

- CLARK, J. R. & PAPIKE, J. J. (1967). Private communication.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* 5486.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 672.
 DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1953). *Amer. Min.* **38**, 163.
 GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **77**, 775.
International Tables for X-ray Crystallography (1962).
 Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LIEBAU, F. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 395.
 LIEBAU, F. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 389.
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 37.
 MUIR, K. W. (1967). Private communication.
 PANT, A. K. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Z. Kristallogr.* In the press.
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010.
 RENNINGER, M. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 107.
 SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801.
 SPEAKMAN, J. C. (1966). Private communication.
 ZOLTAI, T. (1960). *Amer. Min.* **45**, 960.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 19

Fokussierende Monochromatoren für Einkristallverfahren?

VON H. JAGODZINSKI

Institut für Kristallographie der Universität, 8 München 2, Luisenstrasse 37/II, Deutschland

(Eingegangen am 11. Juli 1967)

Quantitative X-ray intensity measurements are often hindered by small crystals. It is shown that the usual film and diffractometer techniques are inconvenient in this case. The use of cylindrically bent monochromators and fine focus-tubes in a special position with a small crystal of arbitrary shape (needles are advantageous) leads to optimal intensities and resolution powers. This method forms a reliable basis for quantitative measurements for film and counter techniques as well.

Einleitung

Die Verwendung fokussierender Monochromatoren für Beugungsaufnahmen an Einkristallen ist dann allgemein üblich, wenn ein diffuser Untergrund geringer Intensität gemessen werden soll. Es wird dann die Messung meist mit Filmmethoden durchgeführt, weil die gleichzeitige Aufnahme des gesamten Schnitts der Ewald-Kugel mit dem reziproken Raum erhebliche Verkürzungen der Messzeit mit sich bringt. Die Verwendung von gebogenen Monochromatoren anstelle von ebenen für die quantitative Messung der scharfen Bragg-Reflexe mit Film oder Zählrohr ist jedoch keineswegs üblich; sie wird nach Woitschach (1956) für Röntgenstrahlen sogar als unzweckmässig angesehen. Azaroff (1957) empfiehlt dagegen gebogene Monochromatoren für Aufnahmen nach der Bueggerschen Präzessionsmethode, während Ladell & Spielberg (1966) sich in einer ausführlichen Veröffentlichung auch mit der Monochromator-Geometrie für Einkristalldiffraktometer auseinandersetzen. Allerdings werden die Fokussierungseigenschaften in diesen Arbeiten nur am Rande diskutiert. Auf die zahlreichen Veröffentlichungen, die den Einsatz von gebogenen Monochromatoren in der Pulverdiffraktometrie behandeln, soll hier nicht eingegangen werden; man vergleiche dazu den Artikel über Monochromatoren in den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Für Neutronenspektrometer gibt es eine Reihe von Arbeiten [vgl. z.B. Dachs & Stehr (1962)], die jedoch mehr den Gedanken einer hohen Integralintensität bei op-

timaler Auflösung verfolgen und die nutzbare Kristallgröße ausser Acht lassen.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Anwendung fokussierender Monochromatoren besonders für sehr kleine Kristalle entscheidende Vorteile bietet, wenn die Geometrie des Aufnahmeverfahrens optimal gewählt wird; auch für die Messung mit Zählrohren ergeben sich dabei wichtige Vorteile des Intensitätsverhältnisses I_R/I_U (I_R = Intensität des Bragg-Reflexes, I_U = Intensität des kontinuierlichen Untergrundes).

Das integrale Reflexionsvermögen bei Drehaufnahmen

Normale Verfahren mit gefilterter oder ungefilterter Strahlung

Im folgenden werden wir die Absorption vernachlässigen, was die Allgemeinheit der untenstehenden Erörterungen nicht beeinträchtigt. Der Versuchskristall K (Fig. 1) werde um seine vertikale Achse gedreht, die Netzebenennormale liege senkrecht zur Drehachse. In erster Näherung (für kleine Öffnungswinkel) streut beim Durchdrehen des Kristalls das Volumenelement dV die integrale Intensität IdV in einen bestimmten Beugungswinkelbereich

$$IdV = F \varepsilon_x^0 \varepsilon_x^0 dV \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} i(\lambda) d\lambda = F dV \varepsilon_x^0 \varepsilon_x^0 i \Delta\lambda, \quad (1)$$

mit

F = Flächenhelligkeit der Strahlungsquelle R (konstant angenommen)
 ε_x^0 = axialer Öffnungswinkel

ε_z^0 = azimuthaler Öffnungswinkel

V = Volumen des Kristalls

i = gemittelte spektrale Verteilung von $i(\lambda)$, es wird vorausgesetzt, dass λ auf einen engen Bereich begrenzt wird (z.B. Diskriminatoren).

Die gesamte integrale Intensität beträgt also nach Integration über das Volumen (wobei gegebenenfalls Absorption und Extinktion zu berücksichtigen sind):

$$I_t = \int IdV = FVi\varepsilon_x^0\varepsilon_z^0\Delta\lambda. \quad (2)$$

Wir nehmen dabei an, dass die Messeinrichtung D (Film oder Detektor) so beschaffen ist, dass sie die gesamte gestreute Intensität aufnehmen kann. Kristallvolumen V und die Öffnungswinkel $\varepsilon_z^0, \varepsilon_x^0$ können aber aus den bekannten Gründen nur bis zu einer bestimmten Grenze gesteigert werden, wenn die Reflexüberlappung vermieden werden soll. Sie sind durch die folgende Abschätzung festgelegt (Berechnung folgt aus der Ewaldschen Konstruktion):

$$\varepsilon_{x\max}^0 = \frac{a^*\lambda_0}{\sin\theta_0} - \text{tg}\theta_0 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}, \quad \varepsilon_{z\max}^0 = a^*\lambda_0. \quad (3)$$

Gleichung (3) gilt nur für nicht zu grosse Glanzwinkel $\theta < 80^\circ$ und kleine Öffnungswinkel ε_{\max} und dient nur der Abschätzung des richtigen Wertes von $\Delta\lambda/\lambda$. Die Ableitung wurde folgendermassen angesetzt: ein Reflex mit dem Winkel θ_0 ist von 6 Nachbar-Reflexen im Abstand $a^* = 1/a$ (rechter Winkel!) umgeben. Vier davon liegen in der Äquatorebene (vgl. Fig. 1). Gilt $i(\lambda) = i_0 = \text{const.}$ (etwa erfüllt für Neutronenbeugung),

so wird die Optimierung des Verfahrens nach Gleichung (2) und (3) angegeben:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{2} \frac{a^*\lambda_0}{\sin\theta_0 \text{tg}\theta_0}. \quad (4)$$

Man wird die Öffnungswinkel der Messeinrichtung nur ungern mit θ ändern; will man also $\theta = 60^\circ$ erreichen, so gilt bei $\lambda_0 = 1 \text{ \AA}$ $\Delta\lambda/\lambda_0 \approx 1.7 \cdot 10^{-2}$ und $\varepsilon_{x\max}^0 \approx 3 \cdot 10^{-2}$ Radian mit $a^* = 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ($a = 20 \text{ \AA}$).

Der maximale Öffnungswinkel ε_x^0 liegt bei ca. 1.7° . (Ein 1 mm breiter Reflex entspricht in einer Kamera mit 57,3 mm Durchmesser einem Öffnungswinkel von 2°). Für Röntgenbeugung ist jedoch $\Delta\lambda/\lambda_0$ nicht optimal zu wählen. Wenn man etwa den Dublett-Abstand der Cu K -Strahlung heranzieht, ergibt sich $\Delta\lambda/\lambda \approx 2,6 \cdot 10^{-3}$. Dieses kleine $\Delta\lambda/\lambda$ gestattet einen grösseren Öffnungswinkel gemäss Gleichung (3), nämlich für $\theta = 60^\circ$, $\varepsilon_{x\max}^0 \approx 6 \cdot 10^{-2}$, das führt aber zu einer geringeren Integralintensität, gemäss Gleichung (2), in der die Zehnerpotenz nicht kompensiert werden kann.

Da aus Gleichung (4) hervorgeht, dass die Fokussfläche der Röhre nur vermindert werden sollte, wenn sie effektiv $\varepsilon_x^0\varepsilon_z^0$ überschreitet, und ferner bekannt ist, dass für die Röntgenröhre die Flächenhelligkeit F nicht so weit gesteigert werden kann, wie es dem reziproken Wert der Fokussfläche entspricht, wäre das Verfahren mit maximalen Öffnungswinkeln für Neutronen und Röntgenstrahlen mit den gegebenen Einschränkungen für $\Delta\lambda/\lambda$ optimiert.

Im Falle der Neutronenbeugung werden die Experimente heute durchaus im Sinne dieser Überlegungen durchgeführt, für die Röntgenbeugung wird dagegen

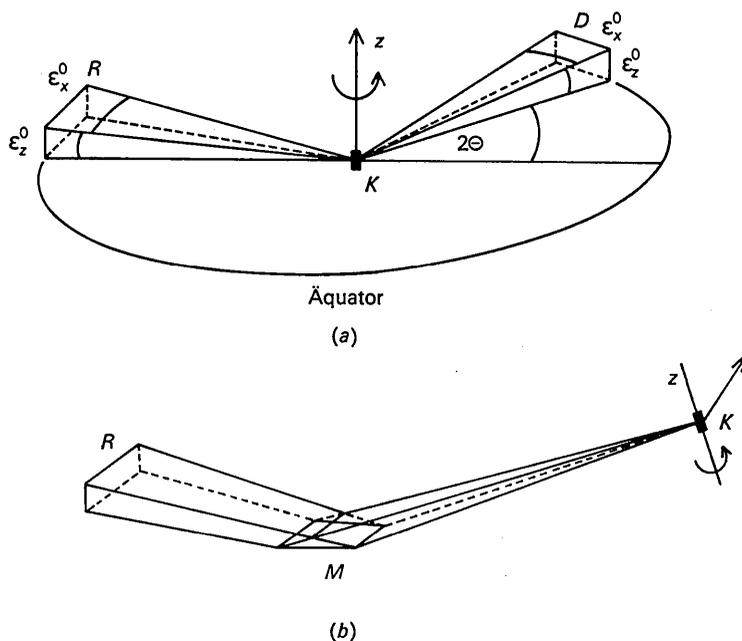


Fig. 1. Berechnung der Integralintensität: (a) polychromatische Methode, (b) ebener Monochromator. R = Strahlenquelle (z.B. Röhre), K = Kristall, D = Detektor, M = Monochromatorkristall.

meist mit kleineren ϵ_{\max}^0 gearbeitet, weil damit das Verhältnis I_R (Intensität des Reflexes) zu I_U (Intensität des Untergrunds) entscheidend verbessert wird.

Monochromatoren

Für Neutronen ist der Einsatz von Monochromatoren oder Choppern unvermeidbar, wenn $\Delta\lambda$ eingengt werden soll. Zur Verbesserung des Verhältnisses I_R/I_U setzt man aber auch für Röntgenstrahlen häufig Monochromatoren ein. Bei Verwendung eines der dynamischen Theorie gehorchenden Kristalls wäre theoretisch die verlustlose Totalreflexion in einem kleinen Winkelbereich $d\omega_T$ möglich, im allgemeinen besitzt der Kristall aber ein integrales Reflexionsvermögen, das hier mit $\bar{R}d\omega$ angegeben sei ($\bar{R} < 1, d\omega > d\omega_T$).

Der Kristall streut also bei extrafokaler Lage die Intensität

$$I_i = \bar{R}d\omega V F \epsilon_z^0 \int_0^{\epsilon_x^0} i[\lambda(\epsilon_x)] d\epsilon_x = \bar{R}d\omega V i F \epsilon_z^0 \epsilon_x^0 \quad (5)$$

λ ist für die meisten θ praktisch unabhängig von ϵ_z (kleine ϵ_z !) Obwohl für $i[\lambda(\epsilon_x)]$ für vorgegebenes ϵ_x , λ festgelegt wird, darf wegen der existierenden Reflexionskurve des Monochromators über einen endlichen Öff-

nungswinkel $d\omega$ integriert werden. Das integrale Reflexionsvermögen ergibt sich aus der Anwendung der dynamischen Theorie für gebogene Kristalle, es kann aber auch experimentell ermittelt werden.

Im allgemeinen gilt immer $d\omega < \epsilon_x^0, \epsilon_z^0$.

ϵ_x^0 bestimmt zugleich die erfasste spektrale Breite. Die Optimierung ist in diesem Falle wie für $\Delta\lambda/\lambda \rightarrow 0$ in Gleichung (4). Da $\bar{R}d\omega$ im allgemeinen kleiner als $\Delta\lambda$ ist*, ergibt sich der bekannte erhebliche Intensitätsverlust, der bei Verwendung von fokussierenden Monochromatoren teilweise kompensiert werden kann. Durch die Kristallbiegung wird bewirkt, dass sich in Gleichung (5) $\bar{R}d\omega$ etwas vergrößert, da der Schleif- und Biegeprozess die physikalische Beschaffenheit des Monochromatorkristalls ändert.

Gebogene Monochromatoren können in fokussierender Anordnung Röhre-Monochromator theoretisch einen grossen Öffnungswinkel ϵ_z^0 bzw. ϵ_x^0 von einer Stelle der Röhre aufnehmen. In nicht fokussierender Anordnung Monochromator-Kristall tritt solange keine Änderung ein, wie der Öffnungswinkel ϵ_z^0 des Monochromators nicht durch die Kristallgrösse beschnitten wird. Das ist aber stets zu vermeiden, wenn man den Kristall auf den Fokus legt [Fig. 2(a) und (b)]. Allerdings ist die Integration über z nun auch nicht mehr näherungsweise unabhängig von λ durchzuführen. Es ergibt sich aber, dass $\epsilon_x^0, \epsilon_z^0$ frei wählbar werden, die Steuerung des Wellenlängenbereichs erfolgt durch die Volumenintegration über z (vgl. Fig. 2). Man erhält mit $V = x_0 y_0 z_0$

$$I = \bar{R}d\omega \epsilon_x^0 \epsilon_z^0 F x_0 y_0 \int_0^{z_0} i[\lambda(z)] dz \quad (6)$$

Es ergibt sich damit folgender Vorteil für fokussierende Monochromatoren: in Gleichung (5) ist ϵ_x nicht frei wählbar, da ϵ_x^0 durch die Wellenlängenbeschränkung festgelegt ist. In Gleichung (6) ist auch ϵ_x^0 frei wählbar, die erforderliche Wellenlängenbeschränkung ergibt hier keinen Verlust, solange z_0 der Kristalle nicht kleiner ist als es das zulässige $\Delta\lambda/\lambda$ gemäss Gleichung (6) festlegt. Während also gemäss Gleichung (5) die Intensität mit sinkendem Volumen bei vorgegebenem $\Delta\lambda/\lambda$ abnimmt, bleibt sie gemäss Gleichung (7) solange konstant, wie die Länge z den Wellenlängenbereich $\Delta\lambda/\lambda$ nicht beschnidet. (z_0 kann für Röntgenstrahlen etwa bis 0,03 mm ohne wesentlichen Intensitätsverlust reduziert werden, wenn der Abstand $M-K$ (Fig. 2) etwa 200 mm beträgt.)

Dieser Vorteil gilt auch für Experimente mit Neutronen, falls eine hohe Wellenlängen- und Winkelauflösung verlangt wird.

Optimale Verfahren

Der Hauptvorteil liegt jedoch darin, dass man gemäss Fig. 2(c) auch mit Einkristallen fokussierend arbeiten

* Der Leser stosse sich nicht an der Verschiedenheit der Dimension, beide erhält man durch die Integration über die Öffnungswinkel, siehe dazu die einschl. Literatur.

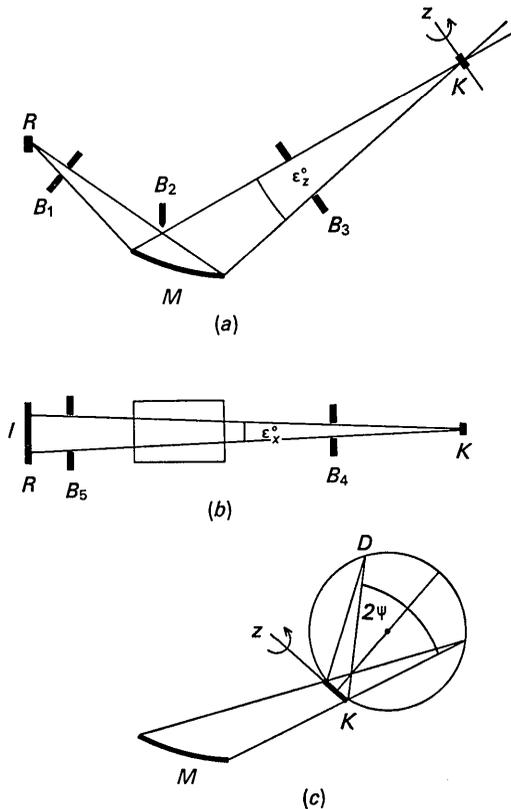


Fig. 2. Berechnung der Integralintensität und Fokussierungseigenschaften bei Anwendung von gebogenen Monochromatoren: (a) in der Fokussierungsebene (Aufriss), (b) senkrecht zur Fokussierungsebene (Grundriss), (c) Fokussierung nach dem equi-inclination Prinzip (ψ = Schichtlinienwinkel).

kann. Die Festsetzung von $\Delta\lambda/\lambda$ erfolgt gemäss Fig. 2(a) durch die Auswahl der Strichbreite des Fokus R . Im Falle der Röntgenstrahlen ergibt diese Einengung einen Intensitätsgewinn von ca. 75%, da die Anodenbelastung von ca. 100 Watt.mm⁻² auf 250 Watt.mm⁻² gesteigert werden kann. Es wird dann nur noch die α_1 -Linie der Eigenstrahlung ausgesiebt, was einem Intensitätsverlust von weniger als 30% entspricht. Dass auch die Eindringtiefe in den Monochromatorkristall sich auf $\Delta\lambda/\lambda$ auswirkt, wurde bereits mehrfach bemerkt. Sie ist für diese Diskussion aber unbedeutend. Da der Öffnungswinkel ε_x^0 für den Äquator oder eine beliebige, nach dem equi-inclination-Prinzip eingestellte Schichtlinie fokussiert wird, kann man durch Einengung des Öffnungswinkels ε_x^0 punkt- oder strichförmige Reflexe herstellen. Diese Einengung kann durch folgende Massnahmen erreichbar werden:

- (a) Begrenzung der Fokuslänge l des Strichfokus
- (b) Einführung einer Blende B_4 [Fig. 2(b)] (im geeigneten Abstand zwischen Kristall und Monochromator).

Der Öffnungswinkel ε_x^0 kann dagegen durch die Blende B_1 frei eingestellt werden, man wird dabei den Kristall so nahe an den Fokus heranrücken, dass die Länge z_0 der Kristalle den Öffnungswinkel ausfüllt. Dieses Verfahren ist anzuwenden, wenn man ein günstiges Verhältnis I_R/I_V haben will. Braucht man dagegen eine gut ausgeleuchtete Fläche, so kann man die Aufnahme durch Defokussierung von ε_x^0 und Aufziehen der Blende B_4 (bzw. Verlängern des Strichfokus) den Reflex auf beliebige Quadrat- oder Rechteckform bringen.

Fig. 3(a) zeigt eine auf diese Weise hergestellte Drehaufnahme von Quarz (Präparatgrösse $\approx 0,1 \times 0,1 \times 1$ mm), Fig. 3(b) und (c) gibt dagegen etwa 3,5 fach vergrösserte Ausschnitte der voll fokussierten Aufnahme wieder; auf Fig. 3(d) erkennt man aus der 20-fachen Ausschnittsvergrösserung, dass nur die schwachen Reflexe normal belichtet sind. Die starken Reflexe sind dagegen alle so stark (Belichtungszeit 30 Minuten) überbelichtet, dass bereits die diffusen Höfe der Bragg-Reflexe erfasst werden. Diese hohe Überbelichtung ist nur bei Aufnahmen mit so guter Fokussierung möglich weil der Streuuntergrund des Präparats extrem niedrig ist. Durch die Einengung der Strichfokuslänge der Röhre in beiden Dimensionen kann man bekanntlich α_2 eliminieren, und die 'Struktur' des Fokus selbst reduzieren. (Für Mo-Strahlung geht das wegen der mit der Eindringtiefe veränderten Wellenlänge nicht einwandfrei.) Die deutliche horizontale Inhomogenität ist durch ungleichmässige Flächenhelligkeit des Brennflecks der Röhre bedingt. Die erzielbare Auflösung beträgt nach unseren Erfahrungen $\Delta\theta = 10^{-4}$ Radian, wenn man den Abstand Kristall-Detektor auf die optimale Länge Kristallmonochromator-Fokus bringt.

Im allgemeinen wird die hohe Auflösung nicht benötigt (der Abstand Film-Kristall betrug 28,65 mm). Man kann also den Abstand zur Messstelle zweifellos auf 5–10 mm verkleinern, ohne die erforderliche Mess-

genaukeitsgrenze zu überschreiten. Man wird dies immer dann tun, wenn die Kristalllänge z_0 das erfordert. Diese Eigenschaften legen den Einsatz der gleichen Methode im Zählrohrverfahren nahe, wobei man bei kleinen Kristallen den Abstand Kristall-Detektorspalt am besten sehr klein hält, damit ε_x^0 voll ausgenutzt bleibt. Man passt den Abstand also an die verfügbare Kristalllänge an. Will man mit Spaltdetektoren arbeiten, so kann man das durch Änderung der Fokussierung von ε_x^0 oder grosses ε_x^0 leicht erreichen. Grosses ε_x^0 wirkt sich auf den Zeitbereich Δt , in dem der Reflex erscheint, kaum aus. Dagegen verbreitert ε_x^0 auch Δt der Interferenz. Für ε_x^0 existiert eine optimale Grösse, die etwa bei 10^{-2} Radian ($\approx 0.6^\circ$) liegen sollte.

Die Verwendung von Monochromatoren für quantitative Messungen galt im Röntgenfall immer als schwierig, weil der Kristall sich in einem 'Plateau' gleicher Intensität befinden muss, damit immer das gleiche Kristallvolumen erfasst wird. Dieses 'Plateau' kann durch den freien Öffnungswinkel mit Hilfe der Blende B_5 hergestellt werden [vgl. Fig. 2(b)]. Durch Aufziehen von B_5 verlängert man die homogene Strichfokuslänge am Ort des Kristalls.

Liegt der Monochromator gegenüber der Anordnung in Fig. 2 um 90° gedreht (Strichfokus parallel z), so ist die Ausleuchtung des Kristalls im allgemeinen nicht homogen zu halten; das spricht für die gewählte Anordnung als optimale monochromatische Möglichkeit für die Messung der Bragg-Reflexe an kleinen Kristallen.

Diese Erkenntnisse haben zum Bau einer evakuierbaren Kamera geführt, bei der die Kameraachse sehr genau parallel zum Schwerpunktstrahl des monochromatischen Bündels eingestellt werden kann; ferner ist die Lage des Kristalls (mit Film) zum Fokus durch Drehen um die Achse des Strahlengangs und Verschieben beliebig einstellbar (Anschläge zur Fixierung von wichtigen Stellungen). Eine solche Kamera liefert die sichersten Möglichkeiten, die Fokussierungseigenschaften von gebogenen Monochromatoren am besten auszunutzen. Man kann Reflexform und Auflösung bei gegebener Kristallgrösse ohne jede Schwierigkeit auf fast jeden gewünschten Wert einstellen. Fig. 3(a) und 3(b)–(c) geben zwei solcher Möglichkeiten wieder, selbstverständlich lassen sich auch Aufnahmen mit strichförmigen Reflexen bei beliebiger Kristallform herstellen. (Konstruktionseinzelheiten werden den interessierten Lesern auf Wunsch gern zugestellt.)

Der Leser wird zweifellos glauben, dass die Verwendung doppelt gebogener Monochromatoren besondere Vorteile liefert. Das ist jedoch nur für qualitative Messungen richtig, wenn der kleine Kristall nahe an den Fokus gesetzt wird. Beim Drehen des Kristalls ändert sich wegen der immer vorhandenen Inhomogenitäten von Röhrenbrennfleck und Monochromatorkristall leider die Ausleuchtung auch dann, wenn der Kristall voll 'umspült' ist und man erhält keine sichere quantitative Messung. Nur wenn man blättchenförmige Kristalle genügender Grösse und in verschiedenen Orien-

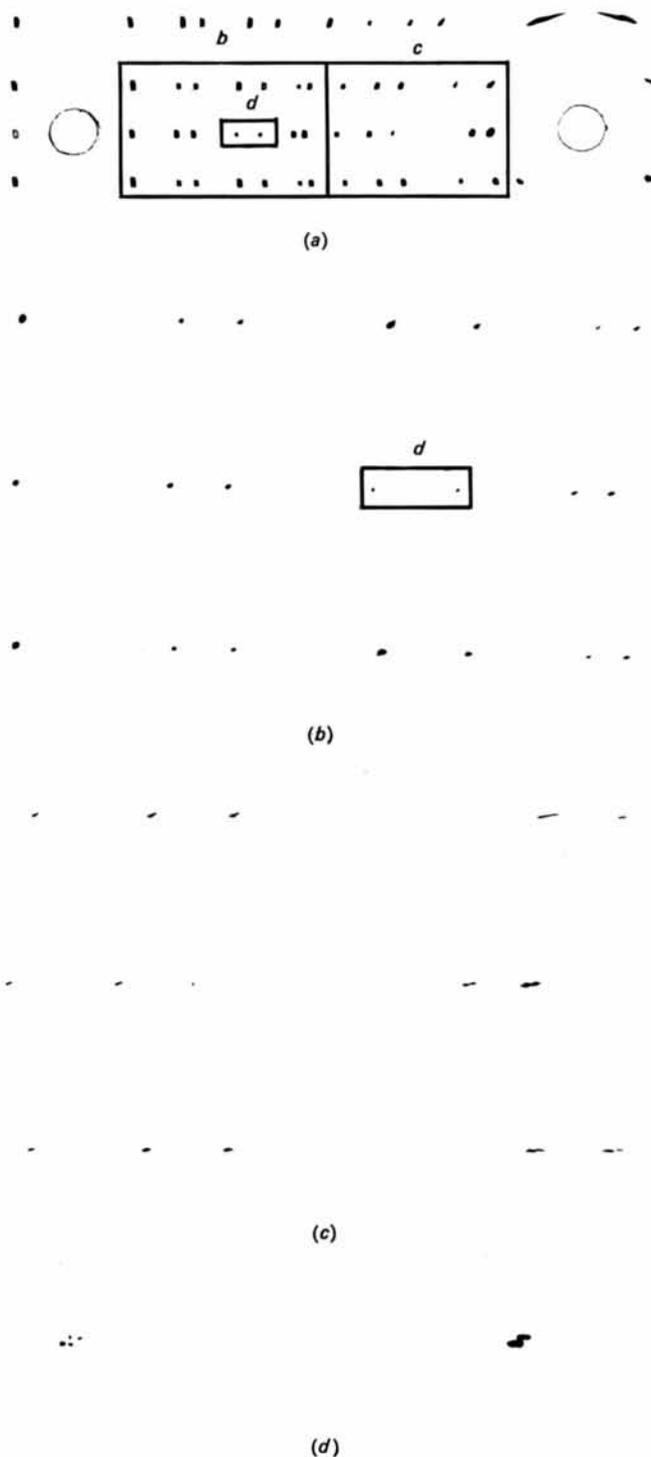


Fig. 3. Drehaufnahme um [001] von Quarz, $\psi=0^\circ$. Aufnahmedaten: Cu-K-Strahlung 40 kV 10 mA. Belichtungszeiten: (a) 8 Stunden, (b)–(d) 30 Minuten. (a) defokussiert mit grosser Fokusslänge der Röhre (*b*, *c*, *d* geben Ausschnitte an, die in 3(b)–(d) wiedergegeben sind) (b) 3,5-fache Vergrösserung des in 3(a) angegebenen Ausschnitts, jedoch vollfokussierte Aufnahme. (c) wie 3(b) für Ausschnitt *c*. (d) 20-fache Vergrösserung des Ausschnitts *d* der voll fokussierten Aufnahme 3(b). Die schiefe Lage des Dubletts ist durch die zusammengesetzte Dispersion des Monochromators (vertikal) und der Kammer (horizontal in der 0-ten Schichtlinie) bedingt.

tierungen herstellen kann, ergeben sich entscheidende Vorteile, da dann der volle Öffnungswinkel des Monochromators genutzt wird. Für die Praxis wird dieses Verfahren nur in speziellen Fällen anwendbar sein.

Zylindrisch gebogene Monochromatorkristalle stellen dagegen praktisch keine Forderung an die Form des Kristalls, die nicht erfüllbar wäre. Kristalle von z.B. $0,1 \times 0,05 \times 0,05$ mm haben bereits eine ausreichende Grösse, um quantitative Messung in noch erträglichen Messzeiten durchzuführen, wenn $\mu \cdot 0,005$ (cm) (μ = Absorptionskoeffizient) nicht klein gegen 1 ist. Die homogene Intensität muss nur senkrecht zur Drehachse gewährleistet sein, um eine sichere quantitative Messung zu ermöglichen, das ist aber nach den obigen Ausführungen durch den Verzicht auf die Fokussierung des Öffnungswinkels ϵ_x^0 leicht zu erfüllen.

Die Untersuchung von sehr kleinen Kristallen mit normalen Monochromatoren scheidet meist daran, dass man nicht verhindern kann, dass mehr Streumasse des Präparatträgers als vom zu untersuchenden Kristall durch den Primärstrahl getroffen wird. Bei fokussierenden Monochromatoren in der Anordnung gemäss Fig. 2 kann jedoch der Röntgenstrahl allein auf den Kristall konzentriert werden, da die Öffnungsbegrenzung von ϵ_x^0 sehr 'scharf' eingehalten werden kann. Bei extrem kleinen Kristallen empfiehlt es sich zur Vermeidung von Luftstreuung, den Strahlengang des Pri-

märstrahle ins Vakuum zu legen oder die gesamte Kamera zu evakuieren.

Die monochromatische Methode hat auch für grössere Kristalle kaum Nachteile gegenüber dem sonst üblichen polychromatischen Verfahren; sie gestattet wegen des grossen Abstands Röhre-Kristall bequeme Handhabung und liefert auch für Kristalle normaler Grösse den üblichen Methoden überlegene Resultate. Es ist bedauerlich, dass die gegenwärtige Diffraktometertechnik von diesen Vorzügen keinen Gebrauch macht; denn alle auf dem Markt befindlichen Geräte sind für das hier beschriebene Verfahren ungeeignet.

Diese Untersuchung wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms 'Strukturforschung' der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Ihr gebührt aufrichtiger Dank für die Bereitstellung von Monochromatoren und Kameras.

Literatur

- AZAROFF, L. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 413.
 DACHS, H. & STEHR, H. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 135.
International Tables for X-ray Crystallography (1962).
 Vol. III, S. 79–88. Birmingham: Kynoch Press.
 LADELL, J. & SPIELBERG, N. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 103.
 WOITSCHACH, J. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 471.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 23

The Crystal Structure of L-Ascorbic Acid, 'Vitamin C'. I. The X-ray Analysis

BY JAN HVOSLEF

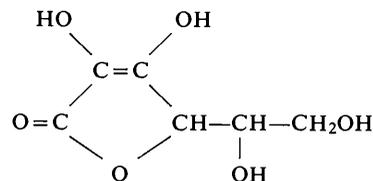
Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern-Oslo, Norway

(Received 7 January 1967)

The crystal and molecular structure of L-ascorbic acid has been determined and the parameters refined to a final *R* index of 5.0% by means of 1640 X-ray reflexions. The space group is $P2_1$ with the axes $a = 17.299$, $b = 6.353$, $c = 6.411$ Å and $\beta = 102^\circ 11'$. The four molecules in the unit cell are related in pairs by pseudo screw axes, and each molecule consists of an almost planar five-membered ring plus a side chain. The atomic distances are in general accordance with the accepted values for different hybridizations. The enediol group is planar, and one of the hydrogen atoms attached to an oxygen atom in this group is picked out as the probably protolytic one. All hydrogen bonds are intermolecular and consist partly of helices running along [001] and partly of isolated bonds. Evidence is found of systematic shortening of the C–H and O–H bonds when determined by X-ray diffraction compared with those found by neutron diffraction.

Introduction

Herbert, Hirst, Percival, Reynolds & Smith (1933) determined the chemical constitution of the substance isolated by Szent-Györgyi (1928) called hexuronic acid. Later the name was changed to ascorbic acid, as the substance was proved to be identical with the active factor in Holst & Frölich's (1907) cure of animals suffering from scurvy. In a series of chemical experiments they proved the substance to have the following structural formula:



which implies a carbon-carbon double bond in a five-membered ring. The acidic character of this compound ($pK_1 = 4.26$, $pK_2 = 11.64$) was explained by the enediol grouping. In an early X-ray investigation Cox (1932)