

- [3] BRINDLEY, G. W. und MCKINSTRY, H. A.: The kaoline-mullite reaction series: IV, The coordination of aluminium. *J. Amer. ceram. Soc.* **44** (1961) S. 506–507.
- [4] DAY, D. E. und RINDONE, G. E.: Properties of soda alumino silicate glasses: III, Coordination of aluminium ions. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 579–581. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 213.]
- [5] DAY, D. E.: Determining the coordination number of aluminium ions by x-ray emission spectroscopy. *Nature* **200** (1963) S. 649–651.
- [6] BAUN, W. L. und FISCHER, D. W.: K x-ray emission spectra from silicon and silicon compounds. *Spectrochim. Acta* **21** (1965) S. 1471–1478.
- [7] FISCHER, D. W.: Effect of chemical combination of the x-ray K emission spectra of oxygen and fluorine. *J. chem. Phys.* **42** (1965) S. 2814–2821.
- [8] FAESSLER, A.: Zur Interpretation der Verschiebung von Röntgenlinien und Absorptionskanten in Abhängigkeit vom physikalischen und chemischen Zustand des Atoms. *Internat. Symposium 1965 in Leipzig. Sympos.-Bd. Phys.-Chem. Inst. d. Univ. Leipzig 1966.* S. 103–108.
- [9] CHUN, H.-U. und HENDEL, D.: Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindungen von Oxiden. *Z. Naturforschg.* **22a** (1967) S. 1401–1407.
- [10] WHITE, E. W. und GIBBS, G. V.: Structural and chemical effects on the Si K β x-ray line for silicates. *Amer. Mineralog.* **52** (1967) S. 985–993. (49746)

DK 539.26:535.322.2:546.284.31-161.6:548.73

Einfluß der Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung an Aerosil^{*})

VON HANS BRADACZEK, KARL PLIETH UND KARL SCHÜLLER, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Bei der Kleinwinkelbeugung wächst unter bestimmten Bedingungen bei Proben gleicher Packungsdichte aber verschiedener Dicke mit wachsender Massenbelegung der Anteil der Vielfachstreuung. Dieser Anteil wird ausgeschaltet, wenn man auf die Massenbelegung Null extrapoliert. Wie theoretisch gefordert und hier experimentell gezeigt wird, ist der Einfluß der Vielfachstreuung beim Aerosil so gering, daß Messungen an einer Probe zur Bestimmung von Polydispersität und Teilchengröße ausreichen.

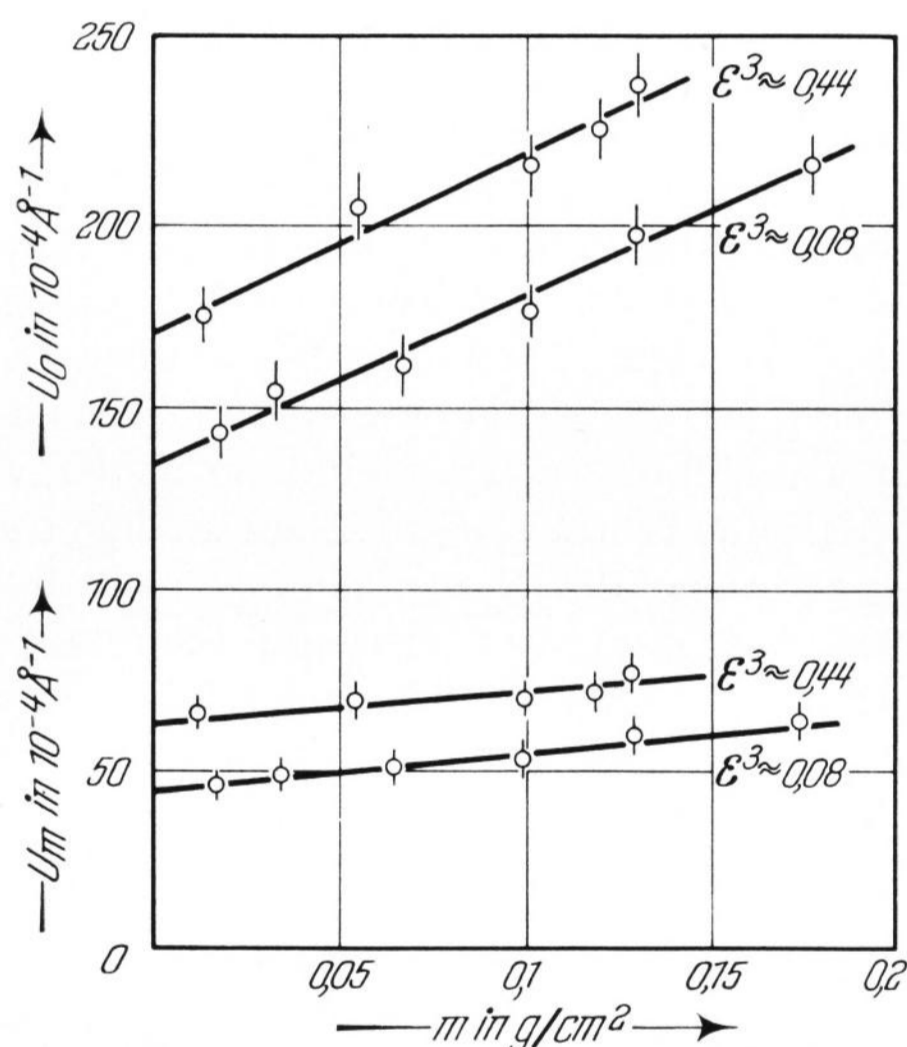


Bild 1. Die Parameter u_0 und u_m für verschiedene Rußproben mit einer Packungsdichte $\epsilon = 0,08$ und $0,44$ als Funktion der Massenbelegung der Proben nach MOTZKUS [4].

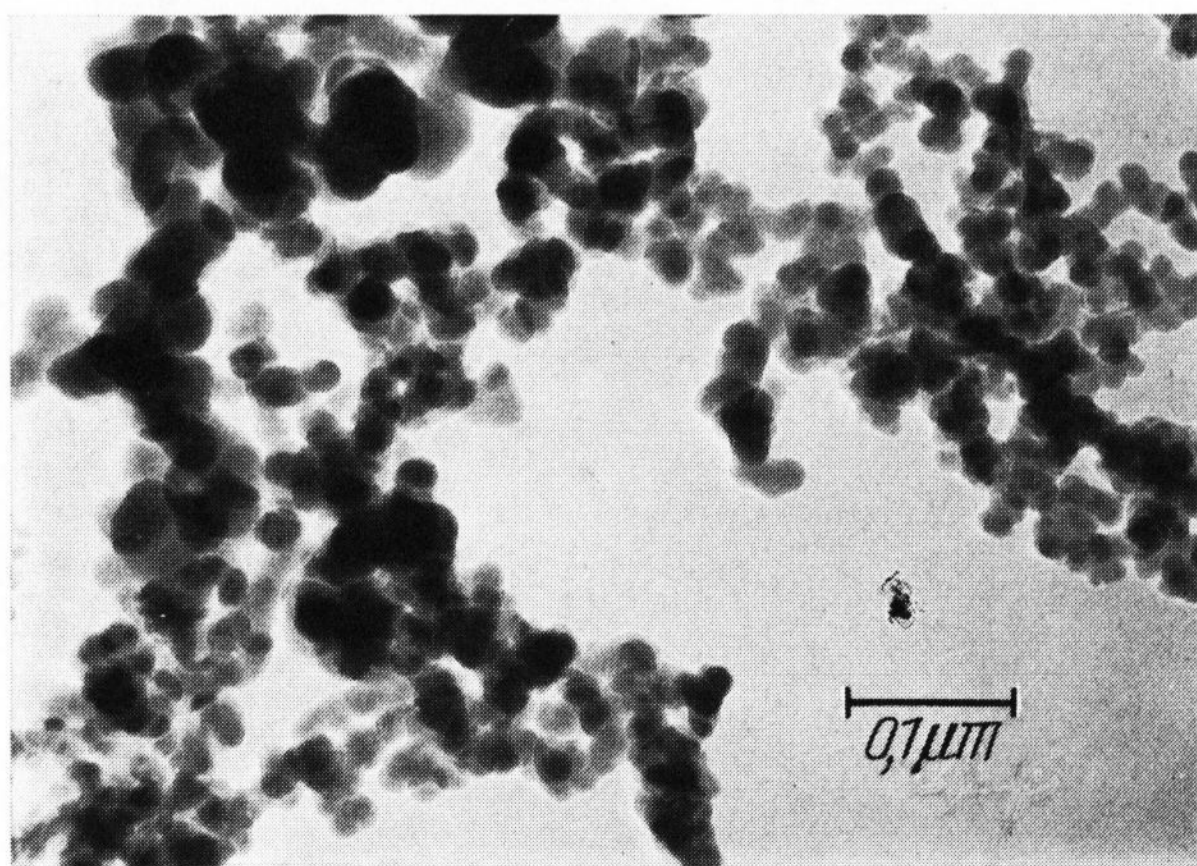


Bild 2. Aerosil AE 130. (Elektronenmikroskopische Aufnahme.)

Bei der Kleinwinkelbeugung erfordert die Berücksichtigung der Vielfachstreuung besondere Aufmerksamkeit. Wie DEXTER und BEEMANN [1] und LAMBERT und GUINIER [2] zeigen konnten, muß die Vielfachstreuung dann beachtet werden, wenn das Verhältnis des Massenstreuoeffizienten μ_s zu dem Massenabsorptionskoeffizienten μ_a größer als 1 ist.

Im Rahmen einer Untersuchung der Kleinwinkelbeugung an hochdispersen Kieselsäuren zeigte sich, daß hier Fälle vorlagen, die es gestatteten, die Aussagen der genannten Verfasser experimentell zu bestätigen.

Die von HOSEMANN [3] angegebene Methode berücksichtigte die Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung zunächst nicht. MOTZKUS [4] führte Kleinwinkelbeugungen an Ruß durch, bei denen ein Verhältnis $\mu_s/\mu_a = 2$ vorlag. Er fand, daß mit wachsender Massenbelegung und damit wachsender Vielfachstreuung die Werte u_m und u_0 steigen (Bild 1).

Berücksichtigt man diese Veränderlichkeit der eben genannten Werte mit der wachsenden Massenbelegung nicht, so findet man zu geringe Teilchenradien und eine zu hohe Polydispersität. Erst wenn man durch mehrere

^{*}) Handelsname einer von der Degussa hergestellten feinteiligen Kieselsäure mit glasartigem Charakter.

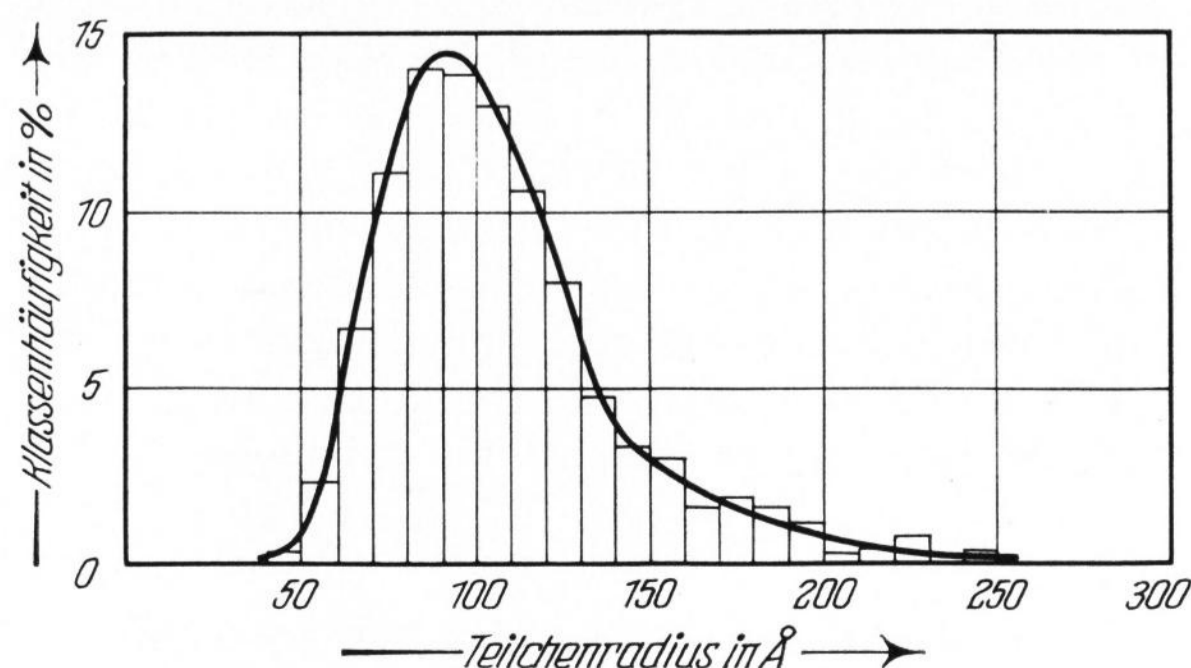


Bild 3. Klassenhäufigkeit von Aerosil AE 130.

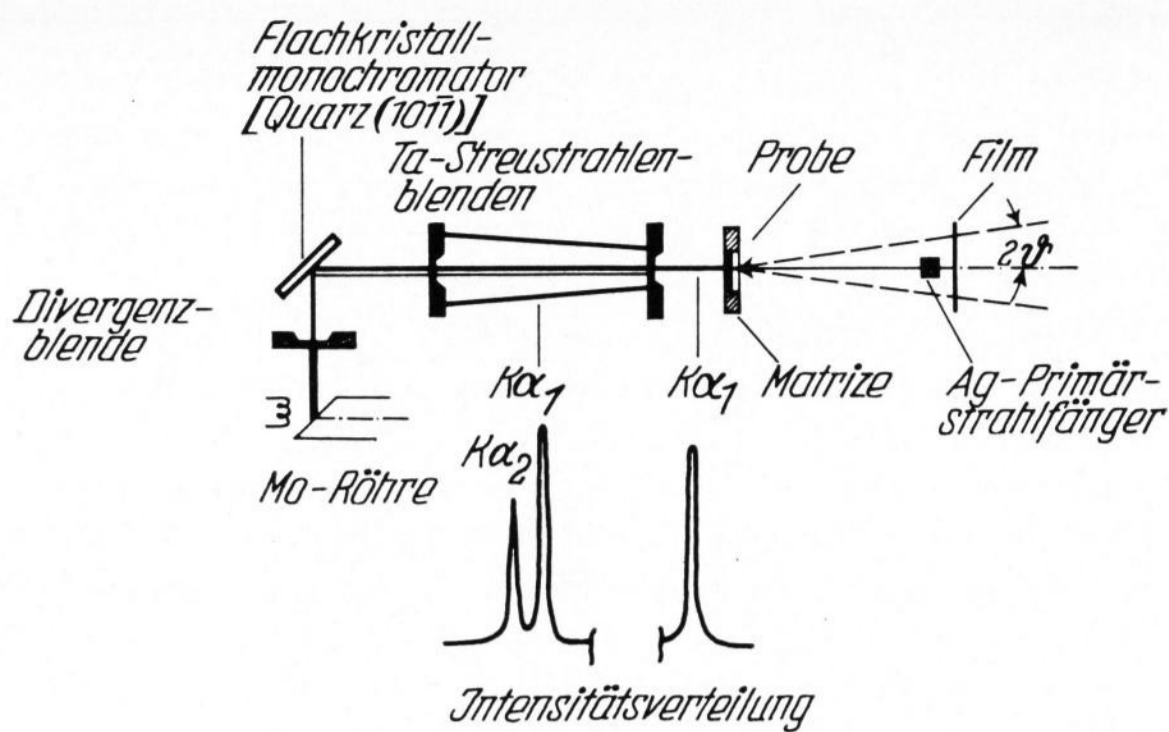


Bild 4. Schematische Darstellung der Kleinwinkelbeugung.

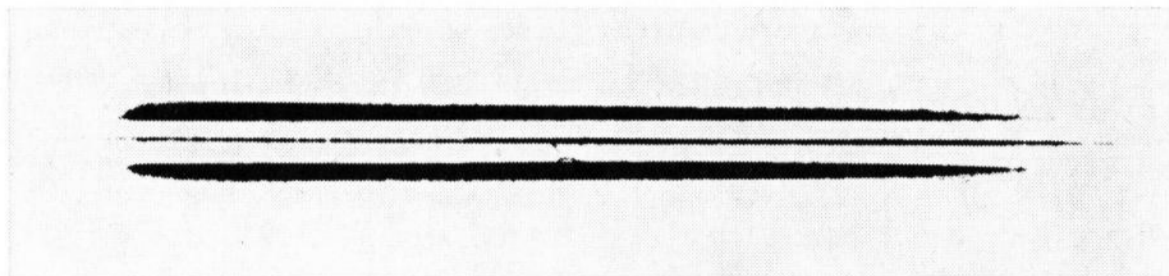


Bild 5. Primärstrahl und Kleinwinkelstreustrahlung an Aerosil AE 130. Vergr. etwa 6fach.

Messungen auf die Massenbelegung Null extrapoliert hat, erhält man mit der Elektronenmikroskopie vergleichbare Teilchengrößen.

In den hier durchgeführten Versuchen wurde ein Aerosil verwandt, bei dem das Verhältnis $\mu_s/\mu_a \sim 0,3$ war, bei dem also die Massenbelegung keine Rolle mehr spielen sollte. Das Aerosil bestand aus nahezu kugelförmigen Teilchen (Bild 2), so daß die von GUINIER [4] angegebene Näherung verwendet werden konnte.

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergab eine maxwellartige Verteilung der Teilchengrößen (Bild 3), so daß die von HOSEMANN [3] beschriebene Auswertungsmethode auch für die vorliegende Substanz angewendet werden konnte.

Die bei der Durchführung der Kleinwinkelbeugungsversuche benutzte Apparatur ist in Bild 4 schematisch dargestellt.

Um auf ein Vakuum verzichten zu können, wurde mit der im Verhältnis zur Cu-Strahlung energiereicheren Mo-Strahlung gearbeitet. Zur Erzeugung eines von Blendenstreuung freien Primärstrahles wurde die Ausblendung vor dem Monochromator vorgenommen. Der Monochromator reflektiert ein sehr schmales Primärstrahlbündel, das nur noch K_{α_1} - und K_{α_2} -Linien enthält. Die Trennung von K_{α_1} und K_{α_2} erfolgt in der zweiten, kurz vor der Probe befindlichen Tantalblende. Der Primärstrahlfänger bestand aus einem 0,5 mm starken Silberblech. Bild 5 zeigt den 50 μm breiten Primärstrahl und die sogenannte Kleinwinkelstreustrahlung. Zwischen Primärstrahl und Streustrahlung herrschte natürlich ein starker Intensitätsunterschied. In Bild 5 wurde die Streustrahlung mit einer hundertmal größeren Belichtungszeit

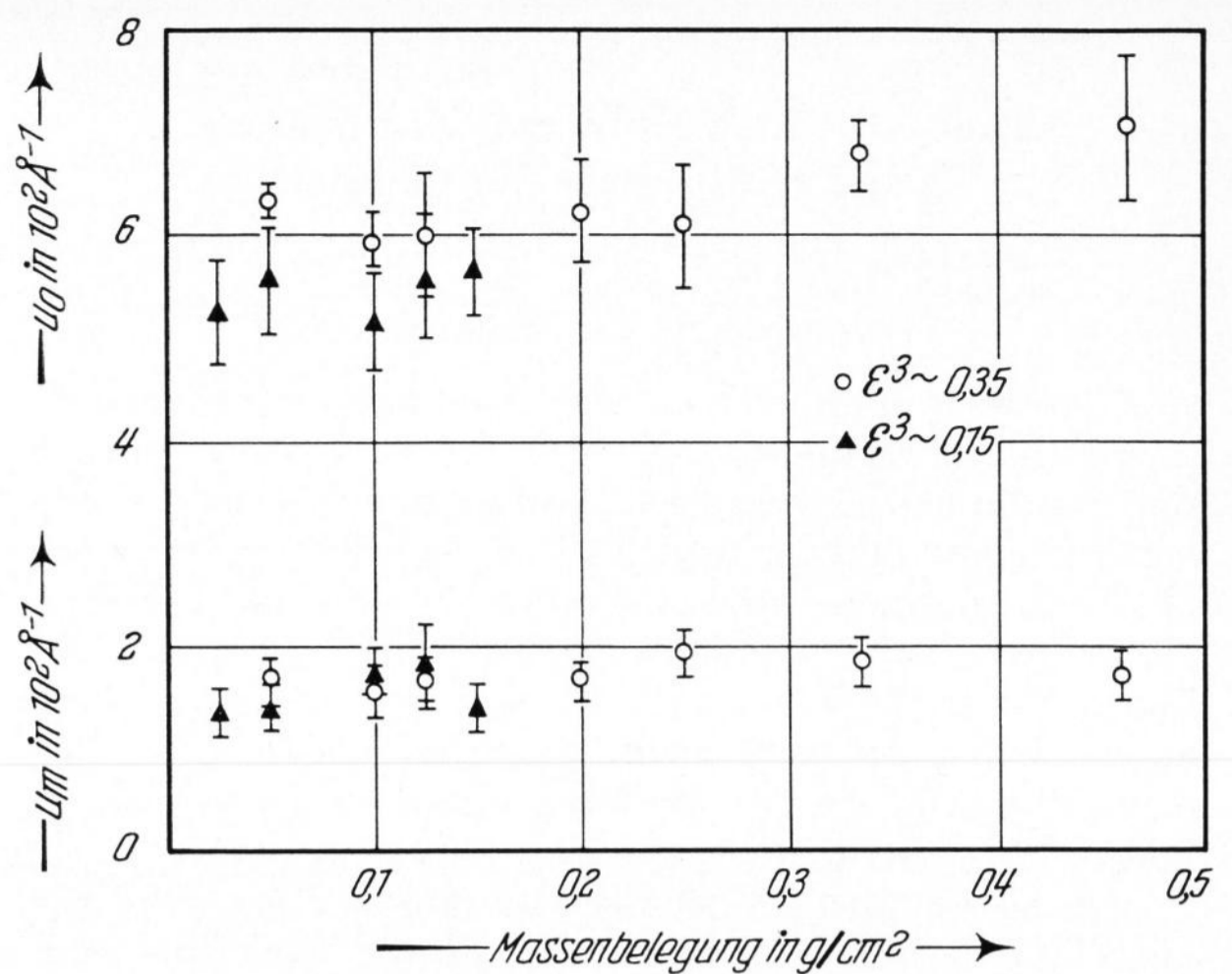


Bild 6. u_m und u_0 als Funktion der Massenbelegung bei unterschiedlichen Packungsdichten.

aufgenommen. Mit solchen Aufnahmen konnten Justierungsfehler des Primärstrahlfängers gut erkannt werden.

Zur Erzielung eines konstanten Einflusses der Flüssigkeitskomponente wurden alle Proben einer Serie mit den gleichen Packungsdichten $\epsilon^{(3)}$ von 0,35 bzw. 0,15 hergestellt. Um Proben besonders hoher Massenbelegung zu erhalten, wurde ein Preßwerkzeug mit 6 mm starken Matrizen gebaut. Bei gleicher Massenbelegung und den unterschiedlichen Packungsdichten $\epsilon^{(3)} = 0,35$ und $\epsilon^{(3)} = 0,15$ ergaben sich, wie Bild 6 zeigt, unterschiedliche u_m - und u_0 -Werte. Aus ihnen können nach Korrektur mit einer von JOERCHEL [5] angegebenen Formel die gleichen Polydispersitäten und Teilchengrößen berechnet werden. Bild 6 zeigt weiter, daß bei Massenbelegungen von 0,05 g/cm² bis 0,45 g/cm² die u_m - und u_0 -Werte nur innerhalb der Fehlergrenze variieren. In der Praxis geht man allerdings gewöhnlich nur bis zu einer Massenbelegung bis 0,2 g/cm², damit die Probe nicht zu dick wird, was eine Korrektur des Abstandes zwischen Probe und Film zur Folge hätte.

Beim Aerosil werden also die u_m - und u_0 -Werte und damit die Polydispersität und Teilchengröße bis zu einem massenmäßig mittleren Durchmesser von etwa 500 Å durch die Vielfachstreuung nicht verfälscht.

Die Messungen bestätigen die theoretischen Voraussetzungen und zeigen weiter, daß eine einzige Messung an einer Probe völlig ausreicht. Ist also das Verhältnis $\mu_s/\mu_a < 1$, so entfallen die Vornahme mehrerer Messungen und die entsprechende Extrapolation auf die Massenbelegung Null.

Frau M. RIES und Herrn U. GERLACH danken die Autoren für ihre Hilfe bei Experiment und Auswertung, Fräulein MAIER vom Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Literatur

[1] DEXTER, D. L. und BEEMANN, W. W.: Diffuse Kleinwinkel-Mehrfachstreuung von Röntgenstrahlen. (Orig. engl.) Phys. Rev. 76 (1949) S. 1782—1786.
 [2] LAMBERT, M. und GUINIER, A.: Über die Verbreiterung eines Röntgenstrahlenbündels beim Durchgang durch einen heterogenen Stoff. (Orig. franz.) J. Phys. Radium 17 (1956) S. 420—425.
 [3] HOSEMANN, R. und BAGCHI, S. N.: Direct analysis at diffraction by matter. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1962.
 [4] MOTZKUS, F.: Untersuchung kolloider Systeme auf Partikelgröße und Polydispersität mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Diss. Berlin 1958.
 [5] JOERCHEL, D.: Beugungsspektroskopie polydispenser Systeme. 1. Mitt. Interferenztheorie eines Haufwerks globulärer Partikel. Z. Naturforschg. 12a (1957) S. 123 bis 140. 2. Mitt. Experimenteller Teil und Auswertung. Z. Naturforschg. 12a (1957) S. 200—212. (48353)