

Die Bestimmung der elastischen Konstanten kubischer Kristalle mittels der Methode der Ultraschall-Elastogramme¹

Von LUDWIG BERGMANN *

(Z. Naturforschg. 12 a, 229—233 [1957]; eingegangen am 14. Januar 1957)

Mit der von SCHAEFER und BERGMANN angegebenen Methode der Lichtbeugung an hochfrequent schwingenden Kristallen wurden die elastischen Konstanten einer größeren Zahl kubischer Kristalle bestimmt. Es wird versucht, einen Zusammenhang zwischen der Form des Elastogramms und den Kräften im Kristallgitter zu finden. Als besonders bemerkenswertes Ergebnis wurde gefunden, daß ein regulärer Einkristall von Bariumfluorid sich in elastischer Beziehung wie ein isotroper Körper verhält.

Mit dem von SCHAEFER und BERGMANN² 1934 angegebenen Verfahren der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen in einem zu hochfrequenten Schwingungen angeregten Kristallstück ist es möglich, die elastischen Konstanten des betreffenden Kristalles aus den Abmessungen und der Form der Beugungsfigur (Elastogramm) zu erhalten. Dabei kann das Kristallstück in seiner äußeren Form beliebig gestaltet sein und muß nur so orientiert sein, daß es mit sichtbarem Licht in einer oder mehreren Kristallachsenrichtungen durchstrahlt werden kann. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man die Messungen aller elastischen Konstanten an *einem* Kristallstück durchführen kann und daß man nicht wie bei den alten Methoden mehrere genau orientierte und bearbeitete Kristallstücke mit bekannten Abmessungen benötigt, an denen die elastischen Konstanten durch Messung der Dehnung, Biegung und Torsion in mühsamer Weise ermittelt werden müssen.

Im folgenden soll über Messungen der elastischen Konstanten an verschiedenen kubischen Kristallen berichtet werden.

Abb. 1 zeigt den dazu erforderlichen Aufbau. Eine intensive Lichtquelle L (Quecksilberhochstdrucklampe) beleuchtet über den Kondensor K und ein Monochromatfilter F eine sehr feine Lochblende B. Diese Blende wird mittels eines langbrennweiten Objektivs O über einen Spiegel S auf die in einer Entfernung von etwa 250 cm befindliche Filmebene einer Kleinbildkamera C abgebildet. Durch Einschieben eines Spiegels S' in den Strahlengang vor der Kamera läßt sich das Bild auf einer Mattscheibe M mittels der Lupe Lp subjektiv be-

obachten. Dicht vor dem Objektiv O befindet sich der zu untersuchende Kristall Kr, meist in der Form eines Würfels. Durch die Irisblende I läßt sich der Strahlengang auf den durch den Kristall bedingten Querschnitt abbilden. Der Kristall sitzt unter Zwischenschaltung eines Ölfilms auf dem Piezoquarz Q, der von einem Hochfrequenzgenerator zu Oberschwingungen im Bereich zwischen 5 und 25 MHz angeregt werden kann.

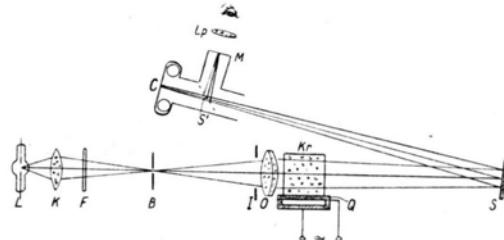


Abb. 1. Optische Anordnung zur Beugung des Lichtes beim Durchgang durch einen hochfrequent schwingenden Kristall.

Durch langsames Verändern der Frequenz am Generator muß man eine solche Frequenz heraussuchen, durch die der Schwingquarz mit dem darauf befindlichen Kristall zu einer kräftigen Eigenschwingung angeregt wird. Dann erscheint auf der Mattscheibe M die Beugungsfigur und kann anschließend photographiert werden.

Bei den hier zur Diskussion stehenden kubischen Kristallen erhält man bei Durchstrahlung in Richtung einer Kristallachse eine Beugungsfigur mit vierzähliger Symmetrie (Abb. 2 a), die aus einem inneren und äußeren Teil besteht. Eine Ausmessung der Abschnitte dieser Interferenzfigur auf den Koordinatenachsen sowie auf einer unter 45° gegen

¹ Im Auszug vorgetragen auf der Physikertagung in Bad Nauheim am 28. April 1956 und auf dem II. Internationalen Akustiker-Kongreß in Cambridge, Mass., am 22. Juni 1956.

* Wetzlar, Laufdorfer Weg 59.

² CL. SCHÄFER u. L. BERGMANN, S. B. Berliner Akad. Wiss. Phys. math. Kl. XIII (1934), S. 192/193 und XIV (1935), S. 222/239; zusammenfassende Darstellung in L. BERGMANN, Der Ultraschall, 6. Aufl., Verlag S. Hirzel, Stuttgart u. Zürich 1954.

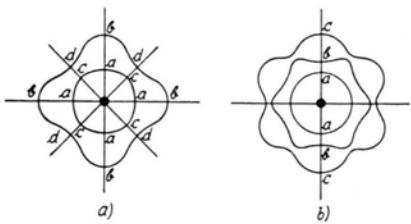


Abb. 2. Form und Beugungsfigur bei Durchstrahlung eines kubischen Kristalles (z. B. KCl) längs einer Kristallachse mit vierzähliger Symmetrie (a) bzw. längs einer Würfeldiagonale mit sechszähliger Symmetrie (b).

die Achsen geneigten, durch den Mittelpunkt gehenden Geraden liefert die gesuchten drei elastischen Konstanten des betreffenden kubischen Kristalles. Unter Bezug auf Abb. 2 a gelten die Beziehungen

$$(a\ a) \sim \frac{1}{\sqrt{c_{11}}}, \quad (b\ b) \sim \frac{1}{\sqrt{c_{44}}},$$

$$(c\ c) \sim \frac{2}{\sqrt{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}}, \quad (d\ d) \sim \frac{2}{\sqrt{c_{11} - c_{12}}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor ist dabei $k = (A\lambda)^2 \varrho N^2$, wobei ϱ die Dichte des Kristalls, λ die Lichtwellenlänge, A den Abstand der Bildebene von der Mitte des Kristalls und N die Anregungsfrequenz bedeuten. Damit erhält man für die gesuchten elastischen Konstanten die Gleichungen

$$c_{11} = \frac{k}{(a\ a)^2}, \quad c_{44} = \frac{k}{(b\ b)^2},$$

$$c_{12} = c_{11} - \frac{2k}{(d\ d)^2}, \quad c_{12} = \frac{2k}{(c\ c)^2} - (c_{11} + 2c_{44}).$$

Durchstrahlt man den kubischen Kristall in Richtung einer Würfeldiagonale, so erhält man eine Beugungsfigur von sechszähliger Symmetrie (Abb. 2 b), die aus einer Kurve 6. Grades besteht. Bezeichnen $(a\ a)$, $(b\ b)$ und $(c\ c)$ die Durchmesser der drei geschlossenen Kurventeile längs einer in die Bildebene projizierten Kristallachse, so gelten die Gleichungen

$$(a\ a) \sim \frac{1}{\sqrt{(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}}, \quad (b\ b) \sim \frac{1}{\sqrt{2c_{44}}},$$

$$(c\ c) \sim \frac{1}{\sqrt{(c_{11} - c_{12})}},$$

aus denen sich ebenfalls die gesuchten drei elastischen Konstanten ermitteln lassen.

Untersucht wurden Kristalle aus RbCl, RbBr, KBr, KCl, KJ, NaBr, NaCl, NaF, LiF und CaF₂. Die Kristallproben hatten Würfelform und eine

Kantenlänge von 3 bis 4 cm. Abb. 3 * und 4 zeigen die damit erhaltenen Beugungsfiguren sowohl bei Durchstrahlung in einer Kristallachse (1. und 3. Reihe in Abb. 3 bzw. 1. Reihe in Abb. 4) als auch bei Durchstrahlung längs einer Würfeldiagonale (2. und 4. Reihe in Abb. 3 bzw. 2. Reihe in Abb. 4). Das Elastogramm von NaBr bei Durchstrahlung in Richtung einer Würfeldiagonale konnte experimentell bisher nicht erhalten werden; hierzu ist zu bemerken, daß merkwürdigerweise die Interferenzfiguren besonders bei Durchstrahlung in einer Würfeldiagonale nicht bei allen Kristallen gleich gut herauskommen. Man erkennt dies daran, daß infolge zu langer Belichtung bei den Kristallen, bei denen der äußere Teil der Figur nur sehr schwach erscheint, der innere Teil der Figur, der immer gut herauskommt, sehr stark überbelichtet ist (z. B. bei KBr und NaCl).

Die aus einer großen Zahl solcher Elastogramme mit einer Genauigkeit von 1% ermittelten elastischen Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die auch die Dichte der Kristalle enthält. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Auf die in der Tabelle noch angegebenen Werte von $2c_{44}$ und $c_{11} - c_{12}$ wird sogleich noch eingegangen.

Überblickt man die in den Abb. 3 und 4 wiedergegebenen Beugungsfiguren, so fällt auf, daß die Figuren von RbCl, RbBr, KCl, KBr und KJ annähernd die gleiche Form haben; dies gilt sowohl für die Durchstrahlung in Richtung einer Kristallachse als auch bei Durchstrahlung in einer Würfeldiagonale. Andererseits haben auch die Bilder von NaCl, NaBr und NaF unter sich eine gleiche Form. Die Figur von CaF₂ liegt zwischen den Figuren der beiden genannten Gruppen, und die Figur von LiF weicht am meisten von allen anderen Beugungsbildern in beiden Durchstrahlungsrichtungen ab.

Kristall	Dichte g/cm ³	Elastische Konstanten in 10 ¹¹ dyn/cm ²				
		c_{11}	c_{12}	c_{44}	$2c_{44}$	$c_{11} - c_{12}$
RbCl	2,76	3,56	0,60	0,46	0,92	3,50
RbBr	3,35	3,10	0,49	0,38	0,76	2,50
KCl	1,99	3,99	0,68	0,63	1,26	3,31
KBr	2,74	3,42	0,56	0,50	1,01	2,86
KJ	3,13	2,70	0,44	0,37	0,74	2,25
NaCl	2,16	4,82	1,27	1,22	2,44	3,54
NaBr	3,20	4,02	1,11	1,00	2,00	2,91
NaF	2,79	9,70	2,56	2,80	5,60	7,14
CaF ₂	3,18	16,28	4,33	3,34	6,68	11,95
LiF	2,63	11,03	4,48	6,23	12,46	6,57

Tab. 1. Aus Elastogrammen ermittelte elastische Konstanten.

* Abb. 3, 4, 5, 7 und 8 auf Tafel S. 230 a, b.

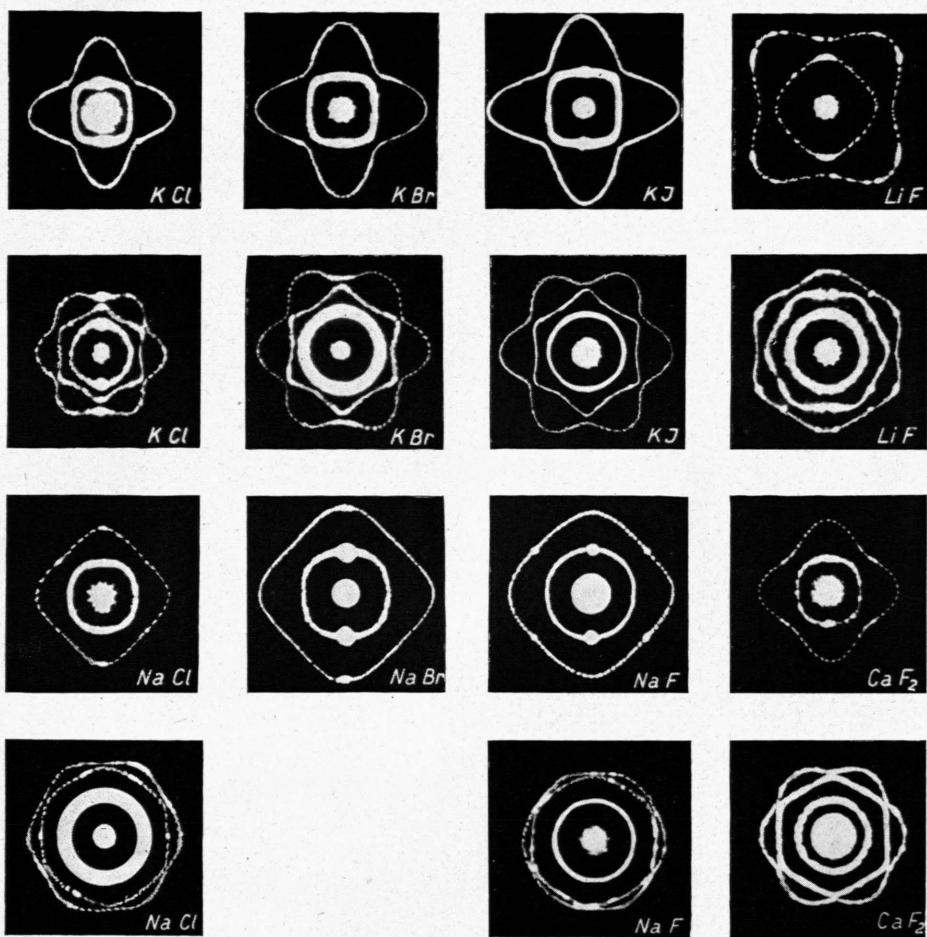


Abb. 3.

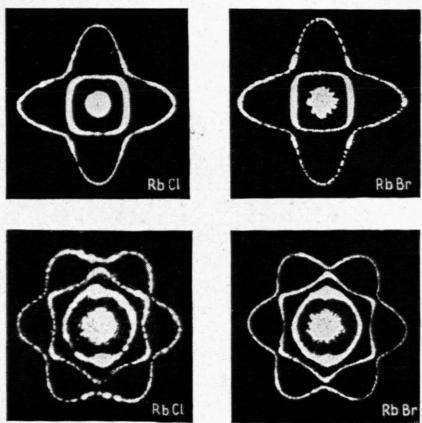


Abb. 4.

Abb. 3. Elastogramme verschiedener kubischer Kristalle bei Durchstrahlung längs einer Kristallachse (1. und 3. Reihe) und bei Durchstrahlung längs einer Würfeldiagonalen (2. und 4. Reihe).

Abb. 4. Elastogramme von RbCl und RbBr bei Durchstrahlung längs einer Kristallachse (obere Reihe) und bei Durchstrahlung längs einer Würfeldiagonalen (untere Reihe).

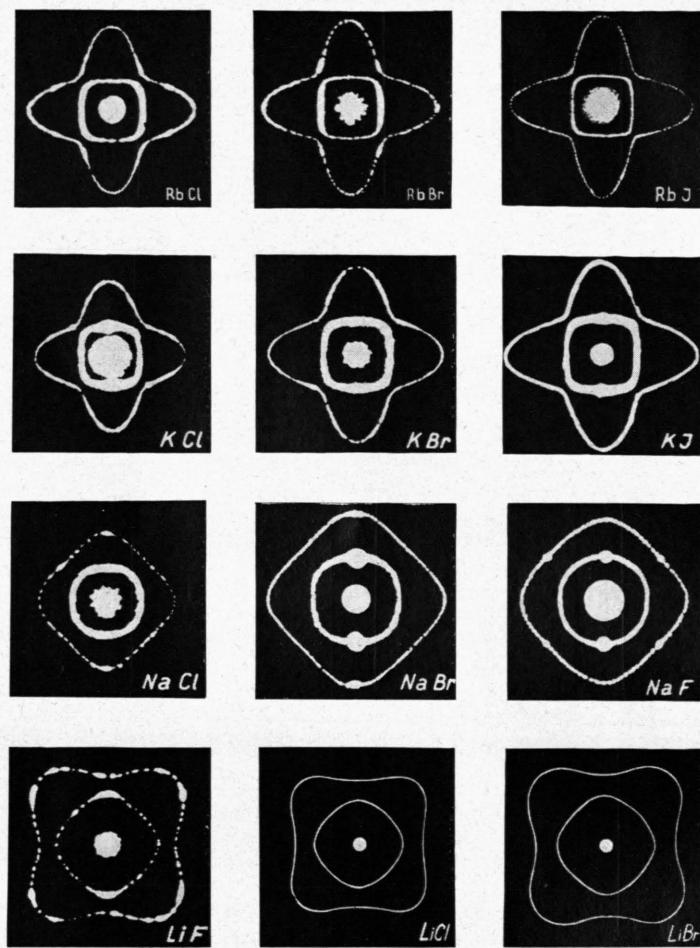


Abb. 5. Elastogramm von Alkalihalogenid-Kristallen bei Durchstrahlung in Richtung einer vierzähligen Kristallachse.

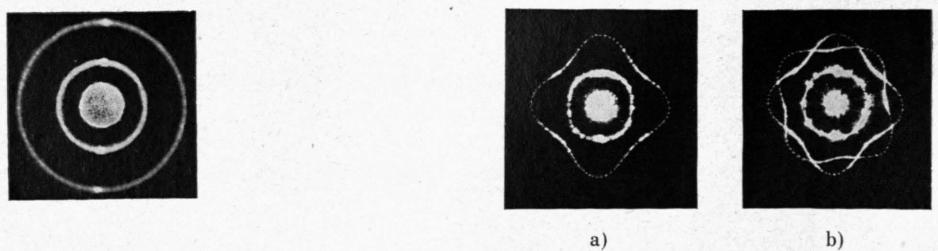


Abb. 7. Elastogramm eines Bariumfluorid-Einkristalles bei Durchstrahlung längs einer Würfelachse.

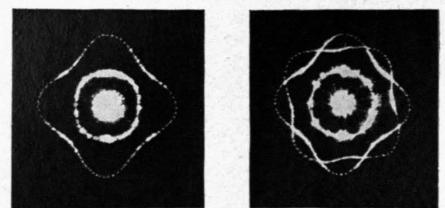


Abb. 8. Elastogramm eines CaF_2 -Einkristalles (a) sowie eines verzwilligten CaF_2 -Kristalles (b).

Es erhebt sich nun unwillkürlich die Frage, wodurch die Form des Elastogramms vom Aufbau des Kristallgitters her gesehen bedingt ist. Wir betrachten zu diesem Zweck nur die Alkalihalogenidkristalle unter sich. In der Abb. 5 sind die bisher erhaltenen Elastogramme der Alkalihalogenide bei Durchstrahlung in Richtung einer vierzähligen Kristallachse nochmals zusammengestellt. Dabei wurde als weiterer Vertreter der Rubidiumhalogenide noch das Elastogramm des RbJ hinzugefügt, das einer kürzlich erschienenen Dissertation von HAUSSÜHL³ mit freundlicher Genehmigung des Verfassers entnommen wurde. Ferner sind neben LiF die berechneten Elastogramme von LiCl und LiBr eingetragen; die elastischen Konstanten dieser sehr hygroskopischen Kristalle wurden von HAUSSÜHL in der oben erwähnten Arbeit zum ersten Mal gemessen.

Wie man aus Abb. 5 auf den ersten Blick ersieht, ergeben sich drei typische Formen von Elastogrammen; sie sind schematisch in Abb. 6 dargestellt und

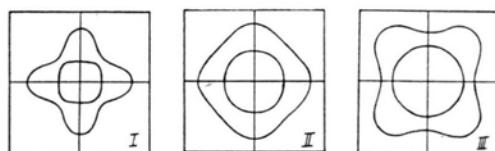


Abb. 6. Typische Formen der in Abb. 5 gezeigten Elastogramme von Alkalihalogenid-Kristallen.

mit I, II und III bezeichnet. Bildet man nun einmal aus den gemessenen Elastizitätskonstanten die Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$, die bekanntlich für isotrope Körper den Wert Null annimmt, so sieht man aus den in Tab. 2 eingetragenen Werten, daß diese Größe bei den Kristallen mit dem Elastogramm I merklich größer als Null, bei den Kristallen mit dem Elastogramm II auch noch größer als Null und bei den Lithiumverbindungen mit dem Elastogramm III merklich kleiner als Null, also negativ ist. Der allmähliche Übergang von Elastogramm I über II nach III ist also gleichbedeutend mit dem Übergang der Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ von positiven nach negativen Werten. Das Elastogramm eines isotropen oder mikrokristallinen Stoffes, für den $c_{11} - c_{12} - 2c_{44} = 0$ ist, besteht bekanntlich aus zwei konzentrischen

Elastogramm-form	Kristall	$c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$	Elastogramm-form	Kristall	$c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$
I	*RbF	2,63	II	NaF	1,48
	RbCl	2,09		NaCl	1,07
	RbBr	1,93		NaBr	0,89
	*RbJ	1,65		*NaJ	0,69
	*KF	2,52	III	LiF	- 6,15
	KCl	2,12		*LiCl	- 2,3
	KBr	1,54		*LiBr	- 1,76
	KJ	1,29		*LiJ	- 1,25

Tab. 2. Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ für verschiedene kubische Kristalle. (Bei den mit einem * versehenen Kristallen erfolgte die Berechnung des Wertes $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ aus den von HAUSSÜHL gemessenen Konstanten.)

Kreisen. Dieser Fall stellt somit den Übergang von Elastogramm II nach III dar. Ein solches aus zwei konzentrischen Kreisen bestehendes Elastogramm findet sich bei den Alkalihalogeniden nicht. *Daß es jedoch prinzipiell auftreten kann, zeigt die Abb. 7. Sie stellt das Elastogramm eines in Richtung der Würfelachse durchstrahlten Bariumfluorid-Einkristalles dar*⁴. Bei Durchstrahlung in Richtung einer Würfeldiagonalen erhält man genau das gleiche Interferenzbild. Wir haben also hier den Fall, daß ein einwandfreier regulärer Einkristall, der ein klares RÖNTGEN-Rückstrahl-Diagramm zeigte, in elastischer Beziehung sich wie ein isotroper Körper verhält. Das wird noch dadurch bestätigt, daß ein polykristallines BaF₂-Stück dasselbe Elastogramm und die gleichen elastischen Konstanten lieferte. Aus dem Elastogramm der Abb. 7 erhält man für BaF₂ die elastischen Konstanten (in dyn/cm^2)⁵:

$$c_{11} = 9,01 \cdot 10^{11},$$

$$c_{44} = 2,49 \cdot 10^{11}$$

und $c_{12} = c_{11} - 2c_{44} = 4,03 \cdot 10^{11}$.

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten für $c_{11} - c_{12} - c_{44}$ erkennt man weiterhin, daß diese sich bei den einzelnen Alkalihalogenid-Verbindungen mit dem Anion in der Weise ändern, daß jeweils die Fluor-Verbindung den höchsten, die Jod-Verbindung den kleinsten Wert aufweist.

Nach VOIGT⁶ gilt bei der Annahme von ungerichteten Zentralkräften im regulären System die Beziehung $c_{12} = c_{44}$. Diese Beziehung ist beim NaCl praktisch.

³ S. HAUSSÜHL, Die elastischen Eigenschaften der Alkalihalogenide des Steinsalz-Typus, Dissertation Tübingen 1956; vorläufige Mitteilung Naturwiss. 43, 394 [1956].

⁴ Der Fa. H a r s h a w , Chemical Co. in Cleveland/Ohio, bin ich für die Überlassung dieses Kristalles zu großem Dank verpflichtet.

⁵ Aus c_{11} und c_{44} berechnet sich der Youngsche Modul zu $5,1 \cdot 10^{11} \text{ dyn}/\text{cm}^2$; dieser Wert stimmt mit dem von Sr. S. BALLARD, L. S. COMBES u. K. A. McCARTHY im J. Opt. Soc. Amer. 42, 684 [1952] angegebenen Wert überein.

⁶ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1928, S. 744.

tisch erfüllt. Alle anderen durchgemessenen regulären Kristalle weisen eine mehr oder minder weitgehende Abweichung davon auf, woraus folgt, daß auch bei den Alkalihalogenidkristallen mit *richtungsabhängigen* Bindungskräften zu rechnen ist. In Tab. 3 ist das Verhältnis c_{12}/c_{44} aus den gemessenen Elastizitätswerten für die verschiedenen regulären Kristalle zusammengestellt.

Kristall	c_{12}/c_{44}	Mittelwert	bb/d	Mittelwert
*RbF	1,37		1,56	
RbCl	1,33		1,70	
RbBr	1,33		1,80	
*RbJ	1,33		1,91	
*KF	1,17		1,40	
KCl	1,08		1,61	
KBr	1,11		1,69	
KJ	1,20		1,75	
NaF	0,90		1,12	
NaCl	1,04		1,20	
NaBr	1,11		1,20	
*NaJ	1,24		1,22	
LiF	0,72		0,72	
*LiCl	0,91		0,73	
*LiBr	0,98		0,75	
*LiJ	1,04		0,73	

* nach den von HAUSÜHL a. o.³ gemessenen Werten.

Tab. 3. c_{12}/c_{44} für verschiedene reguläre Kristalle.

Die Richtungsabhängigkeit der Bindungskräfte könnte man sich durch Verformungen der zunächst kugelsymmetrischen Elektronenhüllen ähnlich den Erscheinungen der Polarisation entstanden denken. Für letztere gelten die folgenden allgemeinen Regeln: Bei Anionen, die ja Elektronen aufgenommen haben, sind die Außenelektronen weniger fest durch die Ladung des Kerns gebunden als bei Kationen, die Elektronen abgegeben haben, so daß die Polarisierbarkeit der Anionen im allgemeinen wesentlich größer als die der Kationen ist. Die Außenelektronen sind ferner um so weniger fest gebunden, je größer ihre Entfernung vom Kern ist; daher ist die Polarisierbarkeit um so größer, je größer das Volumen des Ions ist. In Tab. 4 sind die Polarisierbarkeit α und der Ionenradius r für die hier in Frage kommenden Alkalien und Halogene zusammengestellt.

Da Anionen meistens erheblich größer als Kationen sind, folgt auch noch hieraus, daß Anionen im allgemeinen eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit als Kationen haben.

Ion	α	r
Li ⁺	0,029	0,78
Na ⁺	0,187	0,98
K ⁺	0,888	1,33
Rb ⁺	1,49	1,49
F ⁻	0,96	1,33
Cl ⁻	3,57	1,81
Br ⁻	4,999	1,96
J ⁻	7,57	2,20

Tab. 4. Polarisierbarkeit α und Ionenradius r der verschiedenen Alkalien und Halogene.

Eine Betrachtung der Elastogramme bei Durchstrahlung längs einer vierzähligen Achse (Abb. 5), also senkrecht zu einer Würfelfläche zeigt nun, wenn man zunächst vom LiF mit seiner abweichenden Form absieht, daß die Na-, K- und Rb-Salze unter sich sehr gleichmäßige Elastogramme haben, so daß sich demnach nur ein geringer Einfluß der Anionen zeigt.

Die Tiefe der Einbuchtung unter 45° in der äußeren Kurve des Elastogramms – also die Anisotropie der Bindung – steigt von den Na- über die K- zu den Rb-Verbindungen an; sie geht also parallel mit der Größe des Kations und seiner Polarisierbarkeit. Die schwer polarisierbaren Kationen bestimmen die Tiefe der Einbuchtung, so daß die Na-Salze unter sich eine gleichmäßige, aber sehr schwache Einbuchtung und die K- und Rb-Salze ebenfalls eine unter sich gleichmäßige, aber jeweils stärkere Einbuchtung der äußeren Kurve des Elastogramms zeigen. In Tab. 3 ist für die einzelnen Kristalle die Größe der Einbuchtung durch das aus dem Elastogramm entnommene Verhältnis bb/d (s. hierzu Abb. 2a) wiedergegeben. bb/d läßt sich übrigens sehr einfach mittels der Beziehung $\sqrt{(c_{11} - c_{12})/2 c_{44}}$ aus den elastischen Konstanten (s. Tab. 1) berechnen. Auf diese Weise konnte in Tab. 3 auch für die Kristalle, für die kein experimentell gefundenes Elastogramm vorlag, das Verhältnis bb/d angegeben werden. Aus Tab. 3 ersieht man, besonders wenn man die Mittelwerte der einzelnen Kristallgruppen betrachtet, daß der Gang der durch bb/d bedingten Einbuchtung proportional mit dem Gang der durch das Verhältnis c_{12}/c_{44} gekennzeichneten Anisotropie der Bindung geht.

Bildlich und korpuskular kann man diese Verhältnisse vielleicht so beschreiben, daß die wenig beeinflußten Außenelektronen der großen Kationen und je ein Außenelektron der sechs benachbarten

Anionen in Wechselwirkung miteinander treten und somit eine Art Brücke in den Würfelrichtungen schaffen. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so sollte man bei Bestimmung der ElektronendichteVerteilung an diesen Stellen eine Restdichte finden, auf jeden Fall aber kein Absinken auf Null.

Der Unterschied der Elastogramme der Li-Verbindungen gegenüber den übrigen Alkalihalogeniden (also die Verdrehung der Beugungsfigur um 45°) deutet darauf hin, daß bei diesen Kristallen die stärkere Bindung nicht in den Würfelrichtungen, sondern in den Rhombendodekaederrichtungen (Würfelflächendiagonalen) liegt. Eine Bestätigung hierfür gibt die ElektronendichteVerteilung, wie sie von WITTE und Mitarbb.⁷ am LiF gemessen wurde. Danach besitzt das LiF-Gitter eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie zwischen Lithium- und Fluor-Ion und eine Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluor-Ionen. Da diese Brücken zwischen benachbarten Fluor-Ionen in den Rhombendodekaederebenen (Würfelflächendiagonalen) liegen, können sie die Drehung des Elastogramms um 45° bedingen. Weiterhin erklärt die hohe Elektronendichte zwischen Lithium- und Fluor-Ion die hohen Absolutwerte der elastischen Konstanten des LiF. Beachtet man noch, daß

⁷ J. KRUG, H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. phys. Chem. 4, 36 [1955].

beim Lithium-Ion, das nur 2 Elektronen in seiner äußeren Schale besitzt gegenüber 6 Elektronen bei den anderen Alkali-Ionen, die Zahl der Außenelektronen nicht mit der Koordinationszahl 6 des kubischen Gitters übereinstimmt, so deutet auch diese Tatsache auf eine abweichende Form des Elastogramms der Lithiumhalogenide hin.

Die vorstehenden Überlegungen sind ein erster Versuch zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Form des Elastogramms und dem Gitteraufbau bzw. den im Kristallgitter herrschenden Kräften. Um die Leistungsfähigkeit des Elastogramm-Verfahrens zu zeigen, ist in Abb. 8 a die bei Durchstrahlung eines CaF_2 -Einkristalles in Richtung einer Kristallachse erhaltene Beugungsfigur wiedergegeben, während Abb. 8 b eine an einem verzwilligten Kristall von CaF_2 erhaltene Beugungsfigur zeigt. Man erkennt deutlich, daß im letzten Fall sowohl die Interferenzfigur von Abb. 8 a auftritt, aber gleichzeitig eine zweite um einen Winkel von etwa 45° dagegen verdrehte Figur zu sehen ist.

Die hier besprochenen Elastogramme wurden von Herrn Dipl.-Phys. H. VOLKMANN im Rahmen einer Diplomarbeit in den Jahren 1953/54 aufgenommen und ausgewertet. Bei der Deutung des Zusammenhangs dieser Elastogramme mit den Gitterkräften hat mir Herr Dr. G. NITSCHMANN wertvolle Anregungen gegeben. Beiden Herren sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung herzlich gedankt.

Über Eu-Ionen in Erdalkalioxyden und -sulfiden

VON PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Brg.
(Z. Naturforsch. 12 a, 233—240 [1957]; eingegangen am 17. Dezember 1956)

Das früher nur kurz mitgeteilte Ergebnis¹ einer groben Rechnung, wonach die Bildungsarbeit bei der Ionisierung von Eu^{2+} , das in Erdalkalihalogeniden eingebaut ist, bei *allen* Erdalkalioxyden kleiner ist als bei *allen* Erdalkalisulfiden, wird durch eine Rechnung in höherer Näherung, bei der Polarisation und Verzerrung des Wirkkristalls berücksichtigt wird, bestätigt. Die sich ergebende Ionisierungsarbeit des Eu^{2+} ist in Übereinstimmung mit dem früheren Wert. Aus den berechneten Gitterverzerrungen wird verständlich, wieso der Wirkkristall auch „schlecht passende“ Fremdionen aufnehmen kann, die zur eigentlichen Mischkristallbildung ungeeignet sind.

Vor einigen Jahren konnten wir durch Berechnung der Änderung der Bildungsenergie beim Ablauf der Gleichung



(M = Erdalkalimetall; X = Chalkogen; Druck von X_2 in der Größenordnung von 1 Atm.) u. a. zeigen¹, daß das aus einer verwaschenen Bande bestehende Emissionsspektrum des Eu in den Erdalkalisulfid- und -selenidphosphoren dem zweiseitigen Eu zugeschrieben werden muß. Bezeichnete man mit *J* die unbekannte Ionisierungsarbeit $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

¹ P. BRAUER, Z. Naturforsch. 6 a, 562 [1951].