

tisches Primärbündel $P. St.$ der Röntgenstrahlung fällt auf den inmitten einer Kugel gedachten Kristall, der um $D. A.$ als senkrecht zu $P. St.$ stehenden Achse gedreht wird. Die Normale einer Negebene F bewegt sich dabei auf dem Mantel eines Kreiskegels $N_0 N_3 N'_3 N_3 N'_3 \dots$. Reflexion findet in Stellen mit erfüllter Gleichung $n \lambda = 2 r \sin \alpha$ statt. Z. B. stechen die zu $N_3 N'_3 N_3 N'_3$ gehörigen Sekundärstrahlen auf der photographischen Platte in $S_3 S'_3 S_3 S'_3$ ein. Flächen, die in der Zone der Drehachse liegen, liefern nur zwei Einstiche wie z. B. S_5 und S'_5 . Findet anderseits Reflexion statt, wenn die Einfallsebene durch $D. A.$ geht, so entstehen zwei Einstiche wie S_4 und S'_4 . Dieselbe Ebene kann in mehreren Ordnungen reflektieren, z. B. stehen $S_1 S_2 S_3$ im Verhältnis der 1., 2., 3. Ordnung zu einander. Im polychromatischen Lichte bilden sich durch Aneinanderlagerung der Reflexeinstiche verwaschene Bänder in Form lemniskatenartiger Kurven 4. Ordnung. Die Symmetrie des Kristalls tritt bei nicht zu weitgehender Drehung in derselben Weise wie bei den Lauediagrammen heraus. Bei voller Drehung um 360° entspricht die Symmetrie der eines zugeordneten Faserdiagrammes. Die Reflexe von Negebeneben in der Zone der Drehachse, wie z. B. S_5 und S'_5 , heißen nach Seemann »Hauptspektren«, die von Negebeneben schief zur Drehachse, wie z. B. S_2, S'_2, S_2, S'_2 , bezeichnet man als »Nebenspektren«.

Die Kristallplatte K wird auf einen Träger so befestigt, daß ihre Oberfläche an die zentrierte Platinschneide S stößt, wo der Primärstrahl auftrifft. Die photographische Platte steht zur Drehachse parallel, senkrecht auf dem Primärstrahl und möge hier fest gedacht sein.

19. Auswertung der Drehspektrogramme.

(Nach E. Schiebold.)

Man bezieht die Schwerpunkte der Spektrallinien¹⁾ (vergl. Fig. 574) auf ein rechtwinkliges oder Polarkoordinatensystem in der photographischen Platte mit dem Einstich des Primärstrahles als Ursprung und Achsen wie in Fig. 573. Die Koordinaten x' und z' mißt man mittels untergelegten Millimeterpapiers, die Polarkoordinaten ρ (Zentral-

¹⁾ Bei Benutzung der K -Strahlung ohne Filter treten je zwei Spektrallinien dicht nebeneinander auf, entsprechend der Reflexion mit der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Wellenlänge. Hierdurch und durch die vertikale Stellung des Linienpaares wird eine Unterscheidung von den unvermeidlichen Lauerreflexen des kontinuierlichen Spektrums ermöglicht. Letztere sind stets einfach (wenigstens bei guter Kristallausbildung) und stehen schräg nahezu senkrecht zum Radiusvektor. $K\alpha$ - und $K\beta$ -Reflexe kontrollieren sich gegenseitig durch Übereinstimmung der berechneten Röntgenperioden.

distanz) und ε (Azimut) mit Hilfe eines Zyklometers (nach R. Groß) oder eines Winkelnetzes. x' , ϱ' , ρ , ε hängen mit dem Glanzwinkel α und dem Winkel ϑ , den die Normale der reflektierenden Netzebene (hkl) mit der Horizontalebene einschließt, wie folgt zusammen: $x' = r \operatorname{tg} 2\alpha \cos \varepsilon$; $\varrho' = r \operatorname{tg} 2\alpha \sin \varepsilon$; $\rho = r \operatorname{tg} 2\alpha$; $\sin \vartheta = \sin \varepsilon \cos \alpha$. Letztere Beziehung ergibt sich aus dem sphärischen Dreieck mit $\sphericalangle \varepsilon$ bei P (Fig. 573).

Zu jeder Spektrallinie (bzw. jedem Paar des K -Dubletts) gehört eine zu ermittelnde Netzebene (hkl). Im folgenden sei, wie beim Debye-Scherrer-Verfahren, die Ordnungszahl in die Indizes (hkl) einbezogen.

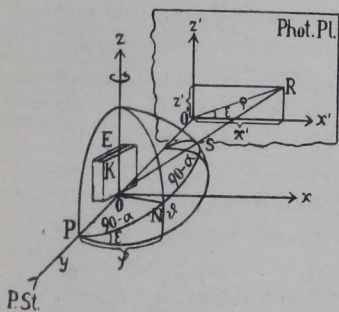


Fig. 573. Geometrische Verhältnisse beim Drehspektalverfahren.

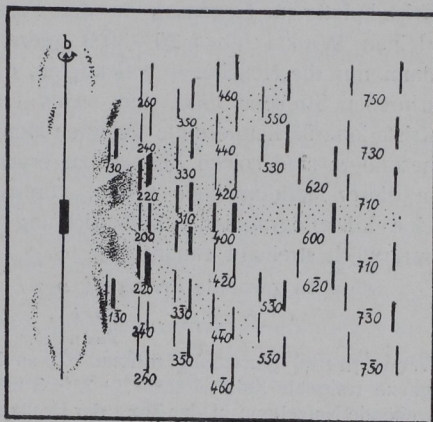


Fig. 574. Drehspektrogramm von (100) des Adulars nach E. Schiebold. Drehachse: Achse b . Hauptspektrum von (100). Nebenspektren hko -Flächen. Andeutung des kontinuierlichen Spektrums (punktiert) und der Lemniskaten. K -Strahlung von Molybdän.

Die Auswertung der Spektren erfolgt durch

1. Berechnung des Glanzwinkels α und des ϑ -Winkels nach obigen Formeln: $\operatorname{tg} 2\alpha = \rho/r$; $\sin \vartheta = \sin \varepsilon \cos \alpha$.

2. Berechnung der Röntgenperiode r_{hkl} mit Hilfe von α nach der Bragg'schen Formel: $2 r_{hkl} = \lambda / \sin \alpha$ (λ = bekannte Wellenlänge)¹⁾.

3. Konstruktion des Indizesfeldes zum Spektrogramm. Zu letzterem Zweck ermittelt man nach Einsetzen des bekannten $[uvw]$ (Zonensymbol) der Drehachse für die Werte der Indizeskombination $s = hu + kv + lw = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ usw. (s. u.) die möglichen Indextripel (hkl). Von den unendlich vielen Werten kommen praktisch

¹⁾ Die Ordnungszahl n bestimmt sich mit Hilfe des Indizesfeldes.

nur diejenigen mit den niedrigsten Indizes in Betracht, da nur solche Ebenen bei der verhältnismäßig kurzen Expositionszeit genügend intensiv reflektieren. Die Netzebenen werden als figurative Punkte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, wobei die Werte von $s = hu + kv + lw$ die Abszissen, die Werte von J die Ordinaten sind ¹⁾, ähnlich wie auf S. 227 angegeben ²⁾. Die kreisförmigen Grenzen des Indizesfeldes werden gefunden a) aus dem größten gemessenen Glanzwinkel α_{\max} , entsprechend einem Maximum von J , b) aus dem kleinsten Wert von J , entsprechend dem kleinsten auftretenden Glanzwinkel α_{\min} .

Eine weitere Einschränkung der Indizes tritt hinzu, wenn die Kristallplatte im Gegensatz zu den Faserdiagrammen nur um einen kleinen Winkel (etwa 20—30°) gedreht wird. Es zeigt sich, daß dann nur die Netzebenen reflektieren, deren Normalen innerhalb eines schmalen Streifens links und rechts von der durch Drehachse und Kristalloberflächennormale gelegten Meridianebene sich befinden. Insbesondere sind solche Ebenen zu erwarten, deren Normalen gerade in dieser Meridianebene liegen, vorausgesetzt, daß das Lot auf ihr eine kristallographische Zonenrichtung ist und der Primärstrahl ursprünglich streifend einfällt ³⁾.

Die oben genannte Bedingung $s = hu + kv + lw$ ergibt sich aus

$$\sin \vartheta_{hkl} = \frac{r_{hkl}}{T_{uvw}} (hu + kv + lw)^4.$$

Wenn $[uvw]$ ganzzahlig rational ist, so ist auch $s = hu + kv + lw$ eine ganze rationale Zahl = 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 usw. $s = 0$ bedeutet, daß die betreffende Netzebene in der Zone der Drehachse liegt ($\vartheta = 0$, Hauptspektrum). Ist $s < 0$, so ist die Ebene gegen die Drehachse geneigt, und zwar um so mehr, je größer der absolute Wert von s ist.

¹⁾ J = Inhalt des Elementarparallelogramms der Ebene (hkl). J wird nach den üblichen Formeln der Kristallographie berechnet, ohne daß die absoluten Werte der Achsen a , b , c nötig sind. Abweichungen des Achsenverhältnisses machen sich im Diagramm kenntlich.

²⁾ Das Indizesfeld der Drehspektrogramme unterscheidet sich von dem S. 227 beschriebenen dadurch, daß auch die ganzzahligen Vielfachen der Indizes hkl infolge der Einbeziehung der Ordnungszahl n eingetragen werden müssen, z. B. 011, 022, 033, 044 usw. und die entsprechenden J -Werte.

³⁾ Bei den Faserdiagrammen ist entsprechend einem Drehwinkel von 360° der ganze Bereich des Indizesfeldes ringsherum möglich. Die Auswahl erfolgt hier a) durch Aussuchen der kleinsten J -Werte, b) durch Bestimmung von $s = hu + kv + lw$ aus der Lage der Spektren.

⁴⁾ Infolge der Einbeziehung der Ordnungszahl in die Indizes kann $d_{hkl} = r_{hkl}$ gesetzt werden [d_{hkl} = kleinster Abstand paralleler identischer Gitterebenen (hkl)].

$$T_{uvw} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2bc uv \cos \alpha + 2ca wu \cos \beta + 2ab uv \cos \gamma}.$$

Die Grenzen a) und b) des Indizesfeldes bezüglich des größten und kleinsten Glanzwinkels sind konzentrische Kreise (Debye-Scherrer-Kreise) um den Nullpunkt. Die Bedingung, daß die Normale der reflektierenden Fläche (hkl) innerhalb des obengenannten schmalen Streifens bzw. in der Meridianebene liegt, ergibt für die Indizes (hkl)

$$h(k'l_0 - l'k_0) + k(l'h_0 - l'l_0) + l(h'k_0 - k'h_0) = p^1),$$

wo p eine kleine ganze Zahl bzw. $p = 0$ ist. Diese einschränkende Bedingung schneidet in periodischer Wiederholung aus dem Indizesfeld schmale Streifen aus, in denen die möglichen Flächen liegen; für $p = 0$ schrumpfen sie zu Geraden zusammen.

4. Vergleich der möglichen Ebenen des Indizesfeldes mit den im Diagramm gekennzeichneten. a) Dazu ist notwendig die Bestimmung der Kombination $s = hu + kv + lw$. Der Bedingung $s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, also den Parallelen zur Abszissenachse des Indizesfeldes, entsprechen im Spektrogramm flache Hyperbeln²⁾ (vgl. Figur 574). Jeder Spektrallinie ist ein s -Wert zugeordnet, entsprechend der Hyperbel, auf welcher ihr Schwerpunkt liegt. Aus der Zahl der Hyperbeln ist ohne weiteres die Zahl der möglichen s -Werte zu ersehen. Wenn man dann noch die Lage der Spektren auf den Hyperbeln mit der Lage der möglichen Ebenen im Indizesfeld vergleicht, so ist es leicht, jeder Linie eine bestimmte Ebene zuzuordnen³⁾. b) Kennt man anderweitig die Kanten des Elementarparallelepipedes a, b, c , so wird die Zuordnung quantitativ durch Berechnung von s aus: $s = T_{uvw} / r_{hkl} \cdot \sin \vartheta_{hkl}$. Da s ganzzahlig ist, geben auch mit Beobachtungsfehlern behaftete Werte genügende Sicherheit. c) Mit Hilfe der Gitterkonstanten berechnet man die d -Werte der gefundenen Netzebenen sowie die Werte des $\chi \vartheta_{hkl}$ und vergleicht sie mit den gemessenen Werten von r_{hkl} und ϑ_{hkl} .

5. Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Drehspektrogrammen.

Falls die Größen a, b, c ihrem absoluten Werte nach nicht bekannt sind, sondern nur das kristallographische Achsenverhältnis und die Achsenwinkel α, β, γ , so verfährt man an Stelle von 4 b) und 4 c)

¹⁾ Hierbei sind (hkl) die Indizes der reflektierenden Netzebene, $h_0 k_0 l_0$ die der Kristalloberfläche, $h'k'l'$ die Indizes der auf der Drehachse senkrechten Ebene bzw. einer nur wenig dazu geneigten wichtigen Kristallfläche. Z. B. ist beim Adular (Figur 574) $(h_0, k_0, l_0) = (100)$; $h'k'l' = (010)$, Hauptzonenachse die c -Achse; also lautet die Bedingung $l = 0$, es sind Flächen (hko) in erster Linie zu erwarten, wie es auch eintritt.

²⁾ Beispiel: Hyperbel durch 130, 330, 530, 730.

³⁾ Erleichtert wird die Zuordnung der Indizes dadurch, daß sich die in dem schmalen Streifen und Grenzgeraden liegenden Punkte des Indizesfeldes auch im Spektrogramm in vertikale bzw. schräg verlaufende, nahezu geradlinige Kurven 4. Ordnung einreihen lassen. Ob und welche Zonen auftreten, lehrt schon der erste Anblick des Diagrammes (vgl. Figur 574).

folgendermaßen: Man formt den Ausdruck für $\sin \vartheta_{hkl}$ unter Einsetzen von $r = V/J$ so um, daß nur die Verhältnisse der Achsen a/b und c/b vorkommen. Dies ist möglich, da $\sin \vartheta$ ein dimensionsloser echter Bruch und $h^2 + k^2 + l^2$ eine ganze Zahl ist. Dann berechnet man für die vermuteten Netzebenen (hkl) unter Annahme der einfachsten d -Werte (die man durch Abzählen gewinnt) die $\sin \vartheta$ -Werte und vergleicht sie mit den nach 1) gefundenen des Diagrammes. Lassen sich alle Spektren in dieser Weise eindeutig zuordnen, so ist

1. das Verhältnis der Achsen des Elementarparallelepipedes gleich dem Achsenverhältnis des makroskopischen Kristalls,
 2. die Wahl der s -Werte und der Netzebenen richtig getroffen.
- Nunmehr ist es einfach, den Parameter T_{uvw} , d. i. die Fundamentalperiode, in Richtung der Drehachse zu bestimmen. Dazu werden in 4b) die beobachteten Werte von r_{hkl} , $\sin \vartheta_{hkl}$ und s eingesetzt, und T_{uvw} jeweils berechnet. Da sich dies für jede Netzebene ausführen läßt, kann T_{uvw} als Mittelwert mit Genauigkeit gefunden werden. Wählt man als Drehachsen die kristallographischen Achsen a , b , c , so erhält man sogleich die Kantenlängen des Elementarparallelepipedes als Identitätsperioden in diesen Richtungen.

Die weitere Verwendung der Indizes der ermittelten Netzebenen zur Strukturbestimmung erfolgt wie beim Bragg'schen und Debye-Scherrer-Verfahren mit Hilfe passender Tabellen für die 230 Raumgruppen. Durch Verwendung von Ebenen allgemeiner Lage werden die Fundamentalperioden a , b , c geprüft; durch passende Anordnung der Drehachse wird erreicht, daß spezielle Flächen zur Reflexion gelangen, für die besondere Kriterien gelten. In geeigneten Fällen kann schon aus einem Drehspektrogramm die Raumgruppe ermittelt werden.

20. Beispiele röntgenogrammetrisch ermittelter Kristallstrukturen.

Sehr einfach sind unter den bekannt gewordenen feinbaulichen Architekturen die der Metalle Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Blei. Sie besitzen einen Elementarkörper mit den Metallatomen an den Ecken und in den Flächenmitten eines Würfels (Fig. 532, 14 S. 209). Seine Kantenlänge a beträgt in 10^{-8} cm bei Al 4,07; Cu 3,61; Ag 4,06; Au 4,05; Pb 4,91.

Das Bragg'sche Steinsalzmodell zeigt Fig. 565, S. 230. Danach lagern die Na-Atome an den Ecken und auf den Flächenmitten des würfelförmigen Elementarkörpers, Cl-Atome in dessen Zentrum und auf den Kantenmitten. Entsprechendes gilt für LiF, KCl, KBr und Verwandte. Die Länge a der Würfelkante der Elementarkörper beträgt für LiF 4,20; NaCl 5,63; KCl 6,27; KBr $6,58 \cdot 10^{-8}$ cm.

Beim Flußspat, CaF_2 (Fig. 575), fand man einen flächenzentrierten Ca-Würfel, in welchem 8 F so angeordnet sind, daß sie im Mittelpunkt der