

Pulveraufnahme folgender rhombischen Elementarzelle zugeordnet werden können:

$$a = 5,90, \quad b = 6,43, \quad c = 5,79 \text{ \AA}.$$

Die pseudohexagonale Teilzelle hat die Dimensionen:

$$a'_1 = 3,22, \quad a'_2 = 3,31, \quad c' = 5,90 \text{ \AA}.$$

Feitknecht und Fischer bestimmten die Dichte zu 3,9. Hieraus ergibt sich $z = 1,04$ für einen Zelleninhalt von einem Formelgewicht.

Das basische Kobaltbromid dürfte somit dem gleichen Strukturtyp angehören wie die beiden besprochenen Kupfersalze. Gegenüber dem basischen Kupferbromid zeigt es einen kleineren Schichtabstand bei gleichzeitiger Vergrößerung der Abstände der Metallionen in der Schicht. Es ist bemerkenswert, dass bis heute kein entsprechendes basisches Kobaltchlorid mit Schichtstruktur dargestellt werden konnte. Bei der Fällung entsteht vielmehr ein dem basischen Kupferchlorid $\text{II}\gamma$ (Paratakamit) strukturell verwandtes Salz.

Der Umstand, dass zwei sehr schwache Linien der

Pulveraufnahme des Kobaltbromids nicht indiziert werden konnten und die nicht sehr gute Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten $\sin^2\theta$ -Werten lassen vermuten, dass die hier vorgeschlagene Elementarzelle nur eine idealisierte Annäherung an die wirkliche Struktur darstellt.

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht sei hier gedankt für die Ueberlassung von Untersuchungsmaterial und für zahlreiche wertvolle Anregungen.

Literatur

- AEBI, F. (1948). *Helv. chim. Acta*, **31**, 369.
 FEITKNECHT, W. (1936). *Helv. chim. Acta*, **19**, 467.
 FEITKNECHT, W. & FISCHER, G. (1936). *Helv. chim. Acta*, **19**, 448.
 FEITKNECHT, W. & MAGET, K. (1949). *Helv. chim. Acta*, **32**, 1639.
 FRONDEL, C. (1950). *Miner. Mag.* **29**, 34.
 TOBLER, A. (1949). Dissertation, Bern.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.

Acta Cryst. (1950). **3**, 372

Sur l'Emploi de Monocristaux d'Aluminium dans les Techniques de Focalisation, en particulier dans la Spectrographie X

PAR MADEMOISELLE Y. CAUCHOIS

Laboratoire de Chimie physique de l'Université, Paris 5, France

T. J. TIEDEMA* ET W. G. BURGERS

Laboratoire de Chimie physique de la Technische Hogeschool, Delft, Pays-Bas

(Reçu le 18 janvier 1950)

Plate-shaped aluminium single crystals were prepared with an atomic plane of high density parallel, or perpendicular, to their surface. Such crystals, after suitable plastic bending, followed by an annealing treatment, were used as reflectors in focusing X-ray spectrographs and spectrometers, both of the transmission and of the reflecting type. The intensities of the reflected beams were considerably higher than those obtained with elastically bent crystals of similar resolving power.

1. Depuis la publication de Johann (1931), le développement des méthodes de focalisation a fait faire d'importants progrès à la spectroscopie X, et à la radio-cristallographie. Elles utilisent les lames cristallines courbées, soit par réflexion, pour les grandes longueurs d'onde, selon le principe même de Johann, soit par transmission (Cauchois, 1932, 1933, 1934, 1945) pour toute la gamme des longueurs d'onde inférieures à environ 2Å. Avec les lames cristallines de grande ouverture angulaire, il se produit un défaut de focalisation appréciable. Il peut être surmonté, dans certains cas, par une technique de rodage avant courbure indiquée par Johansson (1933). Le gain d'intensité par

rapport aux appareils classiques à cristaux plans est très grand. Cependant, il est toujours désirable d'accroître encore l'intensité, par un choix convenable du cristal. Nous avons remarqué, depuis longtemps que les cristaux plastiques, comme le sel gemme, ou certains monocristaux métalliques, donnent des faisceaux monochromatiques beaucoup plus intenses que les cristaux élastiques généralement employés: quartz, mica, gypse, calcite, etc. Au Palais de la Découverte, en 1937, par exemple, H. Hulubei et Y. Cauchois pouvaient montrer des spectres d'absorption directement visibles sur un écran fluorescent; ils étaient fournis par des monocristaux d'aluminium courbés. Cependant ces cristaux étaient choisis dans des lames recristallisées où ils étaient formés avec une orientation arbitraire, rarement

* Associé à l'Organisation pour les Recherches Fondamentales dans les Pays-Bas.

convenable. Il n'était possible de les utiliser que pour des expériences de démonstration. Nous nous sommes proposé d'étudier les possibilités d'application des monocristaux d'aluminium dans les techniques de focalisation de faisceaux de rayons X ou d'autres rayonnements qu'ils réfléchissent sélectivement.

2. Pour former des spectres correctement focalisés, il est nécessaire qu'un plan (de grande densité) soit parallèle à la surface du cristal, dans le cas de la réflexion, et perpendiculaire ou peu oblique, par rapport à la surface, dans le cas de la transmission. Il faut de plus que la lame ne présente pas de déformations gênantes après courbure. L'un de nous (Tiedema, 1949) a tout d'abord réussi à préparer des rubans monocristallins d'aluminium, dans lesquels certains plans, les plans (111), par exemple, ont une orientation choisie. Ils sont immédiatement utilisables pour former des monochromateurs courbés. Une lame préparée par cette méthode, où les plans réticulaires voulus ont l'orientation convenable, est courbée dans un moule cylindrique, comportant une partie convexe de rayon choisi et une contrepièce concave. Elle se déforme plastiquement. Les raies spectrales qu'elle fournit sont intenses mais larges. Ainsi sous les courbures de 20 à 40 cm., les doublets $K\alpha$ du cuivre ou du molybdène ne sont pas résolus. Mais si l'on recuit la lame à 630°C. pendant 24 heures, les raies deviennent beaucoup plus fines, sans que le pouvoir réflecteur soit fortement diminué. Les monochromateurs d'aluminium deviennent alors vraiment utilisables pour de nombreux problèmes de spectroscopie, entre autres.

3. Nous avons tout d'abord employé de telles lames par transmission. Le pouvoir de résolution sur les spectres que nous avons obtenus est supérieur à celui que donnent la majorité des lames de sel gemme; sans être aussi élevé qu'avec certains micas de qualité exceptionnelle, il est comparable à celui de cristaux élastiques comme le quartz, sous une dispersion à peu près égale. Mais le temps d'exposition peut être réduit dans un rapport de 5 à 10 fois, par rapport à ceux-ci. Dans l'enregistrement photographique, l'intensité d'une raie dépend du pouvoir de résolution. Dans l'enregistrement ionométrique, on peut mesurer l'énergie du faisceau monochromatique convergent qui n'en dépend pas. L'accroissement de luminosité en est accru. Le gain

d'intensité a été mesuré à l'aide d'un spectromètre à compteur de Geiger (Cauchois, 1949; Cauchois & McTaggart, 1949) pour des cristaux d'aluminium comparés à des cristaux élastiques, de mica par exemple, ayant la même surface utile; la comparaison a porté sur les plans (100), (111) ou (311) de l'aluminium et (100) ou (201) de micas. Quelques résultats numériques sont reproduits dans le Tableau 1.

L'aluminium est amené à l'épaisseur optima pour la région de longueurs d'onde choisie par décapage de lames épaisses dans un mélange à 3 parties d'acide chlorhydrique ($d=1,19$), une partie d'acide nitrique ($d=1,4$) et 3 parties d'eau. On a pu ainsi atteindre 0,15 mm, épaisseur utilisable jusqu'au rayonnement K du cuivre inclusivement.

4. Des épaisseurs encore plus faibles seraient sans doute réalisables; mais il est plus avantageux de renoncer à la méthode de transmission pour l'étude des grandes longueurs d'onde, et d'employer la réflexion sur la surface de lames d'aluminium concaves. L'un de nous, Tiedema, a pu mettre au point la technique de préparation de lames d'aluminium monocristallines qui constituent de véritables monochromateurs de Johansson. La technique de rodage préconisée par Johansson ne peut être appliquée à l'aluminium, car elle entraînerait des déformations catastrophiques de la lame. En conséquence, la lame polycristalline initiale est tout d'abord courbée comme indiqué (Tiedema, 1949) au rayon R ; puis la recristallisation est poursuivie. Lorsqu'elle est terminée, la lame est de nouveau courbée, au rayon $\frac{1}{2}R$ du cercle de focalisation.

Avec un cristal d'aluminium de 20 cm. de rayon $\frac{1}{2}R$ et un tube fonctionnant à 45 kV. et 20 mA. dont le foyer fin ($1,2 \times 1,2$ mm.) était situé au voisinage du cylindre de focalisation, nous avons enregistré les raies $K\alpha$ du cuivre sur (100) en de petites fractions de seconde; après $\frac{1}{2}$ seconde les raies sont surexposées. A l'aide d'un autre tube dont le régime était réduit à 30 kV. et 1 mA., nous avons étudié l'influence des dimensions du foyer: le temps d'exposition nécessaire pour un même noircissement passait de $\frac{1}{2}$ seconde pour une largeur de 2 mm., à 2 secondes pour une largeur de 20 mm. Dans ce dernier cas, on obtient un spectre plus étendu. Les spectres reproduits (Figs. 1-4) donnent des indications sur les possibilités de ces nouvelles techniques.

Tableau 1. Résultats numériques

Cristal	Epaisseur (mm.)	Nombre de chocs/128 en 5 min.	Radiation	Plan	Surface (mm.)
Al	1	1901	Mo $K\alpha$	(111)	6×10
Al	0,56	2223	Mo $K\alpha$	(111)	6×10
Al	0,37	1442	Mo $K\alpha$	(111)	6×10
Al	0,56	988	Cu $K\alpha$	(111)	6×10
Al	0,37	3813	Cu $K\alpha$	(111)	6×10
Mica	0,3	82	Mo $K\alpha$	(100)	6×10
Mica	0,3	159	Cu $K\alpha$	(100)	6×10

Toutes les mesures sont faites avec une tension primaire de 30 kV. et un courant de 4,2 mA.
Largeur de fente: environ la largeur du doublet $K\alpha$.
Hauteur de fente réduite à 0,3 mm. pour limiter le nombre de chocs.

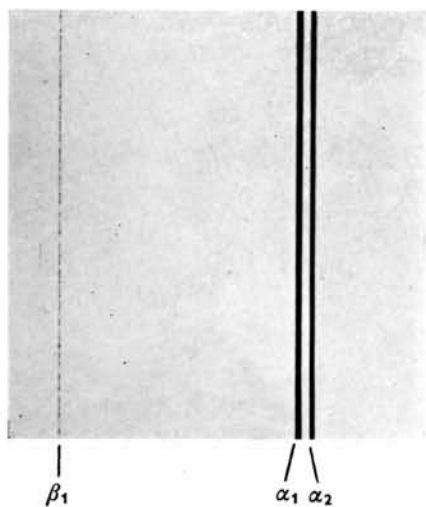


Fig. 1. Spectrographie par transmission. Mo $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$ sur (100) d'un mica de 40 cm. de rayon. 20 sec. à 30 kV. et 4 mA.

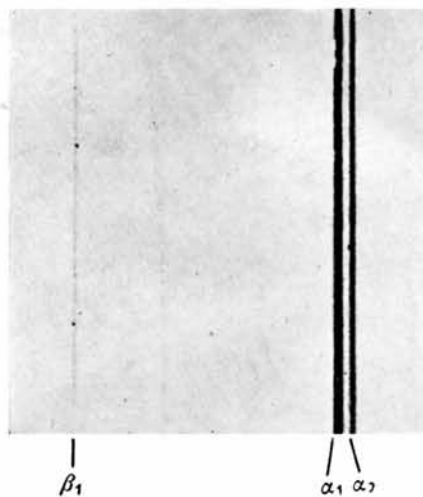


Fig. 2. Spectrographie par transmission. Mo $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$ sur (111) d'une lame d'aluminium. 5 sec. Mêmes conditions que Fig. 1.

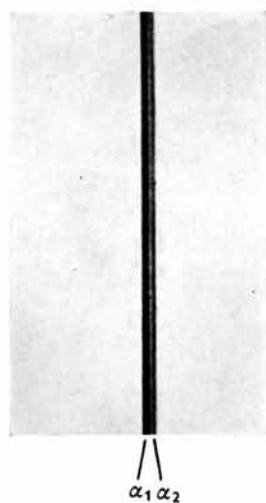


Fig. 3. Spectrographie par réflexion (Johansson). Cu $K\alpha_1\alpha_2$ sur monocristal d'aluminium de 20 cm. de rayon. $\frac{1}{2}$ sec. à 45 kV. et 20 mA. Foyer fin.

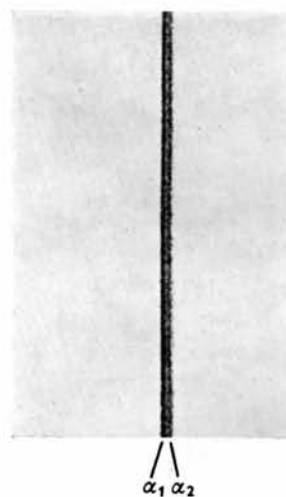


Fig. 4. Spectrographie par réflexion (Johansson). Cu $K\alpha_1\alpha_2$ sur le même cristal avec foyer large. 2 sec. à 30 kV. et 1 mA.

5. Il serait intéressant de suivre le mécanisme des déformations des monocristaux lors de la courbure;* indépendamment de son intérêt théorique, cette étude serait utile pour préciser les conditions optima de préparation des monochromateurs.

On sait que des cristaux d'aluminium légèrement déformés peuvent montrer des taches de Laue focalisées sur lesquelles l'existence de stries indique l'état de subdivision du monocristal global en petits blocs monocristallins légèrement désorientés, appelé 'Polygonisation' (Orowan, 1947; Guinier & Tennevin, 1949; Cahn, 1949.)

Une première étude de monocristaux courbés d'aluminium qui donnent des raies spectrales fines sur le cylindre de focalisation de 40 cm. de diamètre, ne nous a pas permis d'observer des stries sur des taches de Laue focalisées à 25 cm. Il faut remarquer que des cristaux courbés ne doivent pas être *fortement* polygonisés pour qu'ils donnent une bonne focalisation en rayonnement monochromatique. Le cristal plastique courbé le plus convenable pour la spectroscopie peut être schématisé comme suit: les dislocations provoquées par la courbure sont distribuées uniformément de telle sorte que le nombre des plans réticulaires normaux aux faces de la lame croît régulièrement, depuis la face concave jusqu'à la face convexe. Il est probable que la courbure introduit des dislocations irrégulières d'où résultent des déformations locales très fortes. Le recuit produirait une réorganisation telle que les dislocations se répartissent d'une manière à peu près uniforme. S'il en est ainsi, les lames plastiques utilisables seraient des édifices à constantes réticulaires invariables à travers

* Yen & Hibbard (1949) viennent de publier quelques résultats obtenus sur des cristaux d'aluminium courbés par application d'une tension en deux points; l'étude aux rayons X a été faite seulement par des diagrammes de Laue.

l'épaisseur, à nombre croissant de plans réticulaires normaux, vers la face convexe. Tandis que les lames élastiques courbées fonctionnent comme des édifices à constantes réticulaires variables en fonction de l'épaisseur, où une fibre neutre moyenne conserve seule les caractères du cristal non déformé.

Les lames d'aluminium planes ou déformées sont donc susceptibles d'emplois avantageux dans la technique des rayons X. Leur application peut être étendue à d'autres rayonnements.

L'un de nous (Tiedema) a bénéficié d'une subvention de la Fondation française 'L'Aide à la Recherche Scientifique' pour un séjour à Paris. Les Etablissements Chenaille à Paris (St. Cloud) ont construit, à titre gracieux, la plupart des moules et porte-cristaux employés dans ce travail.

Bibliographie

- CAHN, R. W. (1949). *J. Inst. Met.* **76**, 121.
 CAUCHOIS, Y. (1932). *J. Phys. Radium*, (7), **3**, 320.
 CAUCHOIS, Y. (1933). *J. Phys. Radium*, (7), **4**, 61.
 CAUCHOIS, Y. (1934). *Ann. Phys., Paris*, (11), **1**, 215.
 CAUCHOIS, Y. (1945). *J. Phys. Radium*, (8), **6**, 89.
 CAUCHOIS, Y. (1949). *New Developments in Bent-crystal Techniques*. Congrès, 'Instruments and measurements', Stockholm.
 CAUCHOIS, Y. & McTAGGART, K. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1720.
 GUINIER, A. & TENNEVIN, J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 133.
 JOHANN, H. H. (1931). *Z. Phys.* **69**, 185.
 JOHANSSON, F. (1933). *Z. Phys.* **82**, 507.
 OROWAN, E. (1947). Congrès de la Société française de Métallurgie, Paris.
 TIEDEMA, T. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 261.
 YEN, M. K. & HIBBARD, W. R. (1949). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **185**, 710.

Acta Cryst. (1950). **3**, 374

Remarks on the Theory of Phase Limiting Inequalities and Equalities

By J. A. GOEDKOOP

Department of Physics, Pennsylvania State College, State College, Pa., U.S.A.

(Received 16 February 1950)

The inequalities derived by Karle & Hauptman are discussed in more detail. The simplifications resulting from symmetry are studied, and it is shown that the relations derived by Harker & Kasper are only those that correspond to the totally symmetric representation of the point group. In the discrete-atom approximation, part of the inequalities reduces to equalities, special cases of which have been reported earlier by Banerjee and by Buerger.

Introduction

By substituting the analytical expression of the structure factor for the various symmetries in Schwarz's inequality, Harker & Kasper (1948) obtained a number of relations that limit the real part of some structure

factors in terms of the magnitudes of others. In a generalization of this work Karle & Hauptman (1949) have shown that, independent of the symmetry, a set of inequalities involving structure factors can be derived from the fact that the electron density must be non-