

# Debye-Scherrer-Aufnahmen an Pulverplättchen

Von GEORG MENZER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik (Max-Planck-Institut), Hechingen (Hohenz.)  
(Z. Naturforschg. 2a, 335—343 [1947]; eingegangen am 28. Februar 1947)

Ableitung der Absorptionsfaktoren eines unter beliebigem Winkel zum Primärstrahl geneigten Pulverplättchens für durchgehende und zurückgeworfene gebeugte Strahlen. Konstruktion eines Plättchenträgers, der es gestattet, das Plättchen um seine Normale während der Belichtung zu drehen und dadurch gleichmäßig geschwärzte Debye-Scherrer-Kurven zu erzielen. Vergleich der durch Photometrierung gemessenen Intensitäten mit den berechneten, durchgeführt an MgO-Pulver.

Bei der Debye-Scherrer-Methode trifft ein feines, möglichst paralleles Strahlenbündel senkrecht auf die Mantelfläche eines zylindrischen Pulverstäbchens; die gebeugten Strahlen werden gewöhnlich von einem zum Stäbchen koaxialen Filmzyylinder aufgenommen. Nur gelegentlich wurden auch dünne Pulverplättchen, meist Metallfolien, an Stelle der Stäbchen vorgeschlagen und zum Teil auch verwendet<sup>1</sup>. Veranlaßt waren diese Versuche fast immer durch die Schwierigkeit der Berechnung der Röntgenstrahlenabsorption im Stäbchen.

## 1. Nachteile der Stäbchenmethode

Fällt ein paralleles Strahlenbündel  $S$  (Abb. 1) auf einen Pulverzyylinder und wird es unter einem Winkel  $\vartheta$  gebeugt, so durchlaufen die an verschiedenen Pulverkörnchen  $K$  gebeugten Strahlen verschiedene lange Wege  $s_1 + s_2$ . Wäre  $I_K$  die Intensität eines an einem vollkommenen freien und allein vorhandenen Körnchen gebeugten Strahls, so wird die Intensität auf  $I_K \cdot e^{-\mu(s_1 + s_2)}$  herabgesetzt, wenn  $K$  sich in einem Stäbchen vom Absorptionskoeffizienten  $\mu$  befindet. Besonders klein sind die Wege  $s_1 + s_2$  und damit die Schwächungen der gebeugten Strahlen für beugende Körnchen in der Nähe des stark ausgezogenen Bogens der Abb. 1; liegt das Körnchen direkt am Bogen, so wird  $e^{-\mu(s_1 + s_2)} = 1$ . Bei nicht zu kleinem  $\mu$  wird der

<sup>1</sup> A. W. Hull, Physic. Rev. [2] **10**, 669 [1917]; **17**, 577 [1921]; H. Seemann, Ann. Physik [4] **59**, 455 [1919]; W. P. Davey, J. opt. Soc. Amer. **5**, 487 [1921]; R. J. Havighurst, E. Mack u. F. C. Blake, J. Amer. chemic. Soc. **46**, 2368 [1924]; L. W. McKeehan, J. Franklin Inst. **193**, 231 [1922]; H. Möller u. A. Reis, Z. physik. Chem. [A] **139**, 425 [1928]; G. Menzer, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **16**, 175 [1932].

Hauptteil der gebeugten Strahlung deshalb im schraffierten Gebiet  $AB$  enthalten sein. Der gebeugte Strahl erscheint viel schmäler (Breite  $AB$ ), als bei  $\vartheta \approx 0$  zu erwarten wäre (Breite  $AD$ ), und seine Mitte gegenüber der Mitte  $C$  des ganzen möglichen Strahlenbündels ( $AD$ ) in Richtung größerer Beugungswinkel  $\vartheta$  verschoben. Bei einem Stäbchenradius  $r$  ist die Breite  $AB = r(1 - \cos \vartheta)$ ; sie wächst mit zunehmendem  $\vartheta$ , und

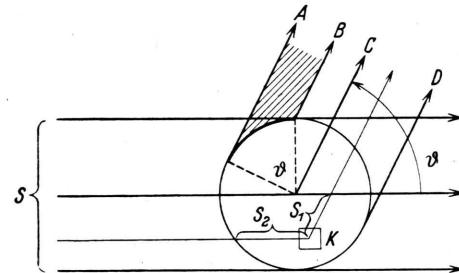


Abb. 1.

zwar langsam in den Gebieten  $\vartheta \sim 0^\circ$  und  $\vartheta \sim 180^\circ$ . Für kleine Beugungswinkel tritt nicht selten noch ein schwaches Interferenzmaximum in der Nähe von  $D$  auf, weil hier der Weg  $s_1 + s_2$  wieder kürzer wird als durch die Stäbchenmitte, besonders wenn die Oberfläche des Stäbchens keine regelmäßige Zylinderfläche ist, sondern aus Hügeln und Klümpchen besteht, was leicht vorkommt, wenn das Pulver auf Glasfäden oder dergleichen aufgeklebt wird (vgl. die Interferenzen 111, 200 und 220 in Abb. 9 unten).

Die Fälschung der  $\vartheta$ -Werte und die damit verbundene Schwierigkeit der Indizierung der Reflexe und der Gitterkonstantenbestimmung bildeten den Anlaß für die ersten Versuche, das Stäbchen durch das Plättchen zu ersetzen. Die im Jahr-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zehnt um 1930 entwickelten Präzisionsmethoden zur Messung von Gitterkonstanten, die alle unter Auswertung der Beugungswinkel  $\vartheta \sim 180^\circ$  auf dem Stäbchenverfahren fußen, machten den Plättchenversuchen wieder ein Ende.

Die zunehmende Heranziehung der Pulvermethode zur *Messung von Intensitäten* gebeugter Strahlen, die für die vollständige Strukturbestimmung, d. h. die Festlegung der Atomörter in einem komplizierten Gitter, unerlässlich ist, zwingt jedoch abermals, nach einem Ersatz für das Stäbchen zu suchen.

Es sind zwar Integrationen der am Pulverstäbchen gebeugten Strahlung unter Berücksichtigung der Absorption für den idealen Fall der Abb. 1 mehrfach durchgeführt worden<sup>2</sup>; die Integrale sind aber nur graphisch lösbar, und es ergeben sich überdies beim Übergang zur experimentellen Wirklichkeit folgende Schwierigkeiten:

1. Das Licht ist nicht genau parallel, sondern divergent; jeder Punkt des Stäbchens wird anderseits wegen der endlichen Ausdehnung des Brennflecks von einem konvergenten Bündel getroffen, dessen Öffnung durch die Eintrittsblende bestimmt wird. Solange die Achse der Blende durch die Mitte des Brennflecks und die Achse des Stäbchens geht und der Brennfleck einigermaßen homogen ist, kann der Einfluß von Divergenz und Konvergenz auf die Intensität höchstens bei den kleinsten Beugungswinkeln einige Prozent betragen. Werden diese Bedingungen jedoch nicht eingehalten, dann wird die eine Zylinderhälfte stärker bestrahlt als die andere, was bis zur auffallend verschiedenen Schwärzung der beiden zusammengehörenden Bogen der inneren Beugungskurven führen kann.

2. Aus reinem Pulver lassen sich nicht beliebig dünne Stäbchen zusammenpressen; die untere Grenze für den Durchmesser wird im allgemeinen bei einem Millimeter liegen. Bei dieser Dicke ist die Absorption meist schon so beträchtlich, daß in der Hauptsache nur wenig tief eindringende Röntgenstrahlen an der Entstehung des gebeugten Strahls beteiligt sind. Wesentlich dünneren Stäbchen können aus Gemengen von Pulver mit leichten amorphen organischen Substanzen hergestellt werden. Bei den meist benutzten Stäbchen, die aus einem Glas- oder Fadenkern mit aufgeklebtem Pulver bestehen, hat die Integration

der gebeugten Strahlung außer der beugenden Pulverschale noch den nur absorbierenden Kern sowie eine ihn umgebende Klebmittelschicht zu berücksichtigen. Etwas einfacher ist die Integration bei Aufnahmen an Pulver in dünnwandigen Röhrchen.

3. Der Einfluß von Hügeln und Klümpchen bei Stäbchen mit Klebmittel läßt sich überhaupt nicht rechnerisch erfassen.

4. Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  ist bei jedem Pulver wesentlich kleiner als beim kompakten Kristall. Beim reinen Pulverstäbchen und beim Pulver im Röhrchen könnte man  $\mu$  durch eine Gewichtsbestimmung ermitteln. In allen anderen Fällen läßt sich der Koeffizient gar nicht berechnen. Auch die direkte Bestimmung mittels Röntgenstrahlen dürfte bei einem höchstens 1 mm dicken Zylinder praktisch undurchführbar sein.

Die Schwierigkeiten 2 bis 4 treten bei Drähten nicht auf. Sie können außerdem vernachlässigt werden bei reinen Pulverstäbchen mit sehr kleinem  $\mu$ . Sonst jedoch ist das Pulverstäbchen für Intensitätsmessungen ungeeignet. Deshalb wurden im hiesigen Institut Untersuchungen über die Eignung des Pulverplättchens angestellt<sup>3</sup>.

## 2. Absorptionsfaktoren der Plättchenmethode

In der Abb. 2 sei  $S$  der Primärstrahl von rechteckigem Querschnitt, von der Breite  $b$ , der Höhe  $h$  und der Intensität  $I_0$ ,  $P$  das Pulverplättchen. Die positive Richtung  $N$  der Plättchennormalen soll nach derselben Seite des Plättchens weisen, durch die der Primärstrahl das Plättchen verläuft, also mit  $S$  einen Winkel  $\psi < 90^\circ$  einschließen. Plättchen und Achse des Filmzylinders stehen senkrecht auf der Ebene der Zeichnung; wir betrachten, wie es bei Pulvermethoden üblich ist,

<sup>3</sup> Einen Teil der Untersuchungen bildete die Dahlem Diplomarbeit von Frau E. Kröpke-Ehrhardt [1943—44]; der theoretische Teil enthielt Formeln für Absorptionsfaktoren und über die Verteilung der Intensität innerhalb eines gebeugten Strahls; im Experimentellen wurden gemessene und berechnete Intensitäten für MgO-Plättchen verglichen, deren Normalen Winkel von  $0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  mit dem Primärstrahl bildeten. Die hier veröffentlichten Daten wurden mit wesentlich verbesserten Meßmethoden in Hechingen erhalten.

In neuerer Zeit haben sich auch A. J. Bradley und G. W. Brindley für eine Plättchenmethode eingesetzt (Nature 151, 506 [1943]; kurzer Vortragsbericht).

<sup>2</sup> Am vollständigsten durch A. Rusterholz, Helv. Physica Acta 4, 68 [1931].

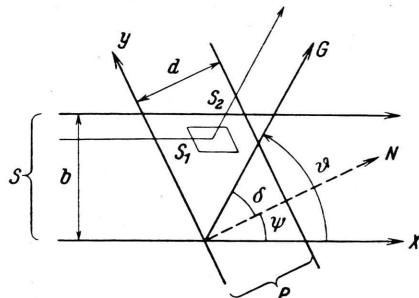


Abb. 2.

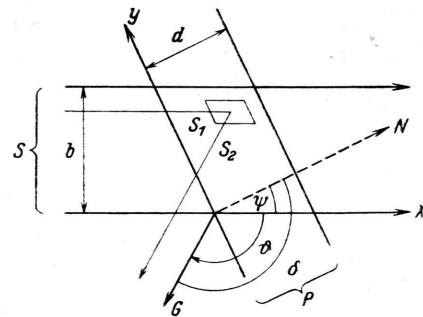


Abb. 3.

nur die in dieser Ebene (Äquatorebene) gebeugten Strahlen.

Für einen durch das Plättchen hindurchgehenden, unter dem Winkel  $\delta$  gebeugten Strahl  $G$  ist die Intensität

$$I = I_0 F \int_{x=0}^{d/\cos\psi} \int_{y=0}^{b/\cos\psi} \int_{z=0}^h e^{-\mu(s_1 + s_2)} \cos\psi \, dx \, dy \, dz \quad (1)$$

$$= I_0 F h b \int_{x=0}^{d/\cos\psi} e^{-\mu(s_1 + s_2)} \, dx,$$

wobei  $d$  die Plättchendicke und  $I_0 \cdot F$  die pro Volumeneinheit des Plättchens in Richtung des gebeugten Strahls ohne Berücksichtigung der Absorption entfallende Intensität ist. Um die Ableitung der Gln. (1) bis (4) recht einfach zu gestalten, wurde ein Koordinatensystem benutzt, bei dem ein Winkel, nämlich der zwischen der  $X$ - und der  $Y$ -Achse, kein rechter ist, sondern  $90^\circ + \psi$  beträgt. Daher erhält das Raumelement der Integration die Größe  $\cos\psi \, dx \, dy \, dz$ .

Führen wir anstatt des Beugungswinkels  $\vartheta$  für jedes Interferenzmaximum den Winkel  $\delta$  zwischen der  $N$ -Richtung und dem gebeugten Strahl ein, so wird

$$s_1 = x, \quad s_2 = \frac{d - x \cos\psi}{\cos\delta}. \quad (2)$$

Dabei ist  $\delta = |\vartheta - \psi|$ , wenn  $N$  und der gebeugte Strahl auf der gleichen Seite vom Primärstrahl  $X$  liegen, und  $\delta = \vartheta + \psi$ , wenn  $X$  im Winkel zwischen  $N$  und gebeugtem Strahl verläuft.

Setzt man (2) in (1) ein und integriert über  $x$ , so folgt für gebeugte Strahlen, die durch das Plättchen hindurchgehen,

$$I_d = I_0 F h b \frac{1}{\mu} \frac{\cos\delta}{\cos\psi - \cos\delta} (e^{-\mu d/\cos\psi} - e^{-\mu d/\cos\delta}). \quad (3)$$

Ganz analog erhält man für zurückgeworfene Strahlen, d. h. für solche, die das Plättchen durch die gleiche Oberfläche verlassen, durch die der Primärstrahl eintritt (Abb. 3),

$$s_1 = x, \quad s_2 = \frac{x \cos\psi}{-\cos\delta} \quad \text{und}$$

$$I_r = I_0 F h b \frac{1}{\mu} \frac{\cos\delta}{\cos\psi - \cos\delta} (e^{-\mu d/\cos\psi} e^{\mu d/\cos\delta} - 1). \quad (4)$$

Für Lochblenden (mit kreisförmigem Querschnitt) vom Durchmesser  $2r$  gelten nach E. Kreße (Diplomarbeit) die Gln. (3) und (4), wenn man darin  $hb$  durch  $\pi r^2$  ersetzt.

Das Produkt  $I_0 h b \frac{1}{\mu}$  ist für alle Interferenzen einer Aufnahme konstant. Da man bei Pulveraufnahmen stets nur die *relativen* Intensitäten der Interferenzen mißt, kann dieses Produkt gleich 1 gesetzt werden. Dann wird  $I_{\text{ber.}} = F P$ , worin mit  $P$  die rechts von  $\frac{1}{\mu}$  in den Gln. (3) und (4) stehenden Absorptionsfaktoren bezeichnet seien und unter  $F$  das übliche Produkt aus Struktur-, Lorentz-, Polarisations-, Flächenhäufigkeits- und gegebenenfalls Wärmebewegungsfaktor verstanden sein soll<sup>4</sup>.

In den Abb. 4 bis 6 sind die Absorptionsfaktoren  $P$  als Funktion von  $\delta$  für vier Absorptionswerte  $\mu d = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$  und  $2$  und für die Winkel  $\psi = 0^\circ$

<sup>4</sup> Von H. Möller u. A. Reis<sup>1</sup>, S. 427 bis 431, wurden Ausdrücke  $i = P/\cos\delta$  für die Sonderfälle a)  $\psi = 0$ , b)  $d = \infty$  bei beliebigem  $\psi$  berechnet.

$(\delta = 90^\circ)$ ,  $\psi = 30^\circ$  und  $\psi = 60^\circ$  eingetragen. Bei  $\psi = 0^\circ$  (Abb. 4) und  $\mu d = \frac{1}{4}$  ist  $P$  für große Winkelbereiche sowohl für durchgehende als zurück-

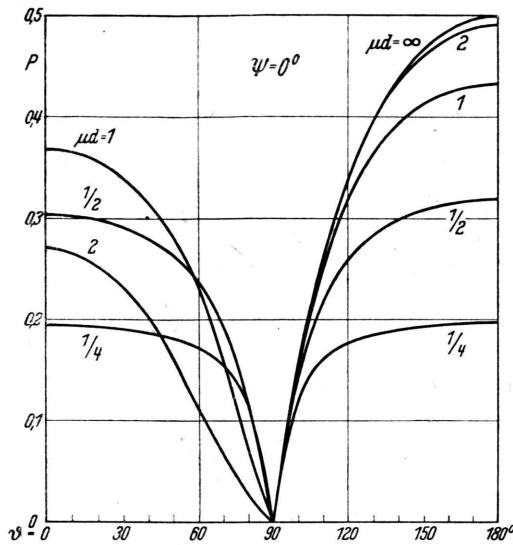


Abb. 4.

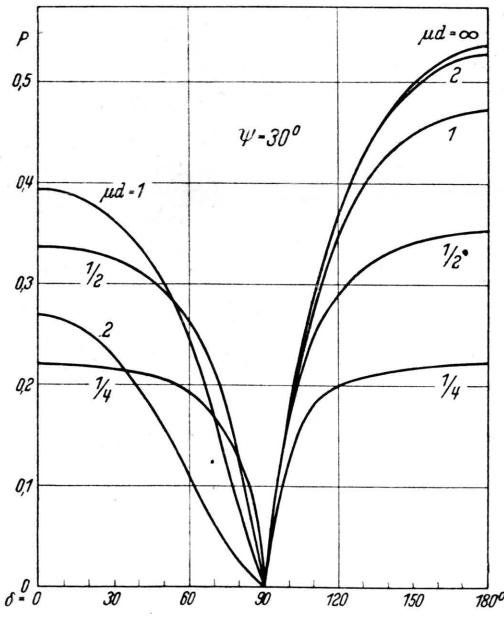


Abb. 5.

geworfene gebeugte Strahlen nahezu konstant; der Winkelbereich maximaler Absorption ist verhältnismäßig gering;  $\mu d = \frac{1}{2}$  und  $\mu d = 1$  sind in beiden Beziehungen ungünstiger, dafür nimmt aber der Absorptionsfaktor  $P$  der gebeugten Strahlen

bis  $\mu d = 1$  im allgemeinen ständig zu. Zugleich mit  $P$  wächst auch die integrale Intensität des gebeugten Strahls, wenn die Zunahme von  $\mu d$  nur durch Vergrößerung von  $d$  bei konstantem  $\mu$ , also für eine bestimmte Substanz, erfolgt. Bei  $\mu d > 1$  fällt auch  $P$  für durchgehende Strahlen wieder ab; dagegen erreicht  $P$  für zurückgeworfene Strahlen bei  $\mu d = 2$  nahezu den Wert beliebig dicker Platten ( $\mu d = \infty$ ).

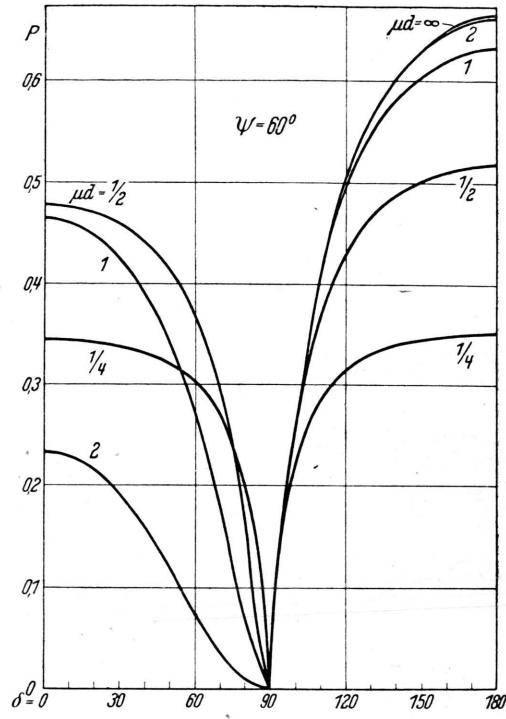


Abb. 6.

Bei  $\psi = 30^\circ$  (Abb. 5) unterscheiden sich die Kurven von denen für  $\psi = 0^\circ$  nur durch einen Anstieg der  $P$ -Werte für  $\mu d = \frac{1}{4}$  bis 1 im Bereich der durchgehenden und für alle  $\mu d$  im Bereich der zurückgeworfenen Strahlen. Dieser Anstieg setzt sich auch bei  $\psi = 60^\circ$  (Abb. 6) fort, namentlich für  $\mu d = \frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$ , während die  $P$ -Werte für  $\mu d = 2$  bei durchgehenden Strahlen schon erheblich absinken. (Ihnen folgen bei größeren  $\psi$  die  $P$ -Werte für  $\mu d = 1$  und  $\frac{1}{2}$ ; diejenigen für  $\mu d = \frac{1}{4}$  wachsen sogar noch bis zum Grenzwert  $\psi = 90^\circ$ ). Dieses Anwachsen hat seinen Grund darin, daß bei wachsendem  $\psi$  eine stets größer werdende Fläche des Pulverplättchens vom Primärstrahl getroffen wird,

während sich die Absorption der gebeugten Strahlen, bezogen auf die Winkel  $\delta$ , kaum ändert<sup>5</sup>. Die Intensitätszunahme äußert sich auch nicht in einer stärkeren Schwärzung der Beugungskurven, sondern in ihrer Verbreiterung. Die Verbreiterung setzt ihrerseits dem Winkel  $\psi$  bei etwa  $60^\circ$  eine Grenze.

### 3. Vorteile und Nachteile der Plättchenmethode

Die Abweichungen vom betrachteten Idealfall für paralleles Licht bringen bei realen Aufnahmen keine nennenswerten Erschwerungen mit sich:

1. Die Divergenz (bzw. die Konvergenz) bewirkt nur eine kleine Unschärfe des Winkels  $\psi$  und damit eine geringe Verbreiterung der gebeugten Strahlen; da die Schwankungen von  $\psi$  sowohl nach größeren als nach kleineren Werten liegen, heben sich die Abweichungen von den Werten der Gln. (3) und (4) praktisch auf. Ungleichmäßigkeiten des Antikathodenbrennflecks und ungenaue Einstellung der Blende auf das Gebiet maximaler Helligkeit haben auf die relative Intensität aller Beugungskurven keinen Einfluß. Das Plättchen kann in seiner Ebene beliebig gegen den Primärstrahl verschoben werden.

2. Planparallele Plättchen lassen sich fast immer aus Pulver, nötigenfalls mit einem Bindemittel, zusammenpressen. Aber auch für eine Pulverschicht zwischen zwei Folien gelten die Gln. (3) und (4), wenn man sie mit einfachen  $e$ -Faktoren multipliziert; sie gehen über in

$$I_d' = I_d \cdot e^{-\mu_1 d_1 / \cos \psi} \cdot e^{-\mu_2 d_2 / \cos \delta} \quad \text{und} \quad (5)$$

$$I_r' = I_r \cdot e^{-\mu_1 d_1 / \cos \psi} \cdot e^{-\mu_1 d_1 / \cos \delta}, \quad (6)$$

worin  $\mu_1, d_1$  Absorptionskoeffizient und Dicke der Röntgenröhre zugewandten Folie sind und  $\mu_2, d_2$  sich auf die andere Folie beziehen. Die erste  $e$ -Funktion in (5) und (6) ist eine Aufnahmekonstante, die bei relativen Intensitätsmessungen fortgelassen werden kann.

3. Hügel und Klümpchen sind leicht zu vermeiden. Sie würden jedoch nur eine unbedeutende

Änderung der Absorption verursachen, die sich stets in einer gleichzeitigen Stärkung (Beitrag der Hügel) und Schwächung (Schattenwirkung der Hügel) der gebeugten Strahlen äußert. Umgekehrt, aber im Ergebnis ähnlich, ist die Wirkung von Hohlräumen im Plättchen.

4. Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  kann für ein planparalleles Plättchen leicht mittels Röntgenstrahlen bestimmt werden. Noch einfacher ist die experimentelle Bestimmung des Produkts  $\mu d$ .

Die Nachteile des Stäbchens fehlen also beim Plättchen. Seine eigenen Nachteile sind:

1. Der Absorptionsfaktor  $P$  der Gln. (3) und (4) hat für  $\delta = 90^\circ$  Nullstellen: es ist  $\cos \delta = 0$ , während die eingeklammerten  $e$ -Funktionen endlich bleiben;  $\delta = 90^\circ$  bedeutet, daß die gebeugten Strahlen im Plättchen verlaufen, also vollständig absorbiert werden. Auch für  $\delta \sim 90^\circ$  bleibt  $I$  sehr klein. Es gibt somit auf dem Film um seine beiden Schnittgeraden mit der Plättchenebene zwei stark geschwächte Gebiete. Ist  $\psi = 0$ , also  $\delta = \vartheta$ , so werden die Interferenzen unter den Beugungswinkeln  $\vartheta \sim 90^\circ$  auf *beiden* Hälften des Films ausgelöscht. Das kann man durch Schrägstellen des Plättchens gegenüber dem Primärstrahl ( $\psi \neq 0$ ) vermeiden: dann erscheint jede Beugungskurve mindestens auf der einen *oder* anderen Seite der Aufnahme.

2. In einem ruhenden Pulverpräparat ist nur ein kleiner Teil der Pulverkörnchen am Zustandekommen einer Beugungskurve beteiligt; ist das Pulver nicht besonders fein, so erscheint die Kurve nicht einmal gleichmäßig geschwärzt, sondern in einzelne kleine Beugungsflecke aufgelöst. Beim Stäbchen wird das dadurch leicht vermieden, daß man es während der Aufnahme ständig um seine Achse dreht. Eine entsprechende Operation ist beim Plättchen viel schwieriger durchzuführen, denn man kann es nur um seine Normale drehen, um nicht die Anwendung der Gln. (3) und (4) auszuschließen. Für  $\psi = 0$  beugen zwar bei dieser Drehung stets die gleichen, verhältnismäßig wenigen Körnchen wie beim ruhenden Pulver, aber die gebeugten Strahlen überstreichen dauernd den ganzen Debye-Scherrer-Kegel und erzeugen dadurch denkbar gleichmäßig belichtete Beugungskurven. Mit wachsendem  $\psi$  steigt die Anzahl der sich an der Beugung beteiligenden Körnchen; bei  $\psi = 90^\circ$  würde sie prozentuell dieselbe wie beim rotierenden Stäbchen sein. Stets aber streichen am Äquator die gebeugten Strahlen längs der Beugungskurven; also gerade an der für die Messung wichtigen Stelle

<sup>5</sup> Die naheliegende Annahme von H. Möller u. A. Reis<sup>1</sup>, S. 428—429, daß bei zunehmendem  $\psi$  für ein bestimmtes  $\delta$  die Größe  $i$  wegen der stärkeren Absorption des Primärstrahls abnimmt, ist also nur für verhältnismäßig stark absorbierende Plättchen zu treffend.

sind die Kurven selbst bei grober Körnung gleichmäßig geschwärzt.

3. Als Nachteil des Plättchens erscheint die ungewöhnliche Verteilung der Kurvenbreiten auf die verschiedenen Beugungswinkel. Die Kurvenbreite ist abhängig vom Neigungswinkel  $\psi$ , vom Winkel  $\delta$  und von der Divergenz der Strahlen. Beim Neigungswinkel  $\psi = 60^\circ$  z. B. wird eine Plättchenfläche von der doppelten Blendenbreite  $2b$  bestrahlt. Diese Breite müssen auch die senkrecht zum Plättchen gebeugten Strahlen aufweisen; für  $\delta \sim 90^\circ$  nähert sich die Strahlenbreite der Plättchendicke  $d$ . Durch passende Wahl von  $b$  und  $d$  könnte man für alle Kurven ungefähr die gleiche Breite erhalten. Das ist im allgemeinen jedoch nicht nötig, denn schon für  $\psi = 30^\circ$  beträgt die größte Verbreiterung nur noch etwa 15% gegenüber  $\psi = 0$ . Die Divergenz des Primärstrahls kann bei der üblichen Blendenanordnung ebenfalls Verbreiterungen der Kurven bis zum Betrage von  $2b$  hervorrufen. Eine entsprechende Verbreiterung ist aber auch beim Stäbchen vorhanden (bis zum Betrage des Stäbchen durchmessers); die geringere Kurvenbreite für kleine Beugungswinkel wird durch die Stäbchenabsorption bloß vorgetäuscht. Zurückgeworfene Strahlen ( $\delta > 90^\circ$ ) werden beim Plättchen mehr oder weniger vollständig fokussiert; sie sind daher durchweg schärfer als beim Stäbchen unter ähnlichen Bedingungen. Für die Intensitätsmessung spielen die Verbreiterungen nur dann eine Rolle, wenn sich dadurch benachbarte Beugungskurven teilweise überlagern. In solchen Fällen muß man sie durch schmalere Blenden zu vermindern suchen.

#### 4. Plättchenaufnahmen und Intensitätsmessungen

In eine gewöhnliche Debye-Scherrer-Kammer von  $180/\pi$  mm = 57,3 mm Durchmesser wurde ein Präparaträger (Abb. 7) eingesetzt, der es gestattet, ein dünnes Pulverplättchen um dessen Normale und um dessen Schnittpunkt mit der Achse des Primärstrahls zu drehen. Der Träger besteht aus einer 0,4 mm dicken Scheibe  $S$  von 35 mm Durchmesser und 4 mm zentraler Öffnung. Die Scheibe läuft mit ihrem auf 1,5 mm verstärkten und mit einer Rille versehenen Rand auf vier Rollen  $R$ , die einseitig mit Spurkränzen versehen sind, gegen die sie durch zwei gefederte Rollen  $F$  angedrückt wird. Eine in die Rille gelegte Fadenschleife führt über zwei Paar Schnurrollen zu einem Motor und dreht die Scheibe in deren eigener Ebene. (Der Antrieb wurde in dieser Form gewählt, damit mit dem gleichen Präparaträger auch

Debye-Scherrer-Kurven an geschwenkten Kri-stalldünnenschliffen erzeugt werden können.)

Das Pulverplättchen wird auf das Loch der Scheibe gelegt und auf sie mit seinen Rändern geklebt. Die Filmenden liegen in der Kammer unter  $90^\circ$  zur Plättchennormalen, also an einer der Stellen maximaler Absorption ( $\delta \sim 90^\circ$ ); der Einheitlichkeit wegen wurde dazu bei allen Aufnahmen diejenige Stelle gewählt, die vom Primärfeck um  $90^\circ - \psi$  entfernt ist. Es wurde eine Spaltblende von 2 mm Höhe, 0,3 mm Breite und 60 mm Länge benutzt.

Als Untersuchungsmaterial diente MgO-Pulver, das aus einer  $MgCl_2$ -Schmelze auskristallisiert wurde. Das Plättchen war rund 0,1 mm dick. Als Strahlung

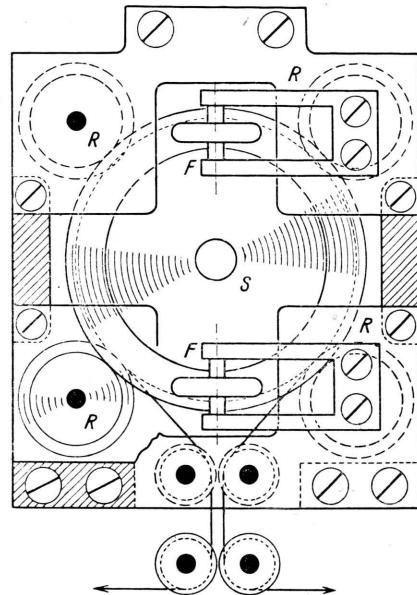


Abb. 7. Präparaträger.

kam  $CuK_\alpha$  bei 25 kV und 3—4 mA zur Anwendung. Die  $K_\beta$ -Strahlung war bis auf etwa 2% der  $K_\alpha$ -Intensität durch eine Ni-Folie absorbiert. Es wurde je eine Aufnahme von 1, 2 und 4 Stunden Belichtungszeit auf Laue-Film gemacht.

Zu jeder Aufnahme wurde aus dem gleichen Filmbo gen eine Schwärzungsskala angefertigt, und zwar hinter einem rotierenden Metallsektor, der stufenweise Winkel von  $30^\circ, 60^\circ \dots 360^\circ$  freigab, so daß die Schwärzungen Belichtungszeiten 1, 2, .. 12 entsprachen. Die Schwärzung Null entspricht dem Entwicklungsschleier des unbelichteten Films. Zur Kontrolle der Homogenität des Strahlenbündels wurden neben vier verschiedenen langen belichteten Skalenstreifen zwei weitere Streifen bei festgehaltenem Sektor und bei Freigabe aller Sektorstufen belichtet. Die Belichtungszeit der Schwärzungen 12 betrug 2, 5, 10, 20 Sekunden bei  $CuK_\alpha$ -Strahlung von 12,5 kV und 1 mA und 50 cm Abstand zwischen Antikathode und Film. Die geringe Spannung wurde zur Vermeidung der Bremsstrahlung gewählt, die wegen ihrer größeren

Härte gegenüber der charakteristischen Strahlung durch die geringere Absorption in der Luftsicht begünstigt wäre. Aufnahme und zugehörige Schwärzungsskala wurden zusammen und gleich lange entwickelt. Zur Intensitätsmessung empfiehlt es sich, eine Skala zu benutzen, die alle Schwärzungssgrade der Aufnahme enthält, jedoch noch deutliche Unterschiede zwischen den höchsten Schwärzungsstufen aufweist, also nicht in das Gebiet der Sättigung hineinreicht.

Für die beiden schwächeren Aufnahmen, die aus dem gleichen Filmblatt geschnitten und zusammen entwickelt waren, konnte eine gemeinsame Skala benutzt werden. Bei der 4-Stunden-Aufnahme lag die stärkste Interferenz (200) außerhalb des Bereichs der benutzten Skala.

Zur Messung der Absorptionsdicke  $\mu d$  wurde das Plättchen zusammen mit einem Stufenpaket aus 0,0012 cm dicken Aluminiumfolien unter denselben Aufnahmebedingungen wie die Schwärzungsskalen durchstrahlt.

Für die Intensitätsmessung wurden Pulveraufnahme und Schwärzungsskala auf einem selbstregistrierenden Zeiß-Photometer bei gleichen Einstellungen des Instruments photometriert: die Aufnahmen bei der Übertragung 5:1 und sehr langsamer Bewegung und unter Überspringen der Zwischenräume zwischen aufeinanderfolgenden Debye-Scherrer-Kurven. Der Photometerspalt war 0,05 mm breit und etwa 3 mm lang. Abb. 8 zeigt das Photogramm der 2-Stunden-Aufnahme; die horizontalen Linien sind die Stufenmarken der Schwärzungsskala. Die Intensität wurde durch Ausmessung der Flächen der Photogrammzacken bestimmt, und zwar durch Summation über alle Flächen, die von den beiden Zackenschenkeln und zwei aufeinanderfolgenden horizontalen Schwärzungsmarken begrenzt werden. Als Schwärzungseinheit diente dabei für jede dieser Teilstücke in horizontaler Richtung ein Millimeter, in vertikaler der Abstand zwischen den die Fläche begrenzenden Schwärzungsmarken. Etwas ungenau ist die Festlegung der unteren Grenze (des offenen Endes) der Zacke, weil die statistische Verteilung der Silberkörner im schwach belichteten Untergrund der Aufnahmen eine starke Schwankung der Photometerkurven am Fuß der Zacken bewirkt. Hierdurch wird jede Intensitätsmessung auf rund  $\pm 0,2$  Schwärzungseinheiten unsicher. Die sonstigen Fehler der Flächenausmessung erreichen höchstens bei den größten, über mehrere Marken hinweggehenden Zacken den gleichen Betrag. Die Fehler der Emulsionsschicht und der Entwicklung, der Skalenherstellung, der Bestimmung der Plättchenabsorptionsdicke  $\mu d$  und des Winkels  $\psi$  sowie des Photometrierens können in ihrer Größe erst mit zunehmender Erfahrung abgeschätzt und wohl auch verringert werden.

Bemerkenswert ist der nahezu konstante Schwärzungsuntergrund der Abb. 8. Bei Stäbchenaufnahmen hat er gewöhnlich ein deutliches Maximum in der Umgebung des Primärflecks, fällt dann bei  $\delta \sim 90^\circ$  stark ab, um gegen  $\delta \sim 180^\circ$  wieder mehr oder weniger stark anzusteigen. Der Grund für diesen Unterschied liegt hauptsächlich darin, daß die Fluoreszenzstrahlung des Kristallpulvers und gegebenenfalls auch jene eines Glasstäbchens von den peripheren Teilen des Stäbchens ungehindert auf den Film gelangen kann, während sie beim Plättchen für  $\delta < 90^\circ$  von diesem absorbiert wird,

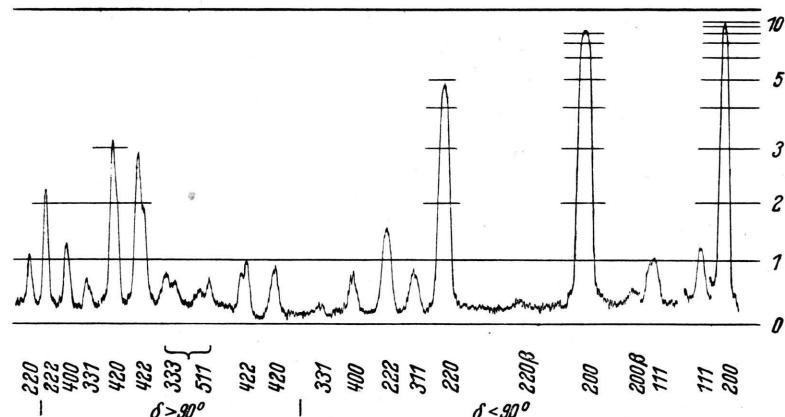


Abb. 8. Photogramm der 2-Stunden-Aufnahme. Rechts Skala der  $S$ -Stufen. Die obere Horizontale gibt  $S = \infty$  an; sie ist die Abbildung des ruhenden Photometerfadens.

und zwar stärker als die verwendete Röhrenstrahlung. Zum Vergleich sind in Abb. 9 die Photometerkurven der 4-Stunden-Aufnahme und einer 3-Stunden-Aufnahme nach Straumannis an einem MgO-Stäbchen (mit Glaskern) von 0,5 mm Durchmesser zusammengestellt. Der Untergrund ist im Gegensatz zu Abb. 8 ohne Unterbrechung photometriert. Obgleich die Fluoreszenzstrahlung des Magnesiums (und erst recht des Sauerstoffs) wegen ihrer großen Wellenlängen vernachlässigbar klein ist, erscheint bei der Stäbchenaufnahme das Untergrundmaximum, wohl hauptsächlich durch Fluoreszenz des Glasstäbchens verursacht, ganz deutlich.

### 5. Ergebnisse der Aufnahmen

Die Plättchenabsorptionsdicke  $\mu d$  war die gleiche wie die einer 3,3-fachen Aluminiumfolie von 0,0012 cm Dicke. Da  $\mu_{Al} = 131$  ist, folgt für das MgO-Plättchen  $\mu d = 3,3 \cdot 0,0012 \cdot 131 = 0,525$ . Der

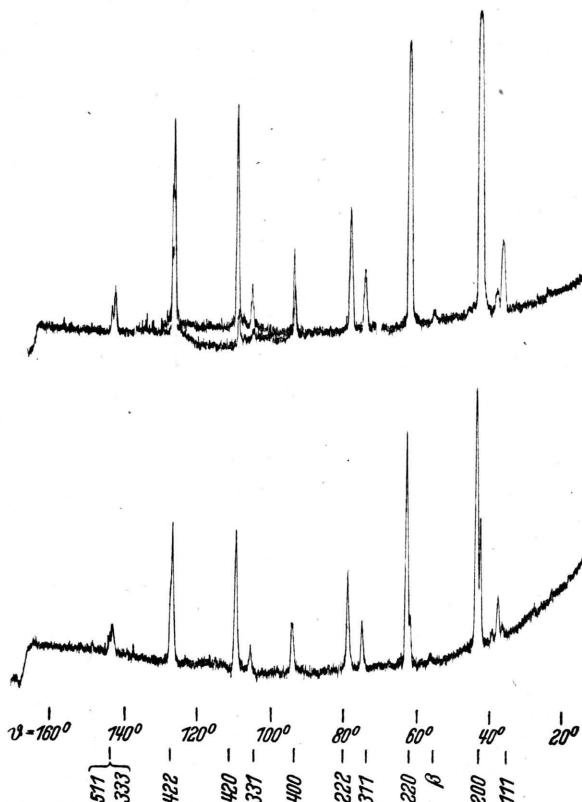


Abb. 9. Photogramme der 4-Stunden-Aufnahme (oben) und einer Stäbchenaufnahme (unten). Bei der ersten sind über die Wahl des Neigungswinkels  $\psi$  sehr geschwächten Maxima (400) bis (422) der durchgehenden gebeugten Strahlen auch diejenigen der zurückgeworfenen registriert. Das schwache Maximum links von (111) ist (200)  $\beta$ .

Winkel  $\psi$  betrug bei den beiden schwächeren Aufnahmen  $28^\circ$ , bei der 4-Stunden-Aufnahme  $23^\circ$ .

In Tab. 1 sind für die möglichen Reflexe die Beugungswinkel  $\vartheta$ , die gemessenen Schwärzungen  $S$ , die Intensitäten der gebeugten Strahlen  $I = S/P$  und, in  $I$ -Einheiten ausgedrückt, der oben erwähnte Fehler von  $0,2 S$ -Einheiten für die 4-Stdn.-Aufnahme zusammengestellt. Die horizontalen Striche geben die Grenzen ( $\delta = 90^\circ$ ) zwischen hindurchgehenden und zurückgeworfenen gebeugten Strahlen an. Durch die starken Vertikalen sind die beiden Hälften getrennt, in die der Filmzylinder von der Ebene durch seine Achse und den Primärstrahl geteilt wird. Die Schwärzungen der Interferenzen (200) der Tab. 1 konnten mit der für die ganze Aufnahme benutzten Schwärzungsskala nur bis zu den Werten  $S = 34,3$  (links) und  $S = 23,3$  (rechts) gemessen werden. Die über die Schwär-

zungsstufe 12 ins Gebiet der Sättigungsschwärzung hinausragenden Spitzen ergaben mit der nächststärkeren Skala die zusätzlichen, nicht sehr genauen Beträge 1,3 bzw. 2,4.

Die  $\vartheta$ -Werte der Tab. 1 sind der Stäbchenaufnahme der Abb. 9 entnommen; aus den  $K_{\alpha_1}$ -Interferenzkurven (422) und (333), (511) folgte nach der Straumanis-Methode die Gitterkonstante  $a_w = 4,200 \pm 0,0015 \text{ \AA}$  für  $10^\circ \text{ C}$ ; die schwächeren und deshalb weniger genau messbaren  $K_{\alpha_2}$ -Kurven ergaben  $a_w = 4,199 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

$h k l$		$S$	$I$	$S$	$I$
111	$36,95^\circ$	2,9	$8,9 \pm 0,6$	2,4	$9,3 \pm 0,8$
200	42,95	35,6	115 0,6	25,7	112 0,9
220	62,5	17,8	58,4 0,7	2,8	53 4
311	75,0	2,2	7,9 0,7	—	—
222	78,95	4,3	15,9 0,7	2,75	15,6 1,1
400	94,25	1,3	6,6 1,0	1,9	6,9 0,7
331	105,95	0,3	3 2	1,0	3,3 0,7
420	110,0	0,9	26 6	6,9	22,0 0,6
422 $\alpha_1$	127,5	—	—	—	—
422 $\alpha_2$	128,1	4,2	20,9 1,0	7,8	23,2 0,6
333 $\alpha_1$	143,9	—	—	—	—
511 $\alpha_2$	144,8	1,5	5,2 0,7	1,7	4,9 0,6

Tab. 1. 4-Stunden-Aufnahme.

$h k l$	$3,03 \cdot I_{1-\text{Std.}}$	$1,55 \cdot I_{2-\text{Std.}}$	$3,03 \cdot I_{1-\text{Std.}}$	$1,55 \cdot I_{2-\text{Std.}}$
111	$8,8 \pm 1,8$	$9,8 \pm 0,9$	$13,9 \pm 2,4$	$12,2 \pm 1,2$
200	103 1,8	110 0,9	112 3	115 1,6
220	58,4 1,8	58,4 0,9	—	—
311	9,1 2,1	8,7 1,1	8,8 3	9,3 1,6
222	20,3 2,1	18,6 1,1	17,3 3	18,3 1,4
400	9,7 3	9,6 1,4	7,6 2,1	7,8 1,1
331	6,4 4	4,3 2,2	1,8 1,8	1,9 0,9
420	27,9 6	30,5 3	22,7 1,8	26,2 0,9
422	16,4 4	18,4 2,2	20,3 1,8	23,4 0,9
333	6,1 2,1	5,4 1,1	7,3 1,8	7,8 0,9
511	—	—	—	—

Tab. 2. 1- und 2-Stunden-Aufnahmen.

In der Tab. 2 sind die Werte  $I = S/P$  für die 1- und 2-Stdn.-Aufnahmen nach Multiplikation mit einem Faktor (3,03 bzw. 1,55) eingetragen, durch den  $I_{220}$  in beiden Fällen wie bei der 4-Stdn.-Aufnahme gleich 58,4 wird.

Die Tab. 1 und 2 zeigen, daß die Differenzen der Intensitäten  $I$  der beiden, symmetrisch zum Primärstrahl liegenden Äste jeder Debye-Scherrer-Kurve die Summe des einzigen angegebenen Fehlers ( $\pm 0,2 S$ ) höchstens unwesentlich über-

schreiten, obgleich die gemessenen Schwärzungen  $S$  zum Teil sehr beträchtlich verschieden sind. Die geringen Abweichungen weisen keiner systematischen Gang auf und dürften wohl auf die am Ende des vorigen Abschnitts aufgezählten, in der Rechnung jedoch nicht berücksichtigten Fehlerquellen zurückzuführen sein.

$hkl$	$I_{\text{gem.}}(\text{Mittel})$	$I_{\text{ber.}}/1800$	$I_{\text{ber.}}/1800 \cdot D$	$\Delta$ in % von $I_{220}$
111	9,1 ± 0,7	11,0	11,8	+ 2,4
200	114 0,7	111	117	+ 2,6
220	58,4 0,7	58,4	58,4	—
311	7,9 0,7	8,4	8,1	+ 0,2
222	15,8 0,8	16,7	15,8	0
400	6,8 0,8	7,8	7,0	+ 0,2
331	3,3 0,7	4,4	3,8	+ 0,4
420	22,0 0,6	26,2	22,2	+ 0,2
422	23,2 0,6	28,9	23,2	—
333	5,0 0,6	6,1	4,7	— 0,3
511				

Tab. 3. Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den berechneten.

$hkl$	$f_{\text{Mg}}$	$f_0$	$hkl$	$f_{\text{Mg}}$	$f_0$
111	8,7	5,7	400	5,1	2,2
200	8,2	4,8	331	4,7	2,0
220	6,7	3,4	420	4,5	2,0
311	6,0	2,7	422	4,0	1,9
222	5,8	2,6	333, 511	3,7	1,8

Tab. 4. Benutzte Atomformfaktoren.

Die Tab. 3 vergleicht die Mittelwerte der gemessenen Intensitäten der 4-Stdn.-Aufnahme mit den nach (3) und (4) unter Berücksichtigung der Atomformfaktoren (Tab. 4) und des Polarisations- und Lorentz-Faktors  $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2}$  berechneten. Die berechnete Intensität der Interferenz (220) links wurde ebenfalls gleich 58,4 gesetzt,

was eine Division aller berechneten Werte durch 1800 bewirkte. Auch hier ist die Übereinstimmung gut. Unerwartet gut ist sie bei den stärksten Interferenzen, selbst in Bereichen in unmittelbarer Nähe der photographischen Sättigung. Die Regel, nur schwach belichtete Aufnahmen zu photometrieren, deren Maxima im Gebiet des linearen Anstiegs der Schwärzungskurve bleiben, erweist sich als durchaus falsch.

Noch besser wird die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten, wenn man den geringen Anstieg der berechneten Werte durch Berücksichtigung des Debye'schen Wärmefaktors  $D = e^{-8 \cdot \bar{\tau}^2 \cdot u^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)/4 a^2}$  zum Verschwinden bringt. Setzt man die berechneten Intensitäten von (220) und (422) gleich den entsprechenden gemessenen, so wird  $u^2 = 0,0061$ ; damit erhält man die in der vorletzten Kolonne der Tab. 3 verzeichneten  $I$ -Werte und als charakteristische Temperatur des  $\text{MgO}$   $\Theta = 475^\circ \text{K}$  (mit einem Fehler von nahezu  $\pm 100^\circ$ ). Die letzte Kolonne enthält die Abweichungen  $\Delta$  der gemessenen Intensitäten von den  $D \cdot I_{\text{ber.}}$  in Prozenten der größten beobachteten Intensität, nämlich derjenigen der Interferenz (200). Die Abweichungen sind im Durchschnitt weit kleiner als der üblicherweise zu 2 bis 5 % angenommene Fehler photographischer Intensitätsmessungen. Das hat seinen Grund in der Mitverwendung des Gebiets des nichtlinearen Schwärzungsanstiegs.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten erwies sich als ebenso gut wie bei durchschnittlichen Messungen mit der Ionisationskammer. Obgleich weiterer Verbesserung hauptsächlich die Kornverteilung in der photographischen Schicht eine Grenze setzt, wird die beschriebene Abart der Debye-Scherrer-Methode wohl in vielen Fällen der vollständigen Strukturbestimmung die Ionisationskammermethoden mit Erfolg ersetzen können.