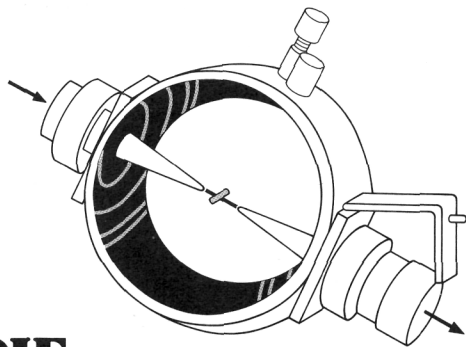


Harald Krischner



EINFÜHRUNG IN DIE RÖNTGEN- FEINSTRUKTUR- ANALYSE

Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physiochemiker,
Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen
im 2. Studienabschnitt

3., überarbeitete Auflage

Mit 92 Bildern, 29 Tabellen und einem Anhang



Friedr. Vieweg & Sohn

Braunschweig / Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis

1. Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlen	1
1.1. Definition	1
1.2. Das kontinuierliche Röntgenspektrum	1
1.3. Das charakteristische Röntgenspektrum	3
1.4. Erzeugung von Röntgenstrahlen	5
1.5. Strahlenschutz	8
1.6. Nachweis von Röntgenstrahlen	9
1.6.1. Röntgenfilme	9
1.6.2. Zählrohre	11
1.6.3. Festkörperdetektoren	12
1.7. Absorption von Röntgenstrahlen	13
1.7.1. Absorptionskoeffizient	13
1.7.1.1. Berechnung des Massenschwächungskoeffizienten für $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ für verschiedene Röntgenwellenlängen	13
1.7.1.2. Berechnung der Eindringtiefe von Röntgenstrahlen	14
1.7.2. Absorptionskanten	15
1.7.3. Absorptionsanalyse	16
1.8. Anregung der Eigenstrahlung	16
1.8.1. Elektronenstrahl-Mikrosonde	17
1.8.2. Anregung der Eigenstrahlung von Elementen durch Röntgenstrahlen, Emissionsanalyse (Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA)	18
1.9. Brechung von Röntgenstrahlen	19
1.10. Streuung von Röntgenstrahlen	19
1.11. Beugung von Röntgenstrahlen	20
1.11.1. Die Lauegleichungen	21
1.11.2. Die Braggsche Reflexionsbedingung	22
1.11.3. Durchführung von Beugungsuntersuchungen	24
2. Pulveraufnahmeverfahren	25
2.1. Debye-Scherrer-Verfahren	26
2.1.1. Präparation	26
2.1.1.1. Stäbchenförmige Präparate	26
2.1.1.2. Einfüllen in Kapillaren	27
2.1.1.3. Präparation an Glasfäden	27
2.1.2. Kamera und Blendensystem	27
2.1.3. Vorbereitung und Einlegen des Filmes	29
2.1.4. Anbringen der Kamera an der Röntgenröhre und Wahl der geeigneten Röntgenstrahlen	29
2.1.5. Monochromatisierung der Röntgenstrahlung	30
2.1.6. Anfertigung einer Debye-Scherrer-Aufnahme des Cu-Drahtes	32

2.2.	Aufnahmeverfahren nach Straumanis	34
2.2.1.	Anfertigen einer Pulveraufnahme nach Straumanis	35
2.3.	Ausmessen von Debye-Scherrer-Filmen und Straumanisfilmen und Berechnung der Netzebenenabstände	36
2.4.	Seemann-Bohlin-Verfahren	39
2.5.	Planfilm- und Kegelfverfahren	39
2.6.	Guinierverfahren	40
2.7.	Zählrohrdiffraktometerverfahren	43
2.7.1.	Präparation	45
2.7.2.	Durchführung von Diffraktometeraufnahmen	48
2.7.3.	Pulverdiffraktometer mit Monochromator und automatischem Divergenzspalt	49
2.7.4.	Mikroprozessorgesteuerte Pulverdiffraktionsanlagen	51
2.7.5.	Transmissionsdiffraktometer	55
2.7.6.	Transmissionsdiffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler	55
2.8.	Pulveraufnahmen bei hoher und tiefer Temperatur	57
3.	Auswertung von Pulveraufnahmen (Geometrie der Beugung)	61
3.1.	Identifizierung unbekannter Substanzen mit Hilfe des PDF	61
3.1.1.	Index to the powder diffraction file, Hanawalt-Index	63
3.1.2.	Fink-Index	64
3.1.3.	KWIC-Index (Key Word in Context)	65
3.1.4.	Computermethoden	65
3.1.5.	Identifizierung von Pulvergemischen	66
3.2.	Kristallographische Datenbanken	67
3.3.	Indizierung von Pulveraufnahmen	68
3.3.1.	Achsensysteme und Bravaisgitter	69
3.3.2.	Punktkoordinaten, Richtungsindizes und Flächenindizes	71
3.3.3.	Netzebenenabstand d_{hkl}	74
3.3.4.	Indizierung kubischer Kristalle	76
3.3.4.1.	Indizierung bei bekannter Gitterkonstante	76
3.3.4.2.	Indizierung bei unbekannter Gitterkonstante	77
3.3.5.	Graphische Indizierung kubischer und tetragonaler Kristalle	80
3.3.5.1.	Graphische Indizierung von Rutil	80
3.3.5.2.	Rechnerische Indizierung tetragonaler Kristalle	82
3.3.6.	Graphische Indizierung hexagonaler Kristalle	83
3.3.6.1.	Transformation einer hexagonalen Elementarzelle in eine orthohexagonale	84
3.3.6.2.	Transformation einer hexagonalen Elementarzelle in eine rhomboedrische	85
3.3.7.	Indizierungsverfahren mit Hilfe des reziproken Gitters	86
3.3.7.1.	Das reziproke Gitter (RG)	86
3.3.7.2.	Graphische Konstruktion des RG	87
3.3.7.3.	Vektordiskussion des RG	88
3.3.7.4.	Indizierung von Röntgenpulveraufnahmen unter Zuhilfenahme des RG (Methode nach Ito)	90
3.3.7.5.	Indizierung von Bariumazid nach der Ito-Methode	91

3.3.8.	Computermethoden zur Indizierung von Röntgenpulver-	97
	aufnahmen	
3.3.9.	Reduzierte Zelle	97
3.4.	Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten	98
3.5.	Quantitative Mengenanalyse	101
3.5.1.	Quantitative Bestimmung von ZnO in α -Al ₂ O ₃	103
3.6.	Teilchengrößenbestimmung	107
3.6.1.	Röntgenkleinwinkelstreuung	110
4.	Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen	111
4.1.	Der atomare Streufaktor (Atomformfaktor)	111
4.2.	Temperaturfaktor	113
4.3.	Strukturamplitude und Strukturfaktor	115
4.4.	Flächenhäufigkeitsfaktor	119
4.5.	Polarisationsfaktor	120
4.6.	Lorentzfaktor und kombinierter LP-Faktor	121
4.7.	Absorptionsfaktor	121
4.8.	Extinktion	122
4.9.	Ausdrücke für die relativen Intensitäten	122
5.	Einkristallverfahren	123
5.1.	Lauemethode	123
5.2.	Drehkristallverfahren	124
5.3.	Die Ewaldsche Konstruktion	126
5.4.	Gitterkonstantenbestimmung aus Drehkristallaufnahmen	127
5.5.	Aufnahmeverfahren mit bewegtem Film	128
5.5.1.	Weissenbergverfahren	129
5.5.2.	Weitere Einkristallkameras	131
5.5.3.	Einkristalldiffraktometer	132
5.5.3.1.	Auswahl der Kristalle	133
5.5.3.2.	Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten	133
5.5.3.3.	Messen der Intensitäten	133
6.	Kristallstrukturanalyse	136
6.1.	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	136
6.1.1.	Berechnung der Anzahl der Formeleinheiten in Ba(N ₃) ₂	137
6.2.	Punktgruppen und Raumgruppen	137
6.3.	Raumgruppenbestimmung	141
6.4.	Das Phasenproblem	143
6.5.	Iterative Methoden der Kristallstrukturanalyse	143
6.5.1.	Kristallstrukturanalyse von NaCl	143
6.6.	Bestimmung der Elektronendichteverteilung mittels Fourierreihen	147
6.7.	Pattersonsynthese	150
6.8.	Direkte Methoden der Phasenbestimmung	152
6.8.1.	Normalisierte Strukturformfaktoren E _H	153

6.8.2.	Die Verteilung der E_H -Werte	153
6.8.3.	Strukturinvariante	154
6.8.4.	Strukturseminvariante	155
6.8.5.	Das Nachbarschaftsprinzip	155
6.8.6.	Identitäten	156
6.8.7.	Repräsentationen	157
6.8.8.	Wahl des Koordinatenursprungs und Phasenbestimmung mittels der Sayre-Gleichung	157
6.8.9.	Symbolische Addition	158
6.8.10.	Multisolution, Permutationsmethode	158
6.8.11.	Durchführung Direkter Methoden	159
6.9.	Isomorpher Ersatz	159
6.10.	Anormale Dispersion	159
6.11.	Strukturverfeinerung	160
6.11.1.	Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least Squares)	160
6.11.2.	Differenzfouriersynthesen	160
6.11.3.	Der Übereinstimmungsfaktor R	161
6.12.	Interatomare Abstände und Winkel	161
6.13.	Grenzen der Methode und Möglichkeiten	163
6.14.	Kristallographische Programmsysteme	164
7.	Anwendungsbeispiele für Röntgenuntersuchungen in der Chemie	165
7.1.	Bestimmung kinetischer Daten	165
7.1.1.	Die kinetische Verfolgung des Silberoxidzerfalles	165
7.2.	Aufstellen eines Zustandsdiagramms	167
7.3.	Aufstellen des Zustandsdiagramms für ein System Salz-Wasser	168
7.4.	Festlegen optimaler Bildungsbedingungen	169
8.	Anhang	171
8.1.	Vektorrechnung	171
8.2.	Tabellen und Tafeln	173
8.2.1.	Die quadratische Form für kubische, tetragonale und hexagonale Systeme	173
8.2.2.	Die Funktion $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}$	177
8.2.3.	Die Funktion $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta}$	179
8.2.4.	Die Funktion $\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right) + \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right) \right]$	181
8.2.5.	Einheitskreis zur Berechnung von $\cos 2\pi hx$ und $\sin 2\pi hx$	183
8.2.6.	Atom- und Ionenradien	184
Literatur		185
Sachwortverzeichnis		190