

Fehlordnungen im Aufbau kristalliner Stoffe, bestimmt aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen

Von M. E. STRAUMANIS

University of Missouri, School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri (USA)

zurzeit Gastprofessor (*Fulbright*) an der Technischen Hochschule Wien

Abstract

In this article a summary of the first attempts to determine n' (the actual number of molecules per unit cell in contrast to n , which gives the number of molecules in an ideal or sound lattice) by *precision* determination of the volume v of the unit cell, of the macroscopic density d of the substance and of its molecular weight M is given. The calculations of n' were made using the well known equation $n' = vdN_0/M$, where N_0 is the Avogadro Number. The methods of determination of v , d and M from experimental measurements and the errors of these determinations are discussed. The total error connected with the computation of n' and its significance is also mentioned.

The method permits to determine only an excess of interstitials or an excess of vacant sites in the lattice. At present the precision of such determinations is for instance in case of aluminum ± 8 atoms per 10,000 unit cells. If the number of defects calculated exceeds the number determined from error calculation, the respective defects are regarded to be present in the crystalline substance.

Attempts are made to explain strain hardening of aluminum and the width of certain phases in binary systems by the accumulation of interstitials and by the formation of vacancies.

1. Einleitung

Es ist ja allgemein bekannt, daß die Bestandteile, d.h. die Atome, Moleküle oder Ionen, aller kristallinen Stoffe ein wohlgeordnetes Gitterwerk ausbilden¹. Aus der Gittertheorie folgt ferner, daß die Elementarzellen kristalliner Stoffe, und das bezieht sich in erster Linie auf die Struktur der festen Elemente, und die der einfachsten chemischen Verbindungen eine *ganze Anzahl* n von Atomen oder Molekülen besitzen müssen. Z. B. bilden die Atome flächenzentrierter Metalle ein Gitterwerk aus, dessen Elementarzelle 4 Atome enthält: je eines der 8 Eckenatome ist 8 Zellen gemeinsam ($8 \times \frac{1}{8} = 1$)

¹ Siehe z. B. R. C. EVANS, *Einführung in die Kristallchemie* (Übersetzung von E. THILO), Verlag Barth, Leipzig 1952.

und jedes der 6 Flächenatome gehört 2 benachbarten Zellen ($6 \times \frac{1}{2} = 3$), also 4 im ganzen ($n = 4$).

Nun entsteht die Frage: Wie weit nähert sich die Wirklichkeit dieser Folgerung der Strukturtheorie? Gibt es flächenzentrierte Metalle, wo $n = 4,0000$ ist, was einem *idealen Aufbau* der flächenzentrierten Stoffe innerhalb der experimentellen Prüfungsmöglichkeiten entsprechen würde? Man kann sich leicht denken, daß infolge verschiedener Umstände, z. B. infolge metallischer Beimengungen – es gibt ja keinen absolut reinen Stoff –, das Gitter sich nicht mehr so ideal ausbilden wird. Bei der Abkühlung von flüssigen Schmelzen oder bei der thermischen Behandlung von Metallen werden sich die Fremdatome entweder an einzelnen Stellen konzentrieren oder sich in das Gitter des Hauptbestandteiles einbauen. Wenn nun die Fremdatome eine andere Größe als die Atome des Hauptbestandteiles besitzen, so wird sich diese Unstimmigkeit in einer *Deformierung* des idealen Gitters äußern. Die Deformierung kann eine Gitterstörung oder eine *Fehlordnung* hervorrufen. Diese kann in ganz allgemeinen Zügen so verstanden werden, daß sich Atome in *Zwischenstellungen*, also zwischen den regulären Atomlagen, hineinschieben oder daß sich im Gitter *Lücken* ausbilden. Auch die Kaltbearbeitung von Metallen oder von anderen kristallinen plastischen Stoffen kann eine Gitterstörung und eine Fehlordnung hervorrufen. Die Fehlordnungsfrage hat nicht nur eine theoretische Bedeutung, sondern auch eine praktische, da doch viele Erscheinungen der mechanischen Festigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit, auch das Problem der Herstellung von Transistoren von den auftretenden Fehlordnungen und Versetzungen abhängt².

² Siehe z. B. F. SEITZ, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, John Wiley & Sons, New York 1952, S. 3–76.

2. Die Untersuchungsmethode

Experimentell kann man nun an die *Fehlordnungsfrage* kristalliner Stoffe u. a. so herantreten, daß man das röntgenographische Molekulargewicht³ der in Frage kommenden Verbindung bestimmt und mit dem chemischen, aus den Resultaten der chemischen Analyse berechneten, vergleicht⁴. Es lassen sich daraus quantitative Schlüsse über das Ausmaß des Fehlbaues der Substanz ziehen⁵. Das Rechnen mit den Molekulargewichten ist aber wenig übersichtlich, man kann sich nicht gut die röntgenographischen und chemischen Atom- oder Molekulargewichte vorstellen. Besser in dieser Hinsicht ist die Zahl der Atome oder Moleküle per Elementarzelle. Bezeichnet man mit n' die Zahl der Bausteine per Zelle, die experimentell gefunden worden sind, und mit n die Zahl, die für den idealen Fall aus dem Gittertyp folgt (im Falle des flächenzentrierten Gitters ist $n = 4,0000$), so kommt man zu folgendem Schluß. Bei $n' > n$ sind Bausteine in Zwischengitterstellungen im Überschuß; ist innerhalb der Grenzen der Experimentalfehler $n' = n$, so ist die Zahl der Lücken gleich der der Bausteine auf Zwischengitterplätzen, oder auch der Gitterbau der Substanz möge ideal sein und schließlich bei $n' < n$ ist ein Überschuß von Lücken im Gitter vorhanden. Wie ersichtlich, kann durch diese Methode nur der *Überschuß* einer Fehlordnungsart festgestellt werden. ($n' - n$) gibt dann die Konzentration der Fehlstellen per Elementarzelle an. Der Überschuß an Zwischengitterplätzen ergibt sich als positiv, der der Lücken als negativ. Es wird also der Gesamteffekt, der durch die Defektstellen, einschließlich der *Versetzungen*, hervorgerufen wird, gemessen.

Zur experimentellen Bestimmung von n' wird die bekannte Beziehung, die zwischen der Dichte d und dem Volumen v der Elementarzelle der kristallinen Substanz und deren Atom- oder Molekulargewicht besteht, ausgenützt. Dieselbe Formel kann auch zur Berechnung der röntgenographischen Dichte und des Molekulargewichts gebraucht werden. Ist m das Gewicht eines Atoms eines Elementes und befinden sich n' Atome im Volumen v der Zelle, so ist

$$n' m = v d.$$

Um vom Gewicht des Atoms oder Moleküls aufs Atomgewicht oder Molekulargewicht M überzugehen, muß mit N_0 — der Avogadroschen oder Loschmidtschen Zahl — multipliziert werden, und für n' findet man dann den Ausdruck:

$$\begin{aligned} n' m N_0 &= v d N_0 \\ n' &= v d N_0 / M. \end{aligned} \quad (1)$$

3. Berechnung von n'

Zur Berechnung von n' müssen, wie aus (1) ersichtlich, das Volumen der Elementarzelle des Stoffes, dessen

Dichte und Molekulargewicht experimentell bestimmt werden. N_0 ist dagegen eine Konstante, deren Größe für alle kristallinen Stoffe gleich sein muß. Was nun die absolute Größe dieser Konstante betrifft, so ist diese mit einer ziemlichen Genauigkeit bekannt und liefert deshalb nur einen kleinen Betrag des mit der Bestimmung von n' verbundenen Gesamtfehlers.

a) Der wahrscheinlichste Wert von N_0

Lange Jahre hindurch ist von DU MOND, und später unter Mitarbeit von COHEN, N_0 auf sehr breiter Basis aus den besten Bestimmungen der verschiedensten Größen, in die diese Zahl eingeht, errechnet worden⁶.

Auch der Verfasser des vorliegenden Artikels hat es versucht, die Avogadrosche Konstante, durch SIEGBAHN⁷ für Messungen der Röntgenwellenlänge berechnet, unter Berücksichtigung des neuesten Wertes des Molekulargewichts des Kalkspates, inklusive des Einflusses der möglichen Verunreinigungen, genauer abzuschätzen. Ein Wert $N_0 = 6,024\ 03 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ in *chemischer* Skala wurde erhalten⁸. Weiter haben in letzter Zeit SMAKULA, KALNAJS und SILS versucht, aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen mehrerer Substanzen den wahrscheinlichsten Wert von N_0 zu berechnen⁹: $6,023\ 68 \cdot 10^{23}$ wurde gefunden, ein Wert, der sich gut mit dem nach DU MOND und COHEN deckt. Dieser Wert steht auch sehr nahe dem durch STILLE vorgeschlagenen¹⁰: $N_0 = 6,0237 \cdot 10^{23}$. Der vom Verfasser ermittelte Wert scheint demnach etwas zu hoch zu sein, doch wurde er in den Berechnungen von n' unter Erweiterung der Fehler-spanne [$N_0 = (6,0240 \pm 0,0003) \cdot 10^{23}$] beibehalten, so daß alle die besten Werte von N_0 hierdurch einbegriffen wurden.

b) Das Atom- bzw. Molekulargewicht

Bei n' -Bestimmungen von Elementen und Verbindungen von höchster Reinheit ist es vollständig klar, daß das entsprechende chemische Atom- oder Molekulargewicht des Stoffes gebraucht werden muß. Auch die entsprechenden massenspektroskopischen Atomgewichte¹¹ können gebraucht werden, zumal der Unterschied mit den chemischen nur sehr gering ist¹² und meistens in die Fehlerspanne der chemischen Verbindungen fällt.

Nicht so eindeutig sind die Molekulargewichte, wenn es sich um n' -Bestimmungen homogener *Mischkristalle* handelt. In diesem Fall ist man zur Berechnung der

⁶ Eine der letzten Veröffentlichungen: J. W. M. DU MOND und E. R. COHEN, *Rev. Mod. Physics* 25 (1953) 691.

⁷ M. SIEGBAHN, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Verlag Springer, Berlin 1931, S. 43.

⁸ M. E. STRAUMANIS, *Z. Physik* 126 (1949) 65; *Physic. Rev.* 92 (1953) 1155.

⁹ A. SMAKULA, J. KALNAJS und V. SILS, *Physic. Rev.* 99 (1955) 1947.

¹⁰ U. STILLE, *Physik. Bl.* 8 (1952) 397, 403; auch *Messen und Rechnen in der Physik*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 118, 327, 383.

¹¹ A. O. NIER, *Physic. Rev.* 77 (1950) 789.

¹² U. STILLE, *Messen und Rechnen in der Physik*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 293–5.

³ M. E. STRAUMANIS, *Z. Physik* 126 (1949) 49.

⁴ M. E. STRAUMANIS, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 82.

⁵ M. E. STRAUMANIS, *Amer. Mineralog.* 38 (1953) 662, 667.

Gewichte auf die chemische Analyse angewiesen und muß die dabei auftretenden Analysenfehler in Betracht ziehen. Handelt es sich um einen Substitutionsmischkristall, in dem einzelne Atome, Ionen oder Radikale des Trägergitters durch andere ähnlicher Größe ersetzt worden sind, so wird das mittlere Molekulargewicht des Kristalls zu- oder abnehmen, je nach dem Gewicht der ersetzenden Bausteine. Das mittlere Molekulargewicht M_m ergibt sich dann aus

$$M_m = p/(a_1 + a_2 + \dots a_n), \quad (2)$$

wo p die zur Analyse eingewogene Menge der kristallinen Substanz und $a_1, a_2 \dots a_n$ deren Bestandteile, ausgedrückt in g -Atom, g -Ion oder in g -Molekül, sind^{3,4}.

Hat man aber mit einem Mischkristall, in dem sich Bausteine auf Zwischengitterplätzen befinden, zu tun, so berechnet man das M_m am besten aus der chemischen Formel, die sich aus der Analyse der Substanz ergibt. Z. B. das Ti_2O_3 löst eine gewisse Menge von metallischem Titan, dessen Atome sich auf Zwischengitterplätze des Oxydgitters verteilen¹³. Die Formel für den erhaltenen Mischkristall folgt dann aus $2TiO_x$, wo x kleiner als 1,5 ist. Durch Anwendung von Gleichung (1) berechnet sich für $n' - n$ eine positive Differenz, die auf Moleküle des Gewichtes $2TiO_x$ in Zwischengitterlagen hindeutet. Die Zahl der Titanatome per Zellvolumen in diesen Lagen findet man dann leicht.

Wie ersichtlich, ist die Frage des chemischen Molekulargewichtes von Mischkristallen nicht so einfach, und man bedarf zur Berechnung des Gewichtes schon einiger Kenntnisse über die Art des vorliegenden Mischkristalls. Natürlich muß die feste Lösung homogen sein, denn beim Vorhandensein anderer Phasen in letzterer würden die Resultate nicht ganz richtig ausfallen. Soll dagegen der Unterschied im n' bei demselben Material im kaltbearbeiteten und rekristallisierten Zustand festgestellt werden, so dürfte das genaue Molgewicht von nur untergeordneter Bedeutung sein.

c) Die Dichte

Die experimentelle Bestimmung der Dichte ist neben der chemischen Analyse der Mischkristalle mit den größten Fehlern behaftet. Dabei fallen hier nicht nur die zufälligen Fehler, sondern auch die systematischen, ungewissen, und dabei einseitig, wie gleich gezeigt werden wird, ins Gewicht.

Ergibt sich nämlich für $n' - n$ eine negative Differenz (auf Lücken hindeutend), so kann dieses Resultat immer auf das Vorhandensein von gegen außen abgeschlossenen Haarrissen, Hohlräumen oder Lunkern, die durch die Sperrflüssigkeit nicht gefüllt werden können und die nichts Gemeinsames mit einer Fehlordnung im Kristall haben, zurückgeführt werden. Nur peinlich genaues Arbeiten und Wiederholen der Messungen kann über das Vorhandensein von Lücken entscheiden. Das erhaltene Resultat ist trotzdem mit großer Wahrscheinlichkeit ein Maximum.

¹³ M. E. STRAUMANIS und T. EJIMA, in Vorbereitung zum Druck.

Dagegen ist bei positivem $n' - n$ die Aussage immer positiv und stellt dabei ein Minimum dar, weil sie eben nur den Überschuß von Zwischenatomen über die Lücken darstellt. Findet man also Atome auf Zwischengitterplätzen, so ist der Befund sicher und höchstwahrscheinlich ein Minimum.

Von den Experimentalmethoden der Dichtebestimmung kommen hier mehrere in Betracht, von denen die Suspensions- oder Schwebemethode die genaueste ist. Hierbei wird das spezifische Gewicht einer schweren Flüssigkeit durch Mischen mit einer leichteren so abgestimmt, daß die zu untersuchende Substanz darin schwebt. Es ist dann das spezifische Gewicht der Substanz gleich dem der Flüssigkeit. Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann aber sehr genau bestimmt werden. Allerdings ist das Arbeiten nach dieser Methode nicht so einfach, wenn höchste Genauigkeit erzielt werden soll¹⁴. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten ist die Methode vom Verfasser so abgeändert worden, daß das Pycnometer mit der schweren Flüssigkeit und dem ausgelesenen, fehlerlos aussehenden und in der Flüssigkeit schwebenden Kristall direkt gewogen wird. Da nun das Gewicht und das Volumen des Pycnometers bei der gemessenen Temperatur genau bekannt sind, so läßt sich die Dichte der Flüssigkeit und somit die des Kristalls oder der Substanz leicht berechnen. Die Genauigkeit der Methode ist wenigstens $\pm 0,0003 \text{ g/cm}^3$, und eine Bestimmung kann etwa in 3 Stunden durchgeführt werden¹⁵.

Leider kann nun diese Methode nicht auf Substanzen von höheren Dichten als $4,25 \text{ g/cm}^3$ angewendet werden, da es keine schwerere, homogene und durchsichtige Flüssigkeiten mehr gibt. Zur Bestimmung der Dichten schwererer Substanzen hat sich in unserem Laboratorium das Wägen in zwei Medien bewährt, z. B. das Wägen der Substanz in Luft und in Benzol, woraus dann die Dichte der Substanz berechnet werden kann. Die Art der Ausführung der Bestimmungen ist eine verbesserte Methode nach BAKER und MARTIN¹⁶. Wesentlich ist hierbei, daß die Substanz äußerst fein zerrieben werden muß, um der Sperrflüssigkeit (Benzol) den Zugang zu den Kapillaren und Hohlräumen im Inneren der Körner zu gewähren. Das Verdrängen der anhaftenden Luft wird dabei durch Erschüttern und Abpumpen der Luft (bis zum Sieden des Benzols) gefördert. Dessenungeachtet ist die Genauigkeit solcher Dichtebestimmungen wenigstens vierfach kleiner ($\pm 0,0012 \text{ g/cm}^3$) als die durch die Schwebemethode gelieferte.

Eine sehr hohe Genauigkeit in der Dichtebestimmung (etwa $\pm 0,00003 \text{ g/cm}^3$) haben auch SMAKULA und SILS durch hydrostatische Wägung von Einzelkristallen erreicht¹⁷.

¹⁴ Siehe hierzu z. B. C. A. HUTCHISON, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 489; D. A. HUTCHISON, ebenda 13 (1945) 383; auch T. BATUECAS, *Nature* 165 (1950) 61, 173 (1954) 345.

¹⁵ M. E. STRAUMANIS, *Amer. Mineralog.* 38 (1953) 662.

¹⁶ I. BAKER und G. MARTIN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15 (1943) 279.

¹⁷ A. SMAKULA und V. SILS, *Physic. Rev.* 99 (1955) 1744.

d) Das Zellvolumen

Das Zellvolumen v kann leicht berechnet werden, wenn die Gitterkonstanten der Zelle genau bekannt sind. Die Genauigkeit der Bestimmung dieser Konstanten ist nun von vielen Umständen abhängig, und zwar in erster Linie von den Eigenschaften des Präparates selber, dann von der gebrauchten Methode und der Präzision der Apparatur. Es kommen hier nur Röntgenmethoden in Betracht.

Zum ersten Punkt ist zu sagen, daß die Präparate im Röntgenstrahl möglichst scharfe und intensive Linien liefern sollen, und zwar im Gebiet höchster Bragg-Winkel, so zwischen 80 und 87° (noch größere Winkel lassen sich technisch nicht einfach verwirklichen). Dieses Ziel kann meistens durch Verwendung einer der sieben gebräuchlichen Anoden (Cr, Fe, Co, Ni, Cu und manchmal auch Mo und Ti) in den Röntgenröhren erreicht werden. Auch muß für die Reduktion der Untergrundschwärzung der Filme durch Absorption der weicheren Fluoreszenzstrahlung, wenn eine solche auftritt, gesorgt werden. Es geschieht das am besten durch Abschirmen des Films mit einer dünnen Metallfolie. Eine Verschärfung der Linien kann ferner durch Ausglühen der Präparate (meistens in Form feiner Pulver), am besten im Hochvakuum erzielt werden, da dadurch die störenden inneren Spannungen beseitigt werden. Sind trotz aller dieser Maßregeln die Röntgenlinien nicht scharf genug oder fallen sie nicht über 80° , so ist nichts weiteres zu

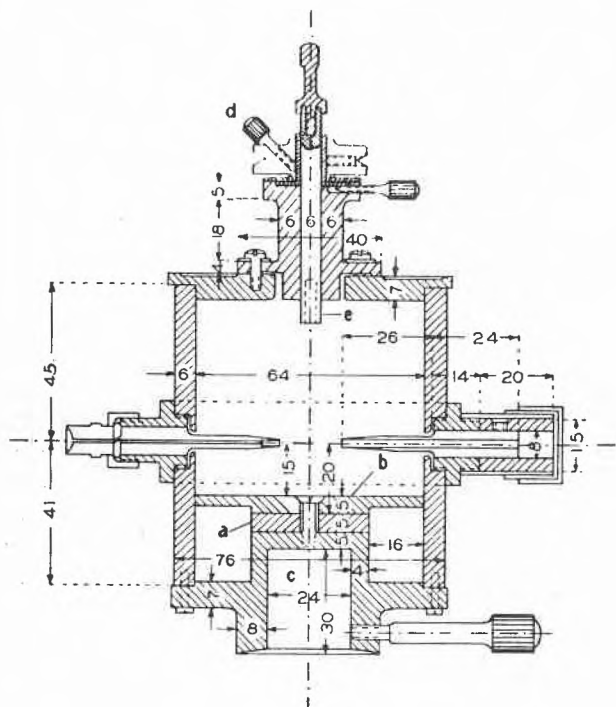


Abb. 1. Schnitt durch eine 64-mm-Präzisionskamera für Pulver- und Drehkristallaufnahmen. Maße in mm. Der Präparatsträger oder ein kleiner Goniometerkopf wird an die Achse e geschraubt. a und b verstellbarer Boden für breitere Filme. c Raum für den Stativbolzen, d Schraube zum Festhalten der Achse e (es kann der zentrierte und justierte Kristall in den Röntgenstrahl geschoben werden)

tun, und man muß sich mit einer geringeren Präzision der Gitterkonstantenbestimmung begnügen.

Von den Methoden zur Erzeugung der Röntgenlinien der Präparate zwecks genauer Messung der Beugungswinkel kommen hier nur drei in Betracht: 1. die Pulvermethode (meistens nach DEBYE-SCHERRER-HULL), 2. die Drehkristallmethode (DE BROGLIE-BERNAL-SEEMANN u. a.) und 3. die Spektrometer- und Zählrohrmethode (zuerst von BRAGG verwendet, weiterentwickelt durch BERTHOLD, der Firma Philips u. a.). Diese drei Methoden erlauben, die Beugungswinkel und mithin die Gitterkonstanten des Präparates mit höchster Präzision zu bestimmen, weil es hier möglich ist, die gewöhnlich auftretenden Fehler weitgehend auszuschalten. Es wird das erreicht durch sehr genaue Konstruktion der Kameras und durch Konstanthalten der Temperatur der Präparate während der Aufnahme. Die Gitterkonstanten der Stoffe ändern sich nämlich mit der Temperatur, und als Präzisionswerte sind nur diejenigen zu betrachten, die bei einer bestimmten, konstanten ($\pm 0,1^\circ$) Temperatur erhalten worden sind.

Die vom Verfasser und Mitarbeitern (IEVINŠ) vor mehr als zwanzig Jahren in Riga (Letland) entwickelte Methode zur Aufnahme von Pulverdiagrammen und Berechnung der Gitterkonstanten erfüllt die obigen Forderungen. Die genaue Beschreibung der Methode erschien im Jahre 1940¹⁸; außerdem ist sie noch durch KLUG und ALEXANDER¹⁹ und durch BUERGER und AZÁROFF²⁰ erörtert worden. Um eine weitere noch genauere Ausstattung der Methode hat sich dann WEYERER bemüht²¹. Die Umstände, die zur Steigerung der Genauigkeit der DEBYE-SCHERRERSCHEN Methode beitragen, sind wie folgt: 1. die präzise Konstruktion der Kamera (64 mm im Durchmesser, siehe Abb. 1 und 2), die ein sehr dünnes Pulverpräparat (Durchmesser $\sim 0,1$ bis $0,12$ mm) genau in der Längsachse der Kamera enthält; 2. das besondere Einsetzen des Films, das asymmetrische Aufnahmen liefert (Abb. 4), die Vorteile des VAN ARKEL-SCHEN Verfahrens einbegreift und die Filmschrumpfung bei der Berechnung der Beugungswinkel eliminiert; 3. die Erzeugung schärfster durch Absorption so gut wie nicht verschobener Pulverlinien oder Einkristallreflexe unter hohen Winkeln und 4. die Konstanthaltung der Temperatur ($\pm 0,02^\circ\text{C}$) der Präparate (Thermostat, siehe Abb. 3).

Unter solchen Umständen kann eine Präzision von $1:200\,000$, sogar bis $1:400\,000$ erzielt werden²². Der durch die Methode verwendbare Temperaturbereich liegt zwischen 0 und 70° (bei höheren Temperaturen

¹⁸ M. E. STRAUMANIS und A. IEVINŠ, *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*, Verlag Springer, Berlin 1940.

¹⁹ H. P. KLUG und L. E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley, New York 1954, S. 454.

²⁰ L. V. AZÁROFF und M. J. BUERGER, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co., New York 1958.

²¹ H. WEYERER, *Z. angew. Physik VIII* (1956) 202, auch 297; derselbe, ebenda *VII* (1955) 536.

²² M. E. STRAUMANIS und C. C. WENG, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 367.

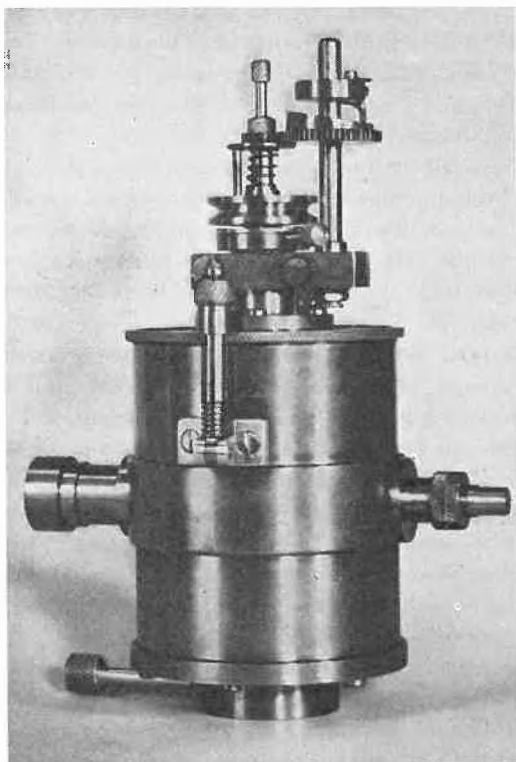


Abb. 2. Das Äußere der Kamera. Auf dem Deckel ist eine Vorrichtung, die erlaubt, das Präparat im Inneren der Kamera zu rotieren und gleichzeitig parallel zur Längsachse zu pendeln bzw. längs Schraubenlinien zu bestrahlen zwecks Erzielung gleichmäßiger Interferenzen bei größerem Korn der Präparate

erfolgt allgemeine Filmschwärzung), doch genügt dieser, um die Ausdehnungskoeffizienten von Präparaten bis sogar auf $\alpha = 1,10^{-6}$ hinunter zu bestimmen.

Das Verdienst die Spektrometernmethode mit Geigerzählrohr zu Gitterkonstantenbestimmungen der obigen Präzision angepaßt zu haben, gebührt SMAKULA und KALNAJS²³.

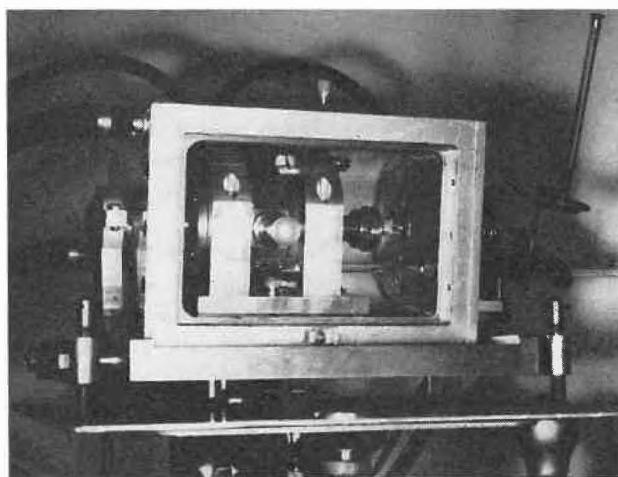


Abb. 3. Geöffneter Thermostat mit Kamera. Rechts eine andere Einrichtung, die es erlaubt das Präparat in der Mitte der Kamera längs Schraubenlinien zu bestrahlen. Temperaturablesung mit einer Lupe

²³ A. SMAKULA und J. KALNAJS, *Physic. Rev.* 99 (1955) 1737.

e) Fehlerrechnung

Wenn nun nach der experimentellen Bestimmung von v , d und M nach Gleichung (1) n' berechnet worden ist, so entsteht die Frage, wie zuversichtlich die erhaltenen Resultate sind, zumal es sich meistens nur um ganz kleine Differenzen $n' - n$ handeln kann.

Hierzu ist es notwendig, nicht nur die Fehler oder die Präzision der Einzelmessungen zu kennen, sondern auch das Ausmaß des Einflusses dieser Einzelfehler auf das Endresultat n' .

Der wahrscheinlichste Fehler s der Einzelmessungen wird aus diesen Messungen selbst nach den gebräuchlichen Methoden berechnet²⁴, da doch zur Bestimmung einer der obigen Größen zur Erhöhung der Präzision mehrere Messungen durchgeführt werden müssen. Der wahrscheinlichste zufällige Fehler der Einzelmessungen wird dann einfach nach der Formel

$$s = \pm 0,675 \sqrt{\sum \Delta^2 / (n - 1)} \quad (3)$$

berechnet, wo $\sum \Delta^2$ die Summe der quadrierten Abweichungen der Messungen vom arithmetischen Mittelwert und n die Zahl der Messungen bedeuten.

In Gleichung (1) gehen nun drei solche Variablen ein, und auch N_0 ist mit einem Zufallsfehler behaftet. Durch logarithmische Differentiation der Gleichung gelangt man zum totalen relativen Fehler $\frac{\Delta n'}{n}$, der sich aus der Summe der relativen zufälligen Fehler der einzelnen Variablen zusammensetzt. Um jedoch zum mittleren relativen Fehler, oder man könnte ihn auch den wahrscheinlichsten Fehler nennen, zu gelangen und zudem noch den systematischen Fehler in diesen einzubeziehen, so ist es sicherer, den Ausdruck (4) zur Berechnung des Gesamtfehlers von n' zu benutzen:

$$\Delta n' = \pm n' \left[\left(\frac{3 \delta a}{a} f_1 \right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d} f_2 \right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M} f_3 \right)^2 + \left(\frac{\delta N_0}{N} f_4 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Die Gleichung (4) ist hier auf den Fall eines kubischen Kristalls ($v = a^3$) angewandt, und es sind $\frac{\delta a}{a}$, $\frac{\delta d}{d}$... die relativen Fehler der Messungen von a , d usw., wobei δa , δd ... = s aus Formel (3) berechnet werden können. Durch die Faktoren f_1, f_2 ... soll auch der systematische Fehler, mit dem ja alle Messungen behaftet sind, in den Gesamtfehler $\Delta n'$ einbezogen werden. Es muß nun der Intuition des Forschers überlassen werden, die Größe der systematischen Fehler abzuschätzen, da es leider keine Möglichkeit gibt, diese irgendwie zu berechnen. Nimmt man an, daß z. B. $f_4 = 1$ ist, so ist damit gemeint, daß der systematische Fehler innerhalb der Fehlergrenzen des Zufälligen liegt. Wird $f_2 = 3$ gesetzt, so versteht es sich, daß die Dichte der Substanz innerhalb des berechneten dreifachen zufälligen Fehlers $3s$ fallen

²⁴ Siehe z. B. KOHLRAUSCH; auch Y. BEERS, *Theory of Error*, Addison-Wesley, Cambridge (Mass.) 1953.

wird, wenn z. B. die Messungen in anderen Laboratorien und durch andere Forscher, aber nach derselben Methode und Genauigkeit der Arbeit, wiederholt werden würden.

Der Sinn der Gleichung (4) ist nun folgender: Den Messungsergebnissen von n' kommt *nur dann eine Realität zu*, wenn

$$|n' - n| > |\Delta n'| \quad (5)$$

ist. Wenn aber die absolute Größe von $n' - n$ ebenso groß wie das nach (4) berechnete $\Delta n'$, oder wenn sogar $|n' - n|$ kleiner als $|\Delta n'|$ ausfällt, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß in der Substanz ein Überschuß von Defekten einer Art vorhanden ist, sehr klein, mithin gleich Null.

Kleine Unterschiede zwischen $|n' - n|$ und $|\Delta n'|$ sind somit immer mit Zweifeln verbunden, besonders, wenn die Faktoren $f_1, f_2 \dots$ zu niedrig angesetzt worden sind.

4. Die n' -Bestimmungen

Es gibt nicht viele Messungen auf diesem Gebiet, weil eben dazu äußerste Präzision in der Bestimmung von v und d und mithin auch von M notwendig ist. Sehr genaue Messungen mit einigen Elementen sind in letzter Zeit durch SMAKULA, KALNAJS und SILS vorgenommen worden, jedoch sie berechneten nicht n' , sondern d_x (die Röntgendichte) nach Gleichung (1) und verglichen diese mit der makroskopischen Dichte^{9,25}. Die Unterschiede ergaben den Dichtendefekt. Obgleich diese Berechnungsweise gleichwertig der von n' ist, sind doch

gegeben worden³¹. Den Einfluß von Fremdionen in Ionenkristallen betrachtet BRAUER³².

a) Das NaCl

Die Messungen des Verfassers zeigten, daß sich in diesem Salz etwa $3,0$ bis $9,1 \cdot 10^{18}$ Leerstellen pro cm^3 befinden⁵. Es wurde dabei angenommen, daß einem jeden Ion des NaCl eine Leerstelle zukommt. Wie schon gesagt, stellt diese Zahl ein Maximum dar, weil es sehr gut möglich ist, daß ein Teil dieser Leerstellen durch Risse oder andere submikroskopische Hohlgebilde, die während der Dichtemessungen nach der Schwebemethode nicht mit der schweren Flüssigkeit (Bromoform, verdünnt mit Alkohol) gefüllt wurden, eingenommen wird. Es ist deshalb interessant, diese Resultate mit denen nach gänzlich anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen. SEITZ³³ schätzt die Anzahl der Defekte in sublimierten NaCl-Schichten auf $10^{18}/\text{cm}^3$. ETZEL und MAURER³⁴ finden $1,0 \cdot 10^{17}$ positiven Ionen gehörende Lücken per cm^3 bei Temperaturen unter 550° . Aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten berechnet BRECKENRIDGE³⁵ eine Konzentration von $2,1 \cdot 10^{17}$ Lücken/ cm^3 im Kochsalz bei 85°C . Schließlich fanden SAKAGUCHI und SUITA³⁶ aus elektrischen Messungen eine Konzentration von 10^{17} bis 10^{19} Lücken/ cm^3 in mit Röntgenlicht bestrahlten Alkalihalogenidkristallen. Wie aus den letzten Beispielen ersichtlich, stimmen die Resultate mit denen nach der Gitterkonstanten-Dichtemethode erhaltenen so ziemlich überein³⁷.



Abb. 4

- a) Asymmetrisches Faserdiagramm eines kalt gezogenen Al-Drahtes (Fasern parallel der Drehachse)
b) Diagramm senkrecht zur Faserachse. Die letzten Doublets (rechts) sind $333\alpha_1$ und α_2 , Cu-Strahlung

die erhaltenen Dichtendefekte weniger übersichtlich. An Untersuchungen geringerer Genauigkeit, besonders an durch Strahlung beschädigtem Material, fehlt es aber in letzter Zeit nicht^{26,27,28,29,30}. Eine gute Übersicht über Fehlordnungszustände ist von HAUFFE und ILSCHNER

b) Das Aluminium

99,99prozentiges Aluminium wurde in Form hartgezogener und rekristallisierter und bis auf $0,1$ mm im

²⁵ A. SMAKULA und J. KALNAJS, *Lab. Insulation Res. MIT, Techn. Rep.* 122 (1957).

²⁶ Siehe z. B. C. W. TUCKER jr. und J. B. SAMPSON, *Acta Metallurg.* 2 (1954) 433; dieselben, *Bull. Amer. Physic. Soc.* 29 (1954) 20.

²⁷ A. J. OPINSKI, *J. Metals* 6 (1954) 913.

²⁸ J. S. KOHLER und F. SEITZ, *Z. Physik* 138 (1954) 238.

²⁹ D. BINDER und W. J. STURM, *Physic. Rev.* 96 (1954) 1519.

³⁰ TH. HEUMANN und W. WILKE, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1154.

³¹ K. HAUFFE und B. ILSCHNER, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 467.

³² P. BRAUER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 744.

³³ F. SEITZ, *Rev. Mod. Physics* 18 (1946) 384, 23 (1951) 328, 335, 336, 26 (1954) 7.

³⁴ H. W. ETZEL und R. J. MAURER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1003.

³⁵ R. G. BRECKENRIDGE, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 958, 966.

³⁶ K. SAKAGUCHI und T. SUITA, *Techn. Rep. Osaka Univ.* 2 (1952) Nr. 43, 177.

³⁷ Siehe auch W. T. BARRETT und W. E. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 366.

Durchmesser mit Flußsäure abgeätzter Drähte untersucht¹³. Es wurden dabei drei Reihen von Aufnahmen in der Kamera (siehe Abb. 2 und 4) gemacht, und zwar mit rekristallisiertem Draht, dann beim Drehen eines harten Drahtes um die Faserachse und beim Drehen eines dünnen Ausschnittes des Drahtes (senkrecht zur Faserachse) im Röntgenstrahl. Dabei war es bemerkenswert, daß alle Präparate scharfe Diagramme (Abb. 4) lieferten, aus denen es möglich war, die Gitterkonstanten und den d -Wert nach BRAGG senkrecht zur Drahtachse und in Richtung dieser Achse genau zu bestimmen.

Die Dichten der Drähte wurden nach der Schwebemethode bestimmt. Die folgenden Zahlen wurden für die Gitterkonstanten, Dichten und nach Gleichung (1) berechneten n' -Werte für rekristallisiertes 99,99prozentiges Aluminium bei 25 °C erhalten:

Gitterkonstante a_{25} in Å		4,04947 ± 0,00004*
Dichte d_{25} in g/cm ³ {	ganzer Draht	2,6992 ± 0,0009 *
	Inneres	2,6993 ± 0,0005 *
n' in Atomen/Zellvolumen (Gleichung 1)		4,00213
Zwischenatome ($n' - n$)/Zellvolumen		+ 0,00213 ± 0,0008**

* Wahrscheinlichster Fehler nach Gleichung (3); ** mittlerer nach Gleichung (4)

Es befinden sich somit im rekristallisierten Aluminium Atome auf Zwischengitterplätzen. Zieht man aber das höhere massenspektrographische Gewicht des Aluminiums und eine kleinere Zahl N_0^9 in Betracht, so ergibt sich als Mittelwert $(n' - n) = 0,0018 \pm 0,0008$ Atome per Zellvolumen oder 18 Atome in Zwischengitterstellungen per 10,000 Elementarzellen. Der nach Gleichung (4) berechnete Fehler erlaubt zu folgern, daß nach der Methode noch 8 Al-Zwischenatome auf je 10,000 Elementarzellen entdeckt werden können. Demnach sind die 18 berechneten Atome vollständig real. Es ist sehr möglich, und zwar bestätigen es teilweise die Berechnungen, daß die Zahl der Zwischenatome von der Vorgeschichte bezüglich Wärmebehandlung und von der Reinheit des Metalles abhängig ist.

Für einen hartgezogenen Aluminiumdraht derselben Reinheit wurden nun folgende Zahlen bei 25 °C erhalten:

Gitterkonstante in Å in Richtung \perp zur Drahtachse		4,04963 ± 0,00004
Gitterkonstante in Å \parallel zur Drahtachse		4,04944 ± 0,00003
Dichte in g/cm ³ für den ganzen Draht		2,7004 ± 0,0002
n' in Atomen/Zellvolumen		4,0040
Zwischenatome ($n' - n$)/Zellvolumen		+ 0,0040 ± 0,0008

Es folgt aus den Zahlen, daß durch die Kaltverformung ein Teil der Aluminiumatome auf Zwischengitterstellungen (mindestens 40 Atome auf 10,000 Zellen) gedrängt wird und daß infolgedessen die Dichte des Aluminiums, im Gegensatz zu früheren Messungen, steigt. Das Ansteigen der Zahl der Zwischenatome ruft

dann die Verfestigung des Metalles hervor, was mit den von SCHMID³⁸ und BOAS³⁹ entwickelten Ansichten über den Verfestigungsprozeß übereinstimmt.

c) Das Ti im Ti₂O₃

Die Phase Ti₂O₃, innerhalb des Systems Titan-Sauerstoff, wurde zuerst von EHRlich⁴⁰ beschrieben. Sie hat einen ziemlich engen Existenzbereich, der sich von 32,5 bis 34,5 Gew. % Sauerstoff erstreckt. Die genaue Zusammensetzung, Ti₂O₃ entsprechend, befindet sich bei 33,38 % Sauerstoff, beinahe in der Mitte der Phase. Links von dieser Linie enthält das Trioxyd einen Überschuß von metallischem Titan, rechts davon ist Mangel an diesem Element vorhanden, oder Sauerstoff befindet sich im Überschuß. Nur der Teil der Phase, den Titanüberschuß enthaltend, wurde auf n' untersucht. Hierzu

wurden drei Präparate im Bereich von 32,2 bis 33,4 % Sauerstoff hergestellt und deren Dichten und Gitterkonstanten bei konstanten Temperaturen gemessen. Das chemische Molekulargewicht der Präparate wurde aus der Zusammensetzung nach der experimentellen Bestimmung des Überschusses an metallischem Titan in den Präparaten berechnet (siehe S. 137)¹³. Da das Ti₂O₃ im hexagonal-rhomboedrischen System kristallisiert, ist hier Abstand genommen, die beiden Gitterkonstanten anzuführen. Dafür ist in Tabelle 1 das Volumen der Elementarzelle v erwähnt. Die Tabelle zeigt, daß die Konzentration der Moleküle auf Zwischengitterplätzen mit dem Gehalt des freien Titans in den Präparaten stark ansteigt. Extrapoliert man auf einen Gehalt an metallischem Titan gleich Null, so findet man noch immerhin $n' - n = + 0,03$ Moleküle Ti₂O₃ auf Zwischengitterplätzen im Trioxyd der theoretischen Zusammen-

setzung (es sind 6 Moleküle in der hexagonalen Elementarzelle).

³⁸ E. SCHMID und W. BOAS, *Kristallplastizität*, Verlag Springer, Berlin 1935; englische Ausgabe: Hughes, London 1950.

³⁹ W. BOAS, *Physics of Metals and Alloys*, John Wiley, New York 1949, S. 131, 132, 136.

⁴⁰ P. EHRlich, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 362.

Tab. 1. Anzahl der Moleküle n' in drei Ti_2O_3 -Präparaten (hexagonale Zelle) bei 25 °C

Präparat	Metallisches Titan in Gewichts- %	M	v_{25} in \AA^3	d_{25} in g/cm^3	n' in Molek./Zellvolumen
A	0,8	$143,25 \pm 0,05$	313,00	$4,5988 \pm 0,0020$	6,055
B	1,45	142,84	312,95	$4,6060 \pm 0,0011$	6,079
C	3,67	141,24	312,54	$4,6134 \pm 0,0015$	6,150

Die Fehlerrechnung zeigt, daß dieses Resultat glaubwürdig ist, weil n' mit einer Genauigkeit von weniger als 0,01 bestimmt werden kann. Bei Vergrößerung des Gehaltes an metallischem Titan im Trioxyd bis zu 3,67 % wächst die Konzentration auf Zwischengitterplätzen bis auf 0,15 Moleküle per Zelle. Daraus berechnet sich die Zahl der metallischen Titanatome zu etwa 3 auf 10 Elementarzellen auf der Titanseite der Phase. Folglich sind von den 3,67 % des überschüssigen Titans nur 1,63 % auf Zwischengitterplätze gelangt, während der Rest höchstwahrscheinlich das reguläre Gitter fortsetzte oder dessen Lücken füllte. Da nun der Einbau solch verhältnismäßig großer Ti-Mengen das Trägergitter (des Ti_2O_3) stark deformieren muß, so ist die Ausbildung eines neuen Gitters (TiO) bei noch weiterer Vergrößerung des Ti-Gehaltes verständlich. Weiter ist es glaubwürdig, daß bei einem steigenden Überschuß an Sauerstoffionen sich im Trägergitter (Ti_2O_3) immer mehr Lücken ausbilden werden, die dann schließlich zur Unstabilität und zum Zerfall des Gitters auf der Sauerstoffseite der

Phase führen. Ein neues Gitter, der Phase Ti_3O_5 angehörig, bildet sich dann aus. Die Gründe für einen gewissen Existenzbereich einer Phase sind hiermit gegeben.

5. Schluß

Die Gitterkonstanten-Dichte-Methode erlaubt, in die Regelmäßigkeit des Aufbaues der kristallinen Materie einen Blick zu tun, wenn auch dadurch nur festgestellt werden kann, ob im Gitter ein Überschuß von Lücken oder von Bausteinen auf Zwischengitterplätzen vorhanden ist. Dessenungeachtet können daraus Schlüsse bezüglich der Verfestigung von Metallen bei der Kaltbearbeitung und bezüglich der Existenzbereiche von Phasen in binären und vielleicht auch in höheren Systemen gezogen werden. Ob die Methode auch in rein metallischen Systemen aufklärend wirken wird, können nur die weiteren Untersuchungen zeigen. Jedenfalls lohnt es sich, n' -Bestimmungen an einer möglichst großen Zahl von Elementen und gut kristallisierenden Verbindungen durchzuführen.