

Über die Bestimmung der Verteilung der Kristallite in Fasern auf direktem und indirektem Wege.

Von Yukichi GO.

(Eingegangen am 5. Mai 1940.)

Inhalt.

1. Einleitung	239
2. Direktbestimmung der Kristallitverteilung	240
a) Direktbestimmungsversuche unter Benutzung der diatropen Reflexe von einer Schiefaufnahme	240
b) Röntgengoniometer für die Polykristalluntersuchung	242
(i) Kratky'sches Goniometer	242
(ii) Experimentelle Schwierigkeiten des Apparates	243
c) Direktbestimmung der Kristallitverteilung aus den diatropen Reflexen mit einer Schwenkkamera	244
d) Anwendungsmöglichkeiten der diatropen Reflexe für die Direkt-Bestimmung	246
3. Indirektbestimmung der Kristallitverteilung	247
a) Vereinfachung der Intensitätsformel $I \propto \left \frac{d\omega_1}{d\delta} \right + \left \frac{d\omega_2}{d\delta} \right $	248
b) Verallgemeinerung der Kratky'schen Intensitätsformel	250
c) Vereinfachte Ableitung nach dem Matano'schen Prinzip unter Benutzung des Reflexionskreises und Netzebenenkreises	252
d) Zusammenstellung und Vergleich der drei verschiedenen Ableitungsprinzipien und zwei Intensitätsformeln	254
e) Experimentelle Prüfung unter Anwendung von Doppeldreh-Kristall-Aufnahmen des Pentaerythrit-Einkristalls	254
4. Zusammenfassung	258

1. Einleitung. Um den Ordnungsgrad der Kristallite in Fasern quantitativ zu messen und zu vergleichen, habe ich vor einiger Zeit für Zwecke der Praxis eine nach röntgenographischer Methode erhaltene Grösse H für den Parallelitätsgrad der Kristallite vorgeschlagen.⁽¹⁾ Wie damals schon gesagt wurde, ist es sehr wichtig, eine geeignete Interferenz für die Intensitäts-Photometrierung auszuwählen. Obwohl die Interferenz der diatropen Ebene hierfür theoretisch am richtigsten ist, wurde eine stärkste Aequator-Interferenz für die praktische Messung angewendet, weil erstens die diatrope Interferenz die Intensitätsverteilung gerade am Pol der Lagenkugel nicht richtig zeigt, zweitens ihre schwache Intensität ungünstig ist und drittens der Einfluss der Nachbarinterferenzen unvermeidlich wird.

Der Parallelitätsgrad der Kristallite wurde nach folgender Gleichung aus der Halbwertsbreite H° der Energie-Verteilungskurve längs des Debye-Scherrer-Kreises einer stärksten Aequator-Interferenz berechnet:

$$\text{Parallelitätsgrad} \quad H = \left(\frac{90^\circ - H^\circ/2}{90^\circ} \right) \times 100 \quad (1)$$

(1) Y. Go und T. Kubo, *J. Soc. chem. Ind. Japan*, **39** (1936), 458.

Einerseits wurde nun, unter Anwendung der oben angegebenen Grösse H , eine Diskussion der mechanischen Eigenschaften der Fasern sowie des Einflusses der Herstellungsweise der künstlichen Seide und Zellwolle und auch des Einflusses von chemischen und mechanischen Einwirkungen auf den Orientierungsgrad der Kristallite vorgenommen, und zwar hauptsächlich vom Standpunkt der Praxis aus.

Die theoretisch exakte Behandlung der Beziehung zwischen der Verteilung der Kristallite und den mechanischen Eigenschaften der Fasern ist keine leichte Aufgabe und die Grösse H ist natürlich nicht für diesen Zweck, sondern nur für den praktischen

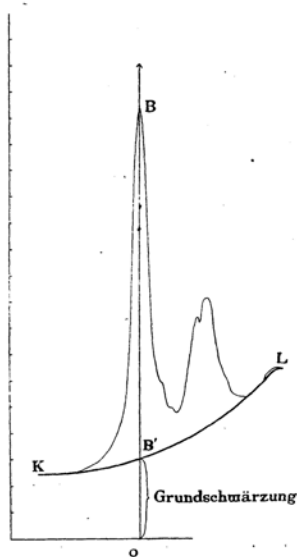


Fig. 1.

Vergleich entwickelt worden. Für die praktische Messung ist es vor allem notwendig, dass sie zunächst einmal möglichst einfach ist und dass die erhaltenen Resultate soweit wie möglich von subjektiven Fehlern frei sind. Durch die Photometrierung nach radialer Richtung kann man doch die Grundschwärzung gerade für den angewendeten Debye-Scherrer-Kreis feststellen, wie es in Fig. 1 zu sehen ist, und es ist doch möglich, wie es von W. A. Sisson und G. L. Clark⁽²⁾ schon im Jahre 1933 versucht worden ist, auf verschiedene Weise den Orientierungsgrad der Kristallite unter Berücksichtigung der Grundschwärzung quantitativ zu vergleichen. Aber leider ergibt sich hier die Möglichkeit von subjektiven Fehlern, weil man die Kurve der Grundschwärzung $LB'K$ durchziehen muss, und wenn man diesen Fehler ausschalten will, ist es notwendig, nicht nur nach einer radialen Richtung, sondern nach verschiedenen radialen Richtungen zu photometrieren und aus den ganzen Messungen die wahrscheinlichste Grundschwärzung festzustellen. Aber ein solches Vorgehen ist wegen seiner Langwierigkeit für die praktische Messung schon nicht mehr geeignet. Über die Natur der Verteilungskurve der Kristallite in nativen und künstlichen Fasern wird bei anderer Gelegenheit noch näher diskutiert werden.

Andererseits wurden theoretische Erörterungen über die Intensitätsverteilung der Faserdiagramme vorgenommen, und zwar hauptsächlich für den Fall der indirekten Bestimmung der Verteilung der Kristallite.

Im Folgenden werden nun neue Versuche zur direkten Bestimmung der Kristallitverteilung durch Verbesserung der Aufnahmetechnik besprochen und nachher werden die von verschiedenen Autoren abgeleiteten mathematischen Behandlungen für die Indirekt-Bestimmung der Kristallitverteilung weiter entwickelt und ihre Ableitungsprinzipien verglichen.

2. Direktbestimmung der Kristallitverteilung. (a) *Direktbestimmungsversuche unter Benutzung der diatropen Reflexe von einer Schiefaufnahme.* Obwohl die Anwendung der diatropen Reflexe für die praktische Messung aus den oben schon erwähnten drei Gründen nicht geeignet ist, kann man für den Zweck der theoretisch exakten Untersuchung doch weiter versuchen, die diatropen Reflexe auszunutzen. Wie in Fig. 2 zu sehen ist, liegen die Repräsentationspunkte der diatropen Reflexe auf der Lagenkugel (die Durchstossunkte der Normalen der diatropen Ebenen an der Kugeloberfläche) bei einer realen einfachen

(2) W. Sisson und G. L. Clark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edition*, **5** (1933), 296.

Faserstruktur in der Nähe des Poles F. Die Dichteverteilungskurve D dieser Punkte zeigt definitionsgemäss die Verteilung der Normalenrichtungen von den in Frage kommenden diatropen Ebenen und gleichzeitig auch die wirkliche Verteilung der Kristallite in der Faser.

Die Kurve der Intensitätsverteilung der diatropen Reflexe auf den Faserdiagrammen ist aber nicht identisch mit der Kurve D, sondern sie zeigt nur die Dichteverteilung der Repräsentationspunkte längs des Reflexionskreises R auf der Lagenkugel an, also nur die Form des

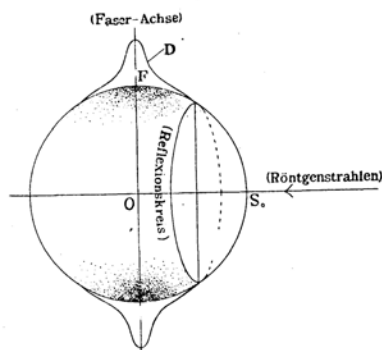


Fig. 2.

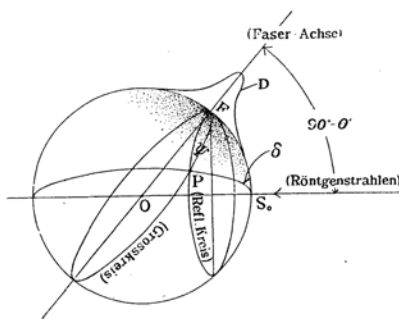


Fig. 3.

Fusses der Verteilungskurve D. Dieses kann man sich bei räumlicher Betrachtung der Verhältnisse auf der Lagenkugel leicht klar machen. Wenn aber eine Schiefstellung der Faser zur Röntgenstrahlenrichtung im Winkel von $90^\circ - \theta^\circ$ vorgenommen wird, wie es in Fig. 3 gezeigt ist, so geht der Reflexionskreis R gerade durch den Pol F der Lagenkugel. Hierbei wird θ aus der Bragg'schen Formel

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

berechnet (wobei d der Netzebenenabstand der in Frage kommenden Reflexe und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist). Zum Zwecke der Uebertragung vom Reflexionskreis, längs dessen die Dichteverteilung gemessen wird, auf den Grosskreis der Lagenkugel müssen nun nur noch die Winkel nach der trigonometrischen Gleichung (2) umgerechnet werden.

$$\cos \psi = \cos \delta \cdot \cos \theta \quad (2)$$

Hierbei ist δ der Richtungswinkel einer Reflexionsstelle auf dem Debye-Scherrer-Kreis,
 ψ der Polabstand der entsprechenden Stelle P auf der Lagenkugel.

Für die Aufnahmen zur Bestimmung der Intensitätsverteilung längs des Debye-Scherrer-Kreises wurde die zylindrische, welche für die Messung der H -Werte konstruiert worden war,⁽³⁾ benutzt. Nur wurde das Ende der Blende schief geschnitten, um die Achse des direkt darauf

(3) Y. Go und T. Kubo, *J. Cell. Inst. Tokyo*, **12** (1936), 79.

geklebten Faserbündels gerade im Winkel $90^\circ - \theta^\circ$ zur Röntgenstrahlenrichtung zu neigen (Fig. 4).

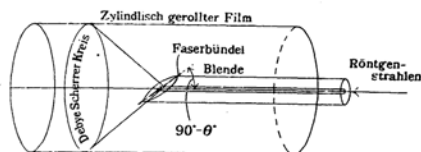


Fig. 4.

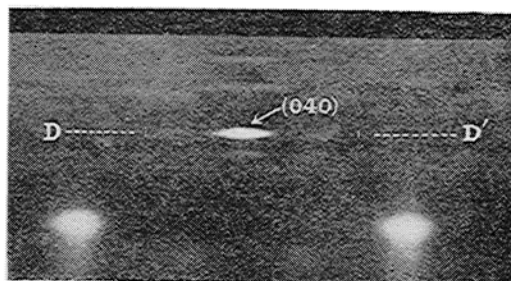


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt eine solche Aufnahme von der Ramiefaser. Der markierte Reflex ist einer der diatropen Ebene (040) und der Neigungswinkel der Faserachse zur Röntgenstrahlenrichtung war $17^\circ 24'$. Fig. 6a zeigt die Intensitätsverteilungskurve dieses Reflexes längs der dem Debye-Scherrer-Kreis entsprechenden geraden Linie DD' und die daraus nach

Formel (2) umgerechnete wirkliche Verteilungskurve der Kristallite in der Faser ist als Fig. 6b gezeigt. Wie man an der Aufnahme Fig. 5 und auch an der Kurve Fig. 6a deutlich sieht, ist leider der Einfluss der Nachbarinterferenzen doch nicht ganz vermeidlich. Die Verteilungskurve Fig. 6b ist deswegen nicht für den ganzen Bereich der Kurve ausnutzbar und muss daher für den Fussteil der Kurve durch andere Messungen ergänzt werden.

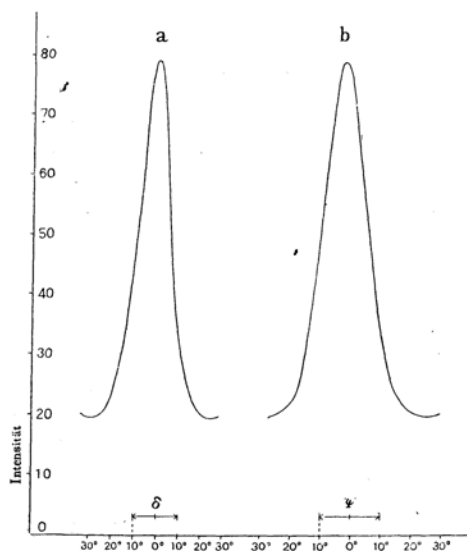


Fig. 6.

(b) Röntgengoniometer für die Polykristalluntersuchung. (i) Kratky'sches Goniometer: Für die Polykristalluntersuchung hat O. Kratky bereits früher ein Röntgengoniometer konstruiert.

Der in Fig. 7 abgebildete Apparat ist nach dem Kratky-schen Prinzip gebaut: das Präparat dreht sich um eine die Röntgenstrahlen schneidende Achse, deren Neigung gegen die Strahlenrichtung verändert werden kann. Es wird ein Debye-Scherrer-Kreis ausgeblendet und auf einem zylindrischen Film aufgefangen, dessen Achse mit der Richtung der Röntgenstrahlen zusammenfällt und der sich in dieser Richtung in zwangsläufiger Kupplung mit der Präparatendrehung hin und her bewegt. Die Ausblendung geschieht mittels der „Auswahlblende“. Diese

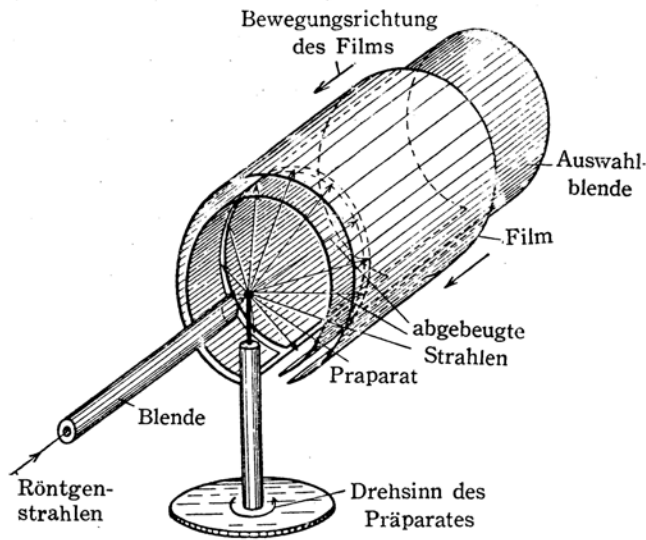


Fig. 7.

ist ein dem Film koaxialer Hohlzylinder, der einen schmalen, kreisförmigen Spalt besitzt, der parallel zur Basis verläuft und durch Verschieben des Zylinders längs seiner Achse in eine solche Lage gebracht werden kann, dass nur den zu einem bestimmten Debye-Scherrer-Kreis gehörigen Strahlen der Durchtritt gestattet ist. Indem sich das Präparat und mit ihm die Lagenkugel dreht, der Reflexionskreis aber fest bleibt, bestreicht dieser bei einer vollen Umdrehung eine Kugelzone, und alle in dieser gelegenen Repräsentationspunkte der betreffenden Ebene gelangen daher in Reflexionsstellung.

Ein grosser Vorteil dieser Aufnahmetechnik ist es, dass der Debye-Scherrer-Kreis nach dem Aufrollen des Filmes eine gerade Linie bildet, sodass seine Photometrierung, ebenso wie die in radialer Richtung, längs einer geraden Linie erfolgen kann, was eine grosse Vereinfachung bedeutet.

(ii) Experimentelle Schwierigkeiten des Apparates: Trotz der prinzipiellen Richtigkeit dieser Aufnahmemethode und des erwähnten Vorteils bei der Photometrierung, ist leider über eine praktische Anwendung des Goniometers für die Polykristalluntersuchung nichts bekannt geworden. Meiner Meinung nach ist dies aber wohl nur auf die konstruktiven und experimentellen Schwierigkeiten dieses Apparates zurückzuführen.

Die erste Schwierigkeit ist die Justierung der zwei koaxialen Achsen, nämlich der Achse der Blende und des gerollten Filmes, besonders mit Rücksicht auf die Bewegung des Filmes. Eine kleine Abweichung drängt den Debye-Scherrer-Kreis bei der schmalen Ausblendung sehr leicht heraus, und bei einer kleinen Abweichung des Filmes von der genauen zylindrischen Form bildet der Debye-Scherrer-Kreis nach Aufrollen des Filmes nicht mehr eine gerade Linie, und die Photometrierung wird somit schon nicht mehr gut durchführbar.

Die zweite Schwierigkeit ist, dass der Abstand zwischen Präparat und Röntgenrohr ziemlich gross sein muss, denn der zylindrisch gerollte Film soll sich in der Richtung auf das Röntgenrohr zu bewegen, und das macht die Aufnahmedauer unpraktisch lang.

Die dritte Schwierigkeit ist die allen Aufnahmen mit bewegtem Film gemeinsame mechanische Schwierigkeit, nämlich die exakte Kupplung zwischen der Filmverschiebung und der Präparatdrehung.

Trotz dieser Schwierigkeiten wird man allerdings, wenn man endgültig richtige, exakte und einwandfreie Resultate erhalten will, nach dieser Methode arbeiten müssen. Hier soll aber zunächst ein einfacherer, leicht zu handhabender Apparat beschrieben werden, welcher anstelle eines idealen, aber sehr schwer zu handhabenden Goniometers konstruiert wurde.

(c) *Direktbestimmung der Kristallitverteilung aus den diatropen Reflexen mit einer Schwenkkamera.* Die unter Umgehung der oben

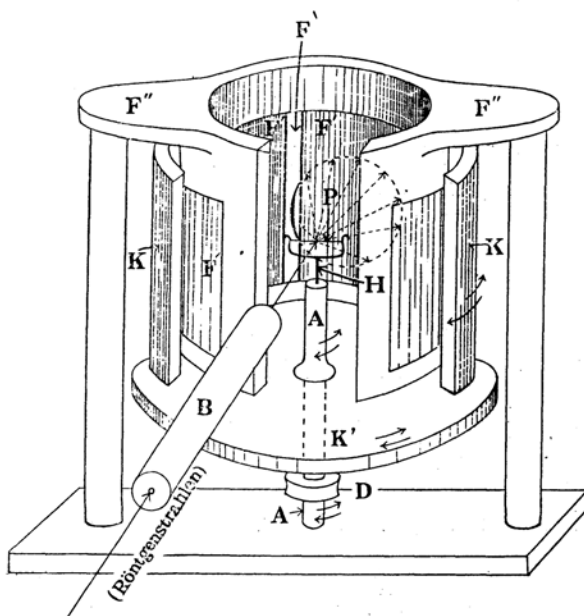


Fig. 8.

angegebenen drei Schwierigkeiten konstruierte Kamera ist in Fig. 8 schematisch dargestellt. Das Präparat P dreht sich um eine die Röntgenstrahlen senkrecht schneidende Achse A. Es wird hier nicht ein ganzer Debey-Scherrer-Kreis ausgeblendet, sondern nur die in Frage kommenden diatropen Reflexe auf einem sich drehenden zylindrischen Film aufgefangen, dessen Achse aber nicht mit der Röntgenstrahlenrichtung zusammenfällt wie bei Kratky's Goniometer, sondern senkrecht dazu steht und mit der Präparat-Drehachse koaxial ist. Die Ausblendung geschieht mittels des durch die beweglichen Rahmen F' verstellbaren „Auswahlfensters“ F. Dieses und seine Aufhängevorrichtung F'' bleiben stehen, während das Präparat P auf dem Präparat-Halter H sich gemeinsam mit der Film-

kassette K und ihrem Tisch K' dreht. Hier ist also keine mechanische Verkuppung zwischen der Bewegung des Filmes und des Präparates notwendig. Wegen des Zusammenstossens der Filmkassette K mit der Blende B bei einer ganzen Umdrehung wurden die Präparate nur im notwendigen Winkelbereich hin und her geschwenkt.

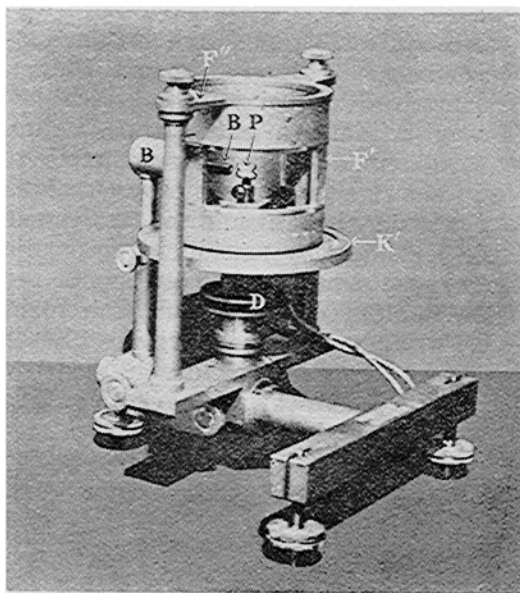


Fig. 9 a.

Fig. 9, a und b, sind photographische Aufnahmen dieser Kamera von der Seite und von oben.

Die Verhältnisse auf der Lagenkugel sind in Fig. 10 dargestellt. Man sieht gleich die Möglichkeit, dass man durch diese Aufnahmemethode die Kristallitverteilung gerade am Pol der Lagenkugel feststellen und gleichzeitig längs eines Grosskreises verfolgen kann.

Fig. 11 zeigt die aus der Photometerkurve umgerechnete Kristallitverteilungs-

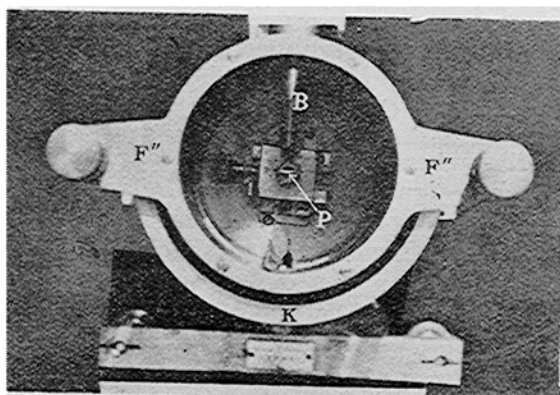


Fig. 9 b.

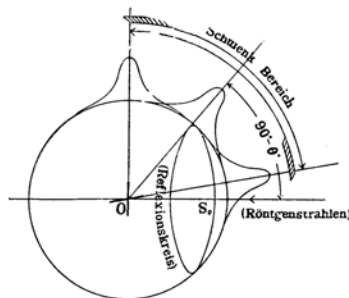


Fig. 10.

kurve der Ramiefaser. Die Photometrierung wurde unter Verwendung des diatropen Reflexes (040) durchgeführt. Das mit der oben erklärten Schwenkkamera aufgenommene Röntgenbild ist in Fig. 12 als a dargestellt. Der Schwenkwinkel war 60° und die Pfeile zeigen die Photometrierungsrichtung. Fig. 12b ist eine absichtlich in sechs Einzelaufnahmen zerlegte Aufnahme desselben Reflexes. Die nebeneinander liegenden Aufnahmen stellen sechs zeitlich nacheinander, bei stehender Kamera, aber unter verschiedenen Winkeln aufgenommene

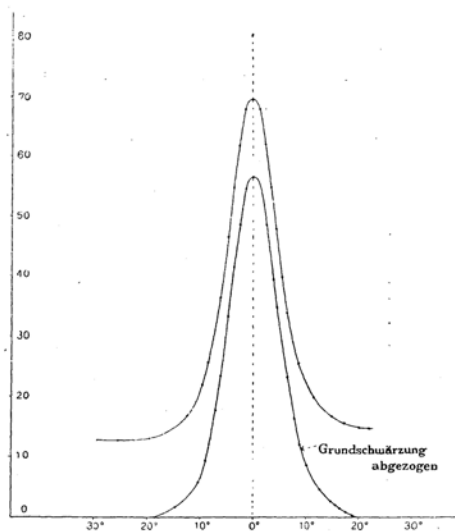


Fig. 11.

Röntgenbilder dar. Wie man sieht, zeigt jede einzelne Aufnahme einen Bogen, welcher der durch die Fensterblende herausgeschnittene Teilausschnitte des Debye-Scherrer-Kreises ist. Der durch Zusammenschmelzen dieser bogenförmigen Einzelreflexe bei kontinuierlich bewegter Kamera entstehende Reflex 12a kann daher keine symmetrische Intensitätsverteilung in wagerechter Richtung haben und es ist daher leider nicht vermeidlich, dass die daraus erhaltene Photometerkurve immer ein wenig—wenn auch nicht viel—unsymmetrisch wird. Dieser Nachteil würde sich durch Verwendung des Kratky'schen Goniometers vermeiden lassen, weil dabei der

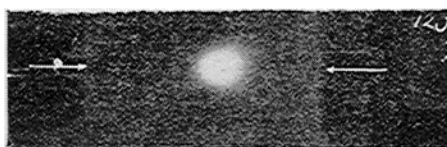


Fig. 12 a.

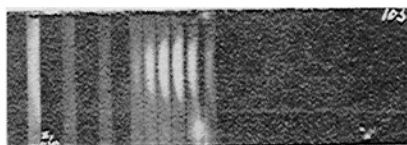


Fig. 12 b.

Debye-Scherrer-Kreis nicht bogenförmig, sondern geradlinig aufgenommen wird.

(d) *Anwendungsmöglichkeiten der diatropen Reflexe für die Direkt-Bestimmung.* Wie im vorhergehenden Teil erörtert wurde, kann man versuchen, durch Anwendung geeigneter Methoden direkter, ohne mathematische Ausrechnung, die Kristallitverteilung festzustellen.

Dabei stösst man jedoch auf einige Schwierigkeiten allgemeiner Art, durch welche die Anwendungsmöglichkeiten der diatropen Reflexe für die Direkt-Bestimmung beschränkt werden. Die Hauptschwierigkeit ist der Einfluss der Nachbarinterferenzen, welche in der Nähe der angewandten diatropen Reflexe liegen. Die Lage der Nachbarinterferenzen hängt aber von der Art der Kristallitengitter ab; in günstigen Fällen, wenn die diatropen Reflexe keine störenden Nachbarinterferenzen in der Nähe haben, kann man sie natürlich ohne weiteres für die Direkt-Bestimmung verwenden.

Die zweite Schwierigkeit hängt mit der Kristallitverteilung zusammen. Je ungeordneter die Kristallite in der Faser verstreut sind, umso grösser sind die Möglichkeiten der Störungen durch Nachbarinterferenzen.

Es folgt daraus, dass:

1) Bei den Fasern, welche einen grossen H -Wert besitzen, also bei den hoch orientierten Fasern, ist es sehr gut möglich, die Verteilungskurve lediglich durch Schiefaufnahme störungsfrei festzustellen. Natur-

lich kann man in diesem Falle auch die Schwenkkamera verwenden und dann die beiden erhaltenen Verteilungskurven vergleichen.

2) Als nächste Stufe kann man einen Fall ansehen, bei welchem der Orientierungsgrad ziemlich hoch ist, am Fuss der Verteilungskurve aber sich ein geringer Einfluss einer anderen Interferenz findet (wie bei Fig. 5 und 6).

In diesem Fall besteht noch die Möglichkeit, die ganze Verteilungskurve durch Schwenkaufnahme noch störungsfrei zu verfolgen (wie bei Fig. 12a).

3) Bei schlecht orientierten Fasern kommen ganz Nachbarinterferenz-freie diatrophe Reflexe nur noch sehr selten vor. Die Schwenkkamera ist auch nicht mehr für den ganzen Verteilungsbereich brauchbar wegen ihrer mechanischen Konstruktion. Und es ist hier auch leicht möglich, dass noch Störungen von anderen Interferenzen hinzukommen. Auf der in Fig. 12b dargestellten Aufnahme sieht man z.B. an der linken Seite den Reflex (320), welcher bei einer schlechten Orientierung der Kristallite den Reflex (040) genügend hätte beeinflussen können. Diese Störung ist aber mit der Kratky'schen Vorrichtung prinzipiell auch nicht vermeidbar.

Für die Direkt-Bestimmung der Kristallitverteilung sind die diatropen Reflexe also gut anwendbar, allerdings nur in günstigen Fällen, wenn die Reflexe von Störungen durch Nachbarinterferenzen frei sind.

Andererseits kann man auch versuchen, die Verteilungskurven indirekt unter Verwendung der Aequatorreflexe mathematisch auszurechnen und die so erhaltenen Kurven mit den aus den diatropen Reflexen direkt festgestellten Verteilungskurven zu vergleichen. Die Richtigkeit der mathematischen Behandlung des Problems kann erst durch einen solchen Vergleich genau geprüft werden.

3. Indirektbestimmung der Kristallitverteilung.

Ausser den diatropen Reflexen gibt es keine Reflexe, aus welchen die Kristallitverteilung direkt ohne mathematische Ausrechnung festgestellt werden kann. Es ist daher zunächst die genaue Kenntnis der betreffenden mathematischen Beziehung erforderlich, und erst dann kann die wirkliche Kristallitverteilung in der Faser indirekt aus der Intensitätsverteilung im Faserdiagramm ausgerechnet werden.

In der letzten Veröffentlichung wurden die von O. Kratky⁽⁵⁾ zum ersten Mal abgeleiteten und später von I. Sakurada und K. Futino,⁽⁶⁾ dann von C. Matano⁽⁷⁾ und schliesslich von Y. Go mit I. Kakinoki und S. Nagata^{(8) (9)} weiter entwickelten mathematischen Beziehungen miteinander verglichen und auch kurz über einige experimentelle Prüfungen berichtet. Im Folgenden sollen die inzwischen weiter entwickelten mathematischen Behandlungen und weitere, experimentell erhaltene Ergebnisse näher diskutiert werden.

(5) O. Kratky, *Kolloid-Z.* **64** (1933), 213.

(6) I. Sakurada und K. Futino, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **24** (1934), 193.

(7) C. Matano, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **39** (1936), 478.

(8) Y. Go, Kakinoki, und S. Nagata, *Rept. Japan. Assoc. Adv. Sci.*, **12** (1937), 128.

(9) Y. Go, S. Nagata und J. Kakinoki, *this Bulletin*, **13** (1938), 198.

(a) Vereinfachung der Intensitätsformel, $I \propto \left| \frac{d\omega_1}{d\delta} \right| + \left| \frac{d\omega_2}{d\delta} \right|$

Unter Zugrundelegung der Annahme, dass die Intensität an einem Punkte auf dem Debye-Scherrer-Kreis proportional ist der Anzahl der Kristallite, welche auf den entsprechenden kleinen Bereich des Reflexionskreises ihre Wirkung ausüben ($I \propto \frac{d\omega}{d\delta}$), wurde die folgende Beziehung abgeleitet:⁽⁸⁾

$$I \propto \left| \frac{1}{v_1} \right| + \left| \frac{1}{v_2} \right|$$

$$v_1 = \left(\frac{d\delta}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_1}$$

$$= \frac{A}{A^2 - B_1^2} \left\{ \cos \varphi B_1 + \kappa_1 \frac{(\cos \rho B_1 - \sin \theta A \sqrt{\sin^2 \varphi A^2 - B_1^2})}{\sqrt{A^2 \cos^2 \theta - B_1^2 - A^2 \cos^2 \rho + 2 \cos \rho \sin \theta A B_1}} \right\}$$

$$v_2 = \left(\frac{d\delta}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_2} = (B_1 \text{ und } \kappa_1 \text{ sind durch } B_2 \text{ und } \kappa_2 \text{ zu ersetzen}) \quad (3)$$

wobei:

$$A = 1 - \cos^2 \delta \cos^2 \theta$$

$$B_1 = \sin \theta \cos \rho - \cos \varphi \cos \delta \sin \theta \cos \theta + \cos \theta \sin \delta \sqrt{C}$$

$$B_2 = \sin \theta \cos \rho - \cos \varphi \cos \delta \sin \theta \cos \theta - \cos \theta \sin \delta \sqrt{C}$$

$$C = \sin^2 \varphi - \cos^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 2 \cos \rho \cos \varphi \cos \theta \cos \delta$$

$$\kappa_1 \text{ und } \kappa_2 \text{ sind } +1 \text{ oder } 1-$$

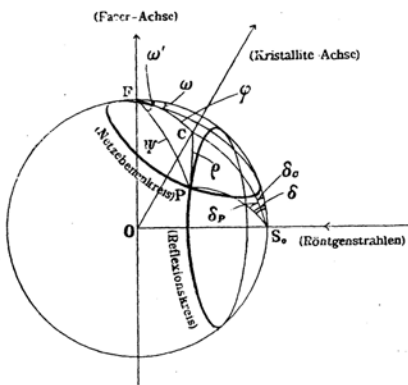


Fig. 13.

Bei dieser früheren Ableitung war der Richtungswinkel auf dem Reflexionskreis in zwei Teile (δ_c und δ_p) unterteilt worden (vergl. Fig. 13).

Im Folgenden soll jedoch eine andersartige Ableitung der Intensitätsformel gebracht werden, welche sogar zu einer noch einfacheren Formel führt, jedoch unter Zugrundelegung der gleichen Annahme bezüglich der Intensität und der Kristallitverteilung ($I \propto \frac{d\omega}{d\delta}$):

$$\text{Aus } \angle \text{FPC folgt } \cos(\omega' - \omega) = \frac{\cos \rho - \cos \varphi \cos \psi}{\sin \varphi \sin \psi} \quad (4)$$

wobei: $\omega' = \omega_1$, oder $\omega' = \omega_2$, und ψ der Polabstand des Punktes P ist.

Der Netzebenenkreis geht bei einer vollen Umdrehung der Kristallitachse C zweimal durch den Punkt P.

Wenn C links vom Punkte P liegt, vom Pol F aus gesehen, nämlich wenn $\omega' > \omega$ ist, setzen wir $\omega' = \omega_1$, und wenn C rechts vom Punkte P liegt, nämlich wenn $\omega' < \omega$ ist, setzen wir $\omega' = \omega_2$.

$$\text{Aus } \Delta FPS_0 \text{ folgt } \cos \delta = \frac{\cos \psi}{\cos \theta} \quad (5)$$

$$\cos \omega' = \frac{\sin \theta}{\sin \psi} \quad (6)$$

Wenn man (5) und (6) in (4) einsetzt, und eliminiert und das Differential $\frac{d\omega}{d\delta}$ ($\theta, \rho, \varphi = \text{Konst.}$) ausrechnet, so ergibt sich

$$\frac{d\omega}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\cos \varphi \sin \delta - \sin \varphi \cos \delta \sin \omega)}{\sin \varphi (\cos \theta \sin \delta \cos \omega - \sin \theta \sin \omega)} \quad (7)$$

Wenn man ω' aus (4) und (6) eliminiert und in (7) einsetzt, so erhält man die Formel für den allgemeinsten Fall, nämlich:

Spiralfaser $\varphi \neq 90^\circ$
allgemeine Reflexe $\rho \neq 90^\circ$

$$I \propto \left| \frac{d\omega_1}{d\delta} \right| + \left| \frac{d\omega_2}{d\delta} \right|$$

$$\frac{d\omega_1, d\omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta \{ \sin \delta (\cos \varphi - \cos \theta \cos \delta \cos \rho) \pm \sin \theta \cos \delta \sqrt{C} \}}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{C}} \quad (8)$$

Für die speziellen Fälle ergibt sich:

Spiralfaser $\varphi \neq 90^\circ$, Aequator Reflexe $\rho = 90^\circ$

$$\frac{d\omega_1, d\omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta \cos \varphi \pm \sin \theta \cos \delta \sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \delta})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}} \quad (9)$$

Ringfaser $\varphi = 90^\circ$, allgemeine Reflexe $\rho \neq 90^\circ$

$$\frac{d\omega_1, d\omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta \cos \delta \cos \theta \cos \rho \mp \sin \theta \cos \delta \sqrt{\sin^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{\sin^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}} \quad (10)$$

Ringfaser $\varphi = 90^\circ$, Aequator Reflexe $\rho = 90^\circ$

$$\frac{d\omega_1, d\omega_2}{d\delta} = \frac{\sin \theta \cos \theta \cos \delta}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta} \quad (11)$$

Beim letzteren Fall ergibt sich:

$$I \propto \frac{\sin \theta \cos \theta \cos \delta}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta} = \frac{\cot \theta \cos \delta}{1 + \cot^2 \theta \sin^2 \delta}$$

Durch Eliminierung von x aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$\sin \beta = \frac{\cos \psi - \cos \rho \cos \varphi}{\sin \rho} \quad (21)$$

und durch Differenzierung:

$$\frac{d\beta}{d\psi} = -\frac{\sin \psi}{\sin \rho \sin \beta} \quad (22)$$

Durch Vereinigung von (21) (22) mit (20) erhält man:

$$\frac{dl}{d\psi} = -\frac{\sin \rho \sin \psi}{\sqrt{\sin^2 \rho \sin^2 \varphi - \cos^2 \psi - \cos^2 \rho \cos^2 \varphi + 2 \cos \rho \cos \psi \cos \varphi}}$$

und nach der Beziehung $\cos \psi = \cos \delta \cos \theta$:

$$\frac{dl}{d\psi} = -\frac{\sin \rho \sin \psi}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 2 \cos \rho \cos \varphi \cos \theta \cos \delta}} = -\frac{\sin \rho \sin \psi}{\sqrt{C}}$$

wobei $C = \sin^2 \varphi - \cos^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 2 \cos \rho \cos \varphi \cos \theta \cos \delta$ ist.

Also ergibt sich nunmehr nach (16):

$$I \propto J_{\varphi} \cdot \sin \varphi \cdot \frac{1}{\sin \psi} \cdot \frac{\sin \rho \sin \psi}{\sqrt{C}} = J_{\varphi} \cdot \sin \varphi \frac{\sin \rho}{\sqrt{C}} \quad (23)$$

Bei idealer Spiralfaserstruktur sind J_{φ} und $\sin \varphi$ konstant, und die Beziehung stimmt mit der von Matano überein. Die Ableitungsprinzipien von Kratky und Matano sind verschieden, aber wir sehen hier, dass die abgeleiteten Resultate auch für die allgemeinen Reflexe übereinstimmen, wie es für die Äquator Reflexe schon in der letzten Publikation gezeigt worden war.

(c) Vereinfachte Ableitung nach dem Matano'schen Prinzip unter Benützung des Reflexionskreises und Netzebenenkreises. Ohne den Reflexionskreis und Netzebenenkreis anzuwenden, hat C. Matano⁽⁷⁾ die Intensitätsverteilungsfunktion nach eigener Rechnungsweise abgeleitet, aber wenn man die Ableitungsprinzipien von verschiedenen Autoren untereinander vergleichen will, so muss mindestens zunächst die mathematische Arbeitsweise vereinheitlicht werden. Also soll im Folgenden die Intensitätsformel nach dem Matano'schen Ableitungsprinzip, aber unter Anwendung des Reflexions- und Netzebenenkreises—wie bei den anderen Autoren seit Polanyi üblich—abgeleitet werden. Wir finden die Ableitung dabei sogar noch einfacher als die von C. Matano selbst durchgeführte.

Nach der Matano'schen Ableitung (vergl. Fig. 16) nimmt man θ , ρ und δ als Konstante und ω und φ als Variable an. Wenn man den Linienelement des geometrischen Ortes von Punkt C (Kristallitachse) auf dem Grosskreis der Langenkugel als bezeichnet, so ist:

$$ds = \sqrt{d\varphi^2 + \sin^2 \varphi d\omega^2} \quad (24)$$

Die Intensität I beim Punkte P ist nach Matano proportional der Grösse:

$$\int N_{(\tau, \omega)} \cdot ds$$

Welche die Summe der Punkte C zeigt, nämlich die Anzahl der Kristallite, welche auf den Punkt P ihren Einfluss ausüben können. Aus (24) folgt:

$$ds = \sqrt{1 + \left(\sin \varphi \frac{d\omega}{d\varphi} \right)^2} d\varphi \quad (25)$$

Es muss nun also $\frac{d\omega}{d\varphi}$ ausgerechnet werden.

Aus ΔFPC ergibt sich

$$\cos(\omega' - \omega) = \frac{\cos \rho - \cos \varphi \cos \psi}{\sin \varphi \sin \psi} \quad (26)$$

Aus (26) ergibt sich weiter:

$$\cos \omega' \cos \omega + \sin \omega' \sin \omega = \frac{\cos \rho - \cos \varphi \cos \psi}{\sin \varphi \sin \psi}$$

Durch Differenzierung von ω nach φ (φ, ω als Variable) und Eliminierung von ω' erhält man:

$$\frac{d\omega}{d\varphi} = \frac{\cos \psi - \cos \rho}{\sin \varphi \sqrt{\sin^2 \varphi \sin^2 \psi - \cos^2 \rho - \cos^2 \varphi \cos^2 \psi + 2 \cos \rho \cos \varphi \cos \psi}}$$

und durch Vereinigung mit (5):

$$\frac{d\omega}{d\varphi} = \frac{\cos \theta \cos \delta - \cos \rho \cos \varphi}{\sin \varphi \sqrt{C}} \quad (27)$$

Durch Vereinigung von (27) mit (25) ergibt sich:

$$\begin{aligned} ds &= \sqrt{1 + \frac{(\cos \theta \cos \delta - \cos \rho \cos \varphi)^2}{C}} d\varphi \\ &= \frac{\sin \varphi \cdot \sin \rho}{\sqrt{C}} \cdot d\varphi \end{aligned} \quad (28)$$

Man erhält also für die Intensität I bei realer Faserstruktur:

$$I = \int N_{(\tau, \omega)} \frac{\sin \varphi \cdot \sin \rho}{\sqrt{C}} \cdot d\varphi \quad (29)$$

und bei idealer Spiralfaserstruktur:

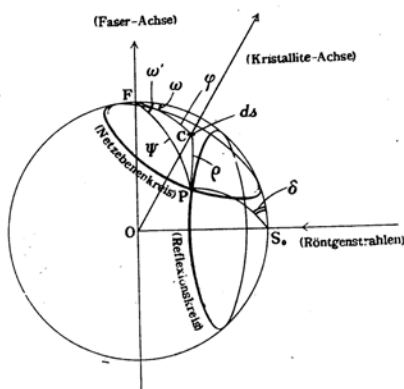


Fig. 16.

$$I \propto N_{(\omega, \varphi)} \cdot \sin \varphi \cdot \frac{\sin \rho}{\sqrt{C}} \quad (30)$$

Wie man sieht, zeigen die Beziehungen (30) und (23) exakte Uebereinstimmung.

(d) *Zusammenstellung und Vergleich der drei verschiedenen Ableitungsprinzipien und zwei Intensitätsformeln.* In der Tabelle I sind die drei verschiedenen Ableitungsprinzipien und die aus ihnen abgeleiteten Intensitätsformeln zusammengestellt und verglichen. Während das Prinzip I zu der komplizierten Intensitätsformel A führt, ergeben die beiden anderen Prinzipien II und III übereinstimmend die viel einfachere Formel B. Hier tritt sehr klar der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Ableitungsprinzip I einerseits und II und III andererseits in der Verschiedenheit ihrer Differential-Ausdrücke hervor, welcher darauf beruht, dass im ersten Falle längs des Reflexionskreises (Kleinkreises), im zweiten Falle aber längs des Grosskreises differenziert wird.

In Tabelle II werden dann die Formeln A und B noch einem genaueren Vergleich unterzogen, und zwar werden hier die Maximum- und Minimum-Werte sowie ihre Richtungswinkel für die verschiedenen Fälle untereinander verglichen.

- (1) Maximum- und Minimum-Punkte (d.h. die Richtungswinkel δ bei denen die Funktionen Maximum- bzw. Minimum-Werte zeigen).

Hierbei zeigt sich, dass die Lage der Maximum-Punkte in allen Fällen übereinstimmt. Bei den Minimum-Punkten zeigt sich ebenfalls Uebereinstimmung bis auf den Fall der Spiralfaserstruktur, allgemeine Reflexe (in der Tabelle doppelt eingerahmt).

- (2) Maximum- und Minimum-Werte (Intensitätswerte).

Hier zeigt sich, dass die Maximum-Wert für den Fall

$|\rho - \varphi| \geq 0$ immer unendlich werden. Für den Fall

$|\rho - \varphi| < 0$ sind die Maximum-Werte dagegen alle verschieden.

Die Minimum-Werte sind ebenfalls sämtlich verschieden (alle diese verschiedenen Werte sind in der Tabelle einfach eingerahmt).

(e) *Experimentelle Prüfung unter Anwendung von Doppeldreh-Kristall-Aufnahmen des Pentaerythrit-Einkristalls.* Es ergeben sich also zwei Möglichkeiten, die Richtigkeit der Intensitätsformeln experimentell nachzuprüfen, und zwar:

- (1) Feststellung des Minimum-Punktes bei dem Fall Spiralfaserstruktur, allgemeine Reflexe.
- (2) Messung und Vergleich der Minimum-Intensitäts-Werte.

Weil es seinerzeit schwierig war, einen geeigneten Einkristall für die erste Methode zu finden, wurde damals⁽⁹⁾ zunächst die Ramie-Faser angewendet und es wurde dann über die so erhaltenen Ergebnisse berichtet, wobei die experimentell erhaltene Intensitätskurve mit der mathematisch errechneten Kurve verglichen wurde. Die erhaltene Kurve stimmte damals ganz gut mit der nach Formel A errechneten überein, aber dieses Ergebnis kann doch nur einen sehr beschränkten

Tabelle 1.

Ableitungs- prinzip	$I = \int N_{\varphi} \cdot \sin \varphi \cdot \left \frac{d\omega}{d\delta} \right \cdot d\varphi \quad \dots\dots\dots (I)$	$I = \int N_{(\varphi, \omega)} \cdot ds = \int N_{(\varphi, \omega)} \cdot \frac{1}{\sin \varphi} \cdot \left \frac{d\ell}{d\psi} \right \cdot d\varphi \times \sqrt{1 + \left(\sin \varphi \frac{d\omega}{d\varphi} \right)^2} \cdot d\varphi \quad \dots\dots\dots (II)$ $\dots\dots\dots (III)$
Differential	$\left \frac{d\omega}{d\delta} \right :$ Kristallitenzahl ($d\omega$) an einem Punkt P längs Reflexionskreis (Kleinkreis) ($d\delta$) (Fig. 13)	Normalenzahl ($d\ell$) an einem Punkt P längs Grosskreis ($d\psi$) (Fig. 15) Kristallitenzahl ($d\omega$) an einem Punkt C längs Grosskreis ($d\psi$) (Fig. 16)
Allgemeine Formel für Reale Faser- struktur	$I = \int N_{\varphi} \cdot \sin \varphi \cdot \left\{ \left \frac{d\omega_1}{d\delta} \right + \left \frac{d\omega_2}{d\delta} \right \right\} \cdot d\varphi \quad \dots\dots\dots (A)$ $\frac{d\omega_1, \omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta (\cos \varphi - \cos \theta \cos \delta \cos \varphi) \pm \sin \theta \sin \delta \sqrt{C})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{C}}$	$I = \int N_{\varphi} \cdot \sin \varphi \cdot \frac{\sin \rho}{\sqrt{C}} \cdot d\varphi \quad \dots\dots\dots (B)$ $C = \sin^2 \varphi - \cos^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 2 \cos \theta \cos \rho \cos \varphi \cos \delta$
Spiralfaser $\varphi \neq 90^\circ$ allgemeine Reflexe $\rho \neq 90^\circ$	$I \propto \left \frac{d\omega_1}{d\delta} \right + \left \frac{d\omega_2}{d\delta} \right \quad (N_{\varphi} \text{ und } \sin \varphi \text{ sind Konstant})$ $\frac{d\omega_1, \omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta (\cos \varphi - \cos \theta \cos \delta \cos \varphi) \pm \sin \theta \sin \delta \sqrt{C})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{C}}$	$I \propto \frac{\sin \rho}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 2 \cos \theta \cos \rho \cos \varphi \cos \delta}} = \frac{\sin \rho}{\sqrt{C}}$ (N_{φ} und $\sin \varphi$ sind Konstant)
Äquator $\rho = 90^\circ$	$\frac{d\omega_1, \omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta \cos \varphi \pm \sin \theta \cos \delta \sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \delta})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}}$	$I \propto \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}}$
Ringfaser $\varphi = 90^\circ$ allgemeine Reflexe $\rho \neq 90^\circ$	$\frac{d\omega_1, \omega_2}{d\delta} = \frac{\cos \theta (\sin \delta \cos \delta \cos \varphi \pm \sin \theta \cos \delta \sqrt{\sin^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta})}{\pm (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta) \sqrt{\sin^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}}$	$I \propto \frac{\sin \rho}{\sqrt{\sin^2 \rho - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}}$
Äquator $\rho = 90^\circ$	$\frac{d\omega_1, \omega_2}{d\delta} = \frac{\sin \theta \cos \theta \cos \delta}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}$	$I \propto \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \delta}}$

Tabelle 2.

		$ \rho - \varphi \geq 0$				$ \rho - \varphi < 0$			
		Maximum		Minimum		Maximum		Minimum	
		Richtungs- winkel, δ	Inten- sität	Richtungs- winkel,	Intensität	Richtungs- winkel, δ	Intensität	Richtungs- winkel, δ	Intensität
$\varphi \neq 90^\circ$ Spiral Faser	$\rho \neq 90^\circ$ all- gemeine Reflexe	$\cos^{-1} \left\{ \frac{\cos(\rho - \varphi)}{\cos \theta} \right\}$	∞	$\cos^{-1} \left\{ \frac{\cos \rho \cos 2}{\cos \theta} \right\}$	$\frac{1}{\sin \varphi}$	0°	$\frac{\sin \rho}{\sqrt{C}}$	$\cos^{-1} \left\{ \frac{\cos \rho \cos \varphi}{\cos \theta} \right\}$	$\frac{1}{\sin \varphi}$
	A	"	"	?	?	"	$2 \cot \theta$?	?
	B	$\cos^{-1} \left(\frac{\cos \varphi}{\cos \theta} \right)$	∞	90°	$\frac{1}{\sin \varphi}$	0°	$\frac{1}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta}}$	90°	$\frac{1}{\sin \varphi}$
	A	"	"	"	$\frac{2 \cos \varphi \cos \theta}{\sin \varphi}$	"	$2 \cot \theta$	"	$\frac{2 \cos \varphi \cos \theta}{\sin \varphi}$
$\varphi = 90^\circ$ Ring Faser	$\rho \neq 90^\circ$ all- gemeine Reflexe	$\cos^{-1} \left(\frac{\sin \rho}{\cos \theta} \right)$	∞	90°	1	0°	$\frac{\sin \rho}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \cos^2 \theta}}$	90°	1
	A	"	"	"	0	"	$2 \cot \theta$	"	0
	B					0°	$\frac{1}{\sin \theta}$	90°	1
	A					"	$2 \cot \theta$	"	0

Wert beanspruchen, weil erstens die Ramiefaser keine ideale Faserstruktur besitzen kann und zweitens die Form der Kurve in der Nähe des Minimum-Punktes ziemlich flach und daher für einen einwandfreien Vergleich nicht günstig ist. Es mussten daher weitere Prüfungen mit einem geeigneten Einkristall gemacht werden. Nachdem ein solcher im Pentaerythrit gefunden worden war, wurden damit Doppeldreh-Kristall-Aufnahmen (101), $\varphi=53^\circ$ gemacht.

Die hierbei experimentell erhaltene Kurve (Fig. 17) bestätigt die nach der Formel B errechnete Kurve. Die nach Formel A und B errechneten Kurven sind in Fig. 18 dargestellt.

Es ist natürlich klar, dass die mit einem solchen Einkristall erhaltenen Resultate sicherer sind als die unter Verwendung von Ramiefaser erhalte-

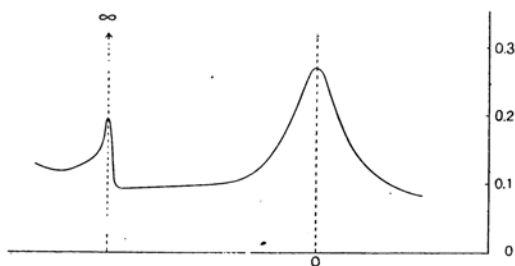


Fig. 17.

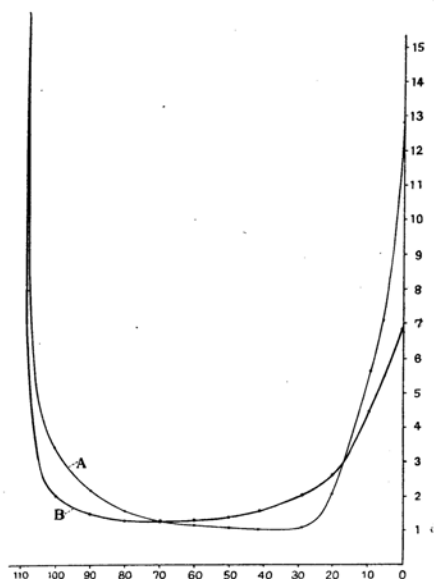


Fig. 18.

nen, aber da man auch hier die sich aus der Flachheit der Kurve in der Nähe des Minimum-Punktes ergebende Unsicherheit berücksichtigen muss, so erscheint es angebracht, noch weitere Experimental-Ergebnisse abzuwarten, bevor eine endgültige Entscheidung für eine der beiden Formeln gefällt werden kann.

Man könnte für die weitere Prüfung die sich nach den beiden Formeln ergebenden Unterschiede für die Minimum-Werte der Intensitäten benutzen, und zwar am bequemsten im Falle der Ringfaserstruktur, wobei nach A der Wert $=0$, nach B $=1$ wird.

Leider kann man aber wegen der sich aus der Konstruktionsart der Doppeldreh-Kristall-Kamera sich ergebenden Aufnahmeschwierigkeit den Fall der Ringfaserstruktur nicht vollständig unter Benutzung des Einkristalls aufnehmen. Dagegen kann die Aufnahme mit einem aus Ramiefaser hergestellten Papier durchgeführt werden. Allerdings stösst man hierbei wieder auf die schon früher hervorgetretene Unsicherheit, die sich aus der Realfaserstruktur der Ramiefaser an Stelle der Idealfaserstruktur ergibt.

Man kann allerdings versuchen, die Ergebnisse unter Berücksichtigung einer bestimmten Verstreuung zu korrigieren. Vergleicht man die experimentell erhaltene Kurve mit der unter Annahme einer Verstreuung

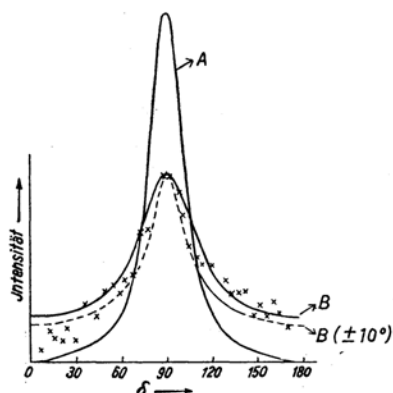


Fig. 19.

von $\pm 10^\circ$ errechneten^{*(10)}, so zeigt sich, dass sie auch in diesem Falle eine gute Uebereinstimmung mit der nach Formel B erhaltenen Kurve zeigt. (Fig. 19).

Zusammenfassung.

Die Benutzung der diatropen Reflexe zur Bestimmung der Kristallitverteilung in der Faser bietet den Vorteil, dass man direkt ohne mathematische Ausrechnung die Kristallitverteilung bestimmen kann. Es wurde erstens die Schiefaufnahme zur Bestimmung der Kristallitverteilung aus

den diatropen Reflexen herangezogen, und zweitens wurde eine neue Schwenkkamera mit sich bewegendem Film konstruiert. Unter Benutzung dieser Kamera wurden weitere Versuche zur Direktbestimmung der Kristallitverteilung durchgeführt, und schliesslich wurden dann noch die Anwendungsmöglichkeiten der diatropen Reflexe näher diskutiert.

Die Benutzung der allgemeinen Reflexe bei dem Indirekt-Bestimmungs-Verfahren erfordert eine mathematische Ausrechnung, welche bisher von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Ableitungsprinzipien versucht worden ist. Diese Ableitungsprinzipien wurden zusammengestellt und verglichen, und die Richtigkeit der sich aus ihnen ergebenden Werte durch Vergleich mit experimentell erhaltenen Resultaten weiter zu prüfen versucht. Hierbei ergab es sich, dass die bisher vorliegenden Ergebnisse mit der aus der Formel B errechneten Kurve besser übereinstimmen als mit der aus der Formel A errechneten, sodass der Formel B welche nach den Ableitungsprinzipien von O. Kratky und C. Matano abgeleitet wurde, die grössere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben ist.

*Institut für Faserforschung,
Kaiserliche Universität zu Osaka.*

* Die Rechnung für diesen Fall hat O. Kratky neulich ausgeführt und mir freundlicherweise zugeschickt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

(10) O. Kratky, *Österreich. Chem.-Z.* **8** (1939), 1.