Verwandte Themen

Charakteristische Röntgenstrahlung, Bravais-Gitter, Reziproke Gitter, Millersche-Indizes, Atomfaktor, Strukturfaktor, Bragg- Streuung.

Prinzip

Durchstrahlt man polykristalline Proben mit Röntgenstrahlen ergibt sich ein charakteristisches Beugungsmuster. Diese Debye-Scherrer-Reflexe werden fotografiert und anschließend ausgewertet.

Material

1	XR 4.0 expert unit, Röntgengerät 35 kV	09057-99
1	X-ray Einschub mit Molybdän-Röntgenröhre	09057-60
1	Mörser mit Pistill, 70 ml, Porzellan	32603-00
1	Mikrospatellöffel, Stahl, l = 150 mm	33393-00
1	Messschieber, Edelstahl	03010-00
1	X-ray Leuchtschirm	09057-26
1	X-ray Filmhalter	09057-08
1	Reiter für optische Profilbank	08286-01
1	X-ray optische Bank	09057-18
1	X-ray Blendentubus d = 1 mm	09057-01
1	Natriumchlorid, reinst, 250 g	30155-25
1	Cäsiumchlorid, reinst, 5 g	31171-02
1	X-ray Röntgenfilm	09058-23
1	Röntgenfilmentwickler für 4,5 l	06696-20
1	Röntgenfilm-Fixiersalz für 4,5 l	06696-30
3	Laborschale PP, (18 x 24) cm, weiß	47481-00

Dieser Versuch ist in dem Erweiterungsset XRS 4.0 X-ray Strukturanalyse enthalten.
Hinweis: Optional kann der Versuch auch mit Selbstentwickelnden Röntgenfilmen 09057-20 durchgeführt werden. Details, siehe Anhang.
Optional kann dieser Versuch auch zusätzlich mit Cäsiumchlorid, reinst, 5 g (31171-02) durchgeführt werden.

Abb. 1: P2541401

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Sicherheitshinweis

Während der Arbeit mit den Chemikalien sind geeignete Schutzhandschuhe, eine Schutzbrille und geeignete Kleidung zu tragen. Detaillierte Sicherheitsinformationen entnehmen Sie bitte dem Anhang.

Abb. 2: Positionierung des Films im Filmhalter.

Aufgaben

1. Registrieren Sie die Debye-Scherrer-Reflexe von pulverisierten Natriumchlorid- und Cäsiumchloridproben fotografisch.
2. Ordnen Sie die einzelnen Ringreflexe den entsprechenden Netzebenen zu.
3. Berechnen Sie die Gitterkonstanten der Kristalle.
4. Bestimmen Sie die Atomanzahl in der Einheitszelle.

Abb. 3

Abb. 4

Abb. 5

Durchführung

Vor Versuchsbeginn ist zuerst das Goniometer aus dem Experimentierraum zu entfernen.

Dann wird der Blendentubus mit 1 mm Durchmesser in den Ausgangstubus des Röhreneinschubes gesetzt.

Der Film wird in der Dunkelheit in den Filmhalter mit den Magnetstreifen gelegt und die beiden Seiten des Filmhalters sorgfältig aufeinander gelegt. Den gefüllten Filmhalter stellt man mit Hilfe des Halters vom Leuchtschirm auf die interne optische Bank und positioniert ihn in einem Abstand von $x \approx 35$ mm vom Kristall. Die genaue Bestimmung dieses Abstandes ist für die spätere Auswertung wichtig. Die Filmebene soll zur Kristalloberfläche parallel verlaufen.

Die Röntgenröhre wird mit maximaler Leistung betrieben (Anodenspannung U_A = 35 kV, Anodenstrom I_A = 1 mA). Die Belichtungszeit 2,5 h und wird folgendermaßen eingestellt und aktiviert:

- Die Röhrenbetriebsdaten unter „X-ray-Parameters“ einstellen und jeweils mit „Enter“ bestätigen.
- Unter „Menu“ → „Timer“ anwählen (Abb. 3) → „Duration“ die gewünschte Zeit mit den Pfeiltasten einstellen. Mit „enter“ bestätigen.

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

- Anschließende erscheint automatisch das Fenster „Mode“. Hier „on“ anwählen mit „enter“ bestätigen (Abb. 4).
- Zum Start der Belichtung die Schiebetür schließen und verriegeln und die Taste unter „Start“ (Abb. 5) drücken.

Jetzt erfolgt die Durchstrahlung, die nach der eingestellten Belichtungszeit automatisch beendet wird. Auf dem Display kann der die verbleibende Zeit anhand einer rückwärts laufenden Uhr und eines Anzeigebalkens verfolgt werden.

Längere Belichtungszeiten bieten zwar den Vorteil, dass die äußeren Ringreflexe deutlicher abgebildet werden, dafür überstrahlt aber der zentrale Primärstrahl die inneren Ringreflexe.

Es empfiehlt sich, die einmal präparierten Proben für Wiederholungsexperimente aufzubewahren (Cäsiumchlorid ist hygroskopisch, deshalb luftgeschützt und mit Silikagel lagern).

Röntgenfilme werden unter Beachtung der Packungsaufschrift in einer Dunkelkammer entwickelt, anschließend in einem Wasserbad gespült und dann für ca. 10 Minuten fixiert. Abschließend werden sie wieder 10 Minuten gewässert und an der Luft getrocknet.

Probenpräparation:

Die Dicken der durchstrahlten Proben sollten zwischen 0,2 mm und 0,4 mm liegen. Sind die Proben zu dünn, ist der Effekt der Kantenabsorption nicht zu beobachten. Zu dicke Proben absorbieren nahezu die gesamte Primärstrahlintensität. Deshalb empfiehlt sich zur Herstellung von Proben geeigneter Dicke folgendes Verfahren:

Zuerst pulverisiert man die Proben mit Hilfe eines Mörsers sehr fein. Dann locht man mit einem Bürolo-

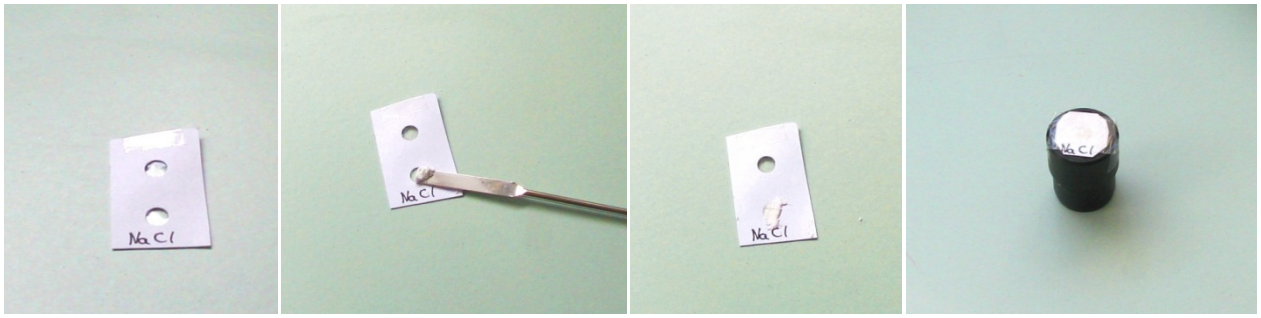


Abb. 6a-d: Probenpräparation. a: gelochtes Papier (3 Lagen) mit Klebefolie; b: Aufbringen des Pulvers, c: Glattstreichen, d: auf der entsprechenden Blende montieren

cher ein Stück eines Papierblattes geeigneter Dicke (2-3 Lagen von Druckerpapier haben diese Dicke) und verschließt auf einer Seite des Papiers die Lochung mit Tesafilm (Abb. 6a). In den auf diese Weise hergestellten kleinen „Topf “ wird nun mit einem Spatel das Probenpulver eingefüllt, glattgestrichen und abschließend wieder mit Tesafilm verschlossen. Das Ganze wird auf den Blendentubus (Lochdurchmesser 1 mm) zurechtgeschnitten und auf diesen aufgeklebt (Abb. 6d).

Theorie und Auswertung

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Atomen erfolgt durch deren Elektronen. Somit ist das durch den sog. Atomformfaktor f (atomarer Streufaktor) bestimmte Streuvermögen eines Atoms der Anzahl seiner Elektronen und damit auch der Ordnungszahl Z proportional:

$$f \propto Z \qquad (1)$$

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Sind die Atome in einem Festkörper periodisch angeordnet, können Röntgenstrahlen konstruktiv an den Netzebenen reflektiert werden. Ist dabei die Bragg-Bedingung (2) erfüllt, so interferieren sie konstruktiv:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{2}$$

(d = Netzebenenabstand, ϑ = Glanzwinkel, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, n = 1, 2, 3, ...).

Die Intensität I der Streustrahlung ist dem Quadrat des sog. Strukturfaktors F proportional. Dieser ergibt sich aus der Summe der an den einzelnen n-Atomen einer Einheitszelle gestreuten Partialwellen und ihren Phasenlagen.

Haben die n-Atome in einer Einheitszelle die Koordinaten u_n, v_n, w_n, dann gilt für $F(h,k,l)$ mit den Millerschen Indizes h,k,l der reflektierenden Netzebene:

$$F(h,k,l) = \sum_n f_n \cdot \exp\left[-2\pi i\left(hu_n + kv_n + lw_n\right)\right] \tag{3}$$

Eine raumzentrierte kubische Einheitszelle (bcc = body centered cubic) hat Atome mit den Koordinaten (000) und (½, ½, ½).

Aus (3) folgt damit: F = 0, wenn die Summe der Millerindizes eine ungerade Zahl ergibt $(h + k + l) = 2n + 1$ (mit n = 0, 1, 2, 3, ...). Ist dagegen die Summe geradzahlig $(h + k + l) = 2n$, so ist $|F|^2 = 4f^2$.

Die Atome in der Einheitszelle eines flächenzentrierten kubischen Kristalls (fcc = face centered cubic) haben die Koordinaten

(000), (½,½,0), (½,0,½), (0,½,½).

Hier wird F = 0, wenn h, k, und l gemischt sind, d. h. wenn gerade und ungerade Indizes vorkommen. Sind dagegen alle Indizes entweder gerade oder ungerade, so gilt $|F|^2 = 16f^2$.

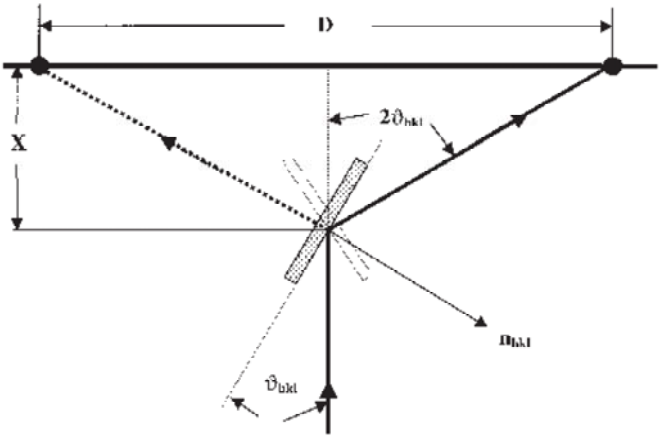


Abb. 7: Streugeometrie bei Debye-Scherrer-Aufnahmen

Eine polykristalline Probe besteht aus vielen Kristalliten mit unterschiedlicher räumlicher Orientierung. Treffen monoenergetische Röntgenstrahlen auf diese Probe, dann gibt es immer Kristallite mit einer Lage zum Primärstrahl, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Deshalb liegen alle zu einem bestimmten Netzebenenabstand gehörenden Reflexe auf dem Mantel eines Kegels, dessen Öffnungswinkel 4ϑ ist (s. Abb. 7). Ein senkrecht zur Kegelachse platzierter Film registriert somit Ringreflexe (Debye-Scherrer-Ringe).

Beträgt der Durchmesser des Ringreflexes D und ist x der Abstand des Films von der Probe, so erhält man für den zugehörigen Glanzwinkel ϑ (s. Abb. 7):

$$\vartheta = \frac{1}{2}\arctan\frac{D}{2x} \tag{4}$$

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Für einen kubischen Kristall mit der Gitterkonstante a gilt für den Abstand $d_{h,k,l}$ der zugehörigen Netzebenenschar:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{5}$$

Mit (4) und (5) und n = 1 folgt aus (2):

$$\begin{aligned} \sin^2 \vartheta &= \sin^2\left(\frac{1}{2}\arctan\frac{d}{2x}\right) \\ &= \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2 + k^2 + l^2\right) \end{aligned} \tag{6}$$

Mit (4) bietet sich folgendes Verfahren an, um die Reflexe den verschiedenen Netzebenen zuzuordnen:

Man bildet aus den errechneten Glanzwinkeln der Ringreflexe die Quotienten $\sin^2\vartheta_n / \sin^2\vartheta_{min}$, ($\vartheta_{min}$ = Glanzwinkel des ersten, innersten Ringreflexes). Diese Quotienten müssen sich wie Brüche aus ganzen Zahlen verhalten, nämlich wie N_n/N_{min} ($N = h_2 + k_2 + l_2$). Man listet nun für N_n systematisch alle möglichen Kombinationen der Millerindizes (001, 011, 111, 002, ...) auf und bildet zu Beginn daraus versuchsweise mit dem Tripel (001) für N_{min} die entsprechenden Quotienten. Ist keine der o.g Übereinstimmung zu finden, setzt man das Verfahren mit N_{min} und den Tripeln (011) oder (111) fort.

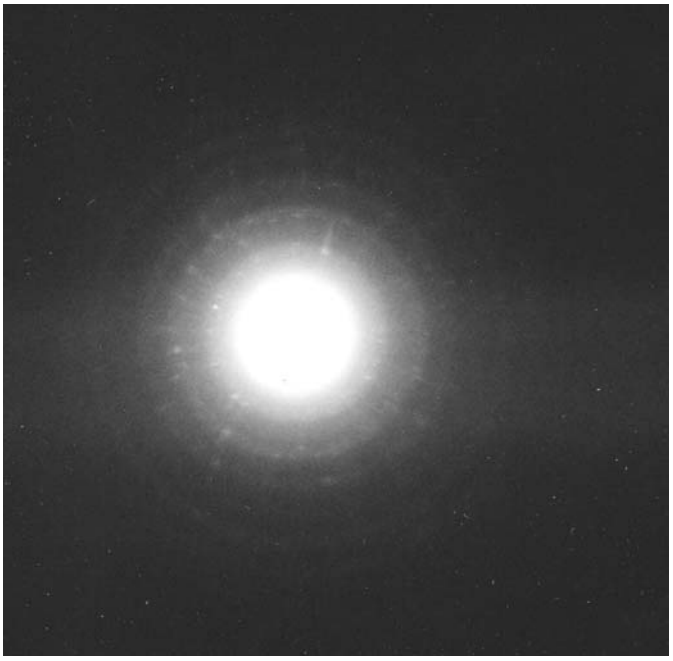


Abb. 8: Debye-Scherrer-Ringe einer NaCl-Pulverprobe.
Probendicke: 0,4 mm, Belichtungszeit: 2,5 h, Mo-Röntgenröhre mit U_A = 35 kV und I_A = 1 mA.

Auswertung

Natriumchlorid

Aufgabe 1: Registrieren Sie die Debye-Scherrer-Reflexe der Pulverprobe fotografisch.

Abb. 8 zeigt Debye-Scherrer-Ringe von NaCl. Im Originalfoto sind bis zu 7 Reflexe zu erkennen.

Aufgabe 2: Ordnen Sie die einzelnen Ringreflexe den entsprechenden Netzebenen zu.

Die Auswertung enthält die Tabelle 1. Mit Hilfe des Messschiebers werden die Reflexdurchmesser D bestimmt und daraus nach (4) die Glanzwinkel ϑ berechnet. Die zugehörigen Netzebenenabstände d ergeben sich aus der Bragg-Bedingung (2). Eine Übereinstimmung der Quotienten aus den $\sin^2$-Werten (Spalte 5) mit den Quotienten N_n/N_{min} (Spalte 6) ist nur dann gegeben, wenn der erste Ringreflex der (111)-Ebene zugeordnet wird.

Aufgabe 3: Berechnen Sie die Gitterkonstanten der Kristalle.

Aus den auf die gleiche Weise bestimmten Millerindizes der übrigen Netzebenen erhält man aus (5) die Gitterkonstante a.

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Tabelle 1: Auswertung der Deye-Scherrer-Ringe von NaCl: Abstand Probe-Film: x = 32 mm + 0,5 mm Filmdicke; Wellenlänge: $\lambda(K_\alpha)$ = 71,1 pm, (Mittelwert der Mo-$K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$-Linien)

Reflex-Nr.	Intensität	D/mm	ϑ/°	$\frac{\sin^2\vartheta_n}{\sin^2\vartheta_1}$	$\frac{(h^2+k^2+l^2)_n}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	$h\ k\ l$	d/pm	a/pm
1	sehr schwach	14,8	6,4	1,00	1,00	011	318,9	552,4
2	sehr stark	16,7	7,2	1,26	1,33	002	283,6	567,3
3	sehr stark	24,6	10,3	2,65	2,66	022	198,8	562,4
4	stark	30,7	12,6	3,83	4,00	222	163,0	564,5
5	schwach	36,2	14,6	5,11	5,33	004	141,0	564,1
6	mittel	42,0	16,4	6,4	6,66	024	125,9	563,1
7	schwach	47,6	18,1	7,76	8,00	224	114,4	560,6

Aus den einzelnen Werten für a erhält man als Mittewert:

a = (562,0 ± 4,7) pm; $\Delta a/a$ = ± 0,8%. (Literaturwert: a (NaCl) = 563,9 pm).

Die Spalte (7) enthält ausschließlich nur gerade oder ungerade Millerindizes. Der (113)-Reflex ist nur bei längerer Belichtung zu erkennen. Somit bildet NaCl ein fcc-Gitter.

Aufgabe 4: Bestimmen Sie die Atomanzahl in der Einheitszelle.

Die Dichte ρ eines Kristalls ist durch den Quotienten aus der Gesamtmasse M der n-Atome in der Elementarzelle und ihrem Volumen V gegeben.

$$\rho = \frac{n \cdot m}{V} = \frac{n \cdot m}{a^3} \qquad (7)$$

Mit den entsprechenden Werten für NaCl ergibt sich:

$$\rho = 2{,}16 g \cdot cm^{-3}; m = \frac{1}{N_A}\left(m_{Na} + m_{Cl}\right)$$

$$m = \frac{1}{6{,}022 \cdot 10^{23}}(22{,}9 + 35{,}45)g = 9{,}70 \cdot 10^{-23} g$$

(N_A = Avogadrosche Konstante, m_{Na}, m_{Cl} = Atomgewichte)

$$n = \frac{2{,}16 \cdot 5{,}62^3 \cdot 10^{-24} g \cdot cm^{-3} cm^3}{9{,}70 \cdot 10^{-23} g} = 3{,}95 \approx 4$$

d.h., die Elementarzelle enthält 4 Atome entsprechend einem fcc-Gitter (siehe auch P2541301).

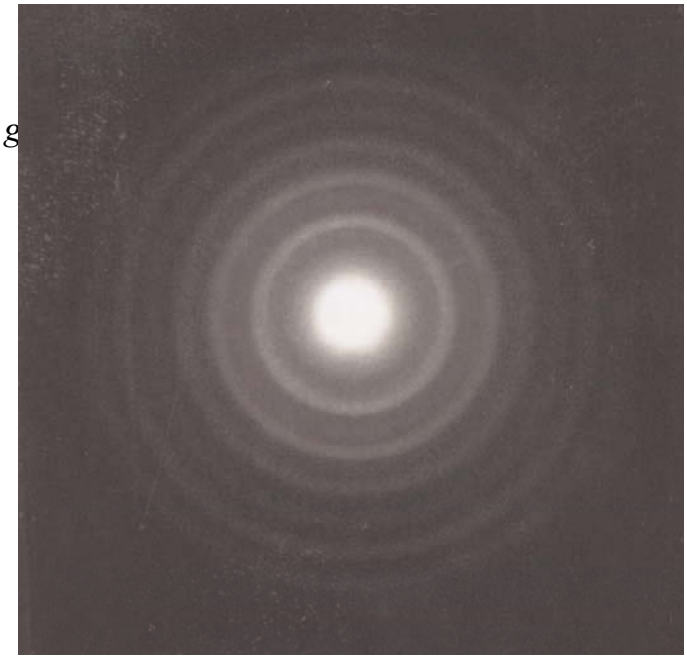


Abb. 9: Debye-Scherrer-Ringe einer CsCl-Pulverprobe.
Probendicke: 0,4 mm, Belichtungszeit: 2,0 h, Mo-Röntgenröhre mit U_A = 35 kV und I_A = 1 mA

Cäsiumchlorid

Aufgabe 1: Registrieren Sie die Debye-Scherrer-Reflexe der Pulverprobe fotografisch.

Abb. 9 zeigt das Ergebnis für CsCl. Im Originalfoto sind bis zu sieben Ringe zu erkennen.

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Aufgabe 2: Ordnen Sie die einzelnen Ringreflexe den entsprechenden Netzebenen zu.

Tabelle 2 enthält die zugehörige Auswertung. Die Indizes der Netzebenen (Spalte 7) sind hier gemischt und ihre Summe ist immer eine gerade Zahl. Somit bildet CsCl ein bcc-Gitter.

Tabelle 2: Auswertung der Deye-Scherrer-Ringe von CsCl: Abstand Probe-Film: x = 30 mm + 0,5 mm Filmdicke; Wellenlänge: $\lambda(K_\alpha)$ = 71,1 pm, (mittelwert der Mo-$K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$-Linien) $\lambda(K_\beta)$ = 63,1 pm

Reflex-Nr.	Intensität	D/mm	ϑ/°	$\frac{\sin^2\vartheta_n}{\sin^2\vartheta_1}$	$\frac{(h^2+k^2+l^2)_n}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	$h\ k\ l$	d/pm	a/pm
1	sehr stark	15,5	7,1	1,00	1,00	011	287,6	406,7
2	sehr schwach	19,4	8,8	—	—	002 (Kb)	206,2	412,4
3	sehr stark	22,3	10,0	1,97	2,00	002	204,7	409,4
4	stark	27,9	12,3	2,97	3,00	112	166,9	408,8
5	schwach	32,9	14,2	3,94	4,00	022	144,9	409,9
6	mittel	37,8	15,9	4,91	5,00	013	129,8	410,5
7	schwach	42,7	17,8	5,92	6,00	222	118,2	409,5

Aufgabe 3: Berechnen Sie die Gitterkonstanten der Kristalle.

Aus den Einzelwerten für die Gitterkonstante a (Spalte 9) erhält man den Mittelwert:

a = (409,6 ± 1,7) pm; $\Delta a/a$ = ± 0,5% ; (Literaturwert: a (CsCl) = 411,0 pm).

Aufgabe 4: Bestimmen Sie die Atomanzahl in der Einheitszelle.

Für CsCl gilt:

$$\rho = 3{,}97 g \cdot cm^{-3}; m = \frac{1}{2 \cdot N_A}\left(m_{Cs} + m_{Cl}\right)$$

$$m = \frac{1}{2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}\left(132{,}91 + 35{,}45\right) g = 13{,}97 \cdot 10^{23} g$$

Mit (7) folgt daraus:

$$n = 1{,}95 \approx 2$$

d.h., die Elementarzelle von CsCl enthält 2 Atome entsprechend einem bcc-Gitter.

(Da die Atomgewichte von Cs und Cl stark differieren, ist es hier sinnvoll, den Mittelwert beider Massen zur Bestimmung von m zu verwenden).

 PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved

Entsorgung

Schwermetallhaltige Abfälle nicht in den Hausmüll entsorgen.

Anhang

Sicherheit

Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze: Gefährdungen	P-Sätze: Sicherheitshinweise
Natriumchlorid (NaCl)		
-	--	-
Cäsiumchlorid (CsCl)		
-	-	-

Durchführung mit Selbstentwickelnden Röntgenfilmen

Mit Hilfe selbstentwickelnder Röntgenfilme (09057-20) und der XR 4.0 expert unit ist es möglich, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse live in einer Vorlesung vorzuführen. Der Aufnahme selbst dauert im Falle eine Cu-Röhre nur 12,5 Minuten, mit Molybdän-Röhren sind auch nach 5 min schon gute Ergebnisse zu erzielen. Die Entwicklung ist in 2-3 min gemacht.

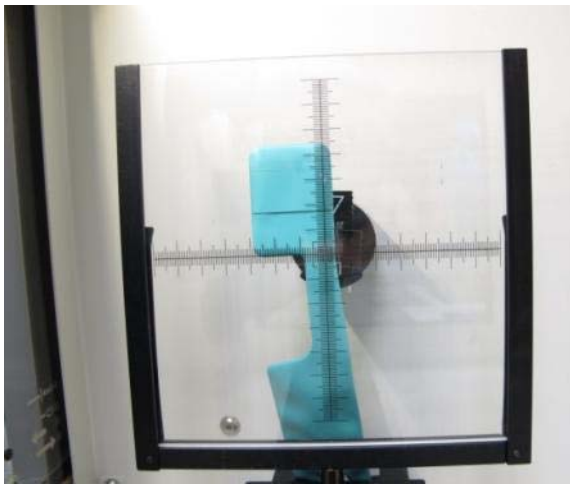


Abb. 10: Aufbau im Röntgengerät

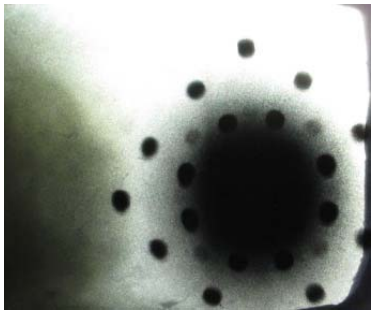
Daten

- Cu-Röhreneinschub 09057-50
- Röhrenspannung: 35 kV
- Strahlstrom: 1 mA
- Blende: 1 mm (09057-01)
- Belichtungszeit: 10-30 Minuten

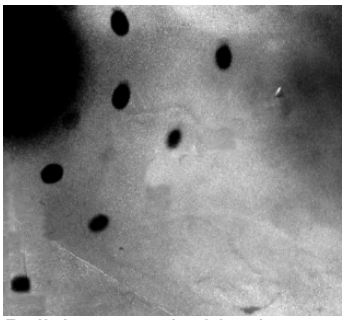
Die Position des Schirms wird über die mm-Skala auf der optischen Bank bestimmt.

Der Röntgenfilm wird nicht mittig vor dem Kristall positioniert sondern versetzt, da ein Quadrant des Diagramms für die Auswertung ausreicht. Um die Aufnahme auszuwerten, sollte das Bild vergrößert werden. Am besten das Bild einscannen und dann digital vergrößern.

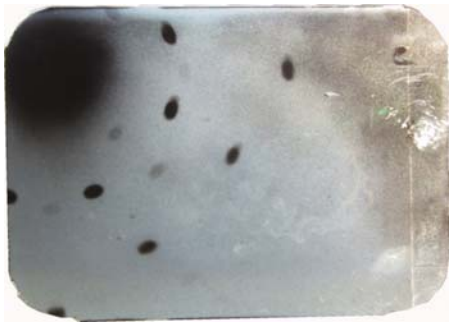
Die Entwicklung des Films erfolgt nach der Bedienungsanleitung, die den Filmen beiliegt. Tendenziell eher 2 min als 50 sec „entwickeln“. Es ist sehr wichtig, den entwickelten Film direkt nach der Entnahme aus der Folie unter fließendes Wasser zu halten. Nicht mit Handtüchern trocknen, sondern an der Luft.



Belichtungszeit: 30 min
Schirm bei 4,7 cm



Belichtungszeit: 20 min
Schirm bei 4,7 cm



Belichtungszeit: 12,5 Minuten,
Schirm bei 5,5 cm

PHYWE Systeme GmbH & Co. KG © All rights reserved