenberg-Böhm-Goniometer.

- Böhm, I.: Z. Physik Bd. 39 (1926) S. 557. (Grundlegende Arbeit.)  
 Buerger, M. I.: Z. Kristallogr. Bd. 88 (1934) S. 356, Bd. 90 (1935) S. 563. (Netze zur Auswertung.)  
 Schiebold, E.: Fortschr. Mineralog. Bd. 11 (1927) S. 240. (Graph. Auswertung.)  
 Schneider, W.: Z. Kristallogr. Bd. 69 (1928) S. 41. (Graph. Auswertung.)

Weissenberg, K.: Z. Physik Bd. 23 (1924) S. 229. (Grundlegende Arbeit.)  
 Wooster, W. A. u. N. Wooster: Z. Kristallogr. Bd. 84 (1933) S. 327. (Graph. Auswertung.)

#### Schiebold-Sauter-Goniometer.

Sauter, E.: Z. physik. Chem. Abt. B Bd. 23 (1933) S. 370; Z. Kristallogr. Bd. 84 (1933) S. 461, Bd. 85 (1933) S. 156, Bd. 93 (1936) S. 106.  
 Schiebold, E.: Fortschr. Mineralog. Bd. 11 (1927) S. 113; Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 2 (1931) S. 87; Z. Kristallogr. Bd. 86 (1933) S. 370.

#### Dawson-Goniometer.

Dawson, W. E.: Phil. Mag. Bd. 5 (1928) S. 726.  
 Kratky, O.: Z. Kristallogr. Bd. 72 (1930) S. 529.

## 22. Intensitätsgesetze der Röntgeninterferenzen.

### Zusammenfassende Berichte.

Blake, F. C.: Rev. of Mod. Physics Bd. 5 (1933) S. 169.  
 Bragg, W. L., C. G. Darwin u. R. W. James: Phil. Mag. Bd. 1 (1926) S. 897.  
 — u. J. West: Z. Kristallogr. Bd. 69 (1928) S. 118.  
 Ehrenberg, W. u. K. Schäfer: Physik. Z. Bd. 33 (1932) S. 97 u. 575.  
 Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, S. 556f. Berlin: Gebr. Bornträger 1935.  
 Wollan, E. O.: Rev. of Mod. Physics Bd. 4 (1932) S. 205.

### Einzelnachweise.

#### Theorie der Intensitäten.

Darwin, C. G.: Phil. Mag. Bd. 27 (1914) S. 315 u. 677.  
 Ewald, P. P.: Ann. Physik Bd. 54 (1917) S. 519; Z. Physik Bd. 2 (1920) S. 332.

#### Atomfaktor.

Bradley, A. J. u. R. A. H. Hope: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 136 (1932) S. 272.  
 Fermi, E.: Z. Physik Bd. 48 (1928) S. 73.  
 Glocker, R. u. K. Schäfer: Z. Physik Bd. 73 (1931) S. 289; Naturwiss. Bd. 21 (1933) S. 559.  
 Hartree, D. R.: Proc. Camb. Phil. Soc. Bd. 24 (1928) S. 89, Bd. 25 (1929) S. 225.  
 Hönl, H.: Ann. Physik Bd. 18 (1933) S. 625.  
 James, R. W. u. G. W. Brindley: Z. Kristallogr. Bd. 78 (1931) S. 470.  
 Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen, 3. Erg.-Bd., Teil II, S. 921. 1935. (Meßergebnisse.)  
 Pauling, L. u. I. Sherman: Z. Kristallogr. Bd. 81 (1932) S. 1.  
 Thomas, L. H.: Proc. Camb. Phil. Soc. Bd. 23 (1927) S. 542.

#### Temperaturfaktor.

Debye, P.: Ann. Physik Bd. 43 (1914) S. 49. (Theorie.)  
 James, R. W., J. R. Waller u. D. R. Hartree: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 118 (1928) S. 333.  
 Waller, J.: Ann. Physik Bd. 83 (1927) S. 153. (Theorie.)  
 — u. R. W. James: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 117 (1927) S. 214.

#### Lorentz-Faktor.

Laue, M. v.: Z. Kristallogr. Bd. 64 (1926) S. 115.  
 Ott, H.: Z. Physik Bd. 88 (1934) S. 699.



## Absorptionsfaktor bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.

- Bradley, A. J.: Proc. phys. Soc. Bd. 47 (1935) S. 879.  
 Claassen, A.: Phil. Mag. Bd. 2 (1930) S. 57.  
 Rusterholz, A.: Z. Physik Bd. 63 (1930) S. 1, Bd. 65 (1930) S. 226.  
 Schäfer, K.: Z. Physik Bd. 86 (1933) S. 738. (Korngrößeneffekt.)

## Mosaikstruktur.

- Dehlinger, U. u. F. Gisen: Physik. Z. Bd. 35 (1934) S. 862.  
 Renninger, M.: Z. Kristallogr. Bd. 89 (1934) S. 344.

## Bestimmung der Konzentration kristalliner Phasen.

- Brentano, J.: Phil. Mag. Bd. 6 (1928) S. 178 (Zumischungsverfahren); Proc. phys. Soc. Bd. 47 (1935) S. 932.  
 Glocker, R.: Metallwirtsch. Bd. 12 (1933) S. 599; Z. techn. Physik Bd. 11 (1934) S. 421.  
 Schäfer, K.: Z. Physik (im Druck).

**23. Überblick über den Gang einer Strukturbestimmung.**

## Raumgruppentafeln.

- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 2 Bände. Berlin: Gebr. Bornträger 1935. (Enthält auch zahlreiche Rechenhilfstafeln.)  
 Mark, H.: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig: J. A. Barth 1926. (Tabellen von P. Rosbaud.)  
 Niggli, P.: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Berlin: Gebr. Bornträger 1918.  
 Schleede, A. u. E. Schneider: Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse, 2 Bände. Berlin-Leipzig: de Gruyter & Co. 1929.  
 Wyckoff, R.: The analytic Expression of the Results of the Theory of Space-groups. Washington 1922.

**24. Beschreibung von Kristallstrukturen und Grundzüge der Kristallchemie.**

## Zusammenfassende Darstellungen und Kristallstrukturtafeln.

- Bragg, W. H. and W. L.: The Crystalline State, Bd. 1. 352 S. London: Bell and Sons 1933.  
 Dehlinger, U.: Gitteraufbau metallischer Systeme. (Masings Handbuch der Metallphysik, Bd. 1, Teil 1.) 180 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1935.  
 Ewald, P. P. u. C. Hermann: Strukturbericht 1913—1928. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931. Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. Berlin: Julius Springer. 1. Erg.-Bd. 1927, S. 392; 2. Erg.-Bd., II. Teil 1931, S. 595; 3. Erg.-Bd., II. Teil 1935, S. 1211.  
 Grimm, H. u. H. Wolff: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24, II. Teil. 1933. (Bericht über Kristallchemie.)  
 Hassel, O.: Kristallchemie. 112 S. Dresden: Theodor Steinkopf 1934.  
 Hume-Rothery, W.: The Structure of Metals and Alloys. 120 S. London: Inst. of Metals 1936.  
 Katz, I. R.: Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Stoffen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben. 333 S. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1934.  
 Meyer, K. H. u. H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. 264 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1930.  
 Randall, I. T.: The Diffraction of X-Rays and Electrons by amorphous Solids, Liquids and Gases. 290 S. London: Capmann and Hall 1934.

- Trillat, J. J.: Les Applications des Rayons X. Physique-Chimie-Métallurgie. 294 S. Paris: Presses univers. 1930.  
 Wyckoff, R.: The Structure of Crystals, 2. Aufl. 497 S. u. Erg.-Bd. 1935. New York: Chem. Cat. Comp. 1931.  
 — International Critical Tables I, S. 340. New York: McGraw 1926.

#### Einzelnachweise.

- Astbury, W. T.: Trans. Faraday Soc. Bd. 29 (1933) S. 193; Proc. Roy. Soc., Lond. Abt. A Bd. 150 (1935) S. 533. (Keratin.)  
 Bernal, I. D.: Trans. Faraday Soc. Bd. 25 (1929) S. 367. (Metallischer Zustand.)  
 Bragg, W. L.: Z. Kristallogr. Bd. 74 (1930) S. 237. (Silikate.)  
 Goldschmidt, V. M.: Norweg. Akad. Ber. 1926 Nr. 2 u. 8; Z. techn. Physik Bd. 8 (1927) S. 251; Z. physik. Chem. Bd. 133 (1928) S. 397. (Atomradiengesetze.)  
 Hägg, G.: Z. physik. Chem. Abt. B Bd. 12 (1931) S. 33. (Einlagerungsverbindungen.)  
 Hengstenberg, J.: Z. Kristallogr. Bd. 67 (1928) S. 583. (Organische Strukturen mit langen Ketten.)  
 — u. H. Mark: Z. Kristallogr. Bd. 69 (1928) S. 271. (Mizellgröße von Cellulose.)  
 Heß, K. u. C. Trogus: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 4 (1934) S. 21. (Bericht über Zellulose und Derivate.)  
 Hume-Rothery, W.: J. Inst. Met., Lond. Bd. 35 (1926) S. 309. (Hume-Rotherysche Regel.)  
 Müller, A.: Proc. Roy. Soc., Lond. Bd. 132 (1931) S. 646, Bd. 138 (1932) S. 514. (Paraffine.)  
 Neuburger, M. C.: Z. Kristallogr. Bd. 92 (1935) S. 474. (Gitterkonstanten der Elemente für 1936.)  
 Pauling, L.: Z. Kristallogr. Bd. 67 (1928) S. 377. (Atomradien.)  
 Polanyi, M.: Naturwiss. Bd. 9 (1921) S. 288. (Kristalline Natur der Cellulose.)  
 Robinson, B. W.: Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 4 (1934) S. 3. (Bericht über organische Strukturen.)  
 Shearer, G.: Proc. Roy. Soc., Lond. Abt. A Bd. 108 (1925) S. 655. (Fettsäuren.)  
 Stackelberg, M. v.: Z. physik. Chem. Abt. B Bd. 9 (1930) S. 437. (CaC<sub>2</sub>.)  
 Stenzel, W. u. J. Weerts: Sieberts Festschrift 1931, S. 288. (Abweichungen von der Vegardschen Regel.)  
 Trillat, I. I.: Ann. Physique Bd. 6 (1926) S. 5; Compt. rend. Juli 1928. (Fettsäuren.)  
 Vegard, L.: Physik. Z. Bd. 5 (1921) S. 17; Z. Kristallogr. Bd. 67 (1928) S. 148. (Vegardsche Regel für Mischkristalle.)  
 Vogt, E.: Z. Elektrochem. Bd. 37 (1931) S. 460; Ann. Physik Bd. 18 (1933) S. 755. (Magnetische Bestimmung der Valenzelektronenzahl.)  
 Wever, F. u. W. Jellinghaus: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 12 (1930) S. 317. (Ungültigkeit der Vegardschen Regel bei Fe-V.)

### 25. Struktur von Legierungen.

#### Zusammenfassende Darstellungen.

##### Metallographische Lehrbücher.

- Czochralski, J.: Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. 292 S. Berlin: Julius Springer 1924.  
 Goerens, P.: Einführung in die Metallographie, 6. Aufl. 374 S. Halle: W. Knapp 1932.  
 Masing, G.: Ternäre Systeme. 167 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933.

- Sachs, G.: Praktische Metallkunde, 1. Teil, 272 S.: Schmelzen und Gießen; 2. Teil, 238 S.: Spanlose Formung; 3. Teil, 203 S.: Wärmebehandlung. Berlin: Julius Springer 1933—1935.
- Sauerwald, F.: Lehrbuch der Metallkunde. 451 S. Berlin: Julius Springer 1929.
- Tammann, G.: Lehrbuch der Metallographie, 4. Aufl. 504 S. Leipzig: L. Voß 1932.
- Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle. Berlin: Beuth-Verlag 1927.
- Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen. Düsseldorf: Stahleisen-Verlag 1927.

## Lehrbücher und Tafelwerke der Metallstrukturen.

- Dehlinger, U.: Gitteraufbau metallischer Systeme (Masings Handbuch der Metallkunde, Bd. 1, Teil I). 180 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1935.
- Ewald, P. P. u. C. Hermann: Strukturbericht 1913—28. 818 S. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931.
- — Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd. S. 392f.; 2. Erg.-Bd. II. Teil, S. 595f., 3. Erg.-Bd. II. Teil, S. 1211f. Berlin: Julius Springer 1927—1935. (Kein zusammenfassender Abschnitt über Legierungssysteme.)
- Hume-Rothery, W.: The Structure of Metals and Alloys. 120 S. London: Inst. of Metals 1936.
- Sachs, G.: Praktische Metallkunde, 3. Teil: Wärmebehandlung. 203 S. Berlin: Julius Springer 1935.
- Wyckoff, R.: Intern. Critical Tables I, S. 340. New York: McGraw 1926.

## Einzelnachweise.

Aufgeführt sind nur die in dem ausführlichen Literaturverzeichnis von U. Dehlinger „Gitteraufbau der metallischen Elemente“ noch nicht enthaltenen Arbeiten oder solche Arbeiten, die im Text als Beispiele der Legierungsstrukturforschung angeführt sind.

Neuere Arbeiten über Legierungen (zur Tafel der Legierungsstrukturen).

- Arnfeld, H. u. A. Westgren: Jernkont. Ann. 1935 S. 185. (Fe—W, Fe—Mo.)
- Burus, J. L.: Trans. Instn. Min. Engr. Bd. 113 (1934) S. 239. (Fe<sub>α</sub>—C.)
- Fagerberg, S. u. A. Westgren: Metallwirtsch. Bd. 14 (1935) S. 265. (Ag—Al, Au—Al, Cu—Si.)
- Graf, L. u. A. Kußmann: Physik. Z. Bd. 36 (1935) S. 544. (Fe—Pt.)
- Köster, W. u. W. Schmidt: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1934) S. 25. (Co—Mn, Ni—Mo.)
- Laves, F. u. K. Löhberg: Göttinger Nachr. Bd. 1 (1934) S. 59 u. 67. (Mg—Ni, Fe—Be, Pb—Au, Cu—Be, Zr—W, Mg—Al.)
- Owen, E. A. u. L. Pickup: Phil. Mag. Bd. 20 (1935) S. 761. (Al—Zn.)
- Valentiner, S. u. G. Becker: Z. Physik Bd. 93 (1935) S. 795. (Mn—Ni.)

## Im Text erwähnte Arbeiten.

## Duralumin.

- Bradley, A. J.: J. Inst. Met., Lond. Bd. 52 (1933) S. 117.
- Dix, E. H. u. H. Richardson: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Bd. 73 (1926) S. 560. (Zustandsschaubild.)
- Göler, v. u. G. Sachs: Metallwirtsch. Bd. 9 (1930) S. 421.
- Merica, P. D.: Bull. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Bd. 151 (1919) S. 1031. (Ausscheidungshypothese.)
- Schmid, E. u. G. Wassermann: Metallwirtsch. Bd. 7 (1928) S. 1329, Bd. 9 (1930) S. 421.

- Stenzel, W. u. J. Weerts: Metallwirtsch. Bd. 12 (1933) S. 353.  
 Wassermann, G.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 9 (1935) S. 241. (Zusammenfassender Bericht.)  
 — u. J. Weerts: Metallwirtsch. Bd. 14 (1935) S. 605. (Zwischenzustand.)

#### Stahlhärtung.

- Honda, K.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. Ser. I Bd. 24 (1935) S. 551. (Zusammenfassender Bericht.)  
 Kurdjumow, G. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 325.  
 Mehl, R. F., C. S. Barrett u. D. W. Smith: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 1933 Nr. 37.  
 Öhmann, E.: J. Iron Steel Inst. Bd. 123 (1931) S. 445.  
 Westgren u. G. Phragmen: J. Iron Steel Inst. Bd. 105 (1922) S. 241, Bd. 109 (1924) S. 159.  
 Wever, F.: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 3 (1921) S. 45; Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 2 (1931) S. 240.  
 — u. N. Engel: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 12 (1930) S. 93.

#### System Fe—Al.

- Bradley, A. I. u. A. H. Jay: J. Iron Steel Inst. Bd. 125 (1932) S. 339; Proc. Roy. Soc., Lond. Abt. A Bd. 136 (1932) S. 210.

#### AuCu-Umwandlung:

- Borelius, G., C. H. Johansson u. I. O. Linde: Ann. Physik Bd. 86 (1928) S. 291.  
 Dehlinger, U. u. L. Graf: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 359.  
 Graf, L.: Z. Metallkde. Bd. 24 (1932) S. 249.  
 Johansson, C. H. u. I. O. Linde: Ann. Physik Bd. 78 (1925) S. 439, Bd. 82 (1927) S. 449, Bd. 25 (1936) S. 1.  
 Linde, I. O.: Ann. Physik Bd. 15 (1932) S. 249.  
 Oshima, K. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 63 (1930) S. 210.  
 Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Physik Bd. 67 (1931) S. 507.

#### Ausscheidungsvorgänge im System Ag—Cu.

- Ageew, N. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 63 (1930) S. 293.  
 Wassermann, G.: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 17 (1935) S. 167. (Abschreckspannungen.)  
 Wiest, P.: Z. Physik Bd. 94 (1935) S. 176.

#### System Cu—Zn.

- Westgren, A. u. G. Phragmen: Phil. Mag. Bd. 50 (1925) S. 311.

#### Metallische Bindung.

- Bernal, I. D.: Metallwirtsch. Bd. 9 (1930) S. 983.  
 Dehlinger, U.: Z. Elektrochem. Bd. 26 (1934) S. 227, Bd. 41 (1935) S. 344; Z. angew. Chem. Bd. 47 (1934) S. 621; Z. Metallkde. Bd. 26 (1934) S. 227.

#### Ternäres System Mg—Al—Zn.

- Dehlinger, U. u. Riederer: (im Druck).

**26. Verbreiterung der Röntgeninterferenzen und Bestimmung der Kristallgröße.**

Zusammenfassender Bericht.

Barrett, Ch. S.: *Met. & Alloys* Bd. 4 (1934) S. 154.

Einzelnachweise.

Asterismus von Laue-Bildern.

Burgers, W. G. u. P. C. Louwse: *Z. Physik* Bd. 67 (1931) S. 605.Groß, R.: *Z. Metallkde.* Bd. 16 (1924) S. 344.Karnop, R. u. G. Sachs: *Z. Physik* Bd. 42 (1927) S. 283.Konobejewski, S. u. I. Mirer: *Z. Kristallogr.* Bd. 81 (1932) S. 69.Leonhardt, I.: *Z. Kristallogr.* Bd. 61 (1925) S. 100.Regler, F.: *Z. Physik* Bd. 71 (1931) S. 371.Rinne, F.: *Z. Kristallogr.* Bd. 59 (1924) S. 230.Schiebold, E.: *Z. Metallkde.* Bd. 16 (1924) S. 462. (Zus. Bericht.)

Verbreiterung der Interferenzen bei Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Arkel, E. van: *Physica* Bd. 5 (1925) S. 208. (Linienverbreiterung und Verfestigung.)Becker, K.: *Z. Physik* Bd. 42 (1927) S. 226. (Linienverbreiterung und Verfestigung.)Dehlinger, U.: *Z. Metallkde.* Bd. 23 (1931) S. 147. (Zus. Bericht.)Laue, M. v.: *Z. Kristallogr.* Bd. 64 (1926) S. 115. (Theorie.)Patterson, A. L.: *Z. Kristallogr.* Bd. 66 (1928) S. 637. (Erweiterung der Theorie.)Sachs, G. u. F. K. v. Göler: *Z. Metallkde.* Bd. 19 (1927) S. 410. (Linienverbreiterung und Verfestigung.)

Kristallgrößenbestimmung.

Böhm, I. u. F. Ganter: *Z. Kristallogr.* Bd. 69 (1928) S. 17. (Kristallform.)Brill, R. zum Teil mit H. Pelzer: *Z. Kristallogr.* Bd. 68 (1928) S. 387, Bd. 72 (1929) S. 398, Bd. 74 (1930) S. 147, Bd. 75 (1930) S. 217; *Erg. techn. Röntgenkde.* Bd. 2 (1931) S. 115. (Zus. Bericht.)Cameron, G. H.: *Physics* Bd. 3 (1932) S. 57. (Einfluß der Str.-Divergenz.)Hengstenberg, I. u. H. Mark: *Z. Kristallogr.* Bd. 69 (1928) S. 271. (Anwendung auf Zellulose.)Randall, I. T.: *The Diffraction of X-Rays and Electrons by amorphous Solids, Liquids and Gases.* London: Chapman & Hall 1934. (S. 28—51, zus. Bericht.)

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen. X. Verh. Bericht der Kolloidgesellschaft [Sonderheft der Kolloid-Z. Bd. 69 (1935) S. 3.] (Zus. Berichte verschiedener Verf.)

Scherrer, P.: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1918, S. 98. (Erste röntgenographische Bestimmung.)**27. Messung von elastischen Spannungen.**Lehr, E.: *Spannungsverteilung in Konstruktionselementen.* 64 S. Berlin: VDI-Verlag 1934.

Zusammenhang zwischen Linienverbreiterung und Spannung oder bleibender Deformation oder Dauerbruchgrenze.

Berthold, R.: *Z. techn. Physik* Bd. 15 (1934) S. 42. (Zus. Bericht.) Prüf.-Ber. Allianz u. Stuttgarter. Ver. 1933 u. 1935.

- Caglioti, V. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 74 (1932) S. 647.  
 Dehlinger, U.: Metallwirtsch. Bd. 10 (1931) S. 26. (Wechselbeanspruchung.)  
 Ludwik, P. u. R. Scheu: Metallwirtsch. Bd. 13 (1934) S. 257. (Wechselbeanspruchung.)  
 Regler, F.: Mitt. staatl. techn. Versuchsamt, Wien Bd. 21 (1932) S. 35, Bd. 22 (1933) S. 49, Bd. 23 (1934) S. 8; Z. Physik Bd. 74 (1932) S. 547; Ann. Physik Bd. 19 (1934) S. 305; Erg. techn. Röntgenkde. Bd. 3 (1933) S. 186; Z. öst. Ing.- u. Arch.-Ver. Bd. 84 (1932) S. 173 (zus. Bericht); Metallwirtsch. Bd. 13 (1934) S. 427; Schweiz. Bauztg. Bd. 13 (1935) S. 105.  
 Schmid, W. E.: Z. techn. Physik Bd. 16 (1935) S. 161.  
 Wever, F. u. H. Möller: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 9 (1935) S. 47. (Zus. Bericht über die Reglerschen Arbeiten.)  
 — u. B. Pfarr: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 15 (1933) S. 140.

#### Messung der Summe der Hauptspannungen durch Linienverschiebung.

- Arkel, A. E. van u. W. G. Burgers: Z. Metallkde. Bd. 23 (1931) S. 149. (Angabe der Kobaltstrahlung für Eisen.)  
 Möller, H.: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1934) S. 213. (Zus. Bericht.)  
 — u. J. Barbers: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 16 (1934) S. 21 (Zug- und Biegespannungen), Bd. 17 (1935) S. 157. (Richtungsabhängigkeit von  $E/\nu$ )  
 Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Physik Bd. 64 (1930) S. 344. (Grundlagen des Verfahrens.)  
 Wever, F. u. H. Möller: Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5 (1931) S. 215 (Grundlagen des Verfahrens); Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 18 (1936) S. 27. (Vergleich des Röntgenverfahrens mit mechanischer Spannungsmessung.)  
 — u. A. Rose: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 17 (1935) S. 33 (Sammelkammer), Bd. 18 (1936) S. 31. (Spannungen in geschweißten Bauteilen.)

#### Einzelmessung von Spannungen durch Linienverschiebung.

- Barett, C. S. u. M. Gensamer: Physics Bd. 7 (1936) S. 1. (Math. Grundlagen.)  
 Gisen, F., R. Glocker u. E. Oßwald: Z. techn. Physik Bd. 17 (1936) S. 145. (Mathematische und experimentelle Grundlagen, II.)  
 Glocker, R.: Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) S. 196. (Zus. Bericht.)  
 — u. E. Oßwald: Z. techn. Physik Bd. 16 (1935) S. 237. (Mathematische und experimentelle Grundlagen, I.)

### 28. Kristalltexturen.

#### Zusammenfassende Darstellungen.

- Sachs, G.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 5, S. 70. 1930; Praktische Metallkunde, Bd. 2. Berlin: Julius Springer 1934.  
 Schmid, E. u. W. Boas: Kristallplastizität. Berlin: Julius Springer 1935.  
 — u. G. Wassermann: Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. 4, Teil 2, S. 319. 1931.  
 Wassermann, G.: Z. VDI Bd. 80 (1936) S. 283.

#### Einzelnachweise.

- Allgemeines über Fasertexturaufnahmen und Auswertungsverfahren.  
 Göler, v. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 41 (1927) S. 873. (Flächenpolfiguren.)  
 Glocker, R.: Z. Physik Bd. 31 (1925) S. 386. (Auswertung mittels „Drehkurven“.)

- Herzog, R. u. W. Jancke: Z. Physik Bd. 3 (1920) S. 196. (Erste Beobachtung an Zellulose.)
- Polanyi, M.: Z. Physik Bd. 7 (1921) S. 149, Bd. 17 (1923) S. 42. (Theorie.)
- Sachs, G. u. E. Schiebold: Z. VDI Bd. 69 (1925) S. 1557. (Flächenpolfiguren.)
- Sauter, E.: Z. Kristallogr. Bd. 84 (1933) S. 453 (Auswertung mittels des reziproken Gitters); Bd. 93 (1936) S. 93 (Aufnahme vollständiger Faserdiagramme mit Kegelkammer).
- Schmid, W. E.: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld. Bd. 11 (1929) S. 110. (Entwurf graphischer Netze zur Auswertung.)
- Weißenberg, K.: Z. Physik Bd. 8 (1921) S. 20; Ann. Physik Bd. 69 (1922) S. 409 (Theorie); Z. Kristallogr. Bd. 61 (1925) S. 58.
- Wever, F.: Z. Physik Bd. 28 (1924) S. 69.

#### Wachstumstexturen (ohne Rekrystallisationstexturen).

- Clark, G., P. Frölich u. R. A. Aborn: Z. Elektrochem. Bd. 31 (1925) S. 655 Bd. 32 (1926) S. 295. (Elektrolytische Niederschläge.)
- Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Physik Bd. 24 (1924) S. 121. (Elektrolytische Niederschläge.)
- Nix, F. C. u. E. Schmid: Z. Metallkde. Bd. 21 (1929) S. 286. (Guß.)
- Schmid, E.: Metallwirtsch. Bd. 8 (1929) S. 651. (Guß.)

#### Zug- und Rekrystallisationstexturen von Drähten.

- Burgers, W. G.: Metallwirtsch. Bd. 13 (1934) S. 745. (Zirkonium.)
- Ettisch, M., M. Polanyi u. K. Weißenberg: Z. Physik Bd. 7 (1921) S. 181. (Kubische Metalle.)
- Greenwood, G.: Z. Kristallogr. Bd. 72 (1929) S. 309. (Nickel.)
- Sachs, G. u. E. Schiebold: Z. Metallkde. Bd. 17 (1925) S. 400. (Al.)
- Schmid, E. u. G. Wassermann: Z. Physik Bd. 40 (1926) S. 451 (Cu), Bd. 42 (1927) S. 779 (Kern- und Randzonentexturen); Z. Metallkde. Bd. 19 (1927) S. 325 (kubische Metalle); Z. techn. Physik Bd. 9 (1928) S. 106 (Al); Naturwiss. Bd. 17 (1929) S. 312. (Mg und Zn.)
- Vargha, G. v. u. G. Wassermann: Z. Metallkde. Bd. 25 (1933) S. 310. (Einfluß des Formgebungsverfahrens.)

#### Walz- und Rekrystallisationstexturen von Blechen<sup>1</sup>.

- Burgers, W. G. u. I. L. Snoek: Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) S. 158. (Zirkonium.)
- Caglioti, V. u. G. Sachs: Metallwirtsch. Bd. 11 (1932) S. 1. (Zn und Mg.)
- Fahrenhorst, W., K. Matthaes u. E. Schmid: Z. VDI Bd. 76 (1932) S. 797. (Anisotropie Cu.)
- Glauner, R. u. R. Glocker: Z. Metallkde. Bd. 20 (1928) S. 244. (Korrosion und Texturen bei Cu.)
- Glocker, R. u. Kaupp: Z. Metallkde. Bd. 16 (1924) S. 377. (Ag.)
- u. H. Widmann: Z. Metallkde. Bd. 19 (1927) S. 41, Bd. 20 (1928) S. 129. (Kubische Metalle.)
- Göler, v. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 41 (1927) S. 889, Bd. 56 (1929) S. 477, 485 u. 495. (Kubische Metalle.)
- Kurdjumov, G. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 62 (1930) S. 592. (Fe.)
- Mark, H. u. K. Weißenberg: Z. Physik Bd. 14 (1923) S. 328, Bd. 16 (1923) S. 314. (Kubische Metalle.)

<sup>1</sup> Ohne die an anderer Stelle bereits aufgeführten Arbeiten.

- Pawlek, F.: Z. Metallkde. Bd. 27 (1935) S. 160. (Textur von Fe und magnetischem Verhalten.)
- Schiebold, E. u. G. Sachs: Z. Physik Bd. 69 (1931) S. 458. (Mg.)
- Schmid, E., u. G. Wassermann: Metallwirtsch. Bd. 9 (1930) S. 968, Bd. 10 (1931) S. 735 (hexagonale Metalle), Bd. 10 (1931) S. 409. (Al.)
- Sieglerschmidt, H.: Z. Metallkde. Bd. 24 (1932) S. 55. (Poissonzahl von Zn-Blech.)
- Sisson, W. A.: Met. & Alloys Bd. 4 (1933) S. 192. (Stahl.)
- Straumanis, R.: Helv. phys. Acta Bd. 3 (1930) S. 463. (Hexagonale Metalle.)
- Uspenski, N. u. Konobejewski: Z. Physik. Bd. 16 (1923) S. 215 (russ. 1922). (Erste Erklärung der Walztextur.)
- Valouch, M. A.: Metallwirtsch. Bd. 11 (1932) S. 165. (Zn.)
- Widmann, H.: Z. Physik Bd. 45 (1927) S. 200. (Einfluß von Zusätzen auf die Rekr. von Ag und Cu.) Vgl. hierzu O. Dahl: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. Bd. 8 (1929) S. 157.

#### Weitere Texturen.

- Herrmann, L. u. G. Sachs: Metallwirtsch. Bd. 13. (1934) S. 745. (Gezogene Messingbecher.)
- Renninger, M.: Metallwirtsch. Bd. 13 (1934) S. 889. (Spanabhebende Verformung bei Fe.)
- Sachs, G. u. E. Schiebold: Z. VDI Bd. 69 (1925) S. 1557. (Stauchung von Al.)
- Wever, F. u. W. E. Schmid: Z. Metallkde. Bd. 22 (1930) S. 133. (Parallelepiped. Stauchung von Al und Fe.)



## Sachverzeichnis.

- Absorption 1, 40ff., 94, 343.  
Absorptionsanalyse 128ff.  
Absorptionskante 41ff., 107, 111ff., 128ff.  
Absorptionskoeffizient 40ff., 94.  
Absorptionskorrektur 160, 220.  
Absorptionsspektrum 100, 111.  
Absorptionssprung 44, 128ff.  
Abzählverfahren 200.  
Achsenysteme 138, 345ff.  
Affinität 277.  
Alterung 278.  
Ängström 6.  
Anisotropie 342.  
Anode 3.  
Antikathode 3.  
Asterismus 296.  
Atomfaktor 215ff.  
Atomgewicht 42.  
Atomnummer 41ff.  
Atomprozent 263.  
Atomradius 257ff.  
Atomzahl 41.  
Auflösungsvermögen 92, 162.  
Ausbreitungskugel 353.  
Aushärtung 278.  
Auslöschung von Reflexen 153, 173, 224, 355.  
Ausscheidungsvorgänge 272, 278, 281, 284.  
Austenit 271, 281, 283.
- Belichtungsschaubilder 73.  
Beugung an Gittern 54.  
— an Kristallen 1, 48ff.  
— an Spalten 53.  
Bezifferung von Aufnahmen, Debye-Scherrer 173ff.  
— — Drehkristall 195ff.  
— — Lauebild 184, 357ff.  
— — Röntgengoniometer 207ff., 213.  
Biegeleitung 298, 339.  
Bildschärfe 62ff., 70.  
Bindungsarten 258, 264.  
Bleiwert von Schutzstoffen 35ff.
- Braggsche Reflexionsbedingung 50, 117.  
Brechung 48ff., 54.  
Bremsstrahlung 5.  
Brennfleck 4, 69, 166.  
Bunsensches Gesetz 60, 62.
- Charakteristische Temperatur 217.  
Comptonstreuung 47.  
Coolidgeöhre 3.
- Debye-Scherrer-Aufnahmen, Auswertung 169ff., 173ff.  
— Herstellung 154ff.  
Deckoperationen 140, 146.  
Deformationstexturen 334.  
Dispersion 92.  
Divergenz von Strahlen 88, 297.  
Dosis 57.  
Drahttextur 324, 335.  
Drehachse 140, 147.  
Drehkristallaufnahmen, Auswertung 192ff.  
— Herstellung 185ff.  
— Orientierungsbestimmung 199ff.  
— Strukturbestimmung 193ff.  
Drehkristallverfahren für Spektroskopie 89.  
Drehspiegelachse 147.  
Duralumin 278.  
Dynamische Theorie 221.
- Eichstoff 161, 312.  
Eigenspannungen 273, 305, 320.  
Eigenstrahlungen 5ff., 46.  
Einkristalle, Orientierungsbestimmung 135, 184, 199, 362.  
Einlagerungsmischkristall 262ff.  
Einlagerungsverbindung 261.  
Eiweißstoffe 254.  
Elastische Spannungen 273, 304ff.  
Elastizitätsmodul 306, 314.  
Elektrolytische Niederschläge 333.

- Elektronenemission (sekundäre) 45 ff.  
 Elektronenröhren 3 ff.  
 Elektronenzählrohr 58.  
 Elementarzelle 142, 193, 224 ff., 345.  
 — Zahl der Atome 176.  
 Emissionsanalyse 120 ff.  
 Emissionspektrum 100 ff.  
 Erregungsspannung von Spektrallinien 46.  
 Eutektikum 267.  
 Extinktion 222.
- Faserachse 255, 322.  
 Faserdiagramm 322 ff.  
 Faserstoffe 254.  
 Fasertextur 255, 322 ff.  
 Feinstrukturgeräte 165 ff.  
 Feinstrukturuntersuchung 2, 133 ff.  
 Fehlstelle (Nachweisbarkeit) 65, 68 ff., 77, 85.  
 Fensterverfahren 90.  
 Ferrit 271, 283.  
 Feste Lösungen 262, 272, 279.  
 Flächenhäufigkeit 219.  
 Flächenpolfigur 330, 358 ff.  
 Fokus 4.  
 Fokussierende Verfahren 89 ff., 161, 164.  
 Fourieranalyse 227, 253.  
 Funkenschlagweite 33.
- $\gamma$ -Strahlenprüfung 68, 72, 75 ff., 86.  
 Gittergeraden, Identitätsabstand 185, 348.  
 — Winkel 347.  
 Gitterkonstanten, Bestimmung 176 ff.  
 — von Mischkristallen 264.  
 — Werte für Spektroskopie 91.  
 Gitterspektrometer 99.  
 Gitterstörungen 297, 305.  
 Gittertypen 228 ff., 250 ff.  
 Gitterzelle 142, 193, 224, 225, 345.  
 — Zahl der Atome 176.  
 Gleichspannungsapparat 23 ff.  
 Gleitspiegelebene 151 ff.  
 Gleitung 283, 298, 336 ff.  
 Glühkathode 3.  
 Glühventil 21 ff.  
 Glühventilgleichrichter 23 ff.  
 Gnomonische Projektion 183, 355.  
 Götze-Prinzip 4.  
 Gradationskurve 59 ff.  
 Greinacher-Schaltung 22, 26.
- Grobstrukturuntersuchung, Allgemeines 2, 63 ff.  
 — Anwendungsbeispiele 77 ff.  
 Größenbestimmung von Kristallen 300 ff.  
 Gußtextur 333.
- Härte der Röntgenstrahlen 1.  
 Häufigkeitszahlen von Netzebenen 220.  
 Halbwellenapparat 22 ff.  
 Halbwertsbreite 301.  
 Halbwertsschicht 45.  
 Hauptspannungen 305, 319.  
 Heiztransformator 27.  
 Hemiedrische Kristalle 140.  
 Heterogene Gebiete 266.  
 Heteropolare Bindung 258, 264.  
 Hochspannungsgleichrichter 22 ff.  
 Hochspannungsschutz 15.  
 Holoedrische Kristalle 140.  
 Homöopolare Bindung 258, 264.  
 Homogene Gebiete 266.  
 — Strahlung 7.  
 Homogenitätsbereich 275.  
 Hull-Davey-Kurven 177 ff.  
 Hume-Rotherysche Regel 260, 270.  
 Hysteresetemperatur 283.
- Ideale Kristalle 221.  
 Identitätsabstand 145, 185, 191 ff., 194, 348.  
 Indizes 133 ff.  
 Intensität von Interferenzen 215 ff.  
 Interferenz 50.  
 Ionenradien 258 ff.  
 Ionenröhren 3.  
 Ionisation 55 ff.  
 Ionisationsspektrometer 98.
- K-Serie 100, 102 ff.  
 Kalterregung des Spektrums 123 ff.  
 Kalthärtung 278.  
 Kaltvergütung 278.  
 Kathode 3.  
 Kathodenstrahlen 3.  
 Kautschuk 256.  
 Kegelfasertextur 339.  
 Kegelmutter 169, 188.  
 Keratin 256.  
 Kettenmoleküle 254, 256.  
 Kohlenstoffbindung 251.  
 Konode 275.

- Konzentrationsbestimmung von kristallinen Phasen 223.  
 Koordinationszahl 250, 258 ff.  
 Korngrößeneffekt 220.  
 Korrosion 343.  
 Kristallchemie 257 ff.  
 Kristallform-Bestimmung 135, 304.  
 Kristallgröße-Bestimmung 134, 300 ff.  
 Kristallit 133.  
 — Lagerung 324, 333.  
 Kristallklasse 140, 148, 224.  
 Kristallmonochromator 7, 157.  
 Kristallstruktur (Taf.) 227.  
 Kristallsymmetrie 134, 140 ff., 146 ff.  
 Kristallsystem 139.  
 Kristalltextur 321 ff.  
 Kühlpumpe 13.  
 Kugelpackung, hexagonale 250.  
 Kurzwellige Grenze 6, 35.  
  
 L-Serie 104, 107 ff.  
 Lagekugel 327, 358 ff.  
 Laue-Aufnahme, Allgemeines 49, 180 ff.  
 — Auswertung 357.  
 — Orientierungsbestimmung 184, 362.  
 Ledeburit 271.  
 Legierungsstrukturen 265 ff.  
 — (Zahlentafel) 285 ff.  
 Leuchtschirmhelligkeit 57, 59.  
 Lindemann-Fenster 7.  
 Linienkoinzidenzen 115.  
 Linienspektrum 52, 101 ff.  
 Linienverbreiterung 296 ff.  
 Liquiduslinie 266.  
 Lisholm-Blende 68.  
 Lochkameraverfahren 89.  
 Löslichkeit in festem Zustand 262, 272.  
 Lorentz-Faktor 219.  
  
 M-Serie 110.  
 Martensit 281 ff.  
 Mesothorium 72, 74 ff.  
 Messing 269 ff.  
 Metallverbindung 258, 260, 264, 277.  
 Mikrokammer 190.  
 Millersche Indizes 136 ff.  
 Mischkristalle 262 ff., 270 ff., 281, 299.  
 Mizelle 255.  
 Molekülgitter 250.  
 Mosaikkristall 221.  
  
 Netzebenen 50, 144 ff.  
 — Abstände 51, 91, 145, 346.  
 — Glocker, Materialprüfung, 2. Aufl.
- Netzebenen, Statistik 225.  
 — Winkel 347.  
  
 Orientierungsbestimmung von Einkristallen 135, 184, 199 ff., 362.  
  
 Parameterbestimmung 226 ff.  
 Periodisches System 42.  
 Perlit 271, 283.  
 Phasen 266, 269, 273.  
 Photoelektronen 47.  
 Photographische Wirkung 55 ff.  
 Poissonsche Zahl 306, 314.  
 Polarisierung der Atome 260.  
 Polarisationsfaktor 215.  
 Polkugel 358 ff.  
 Projektionsverfahren 355 ff., 358 ff.  
 Pulverdiagramme 154 ff.  
  
 Quadratische Form 170, 195 ff., 346.  
  
 Radienquotientengesetz 260.  
 Radium 1, 74.  
 Rationalitätsgesetz 136.  
 Raumgitter 49, 133, 141 ff.  
 Raumgruppe 152 ff.  
 — Bestimmung 225 ff.  
 Raumladung 18.  
 Reckspannungen 299.  
 Reflexion, selektive 50.  
 Reflexionskreis 365.  
 Reflexionsvermögen 203.  
 Reflexionswinkel 50, 117.  
 Reichweite von Elektronen 48.  
 Rekristallisation 339 ff.  
 Rekristallisationstextur 340 ff.  
 Reziprokes Gitter 351 ff.  
 Rhomboederbedingung 351.  
 Richtungszyylinder 4.  
 Ringfasertextur 324, 333, 335.  
 Röntgenapparate 22 ff.  
 Röntgeneinheit 56.  
 Röntgengoniometer, Schiebold-Sauter 209 ff., 354 ff.  
 — Weissenberg-Böhm 204 ff.  
 Röntgeninterferenz-Intensitäten 215 ff.  
 Röntgenröhren 3 ff., 8 ff.  
 Rückstoßelektronen 47.  
 Rückstrahltaufnahmen 163, 255, 312.  
  
 Sammelvorrichtung 4.  
 Schaukeldiagramm 199.

- Schichtebendiagramm 209, 214, 355.  
 Schichtlinien 185, 190ff., 200ff., 205 ff.  
 Schiebung 336.  
 Schneidverfahren 89 ff.  
 Schraubenachse 151.  
 Schubspannungsgesetz 337.  
 Schwächungskoeffizient 40ff.  
 Schwärzungsgesetz 59 ff.  
 Schwellenwert 62.  
 Schwenkaufnahme 199.  
 Seemann-Bohlin-Verfahren 161, 164.  
 Sekundärerregung des Spektrums 123ff.  
 Sekundärstrahlung 40ff.  
 Silikate 252.  
 Soliduslinie 266.  
 Spannungen, elastische 135, 314ff.  
 — elektrische 33ff.  
 Spektralanalyse, qualitative 2, 113ff.  
 — quantitative 120ff.  
 Spektrographen 52, 95ff.  
 Spektrometerverfahren 88ff., 201ff.  
 Spektrum 51, 52, 100ff.  
 — und chemische Bindung 111.  
 Spiegelebene 139, 147.  
 Spiralfasertextur 323, 335.  
 Stahlhärtung 280.  
 Stereographische Projektion 330, 358ff.  
 Stereoskopische Aufnahmen 86.  
 Strahlenfilter 7 ff., 343.  
 Strahlenschutz 35ff.  
 — Röntgenröhren 9ff.  
 — Vorschriften 37 ff.  
 Strahlungsqualität 1, 5, 26.  
 Streukoeffizient 40, 43.  
 Streustrahlenblende 66.  
 Streustrahlenfilter 68.  
 Streustrahlung 40ff., 46ff.  
 Streuung von Kristallitlagen 325.  
 Streuvermögen von Atomen 216ff.  
 Strichgitter 54, 100.  
 Strukturbestimmung 193ff., 224.  
 Strukturen, Beispiele 250ff., 265ff.  
 — Zahlentafeln 228ff., 285ff.  
 Strukturfaktor 173, 218, 349.  
 Stufentransformator 25.  
 Substitutionsmischkristall 262ff., 275ff.  
 Symmetriestimmungen 183, 208, 215.  
 Symmetriegesetze 140, 146ff.  
 Temperaturfaktor 217ff.  
 Temperaturkammer 168.  
 Texturen 135, 321ff., 332ff.  
 Toleranzdosis 36.  
 Totalreflexion 54.  
 Translation 336ff.  
 Translationsgitter 143.  
 Translationsgruppe 153ff.  
 — Bestimmung 194, 224.  
 Überschlagsspannung 34.  
 Überstruktur 276ff.  
 Überstrukturphasen 277.  
 Ultraweiche Röntgenstrahlen 88.  
 Umwandlungsvorgänge 275, 277ff.  
 Vakuumspektrograph 94.  
 Valenzen 265.  
 Vegardsche Regel 263, 284.  
 Verbreiterung der Interferenzen 296ff.  
 Verfestigung 300.  
 Verformung 298, 336.  
 Vergütung 277ff.  
 Verstärkungsschirme 61, 74.  
 Villard-Schaltung 22, 25.  
 Wachstumstextur 333ff.  
 Wachstumsvorgänge 282, 332.  
 Wärmefaktor 217.  
 Wärmespannungen 299.  
 Walztextur 324ff., 336, 364ff.  
 Warmhärtung 278.  
 Warmvergütung 278.  
 Wellenlängen, K-Serie 104.  
 — L-Serie 107ff.  
 — M-Serie 110.  
 — N-Serie 110.  
 Wulffsches Netz 359.  
 X-Einheit 92.  
 Zähligkeit von Atomlagen 149, 224.  
 Zählrohr 58.  
 Zeichenschärfe 62, 69.  
 Zellulose 255.  
 Zementit 271.  
 Zerstreung 40ff., 46ff.  
 Zone 137, 183, 193, 348, 358.  
 Zugtextur 334ff.  
 Zumischungsverfahren 126.  
 Zustandsschaubilder von Legierungen  
 265ff., 273ff., 279.  
 Zwillingbildung 336, 339.  
 Zwischenzustände 277ff.