

## Über Störungen der Linienabstände und der Linienbreite bei Debyediagrammen.

Von Assar Hadding.

Mit 3 Textfiguren.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen nach der von DEBYE und SCHERRER vorgeschlagenen Methode macht man eine photographische Aufnahme auf einem um das Präparat gebogenen Filmzylinder. Die Ausmessung des Abstands zwischen den Linien des exponierten Films<sup>1</sup>, des Debyediagramms, läßt sich zwar selten mit größerer Präzision machen, aber die berechneten Fehler der Messung selbst sind doch nicht so groß, daß sie auf die Berechnung der Kristallstruktur störend einwirken könnten.

Trotzdem ergibt sich bei der Berechnung der Diagramme, daß die für Gitterkonstanten oder Glanzwinkel erhaltenen Werte nicht die Größenverhältnisse zeigen, die man hätte erwarten können, und die man in vielen Fällen im voraus aus den geometrischen Konstanten des Minerals berechnen kann. Da diese Umstände, soviel ich weiß, bisher nicht berücksichtigt worden sind, will ich sie hier kurz beleuchten. Abgesehen von den Störungen, die von fehlerhaften Messungen oder von Faktoren, die weiter unten besprochen werden, herrühren, zeigen die aus einem Debyediagramm erhaltenen Werte für die Abstände der Linien eine konstante Abweichung von den berechneten. Am besten wird dieses Verhältnis durch einige Beispiele erläutert. In den folgenden Tabellen werden teils die Werte angegeben, die bei Messung der Debyediagramme vom Steinsalz und Pyrit erhalten wurden, teils auch die entsprechenden, durch andere Untersuchungsmethoden erhaltenen Werte.

Betrachten wir die Tabelle über die Pyritlinien, werden wir bald bemerken, daß die bei Messung von den Außenkanten der Linien aus erhaltenen Werte durchweg größer sind als die berechneten. Abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten und ebenso von den fünf untersten Werten, worauf ich weiter unten zurückkomme, ist die Abweichung, die  $F_2$ -Werte, durchschnittlich 1,7 mm. Eine Messung an der Mitte der Linien liefert kleinere Werte für 4a als jene andere, diese Werte sind aber fortwährend größer als die berechneten. Die Abweichung, die  $F_1$ -Werte, ist, unter demselben Vorbehalt wie oben, für die kleineren Glanzwinkel am größten. Der Unterschied zwischen den aus den beiden Messungen erhaltenen

<sup>1</sup> Unter dem Abstände der Linien verstehe ich hier wie im folgenden den Abstand zwischen zwei von ein und demselben Strahlenkegel herrührenden Linien, d. h. den Abstand zwischen zwei im Verhältnis zu dem direkten Strahl symmetrisch liegenden Linien. Dieser Abstand ist in den Tabellen mit 4a bezeichnet.

Tabelle 1: Pyrit.

(hkl)	A		B		C			
	4a	Int.	4a	F <sub>1</sub>	4a	F <sub>2</sub>	Int.	F <sub>2</sub> -F <sub>1</sub>
(111)	32,7	8	33,5	0,8	33,6	0,9	2	0,1
(200)	36,4	10	38,3	1,9	38,5	2,1	5	0,2
(210)	40,9	10	42,5	1,6	42,7	1,8	5	0,2
(211)	45,1	—	46,6	1,5	46,9	1,8	4	0,3
(220)	52,7	5	54,0	1,3	54,5	1,8	5	0,5
(300)	56,3	0	57,7	1,4	58,0	1,7	2	0,3
(311)	63,1	—	64,2	1,1	64,7	1,6	8	0,5
(222)	66,4	10	67,6	1,2	68,0	1,6	3	0,4
(320)	69,6	—	70,7	1,1	71,2	1,6	4	0,5
(321)	72,8	—	73,9	1,1	74,3	1,5	6	0,4
(331)	88,6	—	89,8	1,2	90,4	1,8	2	0,6
(420)	91,8	—	92,9	1,1	93,6	1,8	4	0,7
(421)	95,1	—	96,6	1,4	98,1	3,0	4	0,6
(422)	105,5	—	107,2	1,7	108,1	2,6	6	0,9
(333) <sup>1</sup>	117,4	4	120,0	2,6	121,1	3,7	10	1,1
(511) <sup>1</sup>								
(520)	127,0	—	131,3	4,3	132,4	5,4	8	1,1
(521)	133,0	—	138,8	5,8	139,9	6,9	8	1,1

A Werte berechnet nach BRAGG's spektroskopischen Messungen.

B Gemessen am Debyediagramm von der Mitte der Linien aus.

C Gemessen am Debyediagramm von den Außenkanten der Linien aus.

F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>: Gemessene Werte minus berechnete.

Durchmesser des Films 50,3 mm, Durchmesser des Präparats 1,8 mm.  
Eisen-Antikathode.

Tabelle 2: Steinsalz.

(hkl)	A		B		C			
	4a	Int.	4a	F <sub>1</sub>	4a	F <sub>2</sub>	Int.	F <sub>2</sub> -F <sub>1</sub>
(100)	27,9	10	29,3	1,4	29,8	1,9	7	0,5
(110)	40,0	10	40,7	0,7	41,2	1,2	10	0,5
(111)	49,7	2	50,2	0,5	50,6	0,9	7	0,4
(200)	58,3	2	58,7	0,4	59,4	1,1	4	0,7
(210)	66,3	—	66,4	0,1	67,2	0,9	8	0,8
(211)	73,9	—	74,2	0,3	74,8	0,9	6	0,6
(220)	89,1	2	89,5	0,4	89,8	0,7	4	0,3
(300) <sup>1</sup>	97,0	—	97,2	0,2	97,9	0,9	6	0,7
(221) <sup>1</sup>								
(310)	105,3	—	105,9	0,6	106,6	1,3	7	0,7
(311)	114,6	—	115,0	0,4	115,9	1,3	7	0,9
(400) <sup>1</sup>	142,7	—	142,7	0,0	144,5	1,8	7	1,8

A Werte berechnet aus  $d_{(100)} = 2814 \cdot 10^{-11}$ . Intensität nach BRAGG.

B, C, F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> wie bei dem Pyrit-Diagramm.

Durchmesser des Films 50,3 mm, der des Präparats 2,0 mm. Kupfer-Antikathode.

<sup>1</sup> Cu  $\beta_1$ -Linie.

Werten ( $F_2 - F_1$ ) ist gleich der halben Breite der Linien. Aus der Tabelle ersieht man deutlich, daß die Breite der Linie beim Zunehmen des Glanzwinkels größer wird.

Geheu wir zur Tabelle der Steinsalzlilien über, finden wir, daß es sich hier wie im Pyritdiagramme verhält: die gemessenen Werte sind größer als die berechneten, die zentralen Linien schmaler als die äußeren<sup>1</sup>. Ein paar Unterschiede wollen wir indessen hervorheben: 1. die Abweichungen von den berechneten Werten sind durchgängig größer bei dem Pyrit als bei dem Steinsalz; 2. die Breite der Linien wechselt weniger im Diagramm des Steinsalzes als in dem des Pyrits; die zentralen Teile sind in diesem Diagramm sehr schmal, in jenem dagegen verhältnismäßig breit.

Die beiden in den Tabellen angegebenen Diagramme wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Die allgemeinen, zwischen den beiden Diagrammen vorhandenen Unterschiede, sowie die verschiedene Verteilung der Linien sind demnach auf die verschiedenen Eigenschaften der Präparate und, wie wir sehen werden, hauptsächlich auf ihr verschiedenes Absorptionsvermögen zurückzuführen.

Wenn man, wie es in hier angeführten Beispielen der Fall gewesen ist, bei den Debyeaufnahmen eine weiche Strahlung (hier Fe- und Cu-Strahlung) benützt, wird diese natürlich zum nicht unwesentlichen Teil vom Präparat absorbiert. Besonders merkbar muß diese Absorption sein, wenn das Präparat schwerere, d. h. stark absorbierende Stoffe enthält, weniger merkbar, falls nur leichte Stoffe im Präparat enthalten sind. Aus nebenstehenden Figuren erhellt, daß das Absorptionsvermögen des Präparats außerdem auf die sekundäre Strahlung einwirkt, und daß sich diese Einwirkung durch eine Verschiebung der Linien in den Debyediagrammen zu erkennen gibt.

Die Figuren zeigen das Präparat im Querschnitt, Vergr. 10. Der primäre Strahl ist von der gleichen Breite wie das Präparat. In die Figuren sind je drei Sekundärstrahlen eingezeichnet<sup>2</sup>, des Vergleiches halber mit gleich großen Glanzwinkeln in allen drei Figuren.

Fig. 1 a zeigt das Aussehen der Sekundärstrahlung, wenn das Mineral stark absorbierend ist. Wenn der Glanzwinkel klein ist, wird das Strahlenbündel dünn und damit die Diagrammlinie schmal. Ist der doppelte Glanzwinkel  $90^\circ$ , wird die Breite der Linie etwa gleich dem halben Durchmesser des Präparats, und erst bei den

<sup>1</sup> Die Linien des Steinsalzdigramms sind diffuser als die des Pyritdigramms, und die geringere Genauigkeit der Messung, die daraus entsteht, tritt in den  $F_1$ - und  $F_2$ -Werten deutlich hervor.

<sup>2</sup> Nur die eine Seite des Strahlenkegels ist in die Zeichnung aufgenommen.

größtmöglichen Glanzwinkeln wird die Linienbreite gleich der Breite (Durchmesser) des Präparats. Diese Einwirkung des Präparats auf die Sekundärstrahlung macht sich demnach bemerkbar durch die verschiedene Ausbildung der Linien, sowie durch ihre „fehlerhafte“ Lage. Die zentralen, schmalen Linien erscheinen verhältnismäßig schwach im Vergleich zu den breiteren, äußeren Linien, und es ist sehr schwierig, aus der direkt beobachteten Linienschwärzung auf die Intensität der Sekundärstrahlen zu schließen. Leichter ist es, die Verschiebung der Linien vom Zentrum des Diagramms zu be-

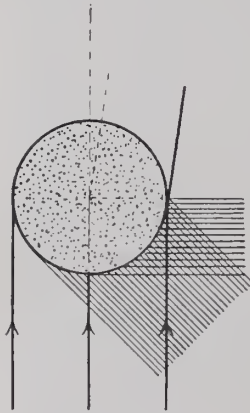


Fig. 1 a.

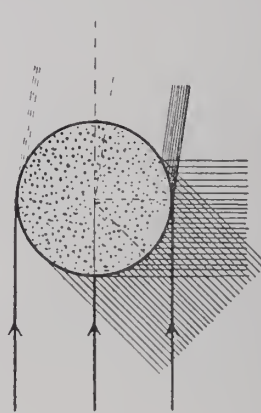


Fig. 1 b.

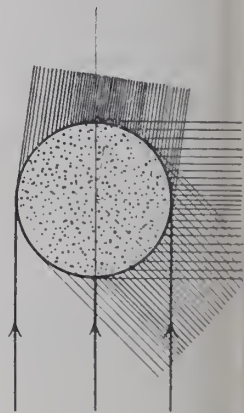


Fig. 1 c.

stimmen. Wenn Sekundärstrahlen nur an der Oberfläche des Präparats erzeugt werden, müssen die von der Mitte der Linien aus gemessenen Abstände,  $4a$ , korrigiert werden nach der Formel

$$4a_1 = 4a - p[1 + \sin(90 - 2q)].$$

$4a_1$  = Korrigierter Wert.

$p$  = Halbmesser des Präparats.

$4a$  = Unkorrigierter Wert.

$q$  = Glanzwinkel.

In den meisten Fällen indessen werden Sekundärstrahlen auch von den unter der Oberfläche des Präparats liegenden Körnern erzeugt. Wenn das Präparat einen größeren Teil der Strahlung durchläßt (Fig. 1 b u. c), nähern sich die aus den Diagrammen erhaltenen Werte für die Intensität und Abstände der Linien mehr und mehr den berechneten. Die schmalen Linien werden breiter, und die inneren Kanten der Linien (und damit auch ihre Mitte) rücken einander näher. Der Abstand zwischen den Außenkanten der Linien ist dagegen von der Absorption unabhängig (vgl. die Figuren). Wenn wir bei der Messung der Diagramme den Abstand zwischen den äußeren Kanten der Linien messen, müssen wir demnach immer einen Wert erhalten, der eine konstante Abweichung

von den berechneten Werten zeigt. Die Abweichung ist gleich dem Durchmesser des Präparats. Bei der Aufnahme des in Tabelle 1 eingeführten Pyritdiagramms wurde ein Präparat von 1,8 mm Durchmesser verwendet, und wie wir aus der Tabelle ersieht, sind die C-Werte nahezu um 1,8 mm zu groß. Daß man indessen nicht immer die richtigen Werte auf diese Weise erhält, zeigt das in Tabelle 2 aufgenommene Steinsalzdiagramm. Dieses wurde mit einem Präparat von 2 mm Durchmesser aufgenommen, die C-Werte sind aber nur etwa 1 mm zu groß. Daß die Abweichung nicht gleich dem Durchmesser ist, kann natürlich darauf beruhen, daß die Außenkante der Linien diffus oder sehr schwach ist im Verhältnis zu der Mitte der Linien (vgl. Fig. 1 c), weshalb die Messung nur scheinbar an der Außenkante der Linie (der Sekundärstrahlung) gemacht wird. In dergleichen Fällen mißt man natürlich von der Mitte der Linien aus. Bei einer stärkeren Exposition tritt jedoch in der Regel die Außenkante der Linie genügend scharf hervor, und an einem guten Diagramm soll deshalb die Messung immer zwischen diesen gemacht werden. Die nicht individuellen Fehler, die dennoch bisweilen in den gemessenen Werten zur Erscheinung kommen, sind auf eine weniger genaue Justierung des Präparats oder des Films in der Kamera zurückzuführen.

Wenn der Film nicht in Zylinderform gleichmäßig gebogen ist, entstehen selbstverständlich Verschiebungen in den Linienabständen. Besondere Aufmerksamkeit erfordern die freien Enden des Films, die sich auswärts krümmen, falls sie nicht kräftig genug zusammengebogen werden. Im Diagramm gibt sich diese Biegung nach außen durch einen vergrößerten Linienabstand zu erkennen. Das Pyritdiagramm Tab. 1 (die fünf letzten Linien) gibt uns ein gutes Beispiel hierfür.

Liegt das Präparat während der Exponierung nicht in der Achse des Filmzylinders, wird auch die Lage der Diagrammlinien fehlerhaft. Ist das Präparat im Verhältnis zum direkten Strahl seitwärts verschoben, wird das Diagramm unsymmetrisch und der Fehler direkt wahrnehmbar. Leichter ist es, die Einwirkung der Verschiebung eines Präparats in der Richtung des direkten Strahls zu übersehen. Die Symmetrie des Diagramms wird durch diese Verschiebung nicht gestört, die Linienabstände ändern sich aber höchst wesentlich. Das Verhältnis der Verschiebung des Präparats,  $F$ , zu derjenigen einer Linie,  $L$ , wechselt mit dem Glanzwinkel,  $\varphi$ .

$$L = F \cdot \sin 2\varphi.$$

Hieraus ergibt sich, daß die Zunahme (bzw. Abnahme) der Linienabstände bei einem Glanzwinkel von  $45^\circ$  am größten, bei einem Glanzwinkel von  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  am kleinsten ist. Das Steinsalzdiagramm (Tab. 2) gibt uns ein Beispiel verminderter Linienabstände bei Verschiebung des Präparats von der Eintrittsspalte.



### Zusammenfassung.

Bei röntgenographischen Aufnahmen nach der DEBYE'schen Methode wirkt das Absorptionsvermögen des Präparats auf das Aussehen des Diagramms ein. Die zentralen Linien des Diagramms erscheinen schmaler und daher auch verhältnismäßig schwächer, als die mit einem größeren Glanzwinkel. Dieses Verhältnis tritt deutlicher oder schwächer, je nach der größeren oder geringeren Absorption der Röntgenstrahlung, hervor.

Wenn die Absorption im Präparat groß ist, werden Sekundärstrahlen hauptsächlich an seiner Oberfläche erzeugt. Der Abstand zweier symmetrisch liegenden Diagrammlinien (= der Linienabstand) nimmt dadurch zu. Besonders auffallend ist die Zunahme des Abstands der zentralen Linien.

Die Lage der Außenkanten der Linien ist von der Absorption des Präparats unabhängig, und der Abstand dieser Kanten, um den Durchmesser des Präparats vermindert, ist gleich dem Abstand der entsprechenden, durch Sekundärstrahlen vom Zentrum des Präparats erzeugten Linien. Für die Messung der Debyediagramme gilt demnach im allgemeinen folgende Regel: Miß von den Außenkanten der Linien aus und vermindere die gemessenen Werte um den Durchmesser des Präparats.

Die infolge fehlerhafter Aufstellung von Präparat oder Film in den Debyediagrammen entstandenen Störungen können im Diagramm direkt wahrgenommen oder aus diesem berechnet werden. Sie können indessen und sollen immer durch genaue Zentrierung (und Justierung) der Lage des Präparats (und des Films) vermieden werden.

Lund, Geolog.-Mineralog. Institut, März 1921.

## Besprechungen.

**R. Zsigmondi:** Kolloidchemie. Ein Lehrbuch. Zweite, vermehrte und z. T. umgearbeitete Auflage. Mit 5 Taf. u. 54 Fig. im Text. Leipzig 1918.

Bereits 1915 war die erste Auflage des bekannten Lehrbuches vergriffen, die Stockungen im Buchhandel haben die zweite Auflage bis 1918 verzögert. Grundsätzlich ist Anordnung und Behandlungsart des Stoffes gleich geblieben. Auch die neue Auflage sucht der großen Mannigfaltigkeit kolloidchemischer Tatsachen durch eingehende Beschreibung im einzelnen gerecht zu werden und gewaltsame Schematisierung des Stoffes zu vermeiden. Trotzdem ist es unverkennbar, welche Fortschritte in bezug auf Vereinheitlichung des Stoffes in der Zeit von 6 Jahren gemacht wurden. In erster

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: [1921](#)

Autor(en)/Author(s): Hadding Assar

Artikel/Article: [Über Störungen der Linienabstände und der Linienbreite bei Debyediagrammen. 631-636](#)