

# Röntgenuntersuchung von Koks

Von Dr. K. BIASTOCH und Prof. Dr.-Ing. ULRICH HOFMANN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock

Von U. Hofmann u. D. Wilm<sup>1)</sup> ist vor einiger Zeit eine Reihe von Kohlenstoffen verschiedener Herstellungsart röntgenographisch untersucht worden. Es waren dies Ceylengraphit, Kohlenoxydkohlenstoffe, Retortengraphit und vor allem verschiedene Ruße und Aktivkohlen. Ihr Röntgenbild fand eine gute Deutung durch die verschiedene Kristallgröße und durch die Annahme, daß zu kleineren Kristalldimensionen hin die Orientierung der Schichtebenen übereinander in der a-b-Richtung allmählich verlorengeht.

Eine periodische Anordnung der Atome ist bei den feinkristallinen Kohlenstoffen nur in der Fläche jeder Schichtebene vorhanden. Dazu gibt der Schichtebenenabstand eine zweite durch den ganzen Kristall laufende Periode.

Der Einfachheit halber sprechen wir trotz Fehlen einer dreidimensional periodischen Ordnung auch bei den feinstkristallinen Kohlenstoffen noch von Kristallen und Kristallstruktur, weil dieser Zustand durch keine deutliche Grenze von dem grobkristallinen Graphit getrennt ist, und weil die Struktur dieser Kohlenstoffe sich eindeutig aus der Kristallstruktur des Graphits ableitet, wenn man diese besondere Gitterstörung berücksichtigt. Ja, es läßt sich sogar der Beginn dieser Störung schon beim grobkristallinen Graphit erkennen.

Es war der Zweck dieser Arbeit, zu prüfen, wie sich die technischen Koks in dieses Gesamtbild einfügen. Im Zusammenhang damit sind von besonderem Interesse die während unserer Untersuchungen in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit von Schoon<sup>2)</sup> über natürliche Kohlen und die röntgenographische Verfolgung des Verkokungsprozesses durch Blayden, Riley u. Taylor<sup>3)</sup>. Wir werden die interessanten Ergebnisse dieser Autoren noch weiter unten besonders besprechen.

## Ausgangsmaterial.

Es wurden 4 Koks verschiedener Herkunft untersucht. Es waren dies:

- A. Koks von der Rostocker Gasanstalt aus Pettaußkohle von der Zeche „Gneisenau“ der Harpener Bergbau A.-G., Dortmund.
- B. Oberschlesischer Koks von der Zeche Delbrück-Schächte.
- C. Westfälischer Koks von der Zeche Osterfeld.
- D. Westfälischer Koks von der Zeche Friedrich Thyssen.

Im ursprünglichen Zustand hatten die Koks einen Aschegehalt von 6–12%, der zunächst entfernt wurde, um die durch ihn möglichen Störungen des Röntgenbildes zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurden die Koks feingepulvert, mit Salzsäure gekocht und dann mehrmals mit Flußsäure abgeraucht, bis der Aschegehalt kleiner als 1% war. Ein Einfluß der Asche auf das Röntgenbild war dann nicht mehr zu erkennen.

## Methode der Röntgenuntersuchung.

Für die Röntgenaufnahmen wurden die gereinigten Koks mit möglichst wenig Stärkelösung befeuchtet und in Glascapillaren zu kleinen Zylindern von 0,60 mm Dmr. gepreßt. Es wurde mit CuK $\alpha$ -Strahlung gearbeitet mit einer Kamera, die einen Durchmesser von 180/ $\pi$  mm hatte. Die CuK $\beta$ -Strahlung war durch Ni-Blech ausgefiltert. Der Röntgenfilm wurde dann von Hand photometriert mit einer Spaltbreite von 1/50 mm. Alle 2/10 mm erfolgte eine Ablesung.

Die Photometerkurven zeigten bei allen Koks grundsätzlich das gleiche Bild, wie es in Abb. 2 wiedergegeben ist. Zur Auswertung wurde zunächst die Streuschwärzungskurve eingezeichnet, und dann die durch die einzelnen Interferenzen hervorgerufene Schwärzung besonders aufgetragen.

Es erscheinen im Röntgenbild der Koks vier Interferenzen, die den beim Graphit mit (002), (004), (200) und (020)<sup>4)</sup> indizierten Interferenzen entsprechen. Da keine (hkl)-Interferenzen mehr zu erkennen sind, die eine c-Identitätsperiode bestimmen ließen, darf man annehmen, daß die Schichtebenen nur noch in ungefähr gleichem Abstand parallel übereinander liegen, ohne weitere Orientierung in a- und b-Richtung zueinander. Dementsprechend werden hier die (001)-Interferenzen mit (001) und (002) indiziert, also so, wie wenn

die c-Identitätsperiode gleich dem Schichtebenenabstand wäre, der ja tatsächlich die einzige in der c-Richtung noch vorhandene Periode ist. Die beiden anderen Interferenzen werden als Kreuzgitterinterferenzen der einzelnen Schichtebenen mit (20) und (02) indiziert. Die Interferenzen (002) und (02) waren so schwach, daß eine Auswertung der gemessenen Schwärzungen nur mit großer Willkür möglich wäre. Es wurde daher auf die Ausmessung ihrer Halbwertsbreite verzichtet.

Die Auswertung der beiden übrigen Interferenzen ging so vor sich, daß zunächst (001) auf beiden Seiten durch eine Linie in zwei symmetrische Hälften zerlegt wurde. Der Abstand dieser beiden Linien gibt den Glanzwinkel  $\theta$ . Die Erfahrung aus früheren Arbeiten und theoretische Überlegungen sprechen dafür, daß die (001)-Interferenz symmetrisch ist, so daß also die Auswertungsmethode zu richtigen Ergebnissen führen muß. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte für  $\theta$  und für die Halbwertsbreite b bei verschiedenen Aufnahmen bestätigten dies.

Schwieriger war die Auswertung der (20)-Interferenz. Da es sich hier um Kreuzgitterinterferenzen handelt, ist nach den Überlegungen von v. Laue<sup>5)</sup> und den Messungen von U. Hofmann u. D. Wilm<sup>1)</sup> eine Symmetrie der (20)-Interferenz nicht zu erwarten. Die zu größerem  $\theta$  hin liegende Hälfte ist breiter als die andere. Außerdem wird durch die benachbarte und stark verbreiterte (002)-Interferenz das Bild weiterhin kompliziert. Die Auswertung erfolgte darum so, daß zunächst die Linien durch das vermutliche Maximum der beiden (20)-Interferenzen so gelegt wurden, daß sie symmetrisch zu den (001)-Interferenzen lagen. Dann wurde darauf geachtet, daß diese Linien möglichst symmetrisch zum oberen Teil der (20)-Interferenz lagen. Endlich wurde berücksichtigt, daß die Lage der Linie des Maximums im Einklang sein muß mit der Lage der (02)-Interferenz, soweit sich diese ermitteln ließ. Auf Grund der hexagonalen Symmetrie der Schichtebene muß  $\frac{\sin \theta (20)}{\sin \theta (02)}$  gleich  $\sqrt{3}$  sein. Zur Ermittlung der Halbwertsbreite b wurde auf halber Höhe die von der Linie des Maximums zu kleinerem  $\theta$  hin liegende Breite ausgemessen und dann verdoppelt. Die Ungenauigkeit der Ausmessung ist also wesentlich größer als bei (001). Dementsprechend war die Übereinstimmung der einzelnen Werte weniger gut.

Die Lage der Linien des Maximums gab die  $\theta$  von (001) und (20) und damit die Größe des Schichtebenenabstandes bzw. die Größe der a-Achse des hexagonalen Sechsecknetzes der C-Atome in den Schichtebenen.

Die Kristalldimensionen wurden nach der Gleichung von v. Laue<sup>6)</sup> und Brill<sup>7)</sup> aus den Glanzwinkeln  $\theta$  und den Halbwertsbreiten b berechnet.

$$\eta = 0,0884 \left( B' \cos \theta - \frac{1}{B'} \left( \frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^3 \theta \right)$$

R = Radius der Kamera  
r = Radius des Präparates

$B' = \frac{b}{R}$  (Eine Korrektur von b auf das K $\alpha$ -Dublett konnte wegen der großen Halbwertsbreite unterbleiben.)

Aus  $\eta$  läßt sich dann die Kristallgröße nach folgender Formel berechnen:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h}{m_1 \cdot a}\right)^2 + \left(\frac{k}{m_2 \cdot b}\right)^2 + \left(\frac{l}{m_3 \cdot c}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

$\lambda = 1,539 \text{ \AA}$  (Wellenlänge des Röntgenstrahls)

$m_1 \cdot a, m_2 \cdot b, m_3 \cdot c$  = Kristallgröße in den verschiedenen Richtungen.

Die Belichtungszeiten der Röntgenaufnahmen wurden so gewählt, daß alle ausgewerteten Interferenzen in dem Bereich der Schwärzung blieben, in dem die Schwärzung mit genügender Genauigkeit linear der Intensität der Röntgeninterferenzen folgte ( $S < 1,1$ ).

Diese Grenze, die aus unserer Eichung folgte, stimmt gut überein mit der Grenze, die Möller u. Roth<sup>8)</sup> fanden unter Berücksichtigung, daß bei uns S aus der bekannten Gleichung  $S = \log \frac{J_0}{J}$  errechnet wurde unter Verwendung der ungeminderten Helligkeit des Spaltes =  $J_0$ . Für die Auswertung von (001) dienten schwach

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 [1936].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. **61**, 608 [1936].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. London **1936**, 67.

<sup>4)</sup> Orthohexagonale Indizierung (200) = (110), (020) = (310) und entsprechend (20) = (11), (02) = (31).

<sup>5)</sup> Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallochem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **83**, 127 [1932].

<sup>6)</sup> Ebenda **64**, 115 [1926].

<sup>7)</sup> Vgl. die Übersicht in Kolloid-Z. **55**, 164 [1931].

<sup>8)</sup> Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **19**, 123 [1937].

belichtete Aufnahmen, für die Auswertung von (20) mußten meist stärker belichtete Aufnahmen verwertet werden, bei denen das Maximum von (001) über  $S = 1,1$  lag, wie z. B. Abb. 2.

Für jeden Koks wurden drei bis fünf verschiedene Aufnahmen ausgewertet.

Die Werte für die Kristallgröße schwankten in Richtung senkrecht zu den Schichtebenen ( $m_3 \cdot c$ ) bis  $\pm 1$  Å und in Richtung der Schichtebenen ( $m_1 \cdot a$ ,  $m_2 \cdot b$ ) bis  $\pm 3$  Å.

in Wirklichkeit größer sein. Grundsätzlich läßt sich die durch Schwankungen der Gitterkonstanten hervorgerufene Interferenzverbreiterung durch Verfolgung der Halbwertsbreite der Interferenzen höherer Ordnung ermitteln<sup>14)</sup>. Diese Möglichkeit scheidet hier aus, da die höheren Ordnungen (002) und (02) nicht mehr vermessen werden können. Weiter wird die Kristallgröße nicht einheitlich sein. Der röntgenographische Mittelwert würde dann etwas unter der häufigsten

Tabelle 1.  
Chemische Zusammensetzung, Gitterkonstanten, Kristalldimensionen und spezifisches Gewicht der Koks.

| Koks                        | Aschgehalt im Auflieferungs-zustand in % | Analyse der gereinigten Koks in % |     |       | Gitterkonstanten in Å  |                  | Kristalldimensionen in Å Aus den Interferenzen |                  | Spez. Gew. unter Xylol bei 20° | Spez. Vol. von 1 g Koks unter Xylol in cm <sup>3</sup> | Volumen der unzulängl. „Kryptoporen“ in 1 g Koks in cm <sup>3</sup> | Unzulängl. „Kryptoporen“ in % = Wert 7 / Wert 6 × 100 |
|-----------------------------|--|-----------------------------------|-----|-------|------------------------|------------------|--|------------------|--------------------------------|--|---|---|
|                             |  | C                                 | H   | Asche | Schicht-ebenen-abstand | a-Achse          | (001) Höhe                                     | (20) Durchmesser |                                |  |   |   |
| B                           | 12                                       | 93,3                              | 0,8 | 0,8   | 3,5 <sub>5</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 14   | 21               | 1,77                           | 0,565  | 0,122   | 22  |
| C                           | 9,5                                      | 94,8                              | 0,6 | 0,8   | 3,5 <sub>5</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 18   | 25               | 1,86                           | 0,538  | 0,095   | 18  |
| D                           | 8  | 95,8                              | 0,5 | 0,9   | 3,5 <sub>5</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 18   | 23               | 1,87                           | 0,535  | 0,087   | 16  |
| A                           | 6,5                                      | 93,7                              | 0,7 | 0,6   | 3,5 <sub>5</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 16   | 22               | 1,84                           | 0,543  | 0,096   | 18  |
| A (40 h auf 1100° erhitzt)  |  | 97,9                              | 0,4 | 0,6   | 3,5 <sub>5</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 23   | 26               | 1,89                           | 0,530  | 0,092   | 17  |
| A (80 h auf 1100° erhitzt)  |  | 98,4                              | 0,3 | 0,7   | 3,4 <sub>8</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 26   | 31               |                                |  |   |   |
| A (160 h auf 1100° erhitzt) |  | 98,6                              | 0,2 | 0,8   | 3,4 <sub>8</sub>       | 4,1 <sub>1</sub> | 25   | 35               |                                |  |   |   |

### Kristallstruktur der Koks.

Tabelle 1 bringt die Ergebnisse. Dabei ist der Beschreibung der Kristalldimensionen die Annahme zugrunde gelegt worden, daß die Kristalle eine zylinderähnliche Gestalt haben mit den Basisflächen parallel zu den Schichtebenen, so daß die Dimensionen durch Höhe und Durchmesser wiedergegeben werden.

Trotz der geringen Genauigkeit der Methode lassen sich doch Unterschiede zwischen den Kristalldimensionen der einzelnen Koks erkennen. Die Kristallgröße wächst in der Reihenfolge  $B < A < D < C$ , d. h. auf die analytischen Ergebnisse bezogen, mit wachsendem C-Gehalt und fallendem H-Gehalt. Der Gehalt an Wasserstoff und das Defizit der Summe  $C + H + \text{Asche}$  von 100 zeigt, daß die Koks noch kein elementarer Kohlenstoff sind, sondern Reste von Kohlenstoffverbindungen enthalten. Die Ursache liegt darin, daß die Verkokung aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bei der Koksbereitung schon abgebrochen wird, bevor der Verkokungsprozeß ganz zu Ende läuft. Je weiter der Prozeß bei einer Kokssorte fortschreitet, um so niedriger wird der H-Gehalt, und um so größer werden die Kristalldimensionen. Die Unterschiede zwischen den 4 Koks können auf verschieden langer Dauer der Verkokung, auf verschiedener Verkokungstemperatur oder auf verschiedener Verkokungsgeschwindigkeit der als Ausgangsmaterial dienenden Steinkohle beruhen. Einen Zusammenhang mit der Größe des ursprünglichen Aschgehaltes der Koks zeigen die Werte nicht.

Schichtebenenabstand und a-Achse geben bei den 4 Koks Werte, die innerhalb der Fehlergrenze keine Unterschiede zeigen. Wie dies bei Kohlenstoffen so geringer Kristallgröße bekannt ist<sup>9,10)</sup>, ist der Schichtebenenabstand mit 3,5 Å größer und die a-Achse mit 4,1 Å kleiner als bei grobkristallinem Graphit, bei dem diese Werte nach Präzisionsmessungen von Hofmann, Wilm u. Csald<sup>11)</sup>, Trzebiatowski<sup>11)</sup> und Blayden, Riley u. Taylor<sup>3)</sup> 3,35 Å bzw. 4,252 Å betragen.

Außer diesen graphitähnlichen Kristallen enthält der Koks wie bekannt und schon erwähnt noch Reste von Kohlenstoffverbindungen, wie dies z. B. kürzlich C. Kröger<sup>12)</sup> beschrieben hat. Der kristalline Anteil dürfte aber den weitaus überwiegenden Bestand des technischen Koks bilden.

Bei der Angabe der Kristalldimensionen des Koks ist zu beachten, daß die Werte für die Kristalldimensionen nicht absolut sicher sind. Daß die Methode der Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen grundsätzlich richtige Werte liefert, ist durch die vergleichende Untersuchung von Metallstäuben mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop von D. Beischer<sup>13)</sup> bestätigt worden. Es können aber in besonderen Fällen störende Fehler auftreten. Z. B. könnte die Verbreiterung der Interferenzen zum Teil durch verschiedene Werte der Gitterkonstanten bei verschiedenen Kristallen bewirkt sein. Dann würden die Kristalldimensionen

Teilchengröße liegen<sup>14)</sup>. Eine unabhängige Kontrolle der röntgenographischen Werte auf anderem Wege ist zurzeit noch nicht möglich. Die Aufnahmen mit dem Elektronen-übermikroskop von Ardenne u. Beischer<sup>15)</sup> lassen bei Ruß und Aktivkohle als kleinste Objekte bis jetzt nur Teilchen von über 50 Å Durchmesser erkennen. Diese können noch viele Kristalle enthalten. Daß die Werte für die Kristalldimensionen des Koks von  $\sim 17 \times 23 \times 23$  Å<sup>3</sup> aber der Größenordnung nach richtig sind, ergibt sich aus dem seinerzeit bei Aktivkohlen durchgeführten Vergleich zwischen der Kristallgröße und der adsorbierenden Oberfläche<sup>10,11)</sup>.

Hier verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß schon 1928 Ramdohr<sup>17)</sup> durch mikroskopische Untersuchung des Reflexpleochroismus ein ganz entsprechendes Bild für den Bau des Koks gewonnen hat. Danach erschien die Substanz des Koks im wesentlichen graphitisch mit geringen Resten von Kohlenwasserstoffteilen, von den Aschebestandteilen abgesehen. Die im Mikroskop als Einzelindividuen erscheinenden Teilchen müssen freilich subparallele Scharen aus ungeheurer vielen Einzelkristallen sein, u. zw. mit der Basisfläche parallel gelagert, so daß das ganze Teilchen sich bei der Reflexion des polarisierten Lichtes einheitlich verhält. Denn die Größe des Einzelkristalles liegt weit unter der Auflösungsgrenze des Mikroskops. Auch die im Mikroskop sichtbaren „Graphitafeln“ in den Graphithäuten der Blasen und den Wänden der Poren können nicht aus mikroskopisch erkennbaren Graphitkristallen bestehen. Grobkristalliner Graphit wäre in einer Menge von 5% im Koks im Röntgenbild deutlich erkennbar. Es müssen auch hier parallele Scharen der sehr viel kleineren Einzelkristalle vorliegen. Hier liegt die Basisfläche der Kristalle der Wand oder Haut parallel. Diese Gleichrichtung der Kristalle erklärt Ramdohr sehr schön durch Spannungen in den Porenwänden und Blasen bei dem Entstehen aus der teigigen Kohlenmasse. Doch bleibt das Ausmaß der Gleichrichtung erstaunlich.

Ebenso bestehen auch die optisch einheitlichen Partien in den traubigen Gebilden des Retortengraphits aus Scharen von Kristallen, deren Basisfläche parallel zur Wölbung gelagert ist, und die einzeln unsichtbar sind.

### Kristallwachstum bei 1100°.

Hofmann u. Wilm<sup>1)</sup> hatten an der Aktivkohle Supranorit beobachtet, daß bei der Temperatur von 1100° ein Wachstum der Kohlenstoffkristalle nur so lange erfolgte, wie noch unzersetzte Kohlenstoffverbindungen vorhanden waren, die durch ihre Spaltung Kohlenstoff lieferten, der die vorhandenen Kristalle vergrößerte. Dagegen ließ sich nach vollständiger Zersetzung der letzten Kohlenstoffverbindungen eine Kristallvergrößerung auf Kosten umgebender Kristalle, die schließlich zu grobkristallinem Graphit führen könnte, innerhalb 30stündigem Erhitzen auf 1000° nicht erkennen. Supranorit ist als

<sup>9)</sup> E. Berl, K. Andreß, L. Reinhardt u. W. Herbert, Z. physik. Chem. A **158**, 273 [1932].

<sup>10)</sup> U. Hofmann u. D. Wilm, ebenda B **18**, 401 [1932].

<sup>11)</sup> Roczniki Chem. **17**, 73 [1937]; Chem. Ztbl. 1937 II, 1139.

<sup>12)</sup> Diese Ztschr. **52**, 129 [1933].

<sup>13)</sup> Ebenda **44**, 375 [1938]; vgl. auch M. v. Ardenne: Elektronenmikroskopie, Springer, Berlin 1940.

<sup>14)</sup> Vgl. hierzu auch R. Fricke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 291 [1938].

<sup>15)</sup> Hengstenberg u. Mark, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A u. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **60**, 272 [1928].

<sup>16)</sup> Diese Ztschr. **53**, 103 [1940]; Naturwiss. **28**, 113 [1940].

<sup>17)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **1**, 669 [1928].

Aktivkohle ein Kohlenstoff, dessen Einzelkristalle nur sehr locker zusammenhängen. Hierdurch wird die Vergrößerung einzelner Kristalle auf Kosten benachbarter Kristalle erschwert. Koks gehört dagegen zu den Kohlenstoffen, bei denen die Kristalle ein dichtes Aggregat bilden, in enger Verwachsung miteinander. Es war darum interessant zu prüfen, wie hier eine lange Erhitzung sich auswirkt.

Dazu wurde der Koks A im Wasserstoffstrom auf 1100° erhitzt und nach einer Erhitzung von 40, 80 und 160 h untersucht (Tab. 1 unten und Abb. 3). Bei dieser Nachverkokung sinkt der H-Gehalt bis auf 0,2%; der C-Gehalt steigt so hoch, daß man schließlich eine praktisch vollständige Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen annehmen darf. Die beträchtliche Änderung des C- und H-Gehaltes und die wesentliche Vergrößerung der Kristallausmaße bis auf  $23 \times 26 \times 26 \text{ Å}^3$  durch 40stündiges Erhitzen ist ein deutliches Zeichen dafür, daß der Verkokungsprozeß vorher noch nicht zu Ende gelaufen war. Aber auch die letzten 80 h der Erhitzung scheinen noch ein geringes Wachsen zu zeigen, obwohl schon vorher der C-Gehalt (nach Abzug der Asche) über 99% lag. Es ist damit nicht ausgeschlossen, daß bei diesem dichten Kohlenstoff bei 1100° bereits eine sehr langsame Kristallvergrößerung allein durch Wirkung der Temperatur erfolgt.

Mit dem Wachsen der Kohlenstoffkristalle durch Zersetzung der letzten Kohlenstoffverbindungen zeigt sich auch eine Abnahme des Schichtebenenabstandes auf 3,48 Å in Richtung auf den Schichtebenenabstand des Graphit.

### Reihe der dichten Kohlenstoffe.

Vergleicht man die bei Koksen erhaltenen Werte für die Kristallgröße mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen von Hofmann u. Wilm<sup>1)</sup>, so fügen sich die Kokse zwanglos in die Reihe der dichten Kohlenstoffe ein<sup>18)</sup>.

Tabelle 2.  
Kristalldimensionen von dichten Kohlenstoffen.

|   | Darstellungstemp. | Kristalldimensionen in Å |             | Gitterkonstanten in Å |                  |
|---|-------------------|--------------------------|-------------|-----------------------|------------------|
|   |                   | Höhe                     | Durchmesser | Schichtebenenabstand  | a-Achse          |
| Glanzkohlenstoff <sup>19)</sup> .....                   | ~ 850°            | 16                       | 22          | 3,5                   | 4,1 <sub>a</sub> |
| Technischer Koks (Durchschnittswert der 4 Proben) ..... | ~ 1000°           | 17                       | 23          | 3,5 <sub>a</sub>      | 4,1 <sub>a</sub> |
| Koks, erschöpfend verkokt .....                         | 1100°             | 25                       | 35          | 3,4 <sub>a</sub>      | 4,1 <sub>a</sub> |
| Retortengraphit der Firma Koppers .....                 | ~ 1300°           | 40                       | 40          | 3,4 <sub>a</sub>      | 4,2 <sub>a</sub> |

Dabei stehen die Kokse in der Kristallgröße zwischen Retortengraphit und Glanzkohlenstoff. Die Gitterkonstanten zeigen in der a-Achse keine deutlichen Unterschiede, wohl aber nimmt die Aufweitung des Schichtebenenabstandes mit steigender Kristallgröße ab. Dies wird besonders deutlich, wenn man von den Koksen nur die bei 1100° erschöpfend verkockte Probe berücksichtigt, die ja auch wie Glanzkohlenstoff und Retortengraphit praktisch reiner elementarer Kohlenstoff ist. Die Störung der regelmäßigen Orientierung der Schichtebenen zueinander in a- und b-Richtung ist bei Glanzkohlenstoff und Koks so weit fortgeschritten, daß die (hkl)-Interferenzen nicht mehr zu erkennen sind. Retortengraphit zeigt dagegen noch die — stark verbreiterten — Überreste der intensiven Interferenzen (201) und (022)<sup>1)</sup>. Es scheint eine deutliche Beziehung zwischen Darstellungstemperatur und Kristallgröße zu bestehen. Da bei diesen Temperaturen eine Kornvergrößerung höchstens sehr langsam erfolgt, kann die Ursache für die verschiedene Kristallgröße in einer verschiedenen Häufigkeit der Bildung der Graphitkeime im Ausgangsmaterial liegen.

Interessant ist, daß der große Aschegehalt des Kokes gegenüber dem aschefreien Glanzkohlenstoff und Retortengraphit keinen Einfluß auf die Kristallgröße des entstehenden Kohlenstoffes zeigt. Bei der Abscheidung von Kohlenstoff aus CO an Eisen erhält man schon bei 700° Kohlenstoff von einer Kristallgröße von  $180 \times 120 \times 120 \text{ Å}^3$ <sup>1, 10)</sup>, vermutlich weil der Kohlenstoff hier aus einem primär gebildeten Eisen-carbid entsteht. Eine ähnliche Carbidbildung ist also als wesentlicher Faktor bei der Verkokung unwahrscheinlich.

Auch die bekannte Härte des Kokes stimmt gut dazu, daß auch Glanzkohlenstoff und Retortengraphit sehr hart sind. Ihre Erklärung wird unseres Erachtens dadurch gegeben, daß bei diesen Kohlenstoffen die Einzelkristalle ein dichtes aber unregelmäßig verwachsenes Aggregat bilden, dessen einzelne Kristalle schwer voneinander zu trennen sind.

Der einzelne Kohlenstoffkristall läßt sich leicht parallel zu den Schichtebenen aufspalten oder verformen, und damit sind auch die einzelnen Schichtebenen leicht zu isolieren und zu teilen. In dem feinkristallinen Aggregat dagegen sind die einzelnen Kristalle infolge ihrer Kleinheit nicht einzeln zu treffen. Getroffen wird nur das Aggregat, in dem die Einzelkristalle sich durch ihre Verwachsung gegenseitig versteifen.

Interessant ist dabei auch der Hinweis von Ramdohr<sup>15)</sup>, daß der ein ähnliches Schichtengitter bildende Molybdän-glanz in feinfilzigen Aggregaten viel härter als gewöhnlich erscheint.

Der feste Zusammenhalt der Kristalle miteinander im Aggregat bedarf noch der genauen Erklärung. Doch ist zu bedenken, daß unsere Kenntnisse über die Kräfte zwischen den Kristallen eines harten Aggregates, z. B. des Stahls oder des Granits, allgemein noch gering sind. Im Falle des Kokes darf man dabei an die metallischen Eigenschaften des graphitischen Kohlenstoffs erinnern, da ja Metalle meistens fest zusammenhaltende Kristallaggregate geben. Es erscheint auch nicht unmöglich, daß — einem Gedanken von Ruff<sup>20)</sup> folgend — dazu noch an einigen Stellen C-Atome in Brückenbindung benachbarte Kristalle miteinander verknüpfen.

### Spezifisches Gewicht und unzugängliche Poren des Kokes.

Das spezifische Gewicht der feingepulverten Kokse wurde unter Xylol bestimmt (Xylol reinst der Fa. Witte). Dabei wurden die Kokse unter Xylol so lange evakuiert, bis sie keine Luftblasen mehr abgaben. Zum Vergleich ergab die Bestimmung für grobkristallinen Graphit (Großflocke S 40 der Fa. Kropfmühl A.-G.) den Wert von 2,24, der dem theoretischen Wert von 2,26 sehr nahe kommt.

Die spezifischen Gewichte der Kokse sind in Tabelle 1, Spalte 5 aufgeführt. Sie liegen bei den nicht nacherhitzten Koksen zwischen 1,77 und 1,87. Aus den Gitterkonstanten berechnen sich wesentlich höhere Werte, z. B. für Koks A 2,24. Daß diese Differenz zum wesentlichen Teil durch beigemengtes amorphes organisches Material mit niedrigerem spez. Gewicht bewirkt sein sollte, ist abzulehnen, denn dann müßte die Differenz bei dem 40 h nachverkokten Koks A wesentlich kleiner sein. Hier wurde aber unter Xylol ein spez. Gewicht von 1,89 gemessen, während die Gitterkonstanten ein solches von 2,28 ergeben.

Sehr viel wahrscheinlicher ist die Differenz so zu deuten, wie Hofmann u. Wilm die ähnliche Beobachtung bei Retortengraphit<sup>1)</sup> erklärten. Danach beruht sie darauf, daß in dem Aggregat des Kokes zwischen den Kristallen noch Hohlräume, Spalten oder Poren freibleiben, dadurch, daß nicht alle Kristalle genau aufeinander passen. Daß Koks porös ist, ist allbekannt. Hier handelt es sich aber um Poren, die auch für Xylol unzugänglich sind. Wir wollen sie nach Wesselowski<sup>21)</sup> Kryptoporen nennen. Ihr Volumen ist beträchtlich. Es beträgt je Gramm Koks ~ 0,1 cm<sup>3</sup>. Daraus berechnet sich, daß der Anteil dieser unzugänglichen Kryptoporen an dem gesamten von Xylol nicht erfüllten Volumen ~ 20% beträgt. Dieser Wert ist in der letzten Spalte angeführt und anlehnend an die Definition von Niggli<sup>22)</sup> als Kryptoporosität bezeichnet. Sie ist errechnet nach:

$$\text{Kryptoporosität in \%} = \frac{\text{Volumen der für Xylol unzugänglichen Poren in } 1 \text{ g} \times 100}{\text{Spezifisches Volumen unter Xylol}}$$

Es ist beachtlich, daß auch in den dichten Kohlenstoffen noch so beträchtliche Lücken zwischen den einzelnen Kristallen freibleiben. Diese Kryptoporen können auch die Ursache dafür sein, daß B. Neumann u. Mitarbeiter<sup>23)</sup> bei fortschreitender Feinmahlung von Koks ein immer weiter steigendes spez.

<sup>18)</sup> K. A. Hofmann u. U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 2433 [1926].

<sup>19)</sup> Die Werte für Glanzkohlenstoff sind noch nicht veröffentlichten, verbesserten Messungen entnommen.

<sup>20)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 333 [1938].

<sup>21)</sup> W. S. Wesselowski u. K. W. Wassiliew, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 80, 156 [1934].

<sup>22)</sup> S. a. Schweizer Archiv 4, [1938].

<sup>23)</sup> B. Neumann, W. Groß, Leo Krenser u. Jürgen Schmidt, Brennstoff-Chem. 15, 161 [1934].

Gewicht fanden, da bei zunehmender Zerteilung des kristallinen Aggregates immer mehr Kryptoporen freigelegt werden.

Für den Retortengraphit der Fa. Koppers berechnet sich nach den Werten von Hofmann u. Wilm die Kryptoporosität zu 6,5%.

### Bildung des Kokes aus Kohle.

Nach der Ermittlung der Röntgendaten des Kokes ist der Vergleich dieser Werte mit den an Steinkohle gemessenen Werten interessant. Über Steinkohle liegen u. a. zahlreiche

ecknetz der Schichtebene eingetragen. Er ist gleich dem dritten Teil der orthohexagonalen a-Achse.

Bei den Messungen von Riley ist zu beachten, daß er die Kohle in Stickstoffatmosphäre bei steigender Temperatur erhitzt hat mit einer Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs von 2—5° je Minute und sie auf der Endtemperatur nur 10 min belassen hat. Die gesamte Erhitzungsdauer war somit sehr kurz, und es ist nicht sicher, ob bei 1300° schon der Endzustand der Verkokung vollständig erreicht worden war.

Die öfter ausgesprochene Annahme, daß schon in der Steinkohle graphitähnliche Kristallkeime vorhanden sind, wird durch unsere Untersuchung und insbes. durch die Messungen von Schoon erheblich befestigt. Dabei ist zu beachten, daß unsere Kohle „Gneisenau“ ein verhältnismäßig undeutliches Röntgenbild gibt. Unter den von Schoon untersuchten Kohlen finden sich solche, die die Interferenzen (001), (20) und (02) sehr viel deutlicher hervortreten lassen (vgl. z. B. Abb. 5b von Schoon). Schoon hat feststellen können, daß die Schärfe der Interferenz (001) mit wachsendem Inkohlungsgrad der Kohle deutlich ansteigt.

Der Vergleich von Kohle und Koks zeigt, daß bei der technischen Verkokung die Größe dieser Kristallkeime in Richtung der Schichtebendurchmesser beträchtlich ansteigt. Der C—C-Abstand in der Schichtebene und der Abstand der Schichtebenen voneinander zeigt keine deutliche Änderung.

In der Höhe der Kristalle — also in der Zahl der im Kristall übereinanderliegenden Schichtebenen — findet Riley bei der Verkokung keine Vergrößerung. Dagegen sprechen die Werte von Schoon und von uns für ein geringes Wachstum in dieser Richtung.

Zweifellos fand aber bei der von uns durchgeführten, sehr lange dauernden Nachverkokung eine beträchtliche Vergrößerung der Höhe der Kristalle statt. Im Vergleich mit Rileys rascher Verkokung gewinnt es den Anschein, als ob die Vergrößerung des Durchmessers der Kristalle sehr viel schneller vor sich geht als die Vergrößerung der Höhe.

Das in der Tabelle vorliegende Zahlenmaterial bestätigt und vertieft das Bild, das der eine von uns<sup>24)</sup> über den Vorgang der Verkokung entworfen hat und läßt

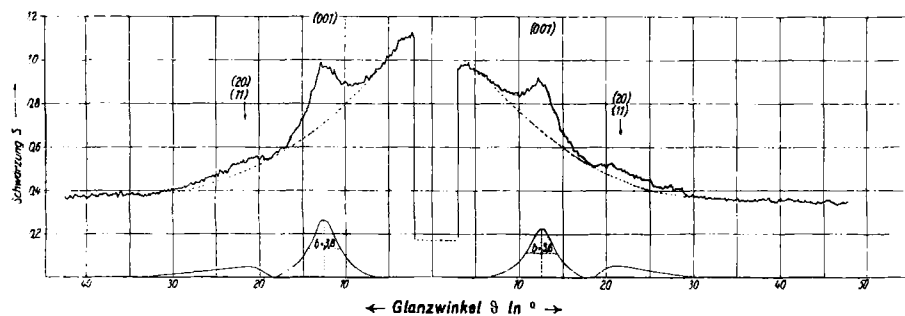


Abb. 1. Fettnußkohle „Gneisenau“.

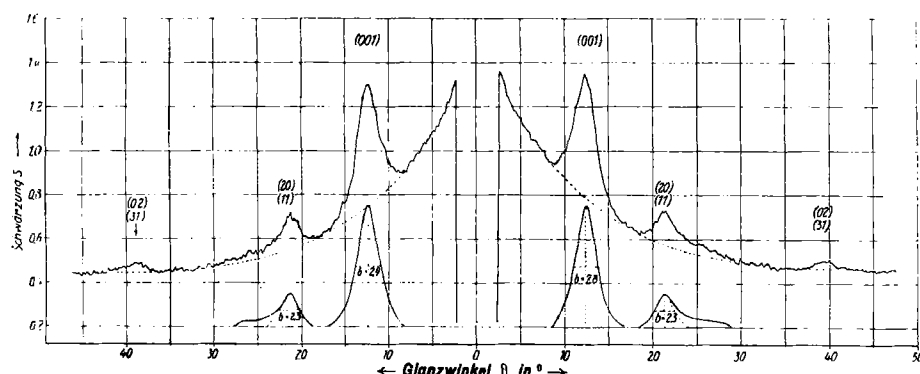


Abb. 2. Gaskoks A aus der Kohle „Gneisenau“.

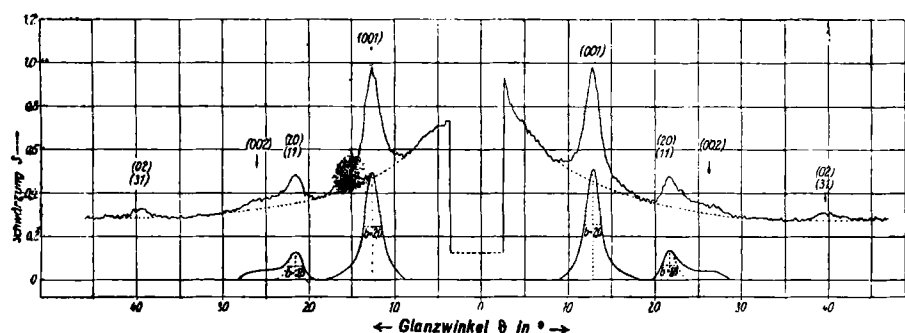


Abb. 3. Derselbe Koks A, 80 h auf 1100° erhitzt.

Messungen von Schoon<sup>2)</sup> vor. Dazu haben wir hier die Kohle untersucht, aus der der Koks A, Gaskoks der Rostocker Gasanstalt, hergestellt worden war.

Es war dies eine Fettnußkohle von der Zeche „Gneisenau“ der Harpener Bergbau A.-G. Dortmund. Im Anlieferungszustand gab die Analyse nach Trocknen bei 105° 82,3% C, 4,5% H und 5,3% Asche. Da die Aschebestandteile auf dem Röntgenbild sichtbar waren, wurde der Aschegehalt durch Kochen mit Salzsäure und Erwärmen mit Flußsäure verringert. Nach dieser Reinigung gab die Analyse nach Trocknen bei 105° 81,5% C, 4,3% H und 0,5% Asche.

Abb. 1 bringt die Photometerkurve dieser Steinkohle im Vergleich mit den Kurven des Gaskokes (Abb. 2) und desselben Kokes nach 80 h Nachverkokung (Abb. 3).

Tab. 3 bringt unsere Messungen sowie die Werte für die Steinkohlen aus der Arbeit von Schoon<sup>2)</sup>. Hieraus ergibt sich ein grobes Bild der Änderung der Graphitkeime in der Kohle beim Verkoken, und dieses läßt sich wieder vergleichen mit den Messungen von Blayden, Riley u. Taylor<sup>3)</sup> bei der Verkokung von Northumberland Kohle, die ebenfalls Tab. 3 zeigt.

In der letzten Spalte der Tabelle ist als „C—C-Abstand“ der Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome im Sech-

Tabelle 3. Änderung der Röntgendaten bei der Verkokung.

| Autor                    | Material                                   | Kristalldimensionen in Å |             | Gitterkonstanten in Å |                   |
|--------------------------|--|--------------------------|-------------|-----------------------|-------------------|
|                          |  | Höhe                     | Durchmesser | Schichtebenenabstand  | C—C-Abstand = a/3 |
| Schoon                   | Werte für 15 Glanzkohlen                   | 8—14*)                   | —**)        | 3,7—3,5               | 1,37—1,40         |
| Blastoch u. Hofmann      | Fettnußkohle „Gneisenau“                   | 12                       | —**)        | 3,5 <sub>1</sub>      | ~1,39             |
|                          | Gaskoks aus dieser Kohle                   | 16                       | 22          | 3,5 <sub>1</sub>      | 1,39              |
|                          | Derselbe Koks nach 160 h bei 1100°         | 25                       | 35          | 3,4 <sub>1</sub>      | 1,39              |
| Blayden, Riley u. Taylor | Northumberlandkohle nach Erhitzen auf 450° | 13,6                     | 12,0        | 3,5 <sub>1</sub>      | 1,37 <sub>1</sub> |
|                          | Dieselbe nach Erhitzen auf 1300°           | 13,6                     | 21,6        | 3,5 <sub>1</sub>      | 1,37 <sub>1</sub> |
| Hofmann u. Wilm          | Ceylongraphit                              | etwa 200                 | ∞           | 3,35                  | 1,417             |

\*) Aus den Angaben von Schoon über die Halbwertsbreite von (001) von uns geschätzt.

\*\*\*) Die Breite von (20) war so groß, daß sie nicht mehr genau vermessbar war.

<sup>24)</sup> U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1821 [1932].

jetzt einen zahlenmäßigen Anhalt dafür gewinnen. In der Steinkohle sind graphitähnliche Kristallkeime eingebettet in ungeordnetes organisches Material. Die Kristallkeime bestehen aus Kohlenstoffsechsringlebenen, die in einem Abstand von ungefähr 3,6 Å übereinanderliegen. Die Schichtebenen sind vermutlich mit ihren Randatomen über C—C-Bindungen mit organischen Verbindungen aus Kohlenstoffringen und Ketten verwachsen. Nach den Röntgendaten kann man die Zahl der übereinanderliegenden Schichtebenen zu drei bis fünf schätzen. Jede Schichtebene enthält vielleicht 15—40 Sechsringe. Dabei nimmt (vgl. Schoon) die Zahl der übereinanderliegenden Ebenen und wohl auch die Größe der Schichtebenen mit dem Inkohlungsgrad zu. Beim Verkoken wachsen diese Kristallkeime auf Kosten des sich zersetzenden organischen Materials, bis sie sich berühren und an den Berührungsstellen miteinander verkleben. Dieses Wachsen erfolgt rasch in Richtung der Schichtebenen durch Anlagerung von C-Atomen aus dem zersetzten Material an die Ränder und langsam in die Höhe durch Bildung und Bindung neuer Schichtebenen oder vielleicht auch nur durch Zusammenkitten zweier übereinanderliegender Kristalle mit den Basisebenen. Wenn alles organische Material aufgezehrt ist, geht das Wachstum nur noch sehr viel langsamer weiter.

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die absoluten Werte für die Kristalldimensionen aus den weiter oben dargelegten Gründen unsicher sind, wenn sie auch die Größenordnung sicher richtig treffen. Dagegen wird die Änderung der Kristalldimensionen durch die Änderung der Röntgendaten mit größerer Zuverlässigkeit wiedergegeben.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Größe der Kristalle und die Gitterkonstanten an vier Proben von technischem Koks bestimmt.

Neben geringen Resten von Kohlenstoffverbindungen enthielt der Koks in überwiegender Menge graphitähnliche Kristalle von  $\sim 17 \times 23 \times 23 \text{ Å}^3$ . Der Schichtebenenabstand in den Kristallen betrug  $\sim 3,5 \text{ Å}$ , der C—C-Abstand in den Schichtebenen  $\sim 1,39 \text{ Å}$ .

Dies bestätigt insbesondere das Bild, das Ramdohr durch Untersuchung von Koks im reflektierten polarisierten Licht gewonnen hat.

Durch Nachverkoken bei 1100° wurde unter Aufzehrung der letzten Kohlenstoffverbindungen eine Vergrößerung der Kristalle auf  $25 \times 35 \times 35 \text{ Å}^3$  gemessen, die nach 160 h noch nicht beendet war und vielleicht auch in reinem, kristallinem Material unter Kornvergrößerung langsam weiter geht.

Koks fügt sich zwanglos in die Reihe der bekannten dichten kristallinen Kohlenstoffe zwischen Glanzkohlenstoff und Retortengraphit ein.

Das niedrige spez. Gewicht von Koks gegenüber Graphit wird durch die Anwesenheit von für Xylol nicht zugänglichen „Kryptoporen“ zwischen den Kristallen des kristallinen Aggregats erklärt.

Schon die Steinkohle enthält graphitähnliche Kristallkeime von noch geringerer Größe, die in die Kohlenstoffverbindungen der Kohle eingebettet sind und beim Verkoken bis zur gegenseitigen Berührung auswachsen.

E'ingeg. 30. April 1940. [A. 56.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

Diskussionstagung am 24.—25. Mai 1940 in Berlin-Dahlem.

Thema: *Röntgenmethoden in der Chemie*<sup>1)</sup>.

L. Bewilogua, Berlin-Dahlem: *Interferometrische Messungen von freien Molekülen*.

Die Erforschung des Molekülbaues mit kurzwelliger Strahlung beruht darauf, daß bei der Bestrahlung alle Atome des Moleküls zu Zentren von sekundären Kugelwellen werden, die in einiger Entfernung miteinander zur Interferenz kommen und die photographische Platte in konzentrischen verwachsenen Ringen stärker oder schwächer schwärzen. Vorbedingung für die rechnerische Auswertung ist, daß die Abstände zwischen verschiedenen Molekülen von höherer Größenordnung sind als die innermolekularen Abstände, da sonst die Interferenzerscheinungen, die diesen beiden Abständen zukommen, schwer voneinander zu trennen sind. Das Verfahren ist daher auf die Untersuchung des gasförmigen Zustandes beschränkt.

Die entstehenden Interferenzbilder setzen sich zusammen aus Systemen von Ringwellen, deren jedes einem Abstand zweier Atome im Molekül entspricht, derart, daß die Wellenlänge der Größe des Abstandes umgekehrt proportional ist, während die Wellenamplitude von den Massen der beiden Atome und von der Häufigkeit dieses Abstandes im Molekül bestimmt wird. Außer diesen Wellen enthält das Beugungsbild noch eine unperiodische Grundschwärzung, die gleichförmig von kleinen nach großen Streuwinkeln hin abklingt und sich aus Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzt.

Als Strahlung kommen für diese Untersuchungen Röntgenstrahlen oder Elektronenstrahlen (Kathodenstrahlen) in Frage. Die Elektronenstrahlen haben den Vorzug größerer Intensität, schärferer Maxima und langsameren Abklingens der Erscheinung bei großen Streuwinkeln; dafür ist aber der unperiodische Untergrund in der Nähe des Primärstrahls viel höher und klingt steiler ab. Interferenzringe, die in diesem Winkelbereich liegen, gehen häufig in diesem Steilabfall unter, während sie sich bei Röntgenaufnahmen von der weniger steilen Grundschwärzung noch deutlich abheben.

Zur Beseitigung der störenden Wirkung dieses Untergrundes verwendet man rotierende Sektoren, welche die Strahlungsintensität bei kleinen Winkeln so weit schwächen, daß alle Teile der Aufnahme die gleiche Grundschwärzung erhalten. Die Form dieses Sektors läßt sich theoretisch nur näherungsweise angeben, etwa auf Grund der nach Hartree oder Thomas und Fermi berechneten Atomformen. Sie wird auf experimentellem Wege verfeinert, bis man eine Schwärzungskurve erhält, die in der ganzen Ausdehnung der Aufnahme um eine Horizontale schwankt und nach großen Winkeln hin im Mittel weder steigt noch fällt. Diese Definition der richtigen Sektor-

form genügt, um die Maxima der Schwärzung mit ausreichender Genauigkeit zu messen.

Die Zerlegung einer gemessenen Schwärzungskurve in Elementarwellen, die den Atomabständen entsprechen, ist nicht einfach. Meist geht man so vor, daß man nur die ersten starken Maxima genau vermisst, daraus ungefähre Abstände berechnet und diese unter Benutzung eines anschaulichen Molekülmodells so lange verbessert, bis die theoretisch errechnete Interferenzfigur der gemessenen möglichst genau entspricht.

In der *Aussprache* gab Vortr. auf verschiedene Fragen hin Auskunft über die Reichweite der Methode: Volle Bestimmung der Atomlagen ist in unsymmetrischen Molekülen mit 5—6 ungefähr gleichschweren Atomen gerade noch möglich. Bei symmetrischem Bau (häufigem Vorkommen der gleichen Abstände) sind entsprechend größere Moleküle der Rechnung noch zugänglich. Aber auch über große niedrigsymmetrische Moleküle lassen sich manchmal weitreichende Aussagen machen, wenn einzelne Stellen darin durch schwere Substituenten gekennzeichnet sind. Man findet dann nur die relative Lage dieser schweren Atome, kann aber daraus häufig Schlüsse ziehen auf die dazwischenliegenden leichten Molekülteile.

G. Hermann, Oppau: *Methodisches zur Fourier-Analyse*.

Die Erforschung von Kristallgittern mit Röntgenstrahlen beruht, ebenso wie die der Moleküle, auf der Beugung eines primären Röntgenstrahls an den Einzelatomen bzw. den Elektronen des Gitters und auf der Interferenz der entstehenden sekundären Kugelwellen. Die Periodizität des Gitters bringt es dabei mit sich, daß kein stetiger Intensitätsverlauf der gestreuten Strahlung entsteht, sondern daß nur unter ganz bestimmten Richtungen scharfe Sekundärstrahlen ausgesandt werden. Andererseits läßt sich nach einem bekannten mathematischen Satz jede periodische Funktion darstellen durch eine „Fourierreihe“, d. h. durch eine Überlagerung von reinen Sinuswellen verschiedener Wellenlängen und Richtungen. Die Amplituden dieser Wellen, die sog. Fourierkoeffizienten, der Elektronendichte im Kristallgitter stehen in einer eindeutigen Beziehung zu den Intensitäten der sekundären Röntgenstrahlen, die das Gitter liefert. Man kann daher aus einer Messung dieser Intensitäten zunächst die Fourierkoeffizienten und daraus die Elektronendichte im Gitter selbst rechnerisch gewinnen, wobei man nur eine Anzahl von Fehlerquellen zu berücksichtigen hat.

1. Mit gegebener Röntgenstrahlung kann man nicht alle Fourierkoeffizienten finden, sondern nur die der langen Wellen bis hinab zu einer kleinsten Grenzwellenlänge. Man hat daher für die Rechnung i. allg. nicht alle Wellen zur Verfügung, sondern nur einen Teil davon. Das Fehlen der kürzeren Wellen gibt Anlaß zum Auftreten zusätzlicher Maxima und Minima im Rechenresultat. Solche durch vorzeitigen Abbruch der Reihe vorgetäuschten „Abbruchseffekte“ lassen sich, auf Kosten der Bildschärfe, durch einen konvergenzverzwingenden Faktor vermeiden, der die Fourierkoeffizienten in ähnlicher Weise beeinflusst wie eine Temperaturerhöhung, und der daher formell durch Angabe einer „Rechentemperatur“ beschrieben werden kann.

<sup>1)</sup> Vgl. a. Brill u. Halle, „Anwendung röntgenographischer Methoden auf chemische Probleme“, diese Ztschr. 48, 785 [1935].