

Verwandte Themen

Charakteristische Röntgenstrahlung, Monochromatisierung von Röntgenstrahlung, Kristallstrukturen, Bravais-Gitter, Reziproke Gitter, Millersche-Indizes, Atomfaktor, Strukturfaktor, Bragg-Streuung, Bragg-Brentano Geometrie.

Prinzip

Polykristalline Pulverproben, die in den drei kubischen Bravaisgittertypen primitiv, flächen- und innen-zentriert kristallisieren, werden mit der Strahlung einer Röntgenröhre mit einer Kupferanode bestrahlt. Ein schwenkbares Geiger-Müller-Zählrohr detektiert die von den verschiedenen Netzebenen der Kristallite reflektierte Strahlung. Die Bragg-Diagramme werden automatisch registriert. Deren Auswertung liefert die Zuordnung der Bragg-Linien zu den einzelnen Netzebenen, ihren Abstand, sowie die Gitterkonstanten der Proben und den zugehörigen Bravaisgittertyp.

Material

1 XR 4.0 expert unit, Röntgengerät	09057-99	1 Mörser mit Pistill, Porzellan, 150 ml	32603-00
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10	1 Ammoniumchlorid, reinst, 150 g	30024-25
1 XR 4.0 Einschub mit Cu-Röntgenröhre	09057-50	1 Kaliumchlorid, reinst, 250 g	30098-25
1 Zählrohr Typ B	09005-00	1 Kaliumbromid, reinst, 100 g	30258-10
1 LiF-Kristall in Halter	09056-05	1 Molybdän, 100 g	31767-10
1 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02	1 XR measure 4.0 software	14414-61
4 Probenhalter für Pulverproben	09058-09	1 Datenkabel USB Steckertyp A/B	14608-00
1 Blendentubus mit Ni-Folie	09056-03		
1 Mikrospatellöffel, Stahl, l = 150 mm	33393-00	<i>Zusätzlich erforderlich</i>	
1 Vaseline, weiß, 100 g	30238-10	PC	



Abb. 1: X-ray expert unit 09057-99

Aufgaben

1. Registrieren Sie die Intensität der an vier kubischen Pulverproben verschiedener Bravais-Gittertypen rückgestreuten Cu-Röntgenstrahlung als Funktion des Rückstreuwinkels.
2. Berechnen Sie aus den Winkelpositionen der einzelnen Bragg-Linien die zugehörigen Netzebenenabstände.
3. Ordnen Sie die Bragg-Reflexe den jeweiligen Netzebenen zu. Ermitteln Sie die Gitterkonstanten der Proben und deren Bravais- Gittertyp.
4. Bestimmen Sie die Anzahl der Atome in der Einheitszelle.

Aufbau

Schließen Sie das Goniometer und das Geiger-Müller-Zählrohr an die entsprechenden Buchsen im Experimentierraum an (siehe Kennzeichnung in Abb. 2). Der Goniometerblock mit eingesetztem Analysatorkristall soll sich in der rechten Endposition befinden. Das Geiger-Müller-Zählrohr mit seiner Halterung wird am hinteren Anschlag der Führungsstangen arretiert. Vergessen Sie nicht, die Zählrohr-Blende vor dem Zählrohr zu montieren (Siehe Abb. 3).

Der Blendentubus mit 2-mm-Durchmesser wird zur Kollimierung des Röntgenstrahls in den Strahlausgang des Röhreneinschubs eingesetzt.

Hinweis

Details zur Bedienung des Röntgengeräts und des Goniometers sowie zum Umgang mit den Einkristallen entnehmen Sie bitte den entsprechenden Bedienungsanleitungen.



Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum

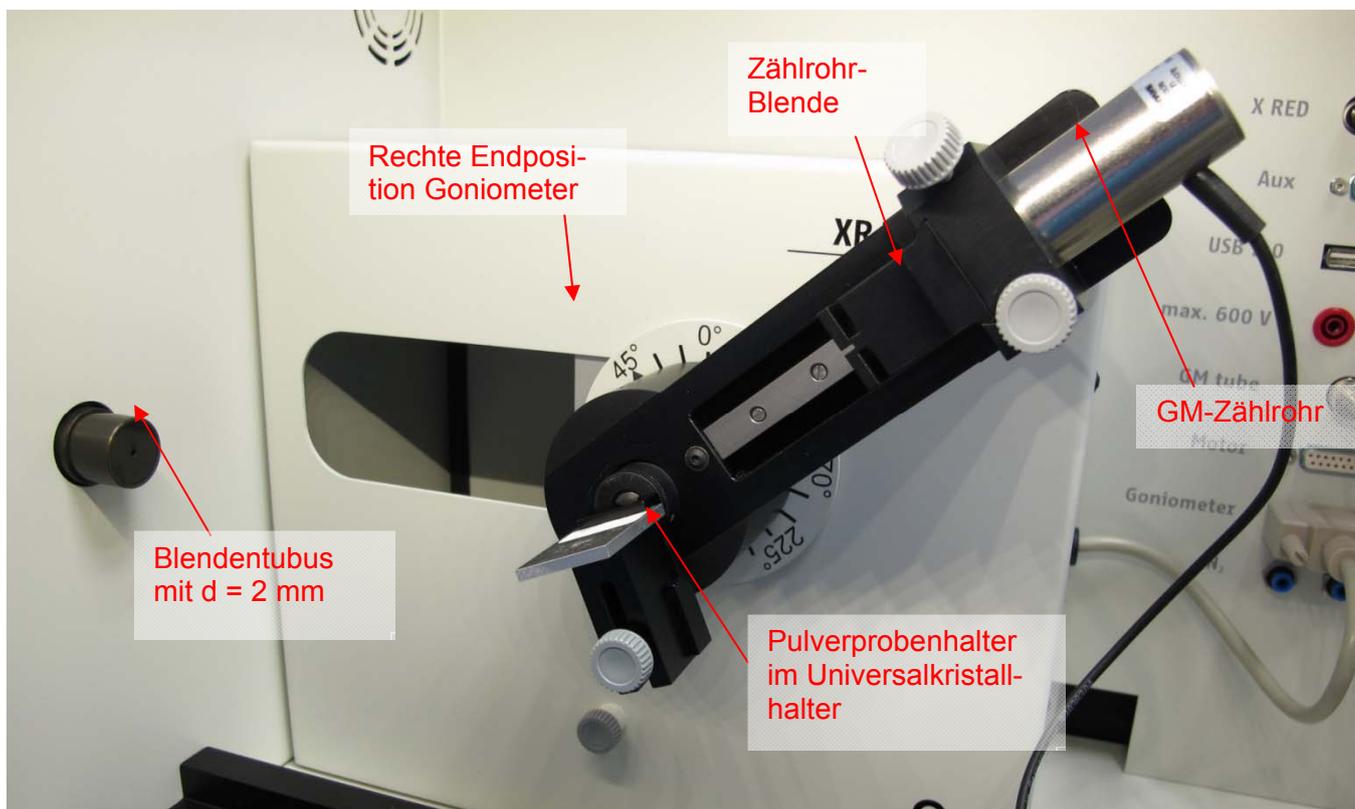
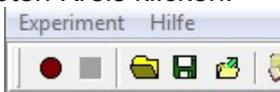


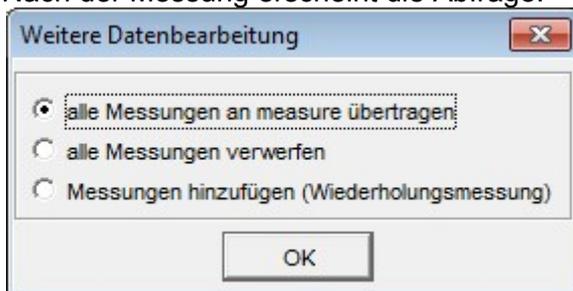
Abb. 3: Versuchsaufbau am Goniometer

Durchführung

- Der PC und das Röntgengerät werden mit Hilfe des Datenkabels über die USB Buchse verbunden (der entsprechende Anschluss am Röntgengerät ist in Abb. 4 gekennzeichnet).
- Starten Sie nun das „Measure“-Programm: das Röntgengerät erscheint auf dem Bildschirm.
- Indem Sie die verschiedenen Funktionen auf und unter dem abgebildeten Gerät anklicken, können Sie nun das Gerät vom Computer aus bedienen. Alternativ können die Parameter auch am Gerät geändert werden – das Programm übernimmt die entsprechenden Einstellungen automatisch.
- Wenn Sie auf den Experimentierraum klicken (siehe rote Kennzeichnung in Abb. 5), können Sie die Parameter für das Experiment verändern. Wählen Sie die Einstellungen wie in der Infobox angegeben.
- Wenn Sie auf die Röntgenröhre klicken (siehe rote Kennzeichnung in Abb. 5), können Sie Spannung und Strom der Röntgenröhre ändern. Wählen Sie die Einstellungen wie in der Übersicht angegeben.
- Starten Sie das Experiment, indem Sie auf den roten Kreis klicken:



- Nach der Messung erscheint die Abfrage:



Markieren Sie den ersten Punkt und bestätigen Sie mit OK. Die Messwerte werden nun direkt an die Software measure übertragen. Am Ende dieser Versuchsanleitung ist eine kurze Einführung in die Auswertung der erhaltenen Spektren angefügt.

Hinweis

Eine Bestrahlung des Geiger-Müller-Zählrohres durch den primären Röntgenstrahl sollte über einen längeren Zeitraum vermieden werden.



Abb. 4: Anschluss des Computers



Abb. 5: Teil der Bedienoberfläche in der Software

Übersicht Einstellungen am Goniometer und Röntgengerät:

- 2:1-Kopplungsmodus
- Winkelschrittweite $0,1^\circ$
- Winkelbereich: 10° - 60°
- Anodenspannung $U_A = 35 \text{ kV}$; Anodenstrom $I_A = 1 \text{ mA}$
- Schrittgeschwindigkeit: Wenn nur die intensitätsstarken Reflexlinien registriert werden sollen, kann relativ schnell mit $0,1^\circ/10 \text{ s}$ gescannt werden. Zur Identifizierung der schwächeren Linien ist zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses eine Scangeschwindigkeit von mindestens $0,1^\circ/30 \text{ s}$ erforderlich.

Probenherstellung:

Die Proben sollten so fein pulverisiert sein, dass beim Zerreiben zwischen den Fingerspitzen keine Körnung mehr festzustellen ist. Man erhält eine relativ hohe Probenkonzentration, wenn das Pulver mit etwas Vaseline vermengt wird. Dazu wird etwas Probenpulver auf ein Blatt Papier gegeben und mit Vaseline mit Hilfe eines Spatels zu einem festen Brei geknetet. Um eine möglichst hohe Probenkonzentration zu erhalten, sollte wenig Vaseline (etwa eine Spatelspitze) verwendet werden. Der relativ feste Probenbrei wird dann in den Halter für Pulverproben eingefüllt und bündig glattgestrichen. Zur Fixierung des Halters ist der Universalkristallhalter zu verwenden.

Kalibrieren des Goniometers mit Hilfe des LiF-Einkristalls:

Genau Winkelpositionen der Debye-Scherrer-Reflexe sind nur bei korrekter Justierung des Goniometers zu erwarten. Ist aus irgendeinem Grund das Goniometer dejustiert, so kann dieser Fehler entweder mit der Funktion Autokalibrierung oder manuell korrigiert werden:

- Autokalibrierung:
Das Anodenmaterial der Röntgenröhre wird automatisch erkannt, der Kristall muss manuell unter „Menü“, „Goniometer“, „Parameter“ eingestellt werden. Wählen Sie „Menü“, „Goniometer“, „Autokalibrierung“. Nun ermittelt das Gerät die optimale Stellung von Kristall und Goniometer zueinander und im Anschluss die Position des Peaks. Die entsprechenden Kalibrierkurven werden auf dem Display angezeigt. Die neukonfigurierte Nulllage des Goniometersystems bleibt auch nach Abschalten des Röntgengerätes erhalten.
- manuelle Kalibrierung:
Zur manuellen Kalibrierung ist der Analysatorkristall manuell in die theoretische Glanzwinkelposition ϑ zu bringen (entsprechend das Zählrohr auf 2ϑ). Durch iteratives Drehen von Kristall und Zählrohr um wenige $\pm 1/10^\circ$ um diese Winkellagen ist nun das Intensitätsmaximum der Linie aufzusuchen. Danach werden im gekoppelten Modus der Kristall und Detektor um den jeweiligen Fehlbetrag korrigiert in Nulllage gebracht, die anschließend mit „Menü“, „Goniometer“ und dann „Set to zero“ bestätigt werden muss.

Theorie und Auswertung

Treffen Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ unter dem Glanzwinkel ϑ auf eine Netzebenenchar eines Kristalls mit den Abständen d , so werden die reflektierten Strahlen nur dann konstruktiv interferieren, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad ; \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

erfüllt ist.

Die Bragg-Bedingung impliziert, dass alle an den Atomen gestreuten Wellen in Phase sind und sich somit verstärken. In Richtungen, die nicht der Bragg-Bedingung gehorchen, werden die Teilwellen gegenphasig gestreut und löschen sich aus. Eine realistischere Betrachtungsweise muss somit die Phasenbeziehungen aller von den Atomen in eine Richtung gestreuten Partialwellen berücksichtigen. Sind in einer Elementarzelle N -Atome, so wird die durch die Zelle gestreute Gesamtamplitude der Röntgenstrahlen durch den Strukturfaktor F beschrieben, der durch Summierung der Atomfaktoren (atomare Streufaktoren) f der einzelnen N -Atome unter der Berücksichtigung ihrer Phasen berechnet wird. Für F gilt allgemein:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2)$$

(h, k, l = Miller-Indizes der reflektierenden Netzebene, u_n, v_n, w_n sind die Koordinaten der Atome in Bruchteilen der jeweiligen Kantenlängen der Elementarzelle).

Da im allgemeinen F eine komplexe Zahl ist, wird die gesamte Streuintensität durch $|F_{hkl}|^2$ beschrieben. Eine kubisch primitive Einheitszelle enthält nur ein Atom mit den Koordinaten 000. Somit gilt nach (2) für den Strukturfaktor F für diesen Gittertyp:

$$F = f \cdot e^{2\pi i(0)} = f \quad ; \quad |F|^2 = f^2 \quad (3)$$

Das bedeutet, dass F^2 von h , k und l unabhängig ist und somit alle Bragg-Reflexe auftreten können. Die Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters hat 4 Atome bei 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Die Einheitszelle eines kubisch innenzentrierten Gitters hat dagegen nur zwei Atome bei 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Besteht das Gitter nur aus einer Atomsorte, so gelten folgende Bedingungen für den Strukturfaktor:

kubisch flächenzentriertes Gitter:

(fcc = Gitter = **f**ace **c**entered **c**ubic)

$|F|^2 = 16f^2$, wenn $h k l$ nur gerade oder nur ungerade sind

$|F|^2 = 0$, wenn $h k l$ gemischt sind

kubisch raumzentriertes Gitter:

(bcc = Gitter = **b**ody **c**entered **c**ubic)

$|F|^2 = 4f^2$, wenn $(h + k + l)$ gerade ist

$|F|^2 = 0$, wenn $(h + k + l)$ ungerade ist (4)

Etwas anders ist die Situation, wenn ein Gitter aus verschiedenen Atomen aufgebaut ist.

Besteht z. B. ein fcc-Gitter aus den Atomen A und B , wobei die A -Atome bei 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ liegen und

die B -Atome bei $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} 0$ und $\frac{1}{2} 0 0$, so folgt daraus für den Strukturfaktor F die zusätzliche Bedingung:

fcc-Gitter aus den Atomen A und B :

$|F|^2 = 16 (f_A + f_B)^2$, wenn $(h + k + l)$ gerade ist und

$|F|^2 = 16 (f_A - f_B)^2$, wenn $(h + k + l)$ ungerade ist (5)

Ist bei derartigen fcc-Gittern der Atomfaktor f für beide Atomarten nahezu gleich ($f_A \approx f_B$), so wird z. B. ein 111-Reflex, wenn überhaupt, dann aber nur schwach auftreten.

Für das kubische Kristallsystem erhält man die Abstände d der einzelnen Netzebenen mit den Indizes (hkl) aus der quadratischen Form:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (a = \text{Gitterkonstante}) \quad (6)$$

Mit (1) und $n = 1$ erhält man daraus die quadratische Braggsche-Gleichung:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (7)$$

Untersuchung von fcc-Gittern

Kaliumbromid

Abb. 6 zeigt das Debye-Scherrer Spektrum von Kaliumbromid (KBr).

Da zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung kein Filter verwendet wurde, muss bei der Auswertung der einzelnen Linien bedacht werden, dass die intensitätsstarken Linien, die von der K_{α} -Strahlung herrühren, auch von Nebenlinien begleitet sind, die von der schwächeren K_{β} -Strahlung verursacht werden. Unter zu Hilfenahme von (1) kann man diese Linienpaare identifizieren. Es gilt nämlich angenähert mit $\lambda (K_{\alpha}) = 154,18 \text{ pm}$ und $\lambda (K_{\beta}) = 139,22 \text{ pm}$:

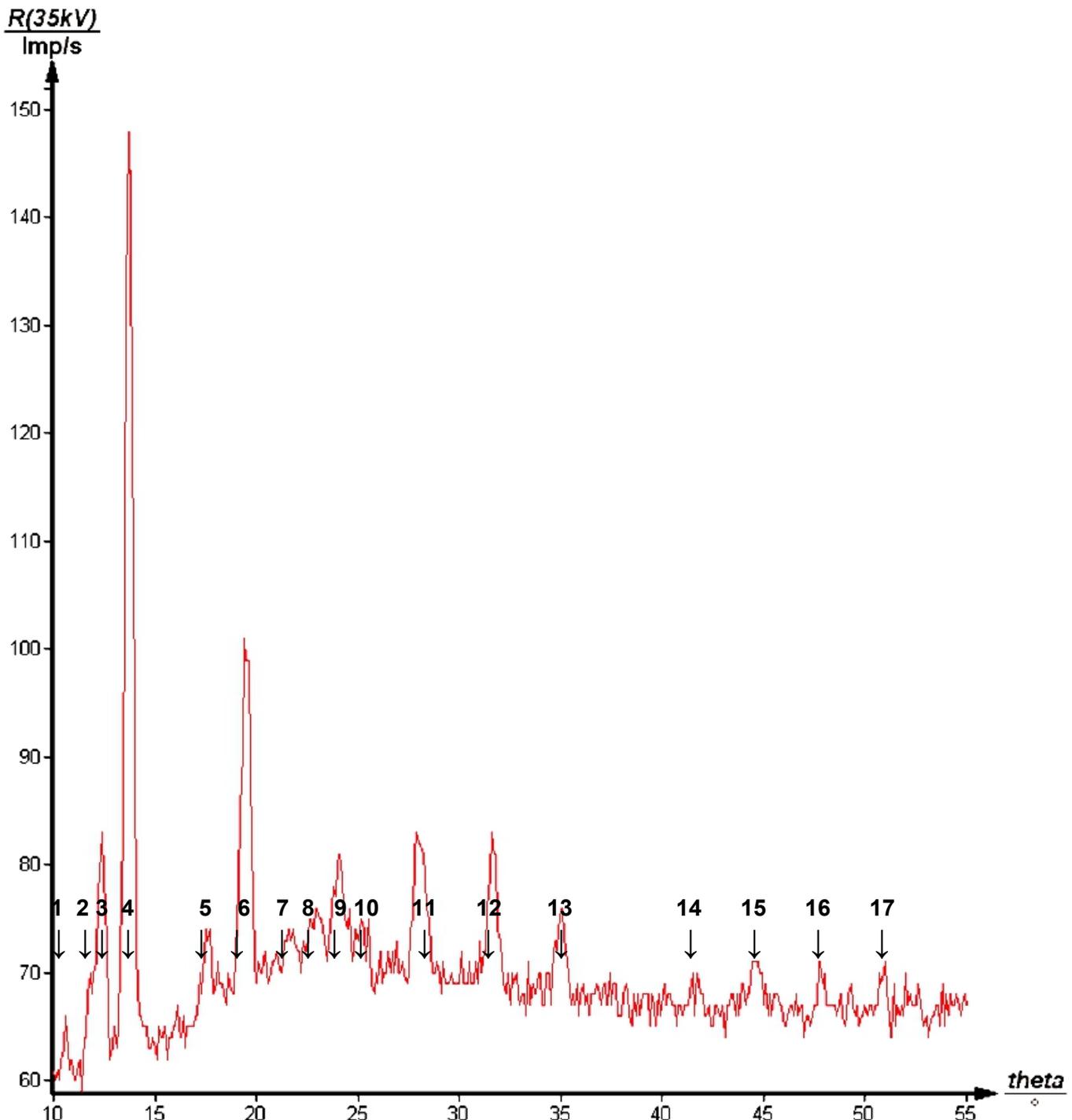


Abb. 6: Bragg-Linien von Kaliumbromid ($\text{Cu-}K_{\alpha}$ - und $\text{Cu-}K_{\beta}$ -Strahlung)

$$\frac{\lambda(K_\alpha)}{\lambda(K_\beta)} = \frac{\sin \vartheta_\alpha}{\sin \vartheta_\beta} = \frac{154,18 \text{ pm}}{139,22 \text{ pm}} \approx 1,1 \quad (8)$$

Diesem Wert entsprechen die Quotienten der $\sin\vartheta$ -Werte (Abb. 2) der Linienpaare 2-1, 4-3, 6-5 und 9-7, so dass die Linien 1, 3, 5 und 7 von der Cu-K_β -Strahlung herrühren.

Dass diese Folgerung korrekt ist, zeigt eine Kontrollmessung (s. Abb. 7), bei der zur Reduzierung der Intensität der K_α -Strahlung der Blendentubus mit Ni-Folie verwendet worden ist. Die in Abb. 6 zuvor den K_β -Linien zugeordneten Reflexe sind nun verschwunden. Da durch die Ni-Folie auch die Intensität der K_α -Strahlung etwas geschwächt wird, ist der Nachweis der intensitätsschwachen Reflexe bei größeren Glanzwinkeln erschwert.

Die Methode zur Auswertung des Spektrums wird nun exemplarisch und stellvertretend für die Spektren der übrigen Proben durchgeführt:

Aus den Beugungswinkeln ϑ der einzelnen Linien bildet man zunächst die $\sin\vartheta$ - und $\sin^2\vartheta$ -Werte für jeden einzelnen Reflex. Nach (7) müssen sich die Verhältniszahlen der beobachteten $\sin^2\vartheta$ -Werte durch die Verhältnisse von Summen der Quadrate von drei ganzen Zahlen (h,k,l) darstellen lassen. Man bildet also, wie in Spalte *J* der Tabelle 1 dargestellt, die Verhältniszahlen der \sin^2 -Werte der einzelnen Linien (n), bezogen auf den \sin^2 -Wert der ersten Linie (2). Die Nummerierung in Spalte *E* bezieht sich auf die Indizierung der Reflexlinien aus Abb. 2. In Spalte *A* sind alle in Frage kommenden h,k,l -Zahlen aufgelistet. Die Spalten *B*, *C* und *D* zeigen die jeweiligen Verhältnisse der Quadratsummen dieser Zahlen.

Ordnet man versuchsweise den ersten Reflex den Indizes 100 oder 110 zu, so ist mit den Verhältniszahlen der $\sin^2\vartheta$ -Werte keine Übereinstimmung zu finden. Wird jedoch der ersten Linie der Index 111 zugeordnet, so lassen sich alle übrigen Linien im Rahmen der Genauigkeit hkl -Indextripeln zuordnen. Es treten nur gerade oder ungerade und keine gemischt indizierten hkl -Tripel auf. Demnach bildet KBr ein fcc-Gitter. In Spalte *K* sind die mit Hilfe von (1) berechneten zugehörigen Netzebenenabstände d angegeben.

Spalte *L* enthält die mit (6) ermittelten Werte für die Gitterkonstante a . Berücksichtigt man sowohl die K_α - als auch die K_β -Linien, so erhält man für die Gitterkonstante a den Mittelwert:

$$a = (655,1 \pm 2,9) \text{ pm}; \Delta(a) / a < 0,5\%; \text{ Literaturwert: } a = 658,0 \text{ pm.}$$

Dividiert man die Gesamtmasse M einer Einheitszelle durch deren Volumen V , so ergibt sich die Dichte ρ . Es gilt:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{a^3} \quad \text{mit } m = \frac{m_A}{N} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{m_A} \quad (9)$$

(n = Anzahl der Atome oder Moleküle in der Einheitszelle; m = Atom/Molekülmasse; m_A = Atom/Molekülgewicht; $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ = Avogadrozahl).

Setzt man die für KBr entsprechenden Werte ($\rho = 2,75 \text{ gcm}^{-3}$ und $m_A = 119,01 \text{ g}$) in (9) ein, so folgt: $n = 3,91 \approx 4$, d. h., die Elementarzelle enthält 4 Atome.

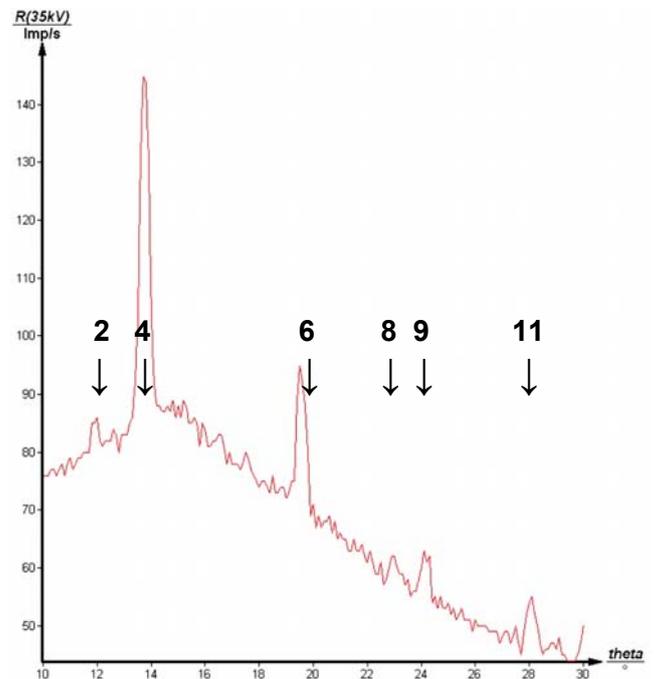


Abb. 7: Bragg-Linien von Kaliumbromid nur mit Cu-K_α -Strahlung (mit Ni-Filter zur Monochromatisierung)

Tabelle 1: Auswertung der K_{α} -Debye-Scherrer-Linien von KBr

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
<i>hkl</i>	$\frac{h^2+k^2+l^2}{h^2+l^2}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflex no.	Intensity	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	<i>d</i> / pm	<i>a</i> / pm
100	1										
110	2	1									
111	3	1,5	1	2	w	11,80	0,20449	0,04182	1,00	377,0	652,9
200	4	2	1,33	4	vs	13,72	0,23718	0,05625	1,34	325,0	650,1
210	5	2,5	1,67								
211	6	3	2								
220	8	4	2,67	6	vs	19,46	0,33315	0,11099	2,65	231,4	654,5
221/300	9	4,5	3								
310	10	5	3,33								
311	11	5,5	3,67	8	w	22,95	0,38993	0,15204	3,64	197,7	655,7
222	12	6	4	9	s	24,08	0,40801	0,16647	3,98	188,9	654,5
320	13	6,5	4,33								
321	14	7	4,67								
400	16	8	5,33	11	s	27,97	0,46901	0,21997	5,26	164,4	657,5
410/322	17	8,5	5,67								
441/330	18	9	6								
331	19	9,5	6,22								
420	20	10	6,67	12	s	31,69	0,52532	0,27596	6,60	146,8	656,3
421	21	10,5	7								
332	22	11	7,33								
422	24	12	8	13	s	35,03	0,57401	0,32948	7,88	134,3	657,9
500/430	25	12,5	8,33								
510/431	26	13	8,67								
511/333	27	13,5	9								
520/432	29	14,5	9,67								
521	30	15	10								
440	32	16	10,67	14	vw	41,61	0,66406	0,44097	10,54	116,1	656,7
522/441	33	16,5	11								
530/433	34	17	11,33								
531	35	17,5	11,67	15	w	44,56	0,70166	0,49232	11,77	109,9	650,0
600/442	36	18	12								
610	37	18,5	12,33								
611/532	38	19	12,67								
620	40	20	13,33	16	w	47,86	0,74151	0,54983	13,15	104,0	657,5
621/540/ 443	41	20,5	13,67								
541	42	21	14								
533	43	21,5	14,33								
622	44	22	14,67	17	w	50,91	0,77656	0,60242	14,40	99,3	658,5

In Tabelle 2 sind die in Abb. 6 auftretenden K_{β} -Linien 1, 3, 5 und 7 ausgewertet

Tabelle 2: Auswertung der K_{β} -Debye-Scherrer-Linien von KBr

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
hkl	$\frac{h^2+k^2+l^2}{k^2+l^2}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflex no.	Intensity	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	d/ pm	a/ pm
100	1										
110	2	1									
111	3	1,5	1	1	s	10,61	0,18412	0,03390	1,00	378,1	652,9
200	4	2	1,33	3	vs	12,38	0,21439	0,04596	1,36	324,7	650,1
210	5	2,5	1,67								
211	6	3	2								
220	8	4	2,67	5	s	17,61	0,30254	0,09153	2,70	230,1	654,5
221/300	9	4,5	3								
310	10	5	3,33								
311	11	5,5	3,67								
222	12	6	4	7	w	21,73	0,37023	0,13707	4,04	188,0	651,3

Kaliumchlorid

In Abb. 8 ist das Debye-Scherrer-Diagramm von Kaliumchlorid (KCl) dargestellt und Tabelle 3 enthält dessen Auswertung hinsichtlich der K_{α} -Strahlung.

Die Quotienten der $\sin\vartheta$ -Werte der Linienpaare 2-1, 4-3, 6-5 und 8-7 ergeben wieder ungefähr 1,1, so dass man die Linien 1, 3, 5 und 7 wieder der K_{β} -Strahlung zuordnen kann.

Obwohl KCl ein fcc-Gitter bildet, zeigt sich im Gegensatz zu KBr, dass ausschließlich geradzahlige h, k, l -Werte und keine, wie für ein fcc-Gitter zu erwarten ist, ungeradzahligen h, k, l -Indextripel auftreten (s. Tabellen 3 und 4). Dieses ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der Atomfaktor f u. a. linear mit der Anzahl der Elektronen eines Atoms korreliert ist. Da im Gegensatz zu KBr bei KCl die Atome K ($Z = 19$) und Cl ($Z = 17$) nahezu gleiches Streuvermögen haben, folgt aus (5), dass Reflexe mit ungeradzahligen h, k, l -Tripeln nicht auftreten sollten.

Als Mittelwert für die Gitterkonstante a liefert das Experiment: $a = (631,3 \pm 1.1) \text{ pm}$; $\Delta(a) / a < 0,2\%$; Literaturwert: $a = 629,3 \text{ pm}$.

Mit dem experimentell bestimmten Mittelwert für a und den entsprechenden Tabellenwerten für KCl ($r = 1,984 \text{ gcm}^{-3}$ und $m_A = 74,56 \text{ g}$) folgt wieder aus (9): $n = 4,04 \approx 4$, d.h., auch die Elementarzelle von KCl enthält 4 Atome.

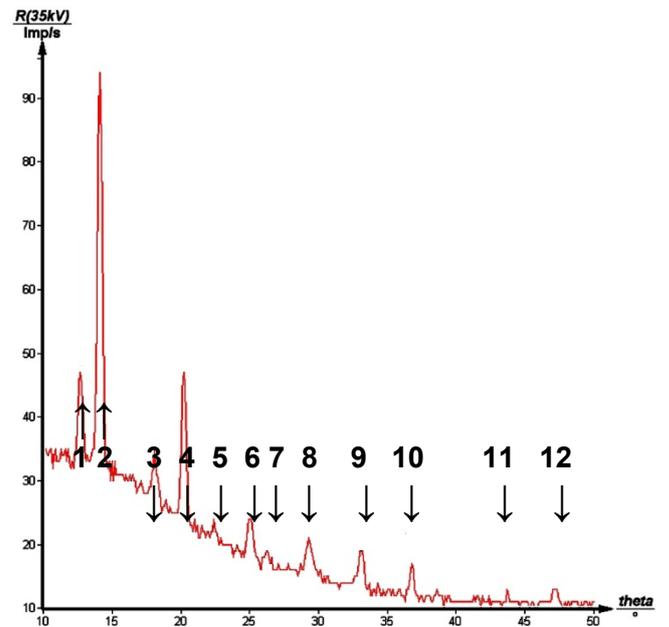


Abb. 8: Bragg-Linien von Kaliumchlorid (Cu- K_{α} - und Cu- K_{β} -Strahlung)

Tabelle 3: Auswertung der K_{α} -Debye-Scherrer-Linien von KCl

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
hkl	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{002}}$	Reflex no.	Intensity	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	d/pm	a/pm
200	1	2	vs	14,13	0,24412	0,05960	1	315,8	631,6
220	2	4	vs	20,22	0,34562	0,11946	2,00	223,0	630,9
222	3	6	s	25,02	0,42293	0,17887	3,00	182,3	631,4
400	4	8	s	29,30	0,48938	0,23950	4,02	157,5	630,1
420	5	9	s	33,10	0,54610	0,29823	5,00	141,2	631,5
422	6	10	s	36,80	0,59902	0,35883	6,02	128,7	630,5
440	8	11	vw	43,72	0,69113	0,47767	8,01	111,5	630,7
600/442	9	12	w	47,16	0,73326	0,53766	9,02	105,1	630,6

Tabelle 4: Auswertung der K_{β} -Debye-Scherrer-Linien von KCl

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
hkl	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{002}}$	Reflex no.	Intensity	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	d/pm	a/pm
200	1	1	vs	12,71	0,22002	0,04841	1	316,4	632,8
220	2	3	s	18,12	0,31101	0,09673	2,00	223,8	633,1
222	3	5	vw	22,40	0,38107	0,14521	3,00	182,7	632,8
400	4	7	vw	26,25	0,44229	0,19562	4,04	157,4	629,6

Untersuchung von bcc-Gittern

Abb. 9 zeigt das Spektrum von Molybdän (Mo). Die Auswertung in Tabelle 5 zeigt, dass eine Übereinstimmung mit den Verhältniszahlen der $\sin^2\vartheta$ -Werte nur dann zu erzielen ist, wenn $(h + k + l)$ gerade ist, d. h., dass Molybdän ein bcc-Gitter bildet. Als Mittelwert für die Gitterkonstante a von Molybdän liefert das Experiment: $a = (314,22 \pm 0,58) \text{ pm}$; $\Delta(a) / a < 0.2\%$; Literaturwert: $a = 314,05 \text{ pm}$.

Ein bcc-Gitter sollte 2 Atome/Einheitszelle besitzen. Mit dem experimentell bestimmten Mittelwert für a und den entsprechenden Tabellenwerten für Molybdän ($\rho = 10,2 \text{ gcm}^{-3}$ und $m_A = 95,94 \text{ g}$) folgt wieder aus (9): $n = 1,99 \approx 2$, d. h., die Elementarzelle von Molybdän enthält nur 2 Atome.

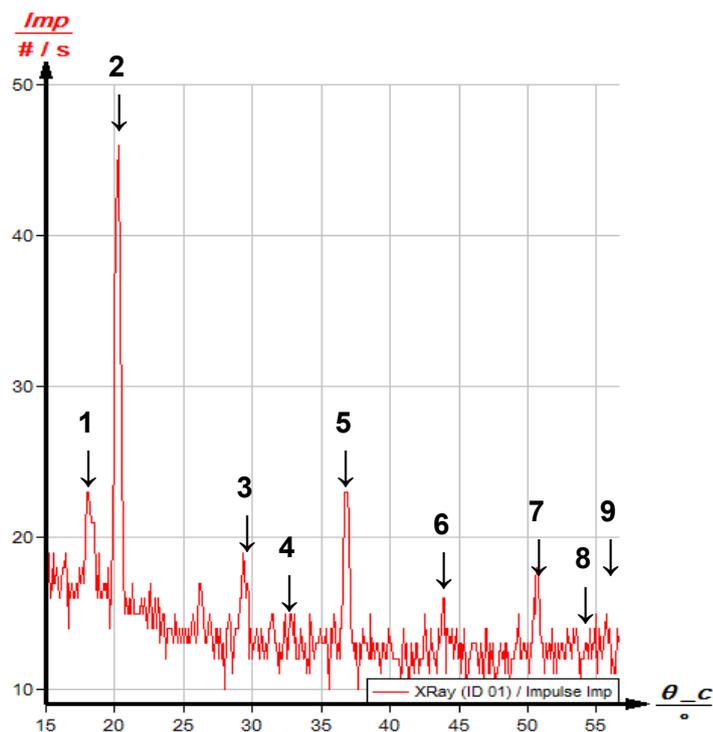


Abb. 9: Bragg-Linien von Molybdän (Cu- K_{α} - und Cu- K_{β} -Strahlung)

Tabelle 3: Auswertung der K_{α} - und K_{β} -Debye-Scherrer-Linien von Mo

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<i>hkl</i>	$h^2+k^2+l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflex no.	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	<i>d</i> /pm	<i>a</i> /pm
110 (β)	2			1	18,33	0,31449	0,09890		221,34	313,03
110	2	1		2	20,33	0,34743	0,12071	1	221,89	313,78
200	4	2	1	3	29,41	0,49106	0,24114	1,99	156,99	313,98
211 (β)	6			4	32,87	0,54273	0,29456		128,26	314,17
211	6	3	1,67	5	36,89	0,60029	0,36034	2,99	128,42	314,57
220	8	4	2	6	43,95	0,69403	0,48168	3,99	110,08	314,17
310	10	5	2,67	7	50,79	0,77483	0,60037	4,97	99,49	314,62
222	12	6	3,33	9	58,05	0,84851	0,71997	5,96	90,85	314,73
321 (β)	14			8	55,80	0,82708	0,68406		84,16	314,91

Untersuchung von kubisch primitiven (pc)-Gittern

Abb. 10 zeigt das Debye-Scherrer Spektrum von Ammoniumchlorid (NH₄Cl), dessen Auswertung in Tabelle 6 wiedergegeben ist.

Die Linie 2 des Spektrums bei $\vartheta = 14,83^\circ$ wird nicht berücksichtigt, denn der Quotient der $\sin\vartheta$ -Werte des Linienpaares 3 und 2 beträgt nämlich $\sin 16,45^\circ / \sin 14,83^\circ = 1,11$. Somit ist die Linie 2 der K_{β} -Strahlung zuzuordnen.

Der Quotient der $\sin^2\vartheta$ -Werte in Spalte I ist annähernd immer ganzzahlig und lässt sich somit sowohl den fettgedruckten Zahlen der Spalte B als auch denen der Spalte C zuordnen, sodass eine eindeutige Zuordnung zu den Reflexebenen nicht noch nicht getroffen werden kann. Ist die Zuordnung aus Spalte B richtig, so treten gemischt indizierte *h,k,l*-Tripel als auch geradzahlige (*h+k+l*)-Werte auf.

Danach würde es sich bei NH₄Cl weder um ein fcc-Gitter noch um ein bcc-Gitter handeln, sondern um eine kubisch primitive (pc)-Zelle mit einer gemittelten Gitterkonstanten (s. Spalte K) $a = (384,5 \pm 1,7)$ pm.

Trifft die Zuordnung aus Spalte C zu, so treten nur geradzahlige (*h+k+l*)-Werte auf. Das würde einer bcc-Zelle mit einer gemittelten Gitterkonstanten (s. Spalte L) $a^* = (543,7 \pm 2,2)$ pm entsprechen.

Aus diesem Dilemma führt nun folgende Überlegung: Für NH₄Cl gelten folgende Tabellenwerte: $\rho = 1,527$ gcm⁻³ und $m_A = 53,49$ g.

Mit diesen Werten und $a = 384,5$ pm liefert (9) $n = 0,977 \approx 1$, d.h. in der Zelle befindet sich nur ein Molekül. Danach kristallisiert NH₄Cl kubisch primitiv.

Führt man die gleichen Überlegungen mit $a^* = (543,7 \pm 2,2)$ pm durch, so erhält man: $n = 2,75$. Die Anzahl von 2^{3/4}-Molekülen in der Einheitszelle kann nicht mit einem bcc-Gitter in Einklang gebracht werden.

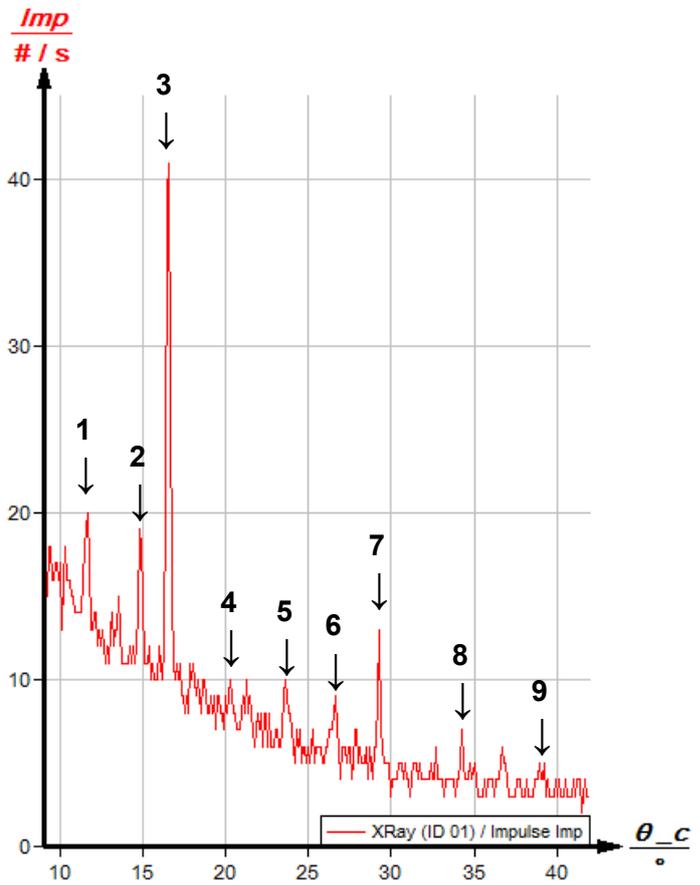


Fig. 10: Bragg-Cu- K_{α} and Cu- K_{β} -lines of NH₄Cl

Somit bildet NH_4Cl ein kubisch primitives Gitter mit der Gitterkonstanten $a = (384,5 \pm 1,7) \text{ pm}$; $\Delta(a) / a \leq 0,5\%$; Literaturwert: $a = 386,0 \text{ pm}$.

Tabelle 4: Auswertung der K_α -Debye-Scherrer-Linien von NH_4Cl

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
<i>hkl</i>	$\frac{h^2+k^2+l^2}{k^2+l^2}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflex no.	ϑ°	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$\frac{\sin^2\vartheta(n)}{\sin^2\vartheta(2)}$	<i>dl</i> pm	<i>al</i> pm	<i>a*l</i> pm
100	1			1	11,61	0,20125	0,04050	1,00	383,0	383,0	
110	2	1		3	16,45	0,28468	0,08105	2,00	270,8	383,0	541,6
111	3	1,5	1	4	20,34	0,34759	0,12082	2,98	221,8	384,1	543,3
200	4	2	1,33	5	23,79	0,40338	0,16272	4,02	191,1	382,2	541,6
210	5	2,5	1,67	6	26,51	0,44635	0,19923	4,92	172,7	386,2	
211	6	3	2	7	29,36	0,49030	0,24039	5,93	157,2	385,1	543,3
220	8	4	2,67	8	34,40	0,56497	0,31919	7,88	136,4	385,9	540,5
221/300	9	4,5	3								
310	10	5	3,33	9	39,06	0,63013	0,39707	9,80	122,3	386,8	546,1
311	11	5,5	3,67								
222	12	6	4								544,6
320	13	6,5	4,33								
321	14	7	4,67								
400	16	8	5,33								545,6
410/322	17	8,5	5,67								
441/330	18	9	6								
331	19	9,5	6,22								
420	20	10	6,67								546,9