

Sitzungsberichte

der

mathematisch-
naturwissenschaftlichen Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1924. Heft I

Januar- bis Junisitzung

München 1924

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Über eine Verwendung der Pulvermethode zur röntgenometrischen Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten.

Von H. Ott.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 2. Februar 1924.

Nach den gewöhnlichen Methoden der Strukturanalyse erhält man die Gitterkonstante schätzungsweise mit einer Genauigkeit von höchstens 0,5 bis 1%. In Wirklichkeit differieren die Angaben der einzelnen Beobachter oft noch stärker. Da in jüngster Zeit das Bedürfnis nach genaueren Gitterkonstanten (bis auf etwa 0,1%) besteht, das Verfahren mit Röntgenspektrographen jedoch gute Kristalle und peinliche Justierung erfordert, sei im folgenden auf eine einfache Verwendungsmöglichkeit der Debye-Scherrer-Methode zur Präzisionsmessung aufmerksam gemacht. An Präzision kann sie es zwar nicht mit der von Siegbahn ausgebildeten „Umlegemethode“ aufnehmen, sie hat aber den Vorzug mit einfachen Mitteln ohne besondere Sorgfalt eine Meßgenauigkeit von etwa 0,5 pro mille zu geben.

Man mische dem zu untersuchenden Pulver in möglichst feiner Verteilung NaCl als Vergleichssubstanz bei und stelle von dem Gemisch eine Debye-Aufnahme her. Man erhält dann auf dem Film die Spektren beider Bestandteile übereinander gelagert, ihre Trennung bereitet keine Schwierigkeit und durch Kombination unmittelbar benachbarter Linien erhält man die auf Steinsalz bezogene Gitterkonstante mit der angegebenen Genauigkeit.¹⁾

¹⁾ NaCl als Vergleichssubstanz ist wohl am zweckmäßigsten. Der Übergang zu einer anderen Vergleichssubstanz ist indessen empfehlenswert, wenn man mit NaCl nicht nahe genug beieinander liegende Vergleichslinien erhält, und natürlich notwendig, wenn NaCl mit der zu messenden Substanz chemisch reagieren sollte.

Es ist verwunderlich, daß die Debye-Methode, deren Meßgenauigkeit an und für sich bekanntlich nicht sehr groß ist, eine derartige Präzision gestattet. Es rührt dies daher, daß durch unsere Anordnung ihre Hauptfehlerquellen beseitigt sind. Diese sind nämlich im wesentlichen:

1. Die bekannte Linienverschiebung: Die Reflexionen erscheinen gegenüber ihrer wirklichen Lage stellenweise erheblich verschoben. Die Größe der Verschiebung hängt vom Reflexionswinkel, der Blendenöffnung, der Stäbchenbreite und vom Absorptionskoeffizienten des Pulverstäbchens ab. Zur Behebung der Verschiebung bestimmt man am besten die anzubringenden Korrekturen aus Vergleichsaufnahmen bekannter Substanzen von gleichem Absorptionskoeffizienten.¹⁾ Die Erfahrung zeigt jedoch, daß sich auch dann die Verschiebung nicht immer restlos eliminieren läßt.

2. Bei Substanzen mit geringem Absorptionskoeffizienten dringen die Strahlen tief in das Stäbchen ein, werden von dort her wieder reflektiert und geben zu verwaschenen Konturen der Linien Anlaß.

3. Der kleine Filmradius, den man gewöhnlich wegen der lichtschwachen Interferenzen anwendet, hat zur Folge, daß kleine Justierungsfehler von Blende, Stäbchenaxe und Film stark ins Gewicht fallen.

4. Die Verwendung von Films, zu der man gezwungen ist, bedingt eine weitere, gar nicht zu unterschätzende Fehlerquelle. Es sei ganz davon abgesehen, daß unter Verwendung eines Films ein genau konstanter Filmradius nicht einzuhalten ist. Viel beträchtlicher sind jedoch die Fehler, die aus Dehnungen und Verkürzungen der Filmlänge während des Entwickelns und nach dem Trocknen entspringen. Diese Veränderungen sind je nach Fabrikat verschieden. Wir konnten Längenänderungen bis zu 3 % feststellen.

Es ist ohne weiteres klar, daß die angegebene Methode von den Fehlerquellen 1, 3 und 4 weitgehend unabhängig ist, wenn man nur unmittelbar benachbarte Linien miteinander vergleicht. Die Linienverschiebung fällt wegen des einheitlichen Absorptions-

¹⁾ H. Ott, Phys. Zeitschr. 24, 1923, 209: Die Raumgitter der Lithiumhalogenide.

koeffizienten der Mischung für beide Spektren gleichmäßig aus. Was den Punkt 2 betrifft, so bewirkt der Zusatz von NaCl bei leichten Substanzen eine Erhöhung der Absorption und dadurch eine Verschärfung der Linien. Wir verwenden eine Blendenöffnung und Stäbchenbreite von 1 mm; das Stäbchen wird während der Aufnahme fortwährend gedreht, etwas gehoben und gesenkt; es ergeben sich dadurch sehr scharfe Interferenzen von etwa $\frac{1}{3}$ mm Breite, die sich auf 0,1 mm ausmessen lassen. Bei der Ausmessung benutzen wir wieder, wie früher,¹⁾ die Entfernung von innerer Kante zu innerer Kante und addieren den Betrag der Verschiebung hinzu. Es ist in unserem Falle keine besondere Sorgfalt nötig, diese Korrektur genau zu treffen. Durch die Kombination der benachbarten Linien fällt die Verschiebung praktisch heraus. Es genügt als Korrektur die Größe $-2\varepsilon r \cos \vartheta$ zum Linienabstand hinzu zu addieren, wo r den Stäbchenradius, ϑ den doppelten Reflexionswinkel der betreffenden Linie und ε eine Größe bedeutet, die für geringe Absorption etwa den Wert 0,6 besitzt und mit steigender Absorption gegen 1 geht.

P. Davey²⁾ gab im letzten Jahre nach der Pulvermethode Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten der Alkalihalogenide durch eine Vergleichsmethode folgender Art: Die zu untersuchende Substanz wurde in das eine Ende eines Glasröhrchens, NaCl in das andere Ende eingefüllt. Das Röhrchen wurde dann so justiert, daß die Trennungsfläche der beiden Substanzen in Höhe der Mittellinie des Films fiel. Durch ein Diaphragma senkrecht auf der Röhrchenaxe in Höhe dieser Trennungsfläche wurde der Spektralraum in zwei Teile zerlegt, sodaß die obere Hälfte des Films das zu untersuchende Spektrum, die untere das Vergleichsspektrum von NaCl gibt. Aus letzterem bestimmt Davey die Korrektur für die Linienverschiebung. Abgesehen von der Justierungsschwierigkeit begegnet diese Methode dem Bedenken, daß die Linienverschiebung der beiden Spektren wegen des verschiedenen Absorptionskoeffizienten der getrennten Substanzen im allgemeinen nicht gleich sind.

1) H. Ott, Phys. Zeitschr. 24, 1923, 209: Die Raumgitter der Lithiumhalogenide.

2) P. Davey, Physic. Review 21, 1923, 143, und General Electric Review, Schenectady 1922.

Tabelle I und II bringen die Ergebnisse unserer Mischungsaufnahmen von $\text{RbCl} + \text{NaCl}$ und $\text{NaBr} + \text{NaCl}$. Die Substanzen stammten aus dem hiesigen chemischen Laboratorium des Staates (phys.-chem. Abteilung) und waren in besonderer Reinheit für diesen Zweck hergestellt. Die Aufnahmen erfolgten mit einer metallenen Glühkathoden-Röntgenröhre unter Verwendung der Cu-K-Strahlung. Die Belichtung betrug 3000 m. A.-Minuten.

Spalte 1 der Tabellen gibt eine fortlaufende Liniennummerierung, 2 die (korrigierten) $\sin$ der Reflexionswinkel $\frac{\vartheta}{2}$, 3 die geschätzte Intensität, 4 und 5 die Einordnung der Linien mit den Indizes, Spalte 6 und 7 die Werte $C = \frac{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{V \sum h^2}$, die nach dem Reflexionsgesetz gleich $\frac{\lambda}{2a}$ sind und daher konstant sein sollen.

Zu Tabelle I: Daß die Linienverschiebung ohne besondere Sorgfalt nur überschlagsweise korrigiert wurde, gibt sich in Spalte 6 kund: Die C -Werte zeigen einen Gang mit dem Winkel $\frac{\vartheta}{2}$. Bilden wir jedoch das Verhältnis $v = C_{\text{NaCl}} : C_{\text{RbCl}}$ aus unmittelbar benachbarten Linien, so verschwindet in den v -Werten der Gang. Wir erhalten so die 15 v -Werte (in Spalte 8 angedeutet durch die Klammern):

$$\begin{array}{lll} v_1 = 1,1608; & v_6 = 1,1602; & v_{11} = 1,1621; \\ v_2 = 1,1613; & v_7 = 1,1621; & v_{12} = 1,1624; \\ v_3 = 1,1613; & v_8 = 1,1617; & v_{13} = 1,1623; \\ v_4 = 1,1608; & v_9 = 1,1606; & v_{14} = 1,1597; \\ v_5 = 1,1616; & v_{10} = 1,1621; & v_{15} = 1,1611. \end{array}$$

Unter Berücksichtigung der Linienschärfe und der steigenden Meßgenauigkeit mit wachsendem ϑ erhält man den Mittelwert $\bar{v} = 1,1611$ mit einem mittleren Fehler von 0,0002. Nach Definition von v ist nun:

$$a_{\text{RbCl}} = a_{\text{NaCl}} \bar{v} = 5,62800 (1,1611 \pm 0,0002) \text{ \AA} = 6,535 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ (\text{bei } 24^\circ \text{ C}).$$

Zum Vergleich seien die beiden bisher bekannten Werte für die Kantenlänge des *RbCl* angeführt:

R. W. G. Wyckhoff (Journ. Washington Acad. of Sciences 11, 1921, 429): $a = 6,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

W. P. Davey (P. Rev. 21, 1923, 143): $a = 6,534 \text{ \AA}$.

Zu Tabelle II. Man bildet die angedeuteten v -Werte und erhält:

$$\begin{array}{lll} v_1 = 1,0591; & v_7 = 1,0625; & v_{13} = 1,0585; \\ v_2 = 1,0591; & v_8 = 1,0595; & v_{14} = 1,0570; \\ v_3 = 1,0597; & v_9 = 1,0600; & v_{15} = 1,0570; \\ v_4 = 1,0590; & v_{10} = 1,0579; & v_{16} = 1,0570; \\ v_5 = 1,0618; & v_{11} = 1,0570; & v_{17} = 1,0630; \\ v_6 = 1,0606; & v_{12} = 1,0600. \end{array}$$

Der Mittelwert für v ist: $\bar{v} = 1,0595 \pm 0,0003$.

Daraus ergibt sich $a_{\text{NaBr}} = 5,62800 \bar{v} = (5,963 \pm 0,002) \text{ \AA}$.
(bei 24° C.).

Die bisher bekannten Werte sind:

W. P. Davey (P. Rev. 18, 1921, 102) $a = 6,02 \text{ \AA}$.

W. P. Davey (P. Rev. 21, 1923, 143): $a = 5,936 \text{ \AA}$.

R. W. G. Wyckhoff (Journ. Wash. Acad. of Scienc.) 11, 1921, 429): $a = (5,95 \pm 0,01) \text{ \AA}$.

München, Februar 1924.

Institut für theoret. Physik der Universität.

Tabelle I. RbCl und CaCl.

No.	$\sin \frac{\theta}{2}$	J	Indizes Na Cl	Indizes Rb Cl	C Na Cl	C Rb Cl	Kombinationen
1	0,2340	st		002		0,1169	$\left. \begin{array}{l} \left. \left. \begin{array}{l} 15 \\ 14 \\ 13 \end{array} \right\} \right\} \right\} 12$
2	0,2717	st	002		0,1358		
3	0,3313	st		022		0,1171	
4	0,3851	s		113		0,116	
5	0,3851	s	022		0,1361		
6	0,4054	st		222		0,1170	$\left. \begin{array}{l} \left. \left. \begin{array}{l} 10 \\ 8 \\ 7 \end{array} \right\} \right\} \right\} 11$
7	0,4708	m		004	unsicher, da unscharf		
8	0,4708	m	222				
9	0,5245	st		024		0,1173	
10	0,5741	st		224		0,11720	
11	0,6090	st		115 333		0,11720	$\left. \begin{array}{l} \left. \left. \begin{array}{l} 6 \\ 5 \end{array} \right\} \right\} \right\} 4$
12	0,6090	st	024		0,13615		
13	0,6639	st		044		0,11735	
14	0,6672	st	224		0,13620		
15	0,7036	st		006 244		0,11725	
16	0,7420	st		026		0,11730	$\left. \begin{array}{l} \left. \left. \begin{array}{l} 3 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right\} \right\} \right\} 1$
17	0,7779	st		226		0,11725	
18	0,8166	st	006 244		0,13610		
19	0,8452	st		046		0,11720	
20	0,8607	st	026		0,13610		
21	0,8776	st		246		0,11725	

Tabelle II. NaBr und NaCl.

No.	$\sin \frac{\theta}{2}$	J	Indizes Na Cl	Indizes Na Br	C Na Cl	C Na Br	Kombinationen
1	0,2248	s		111		0,1296	
2	0,2368	ss	111 ?		0,1368		
3	0,2580	sst		002		0,1290	} 17
4	0,2745	st	002		0,1372		
5	0,3676	sst		022		0,1298	
6	0,3883	st	022		0,1372		
7	0,4305	m		113		0,1298	} 14
8	0,4504	m		222		0,1300	
9	0,4772	s	222		0,1376		} 13
10	0,5498	s	004		0,1374		
11	0,5650	ss		133		0,12962	} 12
12	0,5812	st		024		0,12996	
13	0,6143	m	024		0,13736		} 11
14	0,6361	m		224		0,12985	
15	0,6743	m	224		0,13764		} 10
16	0,7349	ss		044		0,12991	
17	0,7660	m		135		0,12948	} 9
18	0,7782	m	044		0,13757		
19	0,7782	m		006		0,12970	} 8
20	0,8192	m		026		0,12953	
21	0,8594	m		226		0,12956	} 7
22	0,8678	m	026		0,13720		
23	0,8971	m		444		0,12948	} 6
24	0,9095	m	226		0,13715		
25	0,9245	m		117		0,12948	} 5
26	0,9330	m		155		0,12939	
27	0,9681	m		046		0,12937	} 4
				246			