

den Probenhalter des Spektrographen gelegt und gemessen. Der Untergrund wurde mit frischen Filterpapierscheiben in sonst gleicher Anordnung und unter denselben Glanzwinkeln gemessen und von der bei den Eichproben gemessenen Gesamtintensität abgezogen. Dadurch wurde neben dem eigentlichen Untergrund auch die von Verunreinigungen der Unterlage, des Filterpapiers und des Probenhalters mit den zu analysierenden Elementen herrührende zusätzliche Strahlung und der in der anregenden Strahlung enthaltene charakteristische Anteil gleicher Wellenlänge exakt erfaßt. Eine geringfügige Beeinflussung der Fluoreszenzstrahlung durch Absorption im Filterpapier konnte durch die am Ende dieser Notiz angegebenen Korrektur berücksichtigt werden. Die Verwendung von Lösungen verschiedenen Verdünnungsgrades gestattete eine Kontrolle der Linearität der Beziehungen (2) und (3).

Die Intensitäten wurden durch Zählen von jeweils 256 000 Impulsen bei den Eichproben gemessen. Im System Eisen–Nickel konnte α mit einer Genauigkeit von 0,6% bestimmt werden. Dies ermöglichte die Analyse von Eisen–Nickel-Schichten einer Dicke von ca. 1000 Å und einer Größe von etwa 1 cm² in etwa 10 Minuten und mit einer Genauigkeit

$$\Delta C \approx C(1-C) \cdot 0,015; \quad C = C_1 = 1 - C_2. \quad (4)$$

Wegen der Linearität von (2) kann das Verfahren auch auf ternäre und höhere Legierungen angewandt werden. Bei einer ternären Legierungsschicht erhält man für die C_i die Bestimmungsgleichungen

$$C_1 = N_1/S, \quad C_2 = \alpha_{12} N_2/S, \quad C_3 = \alpha_{13} N_3/S, \quad (5)$$

$$S = N_1 + \alpha_{12} N_2 + \alpha_{13} N_3 = G_1 \varrho D.$$

Die Kalibrierungskonstanten werden wie oben beschrieben in zwei der drei binären Randsysteme bestimmt. Die im dritten Randsystem bestimmte Konstante

dient wegen

$$\alpha_{12} \cdot \alpha_{23} = \alpha_{13} \quad (6)$$

der Kontrolle der Messungen.

Eine andere Möglichkeit, aus Gl. (1) eine einfache lineare Beziehung zu erhalten, ist die stark verdünnte Lösung der zu analysierenden Legierung in einem Lösungsmittel. Der „pauschale“ Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}(\lambda, \lambda_i)$ ist dann praktisch allein durch das Lösungsmittel bestimmt und die Sekundäranregung wird ebenfalls vermieden. Ist nämlich

$$(\mu/\varrho)_L \gg C_i(\mu/\varrho)_i, \quad (7)$$

wo $(\mu/\varrho)_L$ der Massenabsorptionskoeffizient des Lösungsmittels und C_i die Konzentration der i -ten Komponente im Lösungsmittel ist, so hängt der Integrand in (1) ebenfalls nicht mehr von den Konzentrationen C_i ab und man erhält

$$N_i = G_i^* C_i \varrho$$

mit

$$G_i^* = A_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \mu_i(\lambda) N(\lambda) [1 - \exp(-\bar{\mu}_L D)] \cdot (1/\bar{\mu}_L) d\lambda. \quad (8)$$

Bei Analyse wäßriger Lösungen macht man zweckmäßigerweise $\bar{\mu}_L D \gg 1$ und erhält dann in guter Näherung

$$N_i = G_i C_i \varrho (1/\bar{\mu}_L). \quad (9)$$

Bei Verwendung von Filterpapier als „Lösungsmittel“ erhält man dagegen

$$N_i = G_i C_i \varrho D [1 - \exp(-\bar{\mu}_P D)] / (\bar{\mu}_P D). \quad (10)$$

Die Absorption im Filterpapier, $1 - \exp(-\bar{\mu}_P D)$, kann mit einer beliebigen Probe und einem darunter gelegten Filterpapier leicht für die verschiedenen charakteristischen Wellenlängen bestimmt werden.

Für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten danken wir Herrn R. MEILI und Herrn M. SCHÖNBÄCHLER.

Ein Beitrag zur Auswertung der kontinuierlichen Röntgen-Kleinwinkelstreuung monodisperser verdünnter Systeme

Von O. BRÜMMER und P. KLIMANEK *

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforsch. 16 a, 1098–1100 [1961]; eingeg. am 13. März 1961)

Es werden die mathematischen Grundlagen einer rechnerischen Methode zur Partikelformbestimmung aus der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung monodisperser, verdünnter Systeme angegeben. Das Verfahren kann auf einen Vergleich der experimentellen Intensitätsverteilung mit theoretisch berechneten Streukurven verzichten und stützt sich allein auf gewisse Streukurvenparameter, wie Streumassenradius für Volumen-

oder Querschnittsstreuung (Stäbchen), Teilchenvolumen oder -querschnitt usw. Ihre Gewinnung kann nach dem gegenwärtigen Stand der Kleinwinkeltechnik als hinreichend genau angesehen werden. Das Verfahren wird für Rotationsellipsoide und elliptische Zylinder durchgeführt. Zum Beleg für die Berechtigung der Methode dient ein Vergleich der von KRATKY und Mitarbeitern am γ -Globulin gewonnenen Ergebnisse mit dem Resultat, das die rechnerische Methode liefert. Dabei ergibt sich praktisch vollständige Übereinstimmung.

Eine der Hauptaufgaben der Auswertung von Kleinwinkeldiagrammen monodisperser verdünnter Systeme besteht darin, aus der experimentell ermittelten Winkelabhängigkeit der Streuintensität die geometrische Form der streuenden Partikeln abzuleiten. Ohne auf die in der Literatur¹ ausführlich behandelte Problematik die-

* P. KLIMANEK jetzt am Institut für Metallkunde und Materialprüfung der Bergakademie Freiberg.

¹ R. HOSEMAN, Erg. exakt. Naturw. 24, 142 [1951]. — R. HOSEMAN u. F. MOTZKUS, Makromol. Chem. 39, 79 [1960]. — A. GUINIER u. G. FOURNET, Small-Angle Scattering of X-

Rays, J. Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall Ltd., London 1955. — W. W. BEEMAN, P. KAESBERG, J. J. ANDEREGG u. M. B. WEBB, in Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1957, Bd. 22. — O. KRATKY, Angew. Chem. 72, 467 [1960]; Makromol. Chem. 35 A, 12 [1960].



ses Vorganges näher einzugehen, sei bemerkt, daß in den meisten Fällen ein Vergleich der experimentellen Streukurve mit theoretisch berechneten Standardkurven notwendig ist. Ein solcher Vergleich kann aber auch bei großer Sorgfalt unsicher werden, da aus verschiedenen Gründen¹ Abweichungen des realen vom theoretischen Streukurvenverlauf möglich sind.

Die vorliegende Mitteilung hat das Ziel, einen rein rechnerischen Weg zur Formbestimmung bei monodispersen verdünnten Systemen zu skizzieren, der einen Vergleich mit theoretischen Streukurven vermeidet. Vorausgesetzt wird lediglich, daß die Streukurve bis zu hinreichend kleinen Streuwinkeln registriert werden kann. Diese Bedingung — sie wird bei Verwendung einer modernen, nach dem Rahmenprinzip von KRATKY² gebauten Kleinwinkelkamera praktisch in den meisten Fällen erfüllt sein — gewährleistet dann

1. die Bestimmung des Partikeltyps (globulär, stäbchen- oder plättchenförmig) nach einer von POROD³ angegebenen Methode;

2. eine genügend genaue Ermittlung der Streumassenradien für die Volumen-, Querschnitts- oder Dickenstreuung und des Teilchenvolumens bzw. -querschnitts.

Im folgenden soll nun die mathematische Methode an je einer globulären und stäbchenartigen Partikelform erläutert werden. Fragen der praktischen Durchführung des Verfahrens, der Eindeutigkeit der Formbestimmung usw. sind einer ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten.

Verfahren bei globulären Teilchen

Beispiel: Rotationsellipsoide

Es seien der Streumassenradius R der Volumenstreuung und das Teilchenvolumen V bestimmt. Die Relationen

$$R = \gamma a = \left(\frac{2+v^2}{5} \right)^{1/2} a; \quad V = \frac{4\pi}{3} a^3 v$$

liefern dann den Zusammenhang

$$V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{\gamma} \right)^3 (5\gamma^2 - 2)^{1/2}. \quad (1)$$

Hierbei bedeuten a die Halbachse des Kreisquerschnitts der Ellipsoide, $v = c/a$ das Achsenverhältnis. Es ergeben sich

1. abgeplattete Rotationsellipsoide für $v < 1$,
2. Kugeln für $v = 1$,
3. gestreckte Rotationsellipsoide für $v > 1$.

Gl. (1) liefert nun nach einfacher Umformung eine reduzierte kubische Gleichung für $Z = \gamma^2$

$$Z^3 - 5 \left(\frac{4\pi R^3}{3V} \right)^2 Z + 2 \left(\frac{4\pi R^3}{3V} \right)^2 = 0.$$

Bei Lösung durch trigonometrische Funktionen wird die Hilfsgröße

$$\cos \varepsilon = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{5} \right)^{3/2} \frac{V}{R^3} = 0,111 \frac{V}{R^3} \quad (2)$$

eingeführt, die zur weiteren Diskussion bereits ausreicht. Wegen

$$\frac{V}{R^3} = \frac{4\pi}{3} 5^{3/2} \frac{v}{(2+v^2)^{3/2}}$$

gilt nämlich auch

$$\cos \varepsilon = 3^{3/2} \frac{v}{(2+v^2)^{3/2}} = 5,195 \frac{v}{(2+v^2)^{3/2}}. \quad (3)$$

$\cos \varepsilon = f(v)$ kann also unabhängig vom Experiment für beliebige Achsenverhältnisse berechnet werden.

Im speziellen Fall sucht man dann den aus Gl. (2) folgenden Wert $\cos \varepsilon$ in der aus (3) berechneten Tabelle bzw. Kurve auf und findet im allgemeinen Fall ($v=1$ ergibt die Kugel) zwei Achsenverhältnisse $v_{1,2} \leq 1$. Die Entscheidung über die reale Teilchenform läßt sich aus dem Streumassenradius R treffen. Unter formaler Annahme einer Kugelgestalt folgt aus dem Teilchenvolumen V ein Streumassenradius

$$R_0 = \left(\frac{3}{5} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} V^{1/3} = 4,81 \cdot 10^{-2} V^{1/3}. \quad (4)$$

Der Vergleich mit dem gemessenen Wert R ergibt:

1. für abgeplattete Ellipsoide ($v < 1$): $R(v) < R_0$,
2. für gestreckte Ellipsoide ($v > 1$): $R(v) > R_0$.

Verfahren bei stäbchenförmigen Teilchen⁴

Beispiel: Elliptische Zylinder

Man geht nun aus vom Streumassenradius G des Partikelquerschnitts und der Querschnittsfläche F . Die Relationen

$$G = \delta a = \left(\frac{1+w^2}{4} \right)^{1/2} a; \quad F = \pi a^2 w$$

führen auf den Zusammenhang

$$F = \pi \left(\frac{G}{\delta} \right)^2 (4\delta^2 - 1)^{1/2}. \quad (5)$$

Es bedeuten a die große Halbachse der Querschnittellipse, $w = b/a$ ihr Achsenverhältnis. Laut Definition G sind nur Werte $w \leq 1$ ($w=1$ entspricht dem Kreisquerschnitt) möglich.

Aus Gl. (5) folgt nun eine quadratische Gleichung für $Z = \delta^2$

$$Z^2 - 4 \left(\frac{\pi \cdot G^2}{F} \right)^2 Z + \left(\frac{\pi \cdot G^2}{F} \right)^2 = 0.$$

Die Lösung führt zum Endergebnis

$$\delta_{1/2} = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \frac{G^2}{F} \left\{ 1 \mp \left[1 - \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{F}{G^2} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (6)$$

² O. KRATKY, Z. Elektrochem. **58**, 49 [1954]. — H. FIEDLER, Naturwiss. **44**, 85 [1957]. — O. KRATKY, Z. Elektrochem. **62**, 66 [1958]. — O. KRATKY u. Z. SKALA, Z. Elektrochem. **62**, 73 [1958].

³ G. POROD, Acta Phys. Austriaca **2**, 255 [1948].

⁴ Wenn sich „ v “ wesentlich von 1 unterscheidet.

Man erhält für δ_1 [negatives Vorzeichen in (6)] die große Halbachse a , für δ_2 [positives Vorzeichen] die kleine Halbachse b der Querschnittsellipse:

$$a = \frac{G}{\delta_1} = \frac{(F/G)}{4,443[1 - (1 - 2,53 \cdot 10^{-2}(F/G^2)^{1/2})^{1/2}]}, \quad (7)$$

$$b = \frac{G}{\delta_2} = \frac{(F/G)}{4,443[1 + (1 - 2,53 \cdot 10^{-2}(F/G^2)^{1/2})^{1/2}]}. \quad (8)$$

Damit sind alle Parameter des Teilchenquerschnitts bestimmt. Zur Ermittlung der Partikellänge $L = 2H$ steht der Streumassenradius R der Volumenstreuung zur Verfügung. Es ist

$$R = \left(\frac{1,5 \cdot \frac{1}{2}(a^2 + b^2) + H^2}{3} \right)^{1/2} = \left(G^2 + \frac{H^2}{3} \right)^{1/2}.$$

Hieraus folgt

$$L = 2H = 12^{1/2}(R^2 - G^2)^{1/2} = 3,464(R^2 - G^2)^{1/2}.$$

Das Teilchenvolumen V geht in die Rechnung nicht ein und steht daher als unabhängige Kontrollgröße zur Überprüfung der Auswertung zur Verfügung.

Durchführung der rechnerischen Formbestimmung für elliptische Zylinder am Beispiel des γ -Globulins

Die Partikelform des elliptischen Zylinders konnte von KRATKY, POROD, SEKORA und PALETTA⁵ am Molekül des γ -Globulins nachgewiesen werden. Die in der Lite-

⁵ O. KRATKY, G. POROD, A. SEKORA u. B. PALETTA, J. Polym. Sci., **14**, 163 [1955], (zit. nach ⁶).

⁶ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Springer-Verlag, 4. Aufl. Berlin 1958, S. 482.

Bestimmung der Anionen-Leerstellen-Konzentration in NaCl-Kristallen nach Röntgen-Bestrahlung *

Von F. FRÖHLICH

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1100—1103 [1961]; eingeg. am 1. September 1961)

Die von BETHGE und Mitarbeitern¹ durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Realstruktur der NaCl-Kristalle zeigen, daß unter Anwendung besonderer Präparationsverfahren zur Abbildung von Oberflächenstrukturen mit Stufen atomarer Höhe zahlreiche Hinweise gegeben sind zum Zusammenhang zwischen atomarer Fehlordnung und Versetzungen. Hervorzuheben sind besonders Ergebnisse, die eine Bildung von Versetzungen aus größeren Lückenaggregaten, ent-

ratur⁶ mitgeteilten Werte der Streukurvenparameter

$$V = 1,98 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \quad \text{für die Volumenstreuung,}$$

$$R = 70 \text{ Å}$$

$$F = 8,60 \cdot 10^2 \text{ Å}^2 \quad \text{für die Querschnittsstreuung,}$$

$$G = 15 \text{ Å}$$

sollen daher zu einer ersten Überprüfung der oben entwickelten, rechnerischen Methode herangezogen werden. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt und werden mit dem Resultat der oben zitierten Autoren verglichen. (Dabei wurden F und V jeweils aus den Achsenwerten berechnet.)

Größe	KRATKY u. Mitarbb.	Rechnerische Methode
2 a	57 Å	57 Å
2 b	19 Å	19 Å
2 H	236 Å	237 Å
F berechnet	$\pi a b = 8,49 \cdot 10^2 \text{ Å}^2$	$\pi a b = 8,49 \cdot 10^2 \text{ Å}^2$
V berechnet	$2 \pi a b H = 2,00 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$	$2 \pi a b H = 2,01 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$

Die Übereinstimmung ist praktisch vollständig und damit die prinzipielle Brauchbarkeit der rechnerischen Methode erwiesen. Es sei noch vermerkt, daß die Berechnungen komplizierter werden, wenn die Teilchen unterschiedliche Größe besitzen (s. dazu auch die Arbeit von HOSEMAN und MOTZKUS¹).

Eine eingehende Diskussion der neuen Methode ist einer ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten, die sich in Vorbereitung befindet.

Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT danken wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

standen durch Fehlstellenkondensation im Kristall, wahrscheinlich machen. Zum weiteren Verständnis sind Aussagen über die Leerstellenkonzentration und deren Bildungsmechanismus notwendig.

Da das F-Zentrum heute mit großer Sicherheit als mit einem Elektron besetzte Anionenleerstelle aufgefaßt werden kann, sollte sich die Anzahl der Anionenleerstellen aus der bei der RÖNTGEN-Verfärbung eines vorgegebenen Kristalles erzielbaren F-Zentren-Konzentration bestimmen lassen, falls die während der Bestrahlung selbst erzeugten Leerstellen eliminiert und die Bildung komplizierterer Farbzentrenaggregate, die sich aus F-Zentren ableiten lassen², vernachlässigt werden können. Vor einiger Zeit hat RABIN³ aus der F-Zentren-Konzentration in Verbindung mit sehr empfindlichen Ausdehnungsmessungen an NaCl-Kristallen während der RÖNTGEN-Bestrahlung eine Abschätzung für die Anionenleerstellenkonzentration erhalten. Das Verfahren

* Über die hier mitgeteilten Ergebnisse wurde auf der Physikertagung in Bad Pyrmont (April 1961) vorgetragen; Phys. Verh. **12**, 33 [1961].

¹ Ein zusammenfassender Bericht erscheint in phys. stat. sol.

² H. PICK, Z. Phys. **159**, 69 [1960].

³ H. RABIN, Phys. Rev. **116**, 1381 [1959].