

# Beitrag zur experimentellen Strukturanalyse

Autor(en): **Geller, Adolf**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **7 (1927)**

Heft 2

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-9039>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Beitrag zur experimentellen Strukturanalyse.

(Mit 30 Figuren).

Von *Adolf Geller*, Zürich.

## Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung.	
1. Strukturforschung . . . . .	219
2. Allgemeine Forderung bei Strukturbestimmungen . . . . .	221
B. Bedeutung und Grenzen der bisherigen Methoden.	
3. Die Methode nach v. Laue . . . . .	223
4. Die Methode nach Debye und Scherrer . . . . .	224
5. Die Bragg'sche Methode . . . . .	225
6. Die Drehkristallmethode . . . . .	225
7. Die Schichtlinien . . . . .	227
C. Die kombinierte bewegte Drehkristallaufnahme.	
8. Zweck und Prinzip . . . . .	231
9. Ausführung . . . . .	234
10. Auswertung . . . . .	235
11. Indizesberechnung . . . . .	241
12. Symmetriebeziehungen . . . . .	244
13. Konstruktion eines theoretischen Diagrammes . . . . .	246
D. Erweiterung der Methode.	
14. Die Querbewegung . . . . .	247
15. Laueaufnahmen . . . . .	248
E. Die Universalmethode . . . . .	249
F. Zusammenfassung . . . . .	250

## A. Einleitung.

### 1. Strukturforschung.

Seit den Versuchen von *Friedrich* und *Knipping* auf die Anregung von *v. Laue* und den *Bragg'schen* Experimenten mit Ionisationsmessungen ist eine große Anzahl von Strukturen bestimmt und unsere Kenntnis der kristallinen Materie bedeutend erweitert. In fast allen Gebieten der Naturwissenschaften und auch der Technik hat sich die Materialuntersuchung mit Röntgenstrahlen als sehr nützlich und förderlich erwiesen.

Es zeigt sich jedoch, daß noch viele Probleme und Untersuchungen zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben. Besonders erheben sich oft noch große Schwierigkeiten, die Struktur von Kristallen — speziell niedrig symmetrischen und chemisch kompliziert aufgebauten — einwandfrei zu bestimmen. Hauptsächlich hat dies seinen Grund in experimentellen Schwierigkeiten, und es ist daher gerechtfertigt, wenn in vorliegender Mitteilung auf eine experimentelle erweiterte Drehkristallmethode eingegangen wird.

Ganz allgemein kann man eine Strukturforschung in einen experimentellen und einen theoretischen Teil zerlegen. Die theoretischen, zum großen Teil mathematischen Erwägungen und Untersuchungen stützen sich auf die experimentell gemachten Erfahrungen, die wir mit Hilfe der verschiedensten physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Untersuchungen ermitteln können. Daß solche theoretischen Überlegungen bei Strukturanalysen von großem Nutzen sein können, zeigt neben vielen anderen Arbeiten wieder ganz besonders die Untersuchung von *P. Niggli*: Topologische Strukturanalyse in der Zeitschrift für Kristallographie, Band 65, Heft 4/5, pag. 391. Dabei haben die *Schönflies*'schen und *Fedorow*'schen Vorarbeiten für die Betrachtungen im Diskontinuum wesentliche Dienste geleistet. In sehr eleganter Weise hat *Niggli* im „Diskontinuum“ die Symmetrieunterschiede der 230 Raumgruppen behandelt.

Der wichtigste Teil der experimentellen Methoden besteht in der Röntgendiagnose, ohne die wir über eine Anordnung und Lage der Atome in einem Gitter nichts Bestimmtes aussagen können. Denn wenn wir irgend ein Atom im Raume zu einem anderen gleichartigen oder auch ungleichartigen, gleichwertigen oder ungleichwertigen orientieren wollen, wenn wir etwa den Abstand zweier beliebiger Atome zu ermitteln, oder die Winkel und Abstände zwischen drei oder mehr Atomen zu bestimmen haben, so versagen unsere übrigen Kenntnisse. Es sind stets sehr viele Möglichkeiten vorhanden, von denen wir gewiß einige bevorzugen und sie mit irgendwelchen physikalischen Eigenschaften in Beziehung bringen können. Einen Beweis jedoch, daß die gewählte Anordnung die einzig mögliche ist, oder daß sie überhaupt in engere Betrachtung zu ziehen ist, haben wir keineswegs.

Ausgangspunkt derartiger Überlegungen bilden zunächst die absoluten Größen  $abc$  des Elementarparallelepipedes und die dazugehörigen Winkel  $\alpha\beta\gamma$ . An und für sich können diese Größen andere Richtungen und andere Verhältnisse zueinander haben, als

etwa  $a:b:c$  und  $\alpha, \beta, \gamma$  der morphologisch bestimmten Achsen. In irgend einer Beziehung stehen diese Werte selbstverständlich zueinander, denn morphologische Kanten und Flächen sind auch im Gitter vorhandene Gittergeraden und Gitterebenen. Es ist unbedingt erforderlich, die Translationsgleichungen zu kennen, die  $abc$  mit  $a_1 b_1 c_1$  verknüpfen, da wir etwa optische Bestimmungen auf  $a_1 b_1 c_1$  bezogen bestimmt haben und bei der physikalischen Erörterung der Verhältnisse im Gitter benötigen. Denn wenn wir eine Struktur ermittelt haben, so müssen wir sie in Beziehung zu anderen physikalischen Eigenschaften der Kristalle bringen. Spaltbarkeit, Optik, Translationseigenschaften u. s. w. sind dann gewissermaßen Kriterien, ob unsere Struktur richtig ist.

Eine Struktur ist dann vollständig bestimmt, wenn man die Kantenlängen und Winkel einer Elementarzelle, deren Symmetrie — also die Raumgruppe — die Anzahl der Moleküle in ihr und die Lage der Atomschwerpunkte dieser Basisgruppe kennt. Damit ist die Eindeutigkeit einer Struktur gegeben. Wie weit die einzelnen Methoden, die bei Röntgenanalysen in Anwendung kommen, diese Eindeutigkeit zu ermitteln vermögen, wird im folgenden diskutiert. Die Stützpunkte in der Röntgenuntersuchung liegen einmal in der eindeutigen Bestimmung der reflektierenden Netzebenen (deren Indizes wir angeben) und zweitens in einer möglichst guten Bestimmung der Intensitäten der reflektierenden Flächen. Denn nur bei Erfüllung dieser Punkte ist eine Gewähr gegeben, die Gitterparameter annähernd richtig zu bestimmen. Dabei muß natürlich auch auf die Beschaffenheit der Präparate großer Wert gelegt werden, weil Einschlüsse, Mischkristallbildungen, Verzwilligungen u. a. m. im Röntgenbild durch Vortäuschen nicht vom Kristall herrührender Reflexe Verwirrung und Unklarheit hervorrufen, eventuell ganze Bestimmungen unmöglich machen können. Auch muß man sehr darauf achten, bei Intensitätsbestimmungen die Absorptionsverhältnisse des betreffenden Kristalles zu berücksichtigen, was besonders beim Baden der Kristalle im Röntgenlicht von wesentlicher Bedeutung sein kann.

## 2. Allgemeine Forderung bei Strukturbestimmungen.

Wie schon oben erwähnt ist, müssen bei Strukturbestimmungen kristallgeometrische und physikalisch-technische Vieldeutigkeiten möglichst eingengt werden. Besonders bei den experimentellen

Methoden muß man sich der Fehlergrenzen bewußt sein und bestimmte Aussagen machen können, inwieweit eine Methode ein- oder mehrdeutige Lösungen zuläßt. Dabei ist außerdem zu berücksichtigen, daß die in Anwendung gebrachte Methode experimentell und auch die Auswertung der mit ihr erhaltenen Daten — besonders der Röntgendiagramme — so einfach wie möglich sind. Eine Methode muß praktisch, einfach und übersichtlich sein, sie muß in sich abgeschlossen und ohne weitere Problemstellung sein und wie ein Rezept angewandt werden können. Sie ist — an dem Punkte angelangt — das Hilfsmittel für die Forschung, das ganz von selbst einwandfreie Daten liefert.

Für Strukturuntersuchungen ein allgemeines Verfahren anzugeben, eine Methode zu beschreiben, — für alle beliebigen Aufnahmen, die im einzelnen, soweit es zur Begründung der neuen Aufnahmeapparatur nötig ist, unten weiter besprochen werden, — ist im Augenblick noch nicht möglich. Auch diese Methode ist nur eine Vorarbeit für eine Universalmethode, die aber nicht mit diesem Namen verschiedene Verfahren umschließt. Wenn man auch mit ihr, wie gezeigt werden wird, Aufnahmen machen kann, die geschichtlich und in der Literatur mit verschiedenen Namen belegt sind, so hat das seinen Grund darin, daß allen diesen Verfahren die gleichen Kristalleigenschaften und die gleichen physikalischen Effekte gemeinsam sind. Dies trifft also für Laue-, Debye-Scherrer- und Dreh-Kristallverfahren zu. Hingegen wird es unmöglich sein, mit einer für diese Zwecke eingerichteten Apparatur Bragg'sche Ionisationsmessungen durchzuführen.

Die wichtigste Bedingung bei den zu besprechenden Verfahren ist die Indizesbestimmung, deren Eindeutigkeit unerläßlich ist. Beim Laue-Verfahren kann ein absolut eindeutiger Weg dazu gegeben werden, der an und für sich unabhängig von der Bragg'schen Reflexionsgleichung ist. Auf die Mängel dieser Methode wird unten näher eingegangen. Auch das Debye-Scherrer-Verfahren hat seine Nachteile. Am aussichtsreichsten sind die Untersuchungen mit der Drehkristallmethode. Diese wird dann zum sichersten Hilfsmittel der Strukturbestimmung, wenn man in der Lage ist, Indizes und Intensitäten einwandfrei zu erhalten. Dieses kann man nur erreichen, wenn man außer dem Reflexionswinkel jeden beliebigen Neigungswinkel irgend einer Fläche  $(hkl)$  zu einer anderen Fläche  $(h_1 k_1 l_1)$  zwangsläufig bestimmt und aus ent-

sprechenden Winkelbeziehungen die Indizes einer beliebigen Fläche direkt berechnet.

Auf die allgemeinen Beziehungen beim Drehkristallverfahren wird hier nicht näher eingegangen, da dies an anderen Stellen, besonders zusammenfassend bei *E. Schiebold* in den Fortschritten der Mineralogie etc., Band XI, ausführlich geschehen ist. Auch wird über die Intensitätsverhältnisse, über Divergenz- und Konvergenzerscheinungen, Häufigkeitszahl und Reduktionen der Intensitäten auf den Äquator u. s. w. in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Aus praktischen Gründen wird hingegen eine Tabelle der wichtigsten Kathodenmetalle, deren Anregungsspannungen, Wellenlängen und der zur Erzeugung für rein monochromatisches Licht nötigen Filter beigefügt.

## B. Bedeutung und Grenzen der bisherigen Methoden.

### 3. Die Methode nach v. Laue.

Alle Röntgenaufnahmen beruhen auf der Bragg'schen Reflexionsgleichung  $n\lambda = 2R_{hkl} \cdot \sin\alpha$ . Bei Aufnahmen mit stehendem Kristall muß man weißes Röntgenlicht — das eine große Anzahl verschiedener, kontinuierlich aufeinanderfolgender Wellenlängen enthält, — benützen. Für die Flächen, bei denen dann obige Gleichung erfüllt ist, findet entsprechende Reflexion statt (siehe Figur 1). Bei der Berechnung eines so entstandenen Laue-Diagrammes ist es unbedingt erforderlich, die Richtung des Primärstrahls, bezogen auf die durchleuchtete Kristallplatte, zu kennen, was unter gewissen Voraussetzungen zur Indizesberechnung vollständig hinreicht. Durch symmetrische Lage zweier Flächen, die ungleichwertig sind, erhält man symmetrisch gelegene Punkte — etwa auf den Durchstichpunkt des Primärstrahles bezogen —, die aber verschiedene Intensität besitzen. Auf diese Verhältnisse wird beim Drehkristallverfahren noch näher eingegangen; es sei aber bereits an dieser Stelle auf Fig. 29—30 verwiesen.

Bekanntlich ist die Symmetrie in einem Laue-Diagramm oft höher als im Kristall. Von den 32 Symmetrieklassen können nur 11 Klassen unterschieden werden. In Tabelle 1 sind jeweils in einer Klammer die Symmetrieklassen zusammengefaßt, die die Symmetrie derjenigen Klassen, die fett gedruckt sind, besitzen. Als Klassensymbole sind einmal die Bezeichnungen von *Tschermak (Gadolin)* und darunter die von *Niggli (Schoenflies)* angegeben. Außerdem ist für jede Symmetrieklasse die Anzahl der Raumgruppen beigefügt.

Tabelle 1.

Die 11 Symmetriegruppen der 32 Symmetrieklassen und der 230 Raumgruppen.

$$\begin{aligned}
 & \left[ \begin{array}{cc} p & pi \\ C_1(1) & C_i(1) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} s & d & m \\ C_2(3) & C_s(4) & C_{2h}(6) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} 2s & 2d & 2m \\ V(9) & C_{2v}(22) & V_h(28) \end{array} \right] \cdot \\
 & \left[ \begin{array}{ccc} 4p & \bar{4}p & 4pi \\ C_4(6) & S_4(2) & C_{4h}(6) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} 4s & \bar{4}s & 4d & 4m \\ D_4(10) & V_d(12) & C_{4v}(12) & D_{4h}(20) \end{array} \right] \\
 & \quad \text{triklin (I)} \quad \text{monoklin (II)} \quad \text{rhombisch (III)} \\
 & \quad \text{tetragonal (IV) (V)} \\
 & \left[ \begin{array}{ccc} 3p & 3pi \\ C_3(4) & C_{3i}(2) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} 3s & 3d & 3m \\ D_3(7) & C_{3v}(6) & D_{3d}(6) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} \bar{3}p & 6p & 6pi \\ C_{3h}(1) & C_6(6) & C_{6h}(2) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} \bar{3}s, & 6s, & 6d & 6n \\ D_{3h}(4), & D_6(6), & C_{6v}(4) & D_{6h} \end{array} \right] \\
 & \quad \text{trigonal und hexagonal (VI, VII, VIII, IX)} \\
 & \left[ \begin{array}{ccc} ip & ipi \\ T(5) & T_h(7) \end{array} \right] \left[ \begin{array}{ccc} is & id & im \\ O(8) & T_d(6) & O_h(10) \end{array} \right] \\
 & \quad \text{kubisch (X, XI)}
 \end{aligned}$$

Von den vielleicht richtigeren Bezeichnungen nach *Beckenkamp* wird hier aus Zweckmäßigkeitsgründen abgesehen.

Besonders erschwert wird eine vollständige Strukturbestimmung mit Hilfe von Laue-Aufnahmen durch den Umstand, daß man wohl nur selten das richtige Achsenverhältnis  $a:b:c$  kennt, das im Gitter das Verhältnis der drei primitiven Translationen wiedergibt. Da das Primitiv-Tripel bei sehr vielen Kristallen von vornherein nicht bekannt ist, und das morphologisch bestimmte  $a:b:c$  derart im Gitter verwirklicht sein kann, daß  $a$ ,  $b$  und  $c$  in verschiedenster Weise vervielfacht zusammen auftreten können, und außerdem die Zahl der Moleküle im Elementarparallelepiped nicht ohne weiteres bekannt ist, so ist jede Bestimmung mehrdeutig. Eventuell kann man durch komplizierte Diskussionen einer Anzahl von Laue-Diagrammen des gleichen, aber in verschiedener Richtung durchleuchteten Kristalles, eine Struktur annähernd ermitteln. Besonders bei Bestimmung von Strukturparametern leistet die Laue-Methode sehr gute Dienste. Es sei nur nebenbei erwähnt, daß die Bragg'sche Gleichung in der mitgeteilten Form keine allgemeine Gültigkeit hat. Da jedoch die Fehlergrenzen im allgemeinen größer sind als einer entsprechenden Korrektur der gültigen Gleichung, so kann diese Fehlerquelle bei Strukturbestimmungen vernachlässigt werden.

#### 4. Die Methode nach Debye-Scherrer.

Die im folgenden zu besprechenden Methoden wenden monochromatisches Röntgenlicht an. Dieses hat den großen Vorteil,

daß man einmal eine Unbekannte (nämlich die Wellenlänge  $\lambda$ ) der Bragg'schen Gleichung eliminiert und zweitens bei Verwertung der Intensitäten unabhängig von den Intensitätsverhältnissen der Röhrenspannung ist. Wie schon oft gezeigt, ist jedoch die Indizierung eines Debye-Scherrer-Diagrammes in fast allen Fällen sehr fragwürdig und mehrdeutig. Außerdem muß man auch hier gewisse Annahmen über die Verhältnisse der drei primitiven Translationen und über verschiedene Möglichkeiten der Molekülanzahl machen, dann die drei Absolutwerte der primitiven Translationen und ihre zugehörigen Winkel dazu benutzen, die quadratische Form aufzustellen.<sup>1)</sup> Durch Vergleich der berechneten und der gefundenen Reflexionswinkel kann auf diese Weise eine Struktur ermittelt werden, die aber auf Eindeutigkeit nur in den seltensten Fällen Anspruch erheben darf. In vielen Fällen, wo es sich nur um den Nachweis von kristalliner Materie oder um den Vergleich zweier Kristallarten handelt, leistet diese Methode sehr gute Dienste. Zur allgemeinen Übersicht sind für dies Verfahren in Fig. 5 und 6 zwei Schemas mitgeteilt (Fig. 5 nach Hull).

### 5. Die Bragg'sche Methode.

Diese an sich äußerst übersichtliche Methode, deren Untersuchungsgang in Fig. 2 skizziert ist, ist in diesem Zusammenhange besonders der Vollständigkeit halber zu besprechen. Man erhält mit ihr die absolut eindeutige Indizierung einer Fläche, da man auf diese direkt einstellt und ihre Reflexionswinkel mißt. Die Nachteile beruhen einmal auf größeren experimentellen Schwierigkeiten, als bei den andern Methoden — besonders schwierig ist eine genügende Justierung — und außerdem erhält man nicht die absoluten Werte der Identitätsperioden, was nur durch Kombination einer großen Anzahl von Messungen möglich ist. Obwohl man auch bei ihr mit monochromatischem Licht arbeitet, sind die Intensitätsmessungen nicht immer einwandfrei. Zudem muß jede Kontrollmessung erneut vorgenommen werden, wodurch natürlich ein erheblicher Zeitverlust unvermeidbar ist.

### 6. Die Drehkristallmethode.

An sich ist diese Methode dem Bragg'schen Verfahren sehr ähnlich. Auf einen Kristall, der sich in langsamer Drehung um eine bestimmte Achse gleichmäßig bewegt, fällt ein schmales,

<sup>1)</sup> siehe Gleichung 5 in F. Zusammenfassung Nr. 13.



paralleles Röntgenstrahlenbündel von einer bekannten Wellenlänge. Die dabei auftretenden Reflexe irgendwelcher parallel oder schief zur Drehachse befindlicher Ebenen werden auf einer photographischen Platte, bzw. einem Film aufgenommen (siehe Figur 4). Man kann dann leicht die Reflexionswinkel der einzelnen Flächen bestimmen. In ähnlicher Weise, wie beim Debye-Scherrer-Verfahren, besteht eine gewisse Unsicherheit, einen Reflex eindeutig zu indizieren. Dieser Mißstand fällt auch nicht allgemein fort, wenn man auf gewisse Beziehungen, auf die noch eingegangen wird, Rücksicht nimmt — nämlich die verschiedenen Schichtlinienbeziehungen.

Auch bei der Diskussion der Intensitäten treten oft Schwierigkeiten auf, die zum Teil darauf beruhen, daß die Anzahl gleicher Reflexe wechseln kann, und man besonders bei geringen Drehungen nicht von vornherein sagen kann, wie oft ein und dieselbe Fläche zur Reflexion gekommen ist.

Ein großer Nachteil dieser Methode beruht darin, daß man an einem Drehdiagramm keine besondere Symmetrie eines Kristalles erkennen kann. In einem gewöhnlichen Diagramm kommt jede Fläche viermal zur Reflexion und zwar liegen die Reflexe rechts und links und oben und unten zum Primärstrahl und zur Äquatorebene symmetrisch. Diejenigen Flächen, die auf den Äquator selbst fallen, treten nur jeweils doppelt auf und zwar symmetrisch rechts und links vom Durchstichpunkt des Primärstrahles. Die Möglichkeiten, daß gleichwertige Flächen mehr als einmal in gleicher Stellung zur Reflexion gelangen, oder daß gleichwertige Flächen zwar den gleichen Reflexionswinkel besitzen, aber bewirkt durch ungleiche Lage zur Drehachse bzw. zur Primärstrahlrichtung auf verschiedenen Schichtlinien liegen, sind auch aus den Figuren 23—28 für einige Beispiele ersichtlich.

Im Prinzip beruht die Indizierung eines Drehdiagrammes auf dem gleichen Verfahren wie beim Debye-Scherrer-Diagramm. Mit Hilfe der aufgestellten quadratischen Gleichung vergleicht man die gefundenen und die berechneten Reflexionsmittel. Unter Benützung der Schichtlinienbeziehungen kann dann eine gewisse Auswahl der verschiedenen möglichen Flächen vorgenommen werden. Trotzdem bleiben in sehr vielen Fällen für eine Anzahl von Reflexen Mehrdeutigkeiten bestehen. Der Hauptgrund dafür liegt in den bestehenden Fehlerquellen, besonders den durch Blende und mangelnde Orientierung begründeten.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> z. B. erscheinen nahe benachbarte Flächen infolge der Reflexbreite als

Ein besonderer Vorteil der Drehkristallmethode liegt besonders darin, daß man mit wenigen Aufnahmen meistens absolut sicher die Größen der Elementartranslationen und damit die Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped angeben kann. Dadurch ist selbstverständlich die quadratische Gleichung eindeutig gegeben. Nur die Bestimmung der Raumgruppe und damit die Anordnung der Atome im Gitter macht dann große Schwierigkeiten, wenn solche Reflexe mehrdeutig sind, die zur Ausscheidung einer Raumgruppe unbedingt erforderlich sind. Dieses ist der Hauptgrund, weshalb erneut versucht wurde, experimentell die Möglichkeit zu schaffen, jede Fläche einzeln aufzunehmen, und sie eindeutig zu indizieren. Auf die verwandten Verfahren — von *Schiebold* und *Weißberg* — wird nur z. T. eingegangen, soweit es die Unterschiede anbelangt.

Im folgenden Kapitel wird der Vollständigkeit halber eine einfache und übersichtliche Ableitung der Schichtlinien-Beziehungen mitgeteilt.

### 7. Die Schichtlinien.

Beim Drehen eines Kristalles um eine Achse, die wir der Einfachheit halber stets als Z-Achse bezeichnen — so daß also deren Symbol  $[001]$ ,  $l$  mithin der Drehachsenindex, ist — treten beim ruhenden Reflex-Diagramm gewisse Zusammenhänge einzelner Flächen auf, die als Schichtlinien bezeichnet werden. Die entsprechenden Zusammenhänge sind von *Polanyi* und *Schiebold* hinreichend besprochen und erläutert. Der Vollständigkeit halber wird im folgenden in kurzer Weise skizziert, welche Bedeutung die einzelnen Schichtlinien haben und auf welche Weise man zu ihnen gelangt.

Das in Fig. 3 wiedergegebene Schema nach *Schiebold* möge dabei zur Demonstration und Erläuterung der dabei auftretenden Größen dienen.

Es ist dann:

$$1. \quad \varrho = d \operatorname{tg} 2\alpha$$

$$2. \quad \sin \varepsilon = \frac{\sin \vartheta}{\cos \alpha}; \quad \sin \vartheta = \sin \varepsilon \cos \alpha$$

$$3. \quad \lambda = 2R \sin \alpha; \quad R = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} \quad (\text{Bragg'sche Gl.})$$

---

ein Reflex. Es kommt auch vor, daß zwei verschiedenwertige Flächen nahezu die gleichen Reflexionswinkel besitzen.

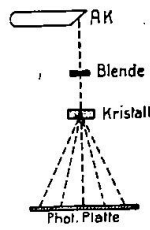


Fig. 1

Schema der Methode nach v. Laue.  
(AK: Antikathode.)

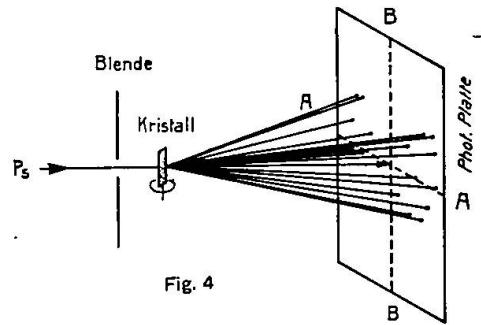


Fig. 4

Schema der Drehkristallmethode.  
A—A und B—B sind die Symmetrie-  
linien jeder Drehaufnahme.)

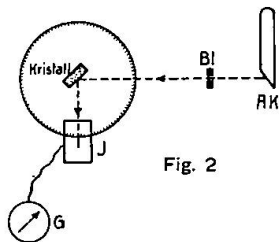


Fig. 2

Schema der Methode nach Bragg.  
(AK: Antikathode; Bl.: Bleibende; J:  
Ionisationskammer, G: Galvanometer.)

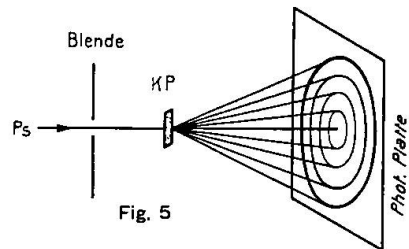


Fig. 5

Schema der Methode nach Hull  
(KP: Kristallpulver).

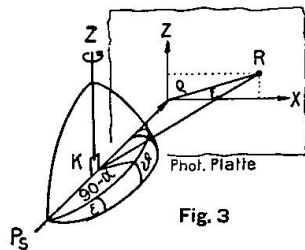


Fig. 3

Geometrische Verhältnisse beim Dreh-  
kristallverfahren (nach E. Schiebold).  
(K: Kristall; Z: Drehachse; Ps: Primär-  
strahlrichtung; z und x Koordinaten für  
den Reflex R.)

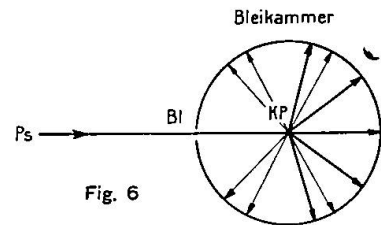


Fig. 6

Schema der Methode n. Debye-Scherrer.

Aus den Figuren 7 und 8 ist außerdem ersichtlich, daß

$$4. \sin \vartheta_{III} = \frac{R_{III}}{c}$$

$$4a. \sin \vartheta = \frac{R \cdot l}{c} \text{ ist.}$$

Daraus folgt ohne weiteres:

$$5. \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} \cdot l = \sin \vartheta \cdot c; \quad c = \frac{\lambda l}{2 \sin \alpha \sin \vartheta}$$

Das ergibt aus 2 und 4 a

$$6. \quad \sin \varepsilon \cdot \cos \alpha = \frac{lR}{c}$$

Setzen wir  $l = \text{konstant}$  in Gleichung 6 ein, so erhalten wir zwei Fälle, einmal kann  $l = 0$  sein und zweitens irgend eine ganze Zahl.

Im ersten Falle  $l = 0$  wird 6 zu:

$$6a. \quad \sin \varepsilon \cos \alpha = 0$$

Dies bedeutet, daß der Reflexionswinkel auf die Lage des Reflexes zur Äquatorebene keinen Einfluß ausüben kann, daß  $\varepsilon = 0$  wird. Mit anderen Worten fallen alle Reflexe der Flächen  $(hk0)$  in die Äquatorebene.

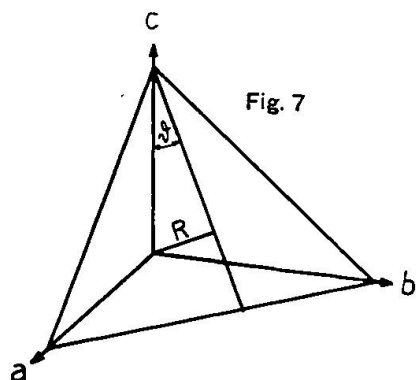


Fig. 7

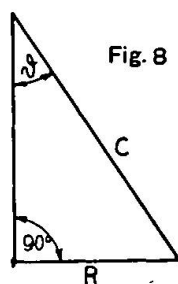


Fig. 8

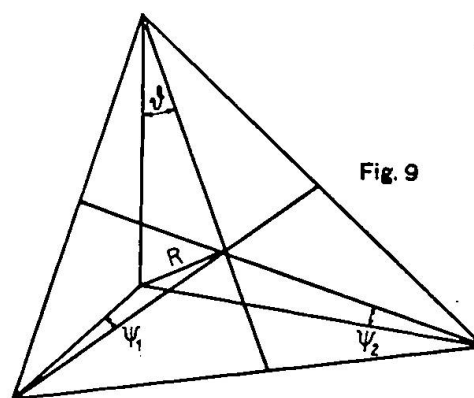


Fig. 9

Kristallographisches Achsenkreuz (a, b, c: die krist. Achsen) mit einer eingezeichneten Fläche  $(hkl)$  und dem dazu gehörig. Flächenlot (R). ( $\vartheta$  ist der Neigungswinkel der Normalfläche zu R zur c-Achse).

Besond. Darstellung des Dreiecks mit R, c und  $\vartheta$  [spez. für  $(111)$ ].

Erweiterte Darstellung der Fig. 7 mit den Normalenwinkeln zur a-, b- und c-Achse ( $\vartheta$ ,  $\psi_1$  und  $\psi_2$ ).

Wird  $l$  irgend eine ganze Zahl —  $i$  —, so wird der Ausdruck 6 zu:

$$6b. \quad \sin \varepsilon \cos \alpha = \frac{R}{c} \cdot i \quad (i = 1, 2, 3 \dots)$$

In dieser Gleichung ist  $c$  eine Konstante; R ist aber von  $a$  abhängig und entsprechend aus Gleichung 3 wird 6 zu:

$$6c. \quad \frac{\sin \varepsilon \cos \alpha}{R} = \frac{2 \sin \varepsilon \cos \alpha \sin \alpha}{\lambda} = \frac{i}{c}$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  und  $c$  sind Konstanten des Gesamtsystems. Daraus folgt:

$$7. \quad \sin \varepsilon \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha = \frac{1}{2} \sin \varepsilon \sin 2\alpha = \text{Konstant.}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich die Schichtlinien I. Art konstruieren.

Für  $\varepsilon = 90^\circ$  würde uns ein auftretender Reflex — den wir uns natürlich auch konstruiert denken können — die Möglichkeit geben, aus  $\lambda$ ,  $\alpha$  und  $i$  den Wert  $c$ , d. h. die Elementartranslation der Drehachse zu berechnen. Der mathematische Ausdruck der Gleichung wird dann zu:

$$8. \quad \frac{\sin 2\alpha}{\lambda} = \frac{l}{c}$$

In der Gleichung 7 kann  $\varepsilon$  nie  $= 0$  werden, da sie sonst ihre Richtigkeit verliert. Das bedeutet aber, daß die Kurven nie die Äquatorebene schneiden oder berühren können. Ebenfalls kann auch  $\alpha$  nie gleich  $0$  werden. Für unseren Spezialfall, wobei wir die auftretenden Reflexe auf einer senkrecht zum Primärstrahl stehenden Platte aufnehmen, darf  $\alpha$  auch nicht größer sein, als  $45^\circ$ . Diese letztere Forderung ist selbstverständlich hinfällig, wenn wir einen konzentrisch um einen Kristall gelegten Film benutzen. Dabei ändern sich entsprechend auch die obigen Formeln, ohne daß dabei die Bedingungen  $\varepsilon \neq 0$  und  $\alpha \neq 0$  aufgehoben werden.<sup>3)</sup>

Als Schichtlinien II. Art lassen sich Kurven konstruieren und in einem Diagramm entsprechend vorfinden, für die wir die Bedingung aufstellen, daß die Indizes  $h$  und  $k$  konstant bleiben,  $l$  aber alle Werte durchlaufen kann. Dazu benutzen wir die Gleichung:

$$9. \quad \sin^2 \psi_1 + \sin^2 \psi_2 + \sin^2 \vartheta = 1$$

In dieser können wir nach 4 a:

$$\sin^2 \psi_1 \text{ durch } \frac{R^2 \cdot h^2}{a^2}; \quad \sin^2 \psi_2 \text{ durch } \frac{R^2 k^2}{b^2} \text{ und } \sin^2 \vartheta \text{ durch } \frac{R^2 l^2}{c^2}$$

ersetzen und erhalten:

$$9a. \quad R^2 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) = 1 - \sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \alpha} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)$$

Zur Übersicht dieser Verhältnisse vergl. Fig. 9.

Ersetzen wir Gleichung 9 durch:

$$10. \quad \frac{4 \sin^2 \alpha - 4 \sin^2 \alpha \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{4}{\lambda^2} (\sin^2 \alpha \cos^2 \vartheta) = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

Sind dann  $h$  und  $k$  konstante Werte, so muß, da  $a$  und  $b$  selbst-

<sup>3)</sup> In diesem Spezialfalle werden die Schichtlinien I. Art Parallelkurven zur Äquatorebene.

verständlich konstante Werte des Gesamtsystems sind:

$$11. \quad \sin^2 \alpha \cos^2 \vartheta = \text{Konstant}$$

also auch:

$$11a. \quad \sin \alpha \cos \vartheta = \text{Konstant sein.}$$

Variieren wir  $\alpha$  bzw.  $\vartheta$  und verbinden die Werte, die alle einer Konstanten entsprechen, jeweils durch Kurven miteinander, so erhalten wir die Schichtlinien zweiter Art.

Außerdem können wir in der Gleichung (2)  $\vartheta = \text{konstant}$  setzen. D. h.:

$$\sin \varepsilon \cdot \cos \alpha = \text{Konstant}$$

Auf diesen Kurven liegen dann selbstverständlich durch  $\vartheta = \text{konstant}$  bedingt die verschiedenen Ordnungen ein und derselben Ebene. Diese Kurven heißen Schichtlinien III. Art.

Die Verhältnisse sind natürlich unabhängig von der Wahl der Einheitsflächen. Wir können als Drehachse auch eine beliebige andere Richtung — etwa irgend eine kristallographische Kante — wählen. Unsere Beziehungen ändern sich dann durch einfache Transformationen. An Stelle der Beziehung  $l = 0$  bzw.  $= i$ , gilt dann für alle Flächen der Äquatorebene die Gleichung:

$$12. \quad \pm hu \pm kv \pm lw = 0$$

bzw. für die Schichtlinien I.ter Art

$$12a. \quad \pm hu \pm kv \pm lw = i \quad (i = 1, 2, 3 \dots)$$

Hierbei ist  $[uvw]$  das Zonensymbol der Drehachse.

In den Gleichungen bedeuten:

$q$  = Zentraldistanz

$d$  = Abstand Kristall — fotogr. Platte

$\alpha$  = Glanzwinkel

$\varepsilon$  = Azimut

$\vartheta$  = Winkel der Netzebenennormale und der Horizontalebene

$R$  = Röntgenperiode — Netzebenenabstand

$\lambda$  = Wellenlänge

In Figur 12 ist ein gewöhnliches Drehdiagramm wiedergegeben, das am Brookit aufgenommen ist. Schichtlinien erster Art, die durch Reflexe mit  $\text{MoK}_\alpha$  bewirkt sind, sind gestrichelt angedeutet (siehe Kapitel 8 und folgende.)

## C. Die kombinierte bewegte Drehkristallmethode.

### 8. Zweck und Prinzip.

Um in einem Drehkristalldiagramm die einzelnen Reflexe einwandfrei und eindeutig zu indizieren, ist es erforderlich, außer

dem Reflexionswinkel den Reflexionszeitpunkt mitzuregistrieren. Man kann dieses beispielsweise dadurch erreichen, daß bei einem Drehen des Kristalles die Form der Blende dauernd geändert wird, solange sich der Kristall um  $360^\circ$  dreht, um dann aus den Abbildungen der Blendenöffnung durch Reflexion die Winkel zu bestimmen von zwei Flächen, die nach einer bestimmten Drehung reflektieren. Dieses Verfahren ist aber nicht sehr zweckmäßig, da einmal die Blendenform nur in geringen Grenzen verändert, und außerdem durch die Gestalt des reflektierenden Kristalls die Form des Strahlenbündels so stark verzerrt werden kann, daß ein Wiedererkennen der Blendenöffnung am Reflex fast illusorisch ist. Ein anderes Verfahren hat *Weißenberg* eingeschlagen. Dieser blendet eine Schichtlinie aus und registriert dann die Reflexe auf einem Filmzylinder, der sich parallel zur Drehachse des Kristalls bei einer Drehung verschiebt. Dabei geht der Vorteil der Drehkristallmethode, auf einmal eine große Anzahl von Reflexen zugleich zu erhalten und zweitens aus dem Drehdiagramm zugleich die Größe der Translation zu ermitteln, die der Drehkante zukommt, verloren. Auch aus anderen noch unten zu erörternden Gründen ist diese Methode in manchen Fällen ungeeignet. Durch Kombination einer ruhenden, einfachen Drehkristallaufnahme und einem Schichtlinienverfahren mit mitbewegter Platte nach *H. Seemann*, wie dies *Schiebold* bei seinem Universal-Röntgengoniometer getan hat, bieten sich manche Schwierigkeiten und experimentelle Nachteile, die es rechtfertigen, sich erneut mit diesem Problem zu beschäftigen. An sich ist die nachfolgende Methode unabhängig von den obigen Verfahren ausgearbeitet und auf sie schon vor einem Jahre anlässlich der Diskussion über den Schiebold'schen Apparat kurz hingewiesen worden. Leider konnte damals nicht näher darauf eingegangen werden, weil noch experimentelle Schwierigkeiten vorlagen. Auch in dieser Arbeit kann bedauerlicherweise über kein experimentelles Beispiel eingehend berichtet werden. Dies wird jedoch in einer demnächst erscheinenden Mitteilung geschehen.

Das Prinzip des neuen Verfahrens, das im Röntgenlaboratorium des Mineralogischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausprobiert wurde, — wobei ich nicht unterlassen möchte, für die Förderung durch Herrn *Prof. Niggli* diesem auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen — beruht darauf, daß während der Drehung eines Kristalles die photographische Platte in einer Längs- bzw. Querrichtung mitbewegt wird. Es ist dann möglich, aus zwei in gleicher Richtung, aber mit

verschiedenen Geschwindigkeiten bewegten Platten, Reflexions- und Drehwinkel zu bestimmen. Diese Bewegung kann in jeder be-

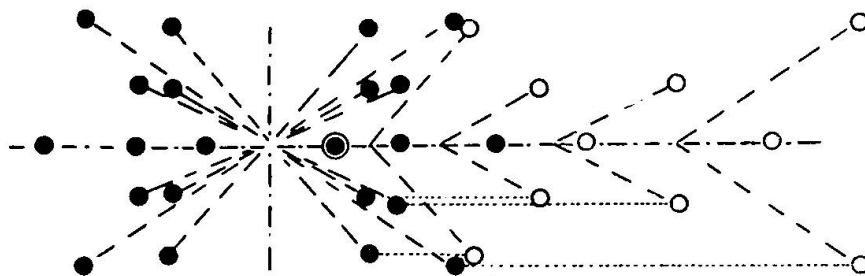


Fig. 10

Schematische Wiedergabe eines bewegten Drehkristalldiagrammes in der Richtung I. Zur Übersicht ist ein vollständiges ruhendes Diagramm eingezeichnet, dessen Reflexe durch volle Kreise gekennzeichnet sind. Von der bewegten Drehaufnahme ist nur die rechte Hälfte gezeichnet. Der Ausgangspunkt der Drehung ist durch den Reflex angezeigt, wo ein voller Kreis von einem leeren umgeben wird. Die punktierten Linien geben die Zuordnung der Reflexe an.

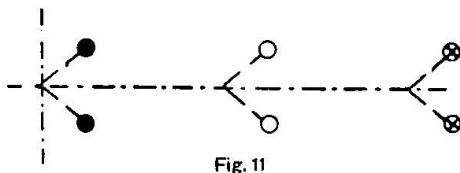


Fig. 11

Darstellung der Reflexerscheinungen bei Kombination zweier in gleicher Richtung aber mit verschiedener Geschwindigkeit bewegter Drehaufnahmen.

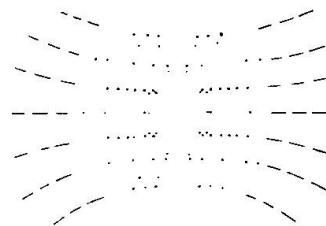


Fig. 12

Drehkristallaufnahme von Brookit.

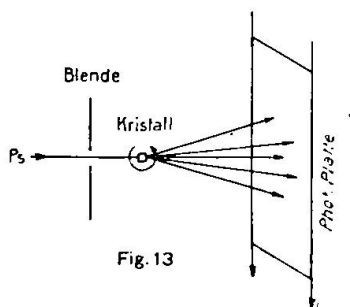


Fig. 13

Schema einer bewegten Drehkristallaufnahme in der Richtung I.

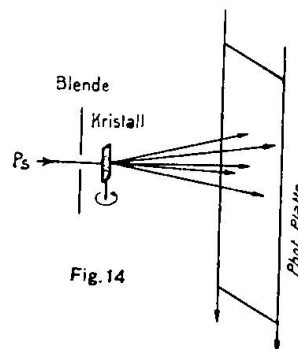


Fig. 14

Schema einer bewegten Drehkristallaufnahme in der Richtung II.

liebigen Richtung — parallel oder senkrecht zur Drehachse, oder auch unter einem beliebigen andern Winkel — erfolgen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß es bedeutend zweckmäßiger ist, wenn



je eine senkrecht und eine parallel zur Drehachse mit gleicher Geschwindigkeit bewegte Platte kombiniert wird. Über die Zuordnung der entsprechenden Reflexe und die Ermittlung der Reflexions- und Drehwinkel wird eingehend in Kapitel 10 und 11 berichtet.<sup>4)</sup>

### 9. Ausführung.

In den Fig. 13 und 14 sind die entsprechenden Skizzen gezeichnet, und in den Fig. 10 und 15 sind die dabei auftretenden entsprechenden Effekte schematisch wiedergegeben.

Der auf einem Goniometerkopf orientierte Kristall wird zwangsläufig mit einer Kassette gedreht, bzw. fortbewegt. Dabei ist es natürlich leicht möglich, durch Übersetzungen die Bewegung der Platte zu variieren.

Eine genaue Beschreibung des Apparates, der für einige andere Untersuchungen, auf die im Kapitel 14 und 15 noch verwiesen wird, noch einige spezielle Einrichtungen enthält, wird an anderer Stelle geschehen.

Die wichtigsten Bedingungen bei der Ausführung des Apparates sind folgende:

1. Für die Bewegung in Richtung I ist eine parallel zur Drehachse stehende Spaltblende und für die Bewegung in Richtung II eine senkrecht zur Drehachse stehende Spaltblende zu benutzen, obgleich im Großen und Ganzen die Blendenöffnung rund ist. Im ersteren Falle erhält man dann eine sehr scharfe Reflexionsbreite und im zweiten Falle eine sehr scharfe Reflexionshöhe.

2. Als photographisches Material ist es sehr zweckmäßig, an Stelle eines Filmes eine Platte zu benutzen. Einmal wird dadurch die Benutzung einer Verstärkerfolie bedeutend erleichtert, zweitens hat man bei einer Platte keine Korrekturen anzubringen, die bei Benutzung eines Filmes durch dessen Ausdehnung beim Entwickeln bedingt sind, und drittens ist die Ausmessung auf einer Platte erheblich leichter als auf einem Film; denn auf der Glasseite können sehr schwache Reflexe durch Tusche hervorgehoben werden, was auf einem Film unmöglich ist.

---

<sup>4)</sup> Bei der Ausführung der Apparatur haben die Herren Reiser, Institutsmechaniker, und Ingenieur Schiltknecht dem Verfasser wertvolle Mitarbeit zu Teil werden lassen. Besonderer Dank gebührt der Firma Philips Lampen A. G. Zürich-Eindhoven, für vielfache Unterstützung, besonders durch freundliche Bereitstellung einer Strahlen sicheren Mo-Metalix Röntgenröhre.

3. Besonders wichtig ist es, die Einrichtung so zu treffen, daß man bequem den Abstand der Platte vom Kristall zu variieren im Stande ist. Bei der Benutzung des Weißenberg'schen und auch des Schiebold'schen Apparates müßte man eine große Anzahl von Kassetten gebrauchen, oder eine große Anzahl von Röntgenröhren mit verschiedenen Antikathoden zur Verfügung haben. Bei diesen Apparaten tritt zudem noch der Übelstand auf, daß bei größeren Kassetten die Entfernung der Röntgenröhre vom Kristall größer, also die Intensität immer geringer wird.

4. Es ist besonders notwendig, daß jede Aufnahme in Bezug auf den genauen Abstand Kristall-Platte geeicht werden kann. Dies ist bei der getroffenen Ausführung sehr leicht möglich, indem man auf ein und dieselbe Platte außer der eigentlichen Drehaufnahme eine Eichaufnahme machen kann, die das andere Diagramm nicht stört.

5. Bei der Weiterführung der Methode ist es außerdem zweckmäßig, den Kristall in jeder beliebigen Richtung orientieren zu können. Man ist dann in der Lage, außer einer Drehaufnahme eine Reihe von verschiedenen, aber auf diese Weise sofort gut orientierten Laueaufnahmen zu machen. Zudem ist es so möglich, um eine andere, aber auf diese Weise bekannte Drehachse, Aufnahmen machen zu können. Dies geschieht mit Hilfe einer Zusatzapparatur, über die noch berichtet wird. Man ist auf diese Weise in der Lage, besonders bei stengelig ausgebildeten Kristallen Aufnahmen um Drehachsen auszuführen, die es infolge ihrer Dimensionen sonst kaum gestatten würden. Man kann also prinzipiell mit einem Kristall nach einmaliger Orientierung alle Aufnahmen machen, die zur Bestimmung der Raumgitterstruktur notwendig sind. Das Verfahren geht sogar so weit, daß es möglich ist, selbst bei absoluter Unorientierung des Kristalles diesen zu orientieren und seine Struktur vollständig zu bestimmen.

## 10. Auswertung.

Zur Auswertung der einzelnen Diagramme ist es zunächst zweckmäßig, die einzelnen Teildiagramme zu rekonstruieren. In den Figuren 10 und 15 sind schematische Diagramme gezeichnet, die den Gang der Aufnahmen wiedergeben sollen.

1. Bei der Rekonstruktion einer Aufnahme in der Richtung I tritt nach einer gewissen Drehung des Kristalls der erste Reflex

auf. Würden wir den Reflexionswinkel und die Neigung der reflektierenden Fläche — also den Winkel, den die Verbindungslinie des Reflexes zum Primärstrahl mit der Äquatorebene einschließt, — kennen, so wären wir in der Lage, von diesem Reflex

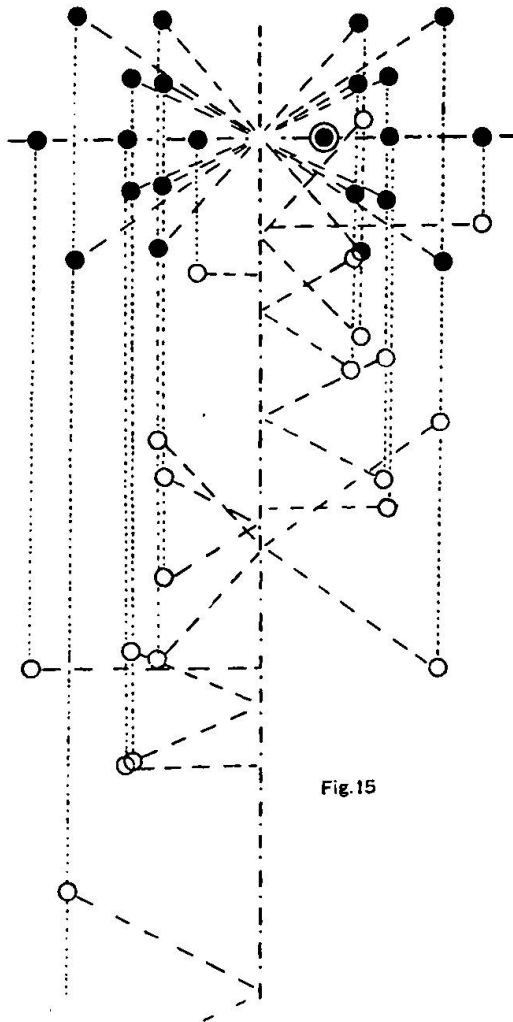


Fig. 15

Schema eines bewegten Drehkristalldiagrammes in Richtung II. Zur Übersicht ist ein ruhendes Diagramm (mit vollen Kreisen als Reflexe) eingezeichnet. Die punktierten und gestrichelten Linien dienen zur Orientierung.

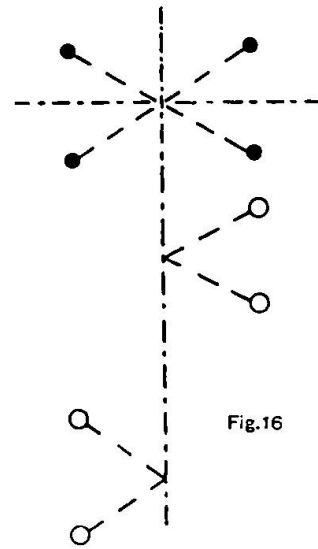
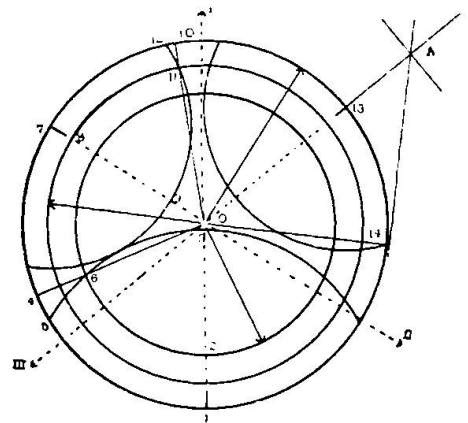


Fig. 16

Teildarstellung der Fig. 15 (bes. zur Ermittlung des Reflexionswinkels aus der Verschiebung der Reflexe in ihrer rechts-links Symmetrielage).



Schema zur Ermittlung der Drehwinkel.

aus als Nullpunkt das übrige Diagramm zu entwerfen. Denn der Durchstichpunkt des Primärstrahles bei Reflexion einer anderen Fläche ist dann so weit vom entsprechenden Durchstichpunkt des Nullpunktreflexes verschoben, wie die Gradzahl des Winkels in Millimeter beträgt, die dem Richtungsunterschied entspricht, den die neu reflektierende Lage der neu reflektierenden Fläche mit der

Lage der Nullpunktfläche einschließt. Kennen wir die Indizes und die Ordnung der Nullpunktfläche, so können wir auf dem Diagramm den Punkt markieren, für den die Nullpunktfläche parallel der Richtung des Primärstrahles liegt. Es wäre dann nötig, den Kristall so weit zu drehen, daß eine neue Fläche, die einen entsprechenden Winkel mit der Nullpunktfläche einschließt, auch zum Reflex kommt. Wir müssen also den Kristall erstens um den Winkel  $\delta_0$ <sup>5)</sup> und zweitens um den Reflexionswinkel  $\alpha_0$  drehen. Wissen wir, wie viel mm auf der Platte einem Grad entspricht, so können wir aus  $\delta_0$  und  $\alpha_0$  den Durchstichpunkt des Primärstrahles und aus  $\varepsilon_0$  und  $\alpha_0$  die Lage des Reflexes rekonstruieren. Dies ist in Fig. 10 schematisch geschehen, wobei jedoch nur die Reflexe eingezeichnet sind, die nach einer Seite hin auf dem Diagramm auftreten würden. Da die Reflexe der anderen Seite symmetrisch zu diesen liegen, und keine neuen Flächen registriert werden, wird diese Darstellung genügen. Auch bei den aufzunehmenden Diagrammen ist es zweckmäßig, nur eine Reflexionsseite zu benutzen, da dies zur Identifizierung bedeutend leichter ist.

Geht man von der gleichen Nullpunktlage aus, bewegt aber die Platte mit einer andern Geschwindigkeit, so kann man aus den beiden Diagrammen Reflexions- und Drehwinkel bestimmen. Fig. 11 kann zur Erläuterung genügen. Da nämlich die Kombination eines Quer- und Längs-Diagrammes — als Aufnahmen in Richtung I und Richtung II unterschieden — bedeutend einfacher die Bestimmung der Reflexions- und Drehwinkel gestattet, wird auf eine weitere Ausführung der obigen Anwendung verzichtet.

2. In Figur 15 ist ein Diagramm wiedergegeben, wie es bei den gleichen Bedingungen entsteht, wie oben ausgeführt ist, nur daß in diesem Falle die photographische Platte parallel der Drehachse bewegt wird. Die Rekonstruktion der einzelnen Punkte geschieht dann in der gleichen Weise, wie bei der Längsbewegung. Da in diesem Falle die symmetrisch rechts-links gelagerten Punkte nicht stören, kann eine Ablendung der einen Seite unterlassen werden. Außerdem ist es sogar zweckmäßig, diese Ablendung nicht vorzunehmen. Denn zwei symmetrisch rechts-links zur Reflexion kommende Flächen stammen von der gleichen Fläche. Der Winkel, den die Lage zum ersten Reflex etwa links zur Lage beim zweiten Reflex, also entsprechend rechts einschließt, ist gleich dem doppelten Reflexionswinkel dieser Fläche. Dies ist in Fig. 16 erläutert, und man kann somit aus zwei Reflexen, die man eindeutig

<sup>5)</sup> Auf die Bedeutung von  $\vartheta_0$ ,  $\alpha_0$  und  $\delta_0$  wird in Kapitel 11 näher eingegangen. Vergl. dazu auch Kapitel 7.

einander zuordnen kann, den Reflexionswinkel bereits bestimmen. Da die Bewegung des Kristalles in einer Richtung erfolgt, demnach durch Reflexion der gleichen Fläche stets erst nach der einen Seite und dann nach Drehung um einen bestimmten Winkel nach der andern Seite reflektiert, wodurch die Punkte selbstverständlich in der Längsrichtung verschoben sind, so erhält das Gesamtdiagramm den Eindruck einer Schraubenbewegung, wie das aus Fig. 15 hinreichend zu ersehen ist.

3. Kombiniert man nun eine Drehaufnahme, die in der Richtung I bewegt ist, mit einer Aufnahme der Bewegungsrichtung II, so liegen die entsprechenden Punkte auf Geraden, die zur Äquatorebene den Winkel einschließen, den die Richtungen der Bewegungen bewirken.\*) In dem Falle, daß die beiden Bewegungen senkrecht aufeinanderstehen, liegen die Punkte jeweils auf Geraden, die zur Äquatorebene, bzw. der Linie, die die Spur des Primärstrahldurchstiches beschreibt, einen Winkel von  $45^\circ$  einschließen.

Geht man bei der Drehung des Kristalles jeweils von der gleichen Orientierung aus, benützt man also bei beiden Aufnahmen den gleichen Anfangspunkt, so ist es nur nötig, die beiden Aufnahmen so zu orientieren, daß erstens der Anfangspunkt zusammenfällt und zweitens die Spuren des Primärstrahles den gleichen Winkel miteinander bilden, den sie bei der Bewegung der Platten gebildet haben — also im einfachsten Spezialfalle  $90^\circ$ . Legt man durch irgend einen beliebigen Punkt auf der einen Platte eine Gerade, die mit der Spur des Primärstrahles dieser Platte den erforderlichen Winkel von  $45^\circ$  einschließt, so muß ihm auf der andern Platte der entsprechende Punkt zwangsläufig zugeordnet werden können.

In schematischer Weise ist dies in Fig. 18 geschehen, indem Fig. 10, die eine Aufnahme bei Bewegung in Richtung I darstellt, auf Fig. 15, die der entsprechenden Aufnahme der Bewegungsrichtung II unter den gleichen Bedingungen wie bei der Längsaufnahme entspricht, gelegt ist. Der Winkel, den die Spur des Primärstrahles der einen mit der andern Richtung einschließt, beträgt  $90^\circ$ , und als Anfangspunkt ist die Reflexlage des durch einen großen Kreis angedeuteten Reflexes genommen. Durch die einzelnen Reflexe der Aufnahme I sind dann Linien gezogen, die alle mit der Spur des Primärstrahldurchstichpunktes auf der Platte I einen Winkel von  $45^\circ$  einschließen. Zieht man durch die entsprechenden Punkte je parallele

\*) Für den allgemeinen Fall ist der Winkel  $= \frac{180^\circ - x}{2}$ , wobei x der Winkel der Bewegungsrichtungen ist.

Geraden zu den entsprechenden Bewegungsrichtungen — die in diesem Falle einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen —, so schneiden sich diese in dem Punkte, der mit der Reflexlage bei ruhender Drehkristall-

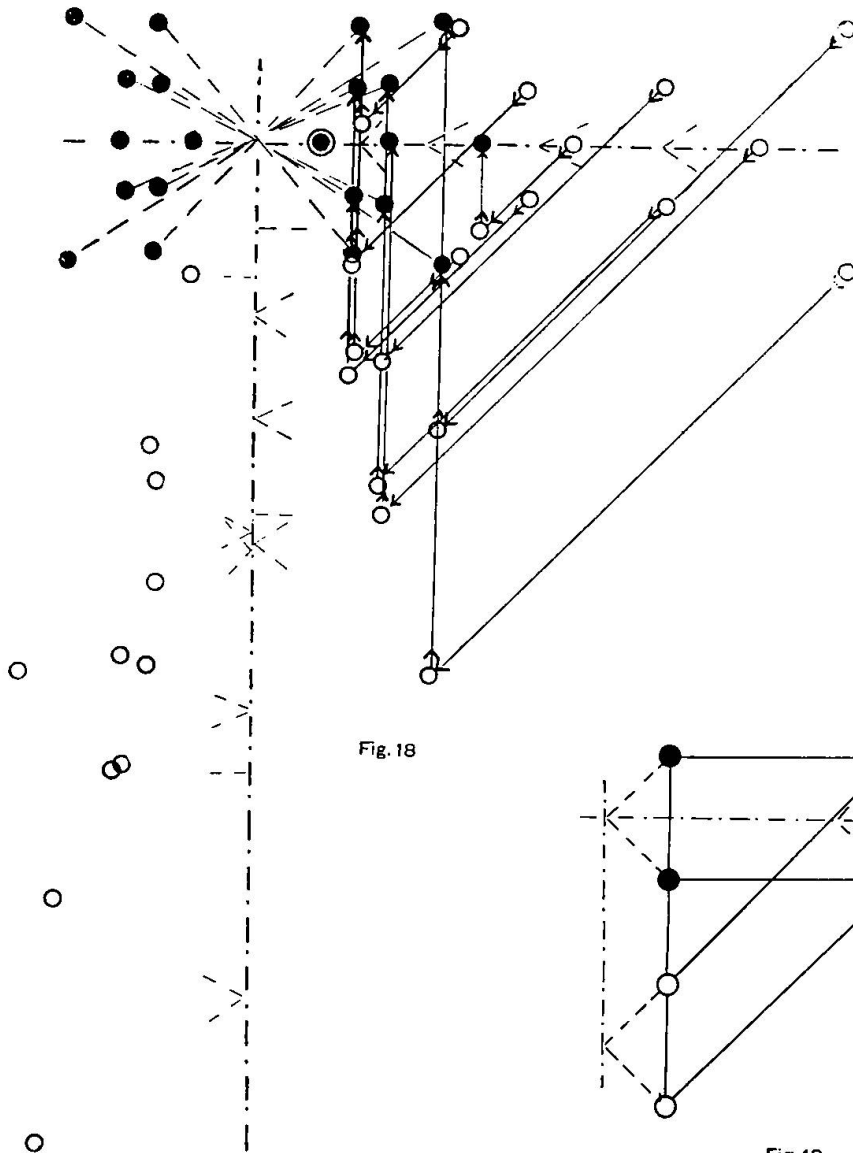


Fig. 18

Fig. 19

Schema der Kombination einer Drehkristallaufnahme in der Richtung I mit einer Aufnahme in der Richtung II. Die vollen Kreise geben die Reflexe einer entsprechenden ruhenden Aufnahme wieder.

Konstruktion der ruhenden Aufnahme aus zwei in verschiedenen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit aufgenommenen, bewegten Drehkristallaufnahmen. Ermittlung von  $\alpha$  und  $\delta$ .

aufnahme übereinstimmt. Auf diese Weise kann man also ein Diagramm gewinnen, das man bei einer gewöhnlichen ruhenden Drehaufnahme erhält. Man gewinnt also ohne weiteres durch Kombination der Reflexionshöhe mit der Re-

flexionsbreite den Reflexionswinkel, sofern selbstverständlich die Entfernung von Kristall zur Platte bekannt ist. Die Entfernungen der aufgenommenen Punkte zum rekonstruierten Punkt der entsprechenden ruhenden Aufnahme, die natürlich einander gleich sind, ermöglichen es dann, den Winkel zu bestimmen, den der Kristall, von der Nullpunktlage an gerechnet, durchlaufen hat.

Die Nullpunktlage kann selbstverständlich für beide Aufnahmen in gleicher Weise verschoben werden. Wenn sich bei der ersten Orientierung der beiden Aufnahmen irgend ein Reflex eindeutig indizieren läßt, so kann dieser als neue Nullpunktlage gewählt werden, indem man die entsprechenden Punkte miteinander zur Deckung bringt. Auch kann als neue Nullpunktlage die Stellung gewählt werden, die sich ergibt, wenn man sich die bekannte Fläche so weit zurückgedreht denkt, daß der Primärstrahl tangential sie berührt. In beiden Fällen liegen selbstverständlich alle übrigen einander entsprechenden Flächen wiederum auf Linien unter  $45^\circ$  Neigung zu den Bewegungsrichtungen. Es sind dann nur die Entfernungen der vorhandenen Reflexe von den konstruierten größer bzw. kleiner, als die ursprünglichen Entfernungen, je nachdem man den Nullpunkt verschoben hat.

Bei der Darstellung der Figuren 10, 11, 15, 16 sind bereits gewisse Symmetriebeziehungen zu Grunde gelegt, auf die noch unten näher eingegangen wird. Für den Fall nämlich, daß stets zu gleicher Zeit von gleichwertigen Flächen nach oben und unten je unter dem Winkel  $\alpha_0$  ein Reflex auftritt, ist es sehr leicht möglich, im Zweifelsfalle einen Reflex einem anderen zuzuordnen. Es ist nämlich denkbar, daß eine durch einen Punkt des einen Diagrammes gezogene Orientierungslinie durch mehr als einen Punkt auf dem entsprechenden anderen Diagramm verläuft. Handelt es sich um einen Punkt auf der Äquatorebene, so darf dem entsprechenden Punkt auf dem zweiten Diagramm keiner zugeordnet werden können, der etwa die gleiche Reflexionsbreite besitzt. Handelt es sich dagegen um einen Punkt irgend einer anderen Schichtlinie n.ter Art, so muß zu dem entsprechenden Punkte stets ein zweiter mit der entsprechenden Reflexionsbreite gefunden werden können. Ist dieses nicht möglich, was eventuell durch die Symmetrieverhältnisse des Kristalles bewirkt wird, also in allen den Fällen, wo bei Reflexion einer Fläche keine entsprechende Gegenfläche zur gleichen Zeit mitreflektiert, so kann man bei absoluter Notwendigkeit eine Probeaufnahme machen. Dabei ist es selbstverständlich, daß man die Bedingungen

in irgend einer Weise verändert; man kann entweder den Winkel der Bewegungsrichtungen, oder auch die Geschwindigkeit der Platten verändern.

### 11. Indizesberechnung.

Bei den meisten gebräuchlichen Methoden wird eine direkte Berechnung der Indizes nicht angegeben. Man begnügt sich im allgemeinen damit, aus den drei Primitivtranslationen  $a, b, c$  und den entsprechenden Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  die quadratische Form aufzustellen, bei der dann als Unbekannte allein noch die Indizes

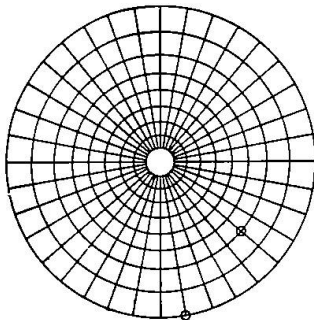


Fig. 20

Reflexnetz (zur Eintragung der Winkelwerte einer Fläche in die stereographische Projektion).

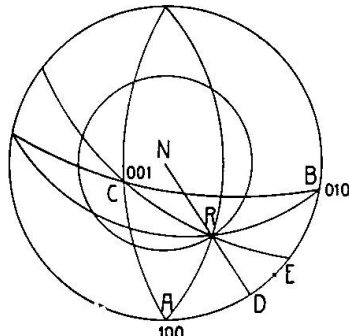


Fig. 21

Stereographische Projektion beim allgemeinen Fall zur Ermittlung der Indices einer Fläche aus den experimentell gefundenen Winkelwerten.

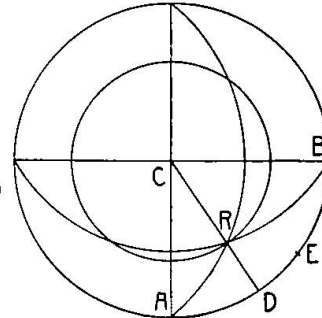


Fig. 22

Spezielle Darstellung der Fig. 21 für das tetragonale System.

vorhanden sind. Aus dieser Gleichung lassen sich dann für alle beliebigen Flächen die Reflexionswinkel berechnen. Beim Vergleich der gefundenen und der berechneten Reflexionswinkel werden den einzelnen Reflexen entsprechende Indizes zugeordnet. Es erübrigt sich, an dieser Stelle erneut näher darauf einzugehen, daß dieses Vorgehen keinen Beweis der Eindeutigkeit enthält.

Sind wir jedoch in der Lage, außer den Reflexionswinkeln von irgend zwei Flächen mit Hilfe der kombinierten, bewegten Drehkristallaufnahme zwangsläufig den Winkel zu bestimmen, den diese Flächen miteinander bilden, so sind wir weit eher in der Lage, die Indizes direkt zu berechnen. Es ist dann nicht nötig, eine Tabelle aufzustellen, in der alle möglichen Flächen mit ihren Reflexionswinkeln enthalten sind.

Die Voraussetzung zu einer solch' einfachen Methode besteht darin, daß man erstens  $a, b$  und  $c$ , zweitens  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  und



drittens die Lage einer Einheitsfläche — (100) oder (010) oder (001) — kennt. Auf die Möglichkeit und den Gang der Untersuchung bei der Bestimmung dieser Größen wird für den allgemeinen Fall in Abschnitt E eingegangen. In den Spezialfällen, wo meistens um eine kristallographische Achse gedreht wird, die in der Äquatorebene eine der gewünschten Einheitsflächen enthält, liegen die Verhältnisse sehr einfach. Da man aus einem Drehdiagramm je die Größe der Translation leicht ermitteln kann, die der Drehachse entspricht, so kann man eine eindeutige quadratische Gleichung aufstellen und für die einfachst indizierten Flächen die zugehörigen Reflexionswinkel berechnen.

Für eine allgemeine Übersicht der Verhältnisse können wir dann in ein Wulff'sches Netz wie bei der goniometrischen Vermessung eines Kristalles alle die Werte eintragen, die wir experimentell bestimmt haben. Zur Festlegung eines Punktes genügt dann der Drehwinkel, den die beiden Flächen miteinander bilden. Experimentell bestimmt werden die Winkel  $\vartheta_{hkl}$  und  $\delta_{hk}$ . In Fig. 19 ist gezeigt, wie man aus diesen Winkeln einen Punkt orientieren kann, und die Fig. 20—22 sollen den Gang der Berechnung erläutern, indem man in das Diagramm außer dem Reflex R die Lage der Einheitsflächen einzeichnet. Würde man der Fläche R die Indizes (111) geben, sie also als vierte Einheitsfläche benutzen, so gelangt man zu einem neuen Achsenverhältnis  $a_1 : b_1 : c_1$ , das mit dem experimentell ermittelten  $a : b : c$  in einem ganz bestimmten Verhältnis steht und zwar ist  $a_1$  ein vielfaches oder ein Teil von  $a$  entsprechend  $b_1$  von  $b$  und  $c_1$  von  $c$ . Die entsprechende Gleichung lautet:

$$ma_1 : nb_1 : pc_1 = a : b : c.$$

Die reziproken Werte von  $m$ ,  $n$  und  $p$  geben dann die Indizes der Fläche R wieder. Fig. 21 ist für die Verhältnisse beim allgemeinen (triklinen) Fall gezeichnet, während Fig. 22 einen Spezialfall (etwa tetragonal) wiedergibt.

Zur Ermittlung der Indizes einer Fläche aus einem Drehkristalldiagramm kann man folgende Überlegung machen. Zur Darstellung benutzt man am besten eine stereographische Projektion, dessen Nordpol der Ausstichpunkt der Drehachse ist. Will man nun in der Projektion die Lage des Primärstrahles für die Reflexionslage einer Fläche (hkl) einzeichnen, so findet man diese auf die Art und Weise, wie dies aus der Fig. 17 (bei A) hervorgeht. Der Winkel, den die Reflexionslage einer Fläche mit der Primärstrahlrichtung einschließt, beträgt in allen Fällen  $(90^\circ - \alpha^\circ)$ . Für Flächen,

die sich nicht in der Äquatorebene befinden, ergibt sich nun folgendes. Auch ihre Reflexionslage muß mit der Richtung des Primärstrahles einen Winkel von  $(90^\circ - \alpha^\circ)$  einschließen.

Zur Konstruktion ist es also nun möglich, um den Einstichpunkt des Primärstrahles auf dem Äquatorkreise einen Kreis zu schlagen mit dem Radius  $(90^\circ - \alpha^\circ)$ . Die Neigung der Fläche zur Drehachse ergibt sich nach den Überlegungen in Kapitel 7 aus dem Drehdiagramm. Der dort bestimmte Neigungswinkel kann dann als Radius benutzt werden für einen Kreis, der um den Nordpol des Projektionssystemes beschrieben wird. Der Schnittpunkt beider Kreise gibt dann in allen Fällen die Lage einer Fläche (hkl) wieder, wenn diese sich zu der eingezeichneten Primärstrahlrichtung in Reflexionslage befindet.

Aus Fig. 17 kann man außerdem ersehen, welche Werte aus einem bewegten Drehdiagramm direkt zu entnehmen sind. Hat man für zwei Flächen — gleichgültig, ob sie in der Äquatorebene oder in allgemeiner Lage sich befinden — die zugehörigen Primärstrahleinstichpunkte bestimmt, so gibt deren Entfernung auf dem Diagramm den Winkel wieder, den die Primärstrahlrichtungen der beiden Flächen einschließen. Man kann auf diese Weise etwa den Winkel bestimmen zwischen I und II, II und III oder I und III. Aus den ermittelten Werten der Reflektionswinkel und den dazugehörigen Neigungswinkeln lassen sich die Projektionslagen der drei Flächen 6, 11 und 14 direkt konstruieren. Eine Berechnung ist selbstverständlich auch möglich. Sie erfolgt nach Überlegungen im Dreieck 1—3—5 für den Wert 5—6. Aus diesem läßt sich dann mühelos die Größe 4—5 berechnen. Analoges gilt für die Ermittlung des Wertes 10—12 u. s. w. Auf diese Weise erhält man dann die Polarkoordinaten jeder Fläche, mit deren Hilfe die folgende Indizesberechnung durchgeführt wird.

Die wichtigsten Formeln bei dieser Berechnung sind folgende: Ist die Lage von (100), (010) und (001) bekannt, also auch die Winkel zwischen  $(100) \wedge (010)$ ,  $(001) \wedge (010)$ ,  $(001) \wedge (100)$ , außerdem die Winkel  $\alpha, \beta, \gamma$  und  $\delta_{hkl}$  und  $\vartheta_{hkl}$ , so berechnet sich das Achsenverhältnis für die als neue 4. Einheitsfläche gewählte Ebene R auf folgende Weise:

Sind in Figur 21 die betreffenden Winkel bezeichnet:

$$\begin{array}{lll} \sphericalangle RAD = \zeta & \sphericalangle CAB = 180 - \alpha & \sphericalangle BC = a \\ \sphericalangle RCA = \eta & \sphericalangle ABC = 180 - \beta & \sphericalangle AC = b \\ \sphericalangle AD = \delta & \sphericalangle BCA = 180 - \gamma & \sphericalangle ADR = 90^\circ \\ \sphericalangle DR = \vartheta & \sphericalangle AB = c & \sphericalangle AR = \xi \end{array}$$

so sind  $\zeta, \xi$  und  $\eta$  zu ermitteln.

I.  $\zeta$  folgt aus  $\zeta = \sigma + \tau$

$$\text{wo } \operatorname{tg} \sigma = \frac{\cos \frac{\delta - \vartheta}{2}}{\cos \frac{\delta + \vartheta}{2}} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \tau = \frac{\sin \frac{\delta - \vartheta}{2}}{\sin \frac{\delta + \vartheta}{2}}$$

$$\text{II. } \xi \text{ aus } \cos \frac{\xi}{2} = \frac{\cos \frac{\delta - \vartheta}{2} \cos 45^\circ}{\sin \sigma}$$

III.  $\eta$  aus  $\eta = \sigma_1 - \tau_1$

$$\text{wo } \operatorname{tg} \sigma_1 = \frac{\cos \frac{b - \xi}{2} \cos \frac{180 - \alpha - \zeta}{2}}{\cos \frac{b + \xi}{2} \sin \frac{180 - \alpha - \zeta}{2}} \quad \text{und}$$

$$\operatorname{tg} \tau_1 = \frac{\sin \frac{b - \xi}{2} \cos \frac{180 - \alpha - \zeta}{2}}{\sin \frac{b + \xi}{2} \sin \frac{180 - \alpha - \zeta}{2}}$$

Daraus kann man dann das Achsenverhältnis von  $a : b : c$  in der Weise bestimmen, daß

$$\text{IV. } \frac{a}{b} = \frac{\sin \eta}{\sin (180 - \gamma - \eta)} \quad \text{und}$$

$$\text{V. } \frac{c}{b} = \frac{\sin (180 - \alpha - \zeta)}{\sin \zeta} \quad \text{ist. (vergl. Fig. 20—22)}$$

## 12. Symmetriebeziehungen.

Eine Ermittlung der Symmetriebeziehungen ist im gewöhnlichen Drehdiagramm unmöglich. Jede beliebige Fläche, die in die Äquatorebene fällt, tritt zweimal rechts und links symmetrisch zum Primärstrahl auf. Alle übrigen Flächen treten bei voller Drehung des Kristalles um  $360^\circ$  zumindest viermal auf und zwar liegen die Reflexe rechts-links zum Primärstrahldurchstichpunkt und oben-unten symmetrisch zur Äquatorebene. Wenn durch besondere Symmetrieverhältnisse des Kristalles einer Fläche gleichwertige und zur Drehachse gleichgeneigte Flächen entsprechen, so werden die auftretenden Reflexe durch das erneute Reflektieren dieser Fläche an Intensität nur verstärkt. Es ist dann selbstverständlich erforderlich, bei Intensitätsdiskussionen auf diese Verhältnisse Rücksicht zu

nehmen. Zu diesem Zwecke müssen wir natürlich wissen, in welche Symmetrieklasse der Kristall gehört.

Hingegen sind wir bei der bewegten kombinierten Drehkristallaufnahme ohne weiteres in der Lage, die Zähligkeit einer Fläche zu bestimmen und außerdem die Lage der gleichwertigen Flächen zu finden. Selbstverständlich können wir wie beim Laue-Verfahren zufolge des zentrosymmetrischen Charakters der Röntgenaufnahmen wiederum nur die elf Symmetrieklassen voneinander unterscheiden, die bereits in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Zur leichteren Orientierung sind einige Figuren (23—28) gezeichnet, die die Verhältnisse für die trikline, monokline und rhomboedrische Klasse wiedergeben. Im triklinen System ist es an sich gleichgültig, um welche Kante wir drehen. Immer tritt zu irgend einer Fläche eine entsprechende Gegenfläche auf. Es ist natürlich möglich, daß zu irgend einer Fläche eine zur Äquatorebene symmetrisch gelegene Fläche vorhanden ist. Diese erhält jedoch andere Indizes und besitzt selbstverständlich einen andern Reflexionswinkel (vergl. auch Figuren 29 und 30). Im Röntgendiagramm liegen dann die Reflexe von zwei solchen Flächen nicht symmetrisch zueinander. Als ein solcher Punkt ist in Fig. 23 der Punkt 3 angezeichnet. Fig. 24 gibt die Verhältnisse für das monokline System für die Lage wieder, in der (100) und (010) in die Äquatorebene fallen. Flächen der Äquatorebene treten mit Ausnahme der beiden Einheitsflächen je vierfach auf, ebenfalls Flächen allgemeinsten Lagen. Für andere spezielle Fälle kann man die entsprechenden Zähligkeiten der Projektion direkt entnehmen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß die zu einer Fläche  $(hkl)$  entsprechende Gegenfläche  $(h\bar{k}l)$  eine völlig andere Lage zur Drehachse besitzt und aus diesem Grunde zu einem ganz anderen Zeitpunkt und unter einem anderen Neigungswinkel, als die Fläche  $(hkl)$  reflektiert. Für den Spezialfall, daß die Richtung der Digyre als Drehachse benutzt wird, sind die Verhältnisse in Fig. 25 wiedergegeben. Im rhomboedrischen System sind in den Figuren 26—28 drei Spezialfälle gezeichnet, wobei einmal die trigonale Achse, zweitens die Richtung einer Digyre und drittens die Winkelhalbierende zweier Digyren als Drehachsen benutzt sind. Aus den Legenden zu den Figuren kann man entnehmen, wie in den einzelnen Fällen die Lage und Zähligkeit entsprechender Flächen verändert werden. Es möge in diesem Zusammenhange nur darauf hingewiesen werden, daß in dem Fall, wo z. B. die Digyre als Drehachse benützt wird, einer Fläche  $(hkl)$  eine symmetrische



genügen, da an einem speziellen Beispiele in einer späteren Mitteilung darauf eingegangen wird.

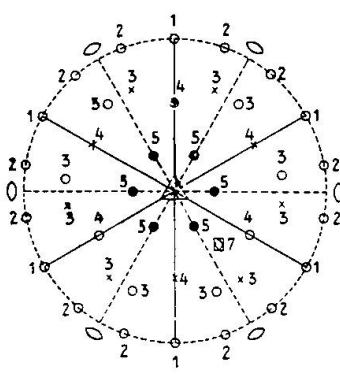


Fig 26

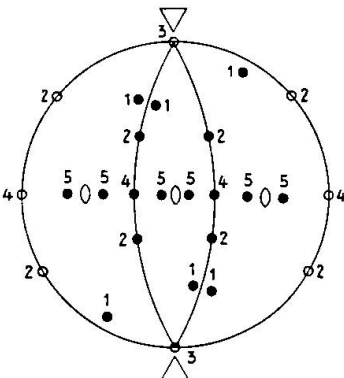


Fig. 27

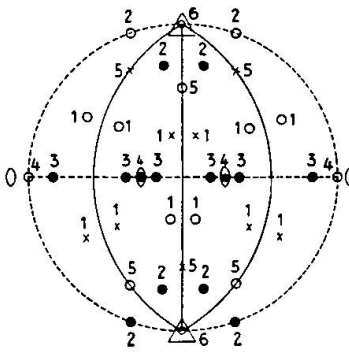


Fig. 28

Fig. 26. Stereographische Projektion für einen rhomboedrischen Kristall. Aequatorebene  $\perp$  zur dreizähligen Achse. Nur Flächen 5 geben bei Reflexion zugleich symmetrisch oben-unten Reflexe.

Fig. 27 wie Fig. 26. Aequatorebene ist eine Symmetrieebene. Alle Flächen allgemeiner Lage weisen Symmetrieeffekt auf.

Fig. 28 wie Fig. 26. Aequatorebene  $\perp$  zu einer Symmetrieebene. Flächen durch volle Kreise gekennzeichnet weisen Symmetrieeffekt auf,

	Flächen 1 in 3 Schichtlinien		
„	2	„ 2	„ (eine im Aequator)
„	3	„ 3	„
„	4	„ 2	„ (eine im Aequator)
„	5	„ 2	„ (keine im Aequator)
„	6	„ 1	„ (im Aequator).

### D. Erweiterung der Methode.

#### 14. Die Querbewegung.

Die im Vorhergehenden besprochene kombinierte bewegte Drehkristallmethode kann in verschiedener Hinsicht noch erweitert werden, so daß man letztenendes eine Art Universalmethode erhält. Diese Erweiterungen sind aber nur möglich, wenn man in der Lage ist, die genaue Orientierung des Kristalles, der um eine bestimmte Achse gedreht wird, experimentell zu bestimmen.

Mit Hilfe eines Goniometerkopfes, wie er etwa von der Firma *Fueß* als Universaldrehapparat nach *Klein* geliefert werden kann, und mit Hilfe einer Vorrichtung, die den gesamten Goniometerkopf senkrecht zur Primärstrahlrichtung und senkrecht zur ursprünglichen Drehbewegung zu schwenken erlaubt, ist man dann in der Lage, nach einmaliger Orientierung den Kristall um

jede beliebige andere Richtung zu drehen, bzw. zu schwenken. Man kann auf diese Weise mit einem einzigen Kristall jede beliebige Aufnahme vornehmen und alle zu Strukturanalysen nötigen Werte bestimmen. Dies ist besonders vorteilhaft bei dünntafeligen oder dünnstengligen Kristallen, bei denen es unmöglich ist, irgend eine andere kristallographische Kante nach den gewöhnlichen Verfahren zu orientieren.

In diesem Falle geht man so vor, daß man zunächst eine kombinierte bewegte Drehaufnahme macht und dabei die Lage irgend einer eindeutig bestimmten Fläche bestimmt. Aus der Null-

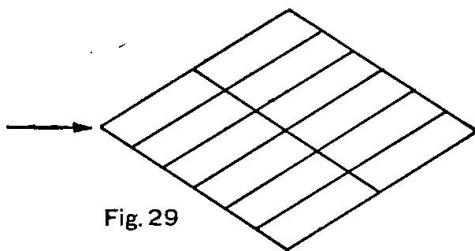


Fig. 29

Symmetrische Lage zweier Flächen zur Primärstrahlrichtung ohne Symmetrieeffekt.

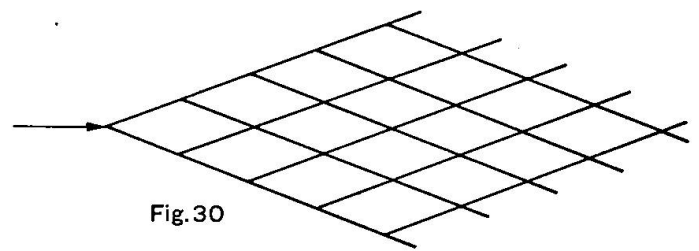


Fig. 30

Symmetrische Lage zweier Flächen zur Primärstrahlrichtung mit Symmetrieeffekt.

punktstellung und der Strecke, die dem Winkel entspricht, den die Reflexlage der Einheitsfläche mit der Nullpunktlage einschließt, ist es dann möglich, diese Einheitsfläche etwa senkrecht oder parallel zur Primärstrahlrichtung einzustellen. Wird jetzt der gesamte Goniometerkopf in der entsprechenden Weise geschwenkt, so bedeutet das, daß man um eine andere kristallographische Richtung als Drehachse eine Bewegung ausführt. Man kann auf diese Weise eine Reihe von Diagrammen aufnehmen, die dann zur Strukturanalyse verwandt werden können.

### 15. L a u e a u f n a h m e n .

Aus Zweckmäßigkeitsgründen ist es oft sehr erwünscht, außer Drehkristallaufnahmen von irgend einer beliebigen Fläche eine Laue-Aufnahme zu machen. Im allgemeinen ist es dann notwendig, diese Fläche mit Hilfe des Wülffing'schen Schleifapparates an dem Kristall einzuschleifen und diese Fläche dann bis auf eine bestimmte Dicke dünn zu schleifen. Dieses ist selbstverständlich bei vielen Kristallen unmöglich. Selbst bei ungenügender Orientierung gestattet allerdings die Schwenkblendeneinrichtung nach *W. M. Lehmann* eine ziemlich rasche Orientierung. Aber bei einer ein-

zigen Platte ist es nur möglich, in sehr wenigen bevorzugten Richtungen — d. h. in solchen, die eine bestimmte Symmetrie erkennen lassen oder bei denen es leicht ist, die Orientierung anzugeben — Aufnahmen zu machen. Bei der Erweiterung der kombinierten Drehaufnahmen ist das Prinzip dem der Schwenkblende gleich. Man dreht den Kristall um den experimentell ermittelten Winkel und neigt ihn eventuell mit Hilfe der Schwenkvorrichtung ebenfalls um einen gewünschten Winkel. Man ist also so in der Lage, nach einmaliger Orientierung und nach einer Drehkristallaufnahme durch eine viel größere Anzahl von Flächen Laueaufnahmen zu machen.

### E. Die Universalmethode.

#### 16.

Wie schon eingangs bemerkt wurde, ist die Bezeichnung einer Methode als Universalmethode in den meisten Fällen eine überflüssige Bezeichnung. Wenn man auch mit ein und derselben Apparatur in der Lage ist, außer Drehkristallaufnahmen Debye-Scherrer- und Laue-Diagramme aufzunehmen, so liegt dieses in der Natur der Untersuchungen überhaupt. An und für sich kann man die im Vorhergehenden beschriebene Methode mit der eines kristallographischen Goniometers vergleichen. Die richtige Bezeichnung wäre dann Röntgengoniometer.

Es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, in welcher Weise sich die entsprechenden Apparaturen von *Schiebold* und *Weißenberg* von der hier besprochenen unterscheiden. Da die Untersuchungen auch noch längst nicht abgeschlossen sind, und es sich erst zeigen muß, daß die Apparatur allen Forderungen entspricht, so soll hier nur noch ein Weg skizziert werden, der in universeller Weise die Möglichkeit schafft, im allgemeinsten Falle eine Struktur-Untersuchung durchzuführen.

Wenn es auch in den meisten Fällen nicht vorkommt, daß an einem Kristall phänomenologisch wahrnehmbare Flächen oder Kanten fehlen, die eine ganz bestimmte und angebbare kristallographische Orientierung haben, so können wir uns trotzdem ganz allgemein die Bedingungen so stellen, als wäre eine Orientierung an einem Kristall überhaupt nicht gegeben. In diesem Falle würden wir den Kristall zunächst ganz beliebig auf dem Goniometerkopf befestigen, wobei wir höchstens darauf achten, daß er in der als ersten Drehachse benutzten Richtung von säuligem oder stengligem Habitus ist. Wir machen dann eine erste Drehkristallaufnahme



und suchen Flächen zu ermitteln, die die kleinsten Reflexionswinkel, also die größten Gitterabstände besitzen. Aus den kombinierten Diagrammen können wir dann außer der Neigung der Flächenlote dieser Flächen ihre Lage bestimmen. Durch Neigung der Fläche nach den ermittelten Werten bringen wir die Flächen mit den wahrscheinlich niedrigsten Indizes in die Äquatorebene. Wir bekommen dann aus dem Drehdiagramm die Größe der Drehachsentranslation.

Selbstverständlich wird man mit einer einzigen Korrektur in diesem allgemeinsten Falle nicht auskommen. Weiter jedoch auf diese Methode einzugehen, erübrigt sich, da der Gang hinreichend skizziert ist und in der Anwendung von Fall zu Fall variiert werden muß.

### F. Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Mitteilung ist eine Methode beschrieben, die bei Strukturforschungen speziell dann verwendet werden soll, wenn es sich darum handelt, einwandfreie röntgenographische Daten zu ermitteln.

2. Methodisch ist dabei zu fordern, daß eine entsprechende Apparatur einfach und praktisch ist und die experimentell zu ermittelnden Daten zwangsläufig liefert.

3. Beim Laue-Verfahren erhält man eine große Anzahl von Reflexen und eine eindeutige Indizierung der Flächen, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß das zu Grunde gelegte Achsenverhältnis auch strukturell verwirklicht ist. Zudem ist es sehr schwer und in sehr vielen Fällen unmöglich, aus den Reflexionswinkeln die Ebenenabstände der betreffenden Flächen zu ermitteln. Von den drei Unbekannten der Bragg'schen Gleichung kann nur  $\alpha$ , nicht aber  $\lambda$  und  $R$  ermittelt werden.

4. Das Debye-Scherrer-Verfahren liefert höchstens im kubischen System verwertbare Daten für exakte Strukturbestimmungen. Bei der Auswertung müssen stets sehr viele Möglichkeiten durchprobiert werden. Zur Bestimmung des Elementarparallelepipedes können bei Aufstellung der quadratischen Gleichung die einzelnen Moleküle und auch das Achsenverhältnis variiert werden. Sehr zweckmäßig ist dies Verfahren zum Nachweis, ob irgend ein Stoff kristallin ist oder nicht. Auch zur Identifizierung irgend einer Substanz kann die Methode verwandt werden, allerdings ist ein derartiger Nachweis nicht absolut einwandfrei.

5. Beim Bragg'schen Verfahren treten hauptsächlich experimentelle Schwierigkeiten auf, und bei Kontrollmessungen müssen alle Aufnahmen wiederholt werden.

6. Bei der gewöhnlichen Drehkristallaufnahme erhält man unter Benutzung der Schichtlinien (besonders I. Art) absolut einwandfreie Bestimmungen der Elementartranslationen. Dabei muß man natürlich darauf achten, ob in dem Diagramm nicht ein noch kleineres  $a$ , das also einem größeren Ebenenabstand entspräche, vorhanden ist. Untersuchungen am Wulfenit haben z. B. gezeigt, daß nicht die als phänomenologisch als (100) bezeichnete Fläche im Gitter den größten Ebenenabstand besitzt, sondern daß diese Bedingung von der Fläche (110) erfüllt wird. Aus den Lagen von  $abc$  zu  $a_1 b_1 c_1$  kann man dann  $\alpha \beta \gamma$  entsprechend  $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$  bestimmen. Bei Unkenntnis aller dieser Größen kann man die Universalmethode zu Hilfe nehmen.

7. Da die gewöhnliche Drehkristallaufnahme keine eindeutige Indizierung ermöglicht, ist eine Methode ausgearbeitet, die dieses zwangsläufig ermöglicht.

8. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß man die photographische Platte während der Drehung des Kristalles an diesem vorbeibewegt. Durch Kombination zweier Platten, die die gleiche Geschwindigkeit besitzen, deren Bewegungsrichtung aber einen bestimmten Winkel einschließt — aus praktischen Gründen etwa  $90^\circ$  — ist es sehr leicht, außer den Reflexionswinkeln die Winkel direkt auszumessen, die den Reflexionslagen beliebiger Flächen entsprechen.

9. Die Auswertung erfolgt in der Weise, daß man zwei Aufnahmen eines Kristalles, vom gleichen Nullpunkt an gedreht, so übereinander legt, wie das ihrer Bewegungsrichtung entspricht. Durch den Winkel der Bewegungsrichtungen ist es möglich, zwei identische Punkte miteinander zu verbinden. Stehen die Bewegungsrichtungen senkrecht aufeinander, so liegen alle identischen Punkte auf Geraden, die mit den Bewegungsrichtungen je den Winkel von  $45^\circ$  einschließen. Parallele durch identische Punkte zu den entsprechenden Bewegungsrichtungen schneiden sich in dem Punkte, wo der Reflex bei ruhendem Diagramm aufgetreten wäre. Auf diese Weise erhält man ein konstruiertes, ruhendes Drehdiagramm, aus dem man dann ohne weiteres die Reflexionswinkel bestimmen kann.

10. Aus den experimentell ermittelten Reflexionswinkeln und Drehwinkeln lassen sich die zur Festlegung einer Fläche notwendigen Winkelwerte direkt entnehmen. Für die entsprechenden Formeln sei auf Kapitel 11 und die Schlußzusammenstellung der wichtigsten Formeln verwiesen.

11. Bei dieser Kombination von bewegten Drehaufnahmen ergibt sich außerdem die Möglichkeit, die Symmetriebeziehungen eines Drehdiagrammes überhaupt erst aufzudecken. Ein gewöhnliches Drehdiagramm ist für jeden Kristall rechts und links und oben und unten symmetrisch. Durch Symmetriebedingungen erneutes Auftreten von Reflexen gleichwertiger Flächen in gleichwertigen Lagen erhöht dabei nur die Intensität. Bei den bewegten Drehaufnahmen dagegen wird jede Fläche einzeln registriert, und es ist auf diese Weise möglich, einen Kristall in eine der elf Gruppen von Symmetrieklassen einzuordnen (vergleiche dazu Tabelle 1).

12. Eine Erweiterung der Methode kann dadurch erreicht werden, daß man nach einmaliger Orientierung mit Hilfe einer kombiniert bewegten Drehkristallaufnahme um jede weitere, beliebige Achse des Kristalles Schwenkaufnahmen und in einer großen Anzahl von Richtungen — deren Grenze in der Montage des Kristalles auf einem Goniometerkopf beruht — Laueaufnahmen machen kann. Diese Möglichkeiten erlauben es, selbst bei absoluter Unkenntnis eines Kristalles und seiner kristallographischen Orientierung, in universeller Weise Bestimmungen durchzuführen.

13. Die wichtigsten Formeln und Daten für die Strukturberechnung sind folgende:

$$1. \quad n \lambda = 2 R \sin \alpha$$

$$2. \quad \varrho = r \operatorname{tg} 2 \alpha$$

$$3. \quad \sin \vartheta = \sin \varepsilon \cdot \cos \alpha; \quad \left( \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{z_0}{x_0} \right)$$

$$4. \quad c = \frac{l \lambda}{\sin 2 \alpha} \quad (c = \text{Drehachsenindex})$$

$$5. \quad \sin^2 \alpha = \frac{\lambda^2}{4V^2} \left( b^2 c^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 \sin^2 \beta + a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \right. \\ \left. ab c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \right. \\ \left. ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right) \\ \left[ \text{wo } V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \right]$$

6.  $n = \text{Anz. d. Molek. i. Elementarparal.} =$

$$\frac{\text{Volum d. Elementarzelle} \cdot \text{spez. Gew.} \cdot N}{\text{Molekular Gewicht}}$$

$$(N = 6 \cdot 06 \cdot 10^{23})$$

Tabelle 2.

Element	(Atom- nummer)	Anregungs- spannung in KV <sup>1)</sup>	Mittel von		Filter		K <sub>abs.</sub> <sup>4)</sup>
			$\lambda_{K_{\alpha_1}}$ u. $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ <sup>2)</sup>	$\lambda_{K_{\beta}}$	Element	Beschaffenheit <sup>3)</sup>	
Fe	26	7.10	1934	1753	Mn	als Mn-dioxyd <sup>5)</sup>	1889
Ni	28	8.29	1656	1497	Co	als Carbonat	1601
Cu	29	8.86	1539	1389	Ni	0,1 mm Folie (17)	1485
Zn	30	9.65	1433	1292	Cu	0,1 mm Blech (20)	1380
Mo	42	20.00	710	631	Zr	Zr-dioxyd (55) <sup>6)</sup>	685
Ru	44	22.10	643	—	Mo	Blech (70) <sup>7)</sup>	618
Rh	45	23.20	614	545	Ru	Carb. od. Sulfat	558
Pd	46	24.40	586	519	Ru	wie bei Rh	558
					Rh	Chlorid (72)	533
Ag	47	25.50	560	496	Pd	0,1–0,2 mm Blech (79)	510
W	74	69.30	211	184	—	—	—
Pt	78	78.10	187	163	W	Blech	178

<sup>1)</sup> beste Arbeitsspannung beträgt das 1.5 fache der Anregungsspannung.

<sup>2)</sup> in  $X = 10^{-3}$  Å Einheiten.

<sup>3)</sup> in Klammern entspr. mg/cm<sup>2</sup>.

<sup>4)</sup> Absorptionsgrenze der K-Strahlung.

<sup>5)</sup> auch sehr gut Niederschlag von Kaliumpermanganat aus wässriger Lösung auf Filtrierpapier (3–4 fach falten!)

<sup>6)</sup> mit Wasser angerührt und auf Filtrierpapier niedergeschlagen.

<sup>7)</sup> auch Oxyde oder Sulfide von Mo brauchbar.

### Literaturübersicht.

1. W. H. a. W. L. Bragg: X-rays and Crystal Structure, London 1924.
2. P. P. Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.
3. P. P. Ewald: Der Aufbau der festen Materie, Handbuch der Physik. Band XXIV, 191, 1927.
4. W. M. Lehmann: Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 60, 379 (1924).
5. H. Mark: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1926.
6. P. Niggli: Diskontinuum 1919.
7. P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie 1924.
8. E. Schiebold: Die Drehkristallmethode, Fortschritte der Mineralogie etc. Band XI, pag. 113, 1927.

In den genannten Werken, besonders bei Schiebold, finden sich ausführliche Literaturangaben.

Zürich, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Mai 1927.

Manuskript eingegangen: 28. Mai 1927.