

# Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen

## II. Meßverfahren und Bestimmung der Elektronendichte in NaCl.

Von G. SCHOKNECHT

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem  
(Z. Naturforschg. 12 a, 983—996 [1957]; eingegangen am 3. September 1957)

Unter Benutzung der in Teil I\* dieser Untersuchungen dargestellten Methode wird die Strukturbestimmung von Steinsalz bei Zimmertemperatur vollständig durchgeführt. Als Meßorgan für die Bestimmung der RÖNTGEN-Intensitäten dient ein im Proportionalbereich betriebenes Zählrohr. Verwendet wird ein Spektrometer üblicher Bauart in Verbindung mit einem Quarzmonochromator. Sämtliche Messungen wurden mit kristallmonochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vorgenommen. Die erforderlichen Absorptionsmessungen und Messungen des integralen Reflexionsvermögens werden beschrieben und die Elektronendichteverteilung im Steinsalz wird unter Benutzung von insgesamt zehn Parametern angegeben. Eine Fehlerberechnung für die Dichteverteilungen wird durchgeführt. Der Vergleich der experimentell gefundenen Dichteverteilungen für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  mit theoretischen Kurven nach HARTREE und Umrechnung mittels DEBYE-Faktor zeigt, daß charakteristische Verschiebungen der Ladungsverteilungen im Kristallgitter stattgefunden haben, die in Richtung der von KOSSEL und FAJANS geforderten Verfestigung (tightening) des Anions und Lockerung (loosening) des Kations liegen.

### I. Das Röntgen-Spektrometer und die Intensitätsmeßeinrichtung

Das Spektrometer zur Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens von Kristallinterferenzen ist im Prinzip in Abb. 1 dargestellt.

Verwendet wurde für die Messungen durchweg  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, und zwar der Strichfokus einer Müller-MC-50-Röhre. Die Betriebsspannung für die RÖNTGEN-Röhre wurde durch Einweggleichrichtung und Glättung durch einen Kondensator von  $0,2 \mu\text{F}$

mögliche zeitliche Konstanz der Intensitäten wurde durch den Anschluß der gesamten Apparatur an den in der Maschinenhalle des Institutes aufgestellten elektronisch gesteuerten Maschinensatz erreicht, für den eine Spannungskonstanz von 0,1% angegeben wird. Konstante Betriebswerte stellten sich etwa eine

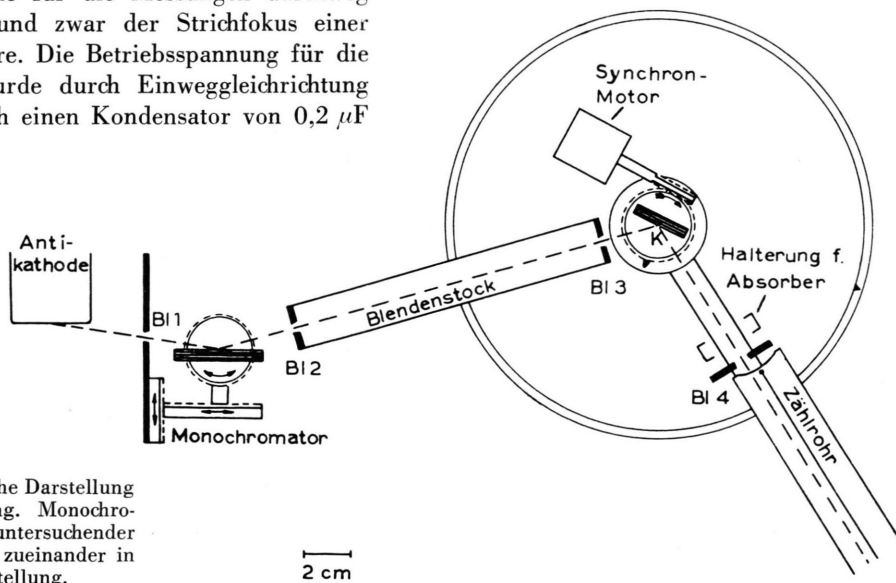


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung. Monochromator und zu untersuchender Kristall K stehen zueinander in ( $n, -m$ )-Stellung.

2 cm

erzeugt. Die Spannungsmessung erfolgte über einen Präzisionswiderstand von  $760 \text{ M}\Omega$ . Die für die Durchführung der Messungen erforderliche höchst-

Stunde nach dem Einschalten der Anlage ein. Ein noch verbleibender Gang der Intensitätswerte wurde durch wiederholtes Messen des Primärstrahls berücksichtigt.

\* R. HOSEMANN u. G. SCHOKNECHT, Z. Naturforschg. 12 a, 932 [1957], I. Auswertungsverfahren und Informationsanalyse. Im folgenden als I zitiert.

Die Monochromatisierung der RÖNTGEN-Strahlung, die durch die Blende Bl 1 auf einen Öffnungswinkel



von  $2^\circ$  begrenzt wird, erfolgt durch Reflexion an der (1011)-Fläche eines Quarzkristalls. Der Kristall ist in einem mit der Röhrenhaube verschraubten Gehäuse eingebaut und eine Justierung konnte nach den in Abb. 1 angedeuteten Richtungen erfolgen.

Quarz hat gegenüber anderen häufig verwendeten Monochromatorsubstanzen (z. B. Pentaerythrit) den Vorteil, daß es sich unter dem Einfluß der Luft und der RÖNTGEN-Strahlung kaum verändert. Zwar ist das integrale Reflexionsvermögen nicht so hoch wie bei einigen anderen Kristallen (RENNINGER<sup>1,2</sup>), aber infolge des dem Idealkristall nahekommenden Aufbaus werden scharfe Linien und damit große Maximalintensitäten geliefert, die für eine Verwendung als Monochromator wesentlich sind.

Das zur Messung der RÖNTGEN-Intensitäten dienende Zählrohr ist justierbar auf den Zählrohrarm montiert. Die Blende Bl 4 ist so weit geöffnet, daß zu jedem Zeitpunkt die gesamte von einer Netzebenenschar reflektierte Strahlung oder der Primärstrahl in das Zählrohr fällt.

Zur Messung der Primärstrahlleistung  $I_0 q$  wird der Kristall K zusammen mit dem Goniometerkopf entfernt und das Zählrohr in die 0-Stellung geschwenkt. Da die direkte Messung im Primärstrahl nicht möglich ist, werden in die Halterung vor Bl 4 geeichte Absorberfolien aus Aluminiumblech gebracht, um auf Intensitätswerte zu kommen, die mit den von dem Kristall reflektierten Intensitäten vergleichbar sind.

Das als Meßorgan dienende Zählrohr wurde im Proportionalbereich betrieben. Benutzt wurden Glocken-

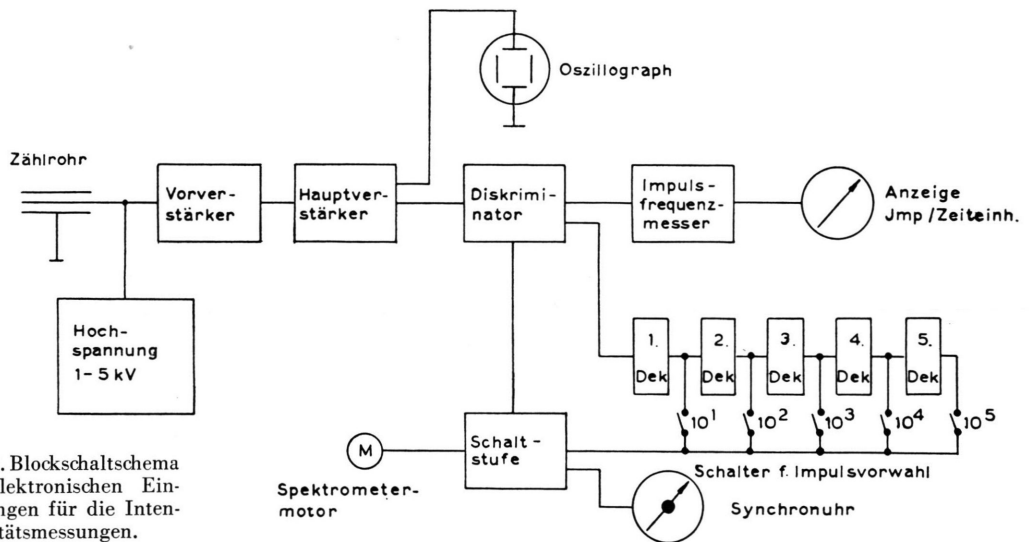


Abb. 2. Blockschaltenschema der elektronischen Einrichtungen für die Intensitätsmessungen.

Es gelang, eine ausgezeichnet reflektierende Kristallstelle zu finden, bei der die  $K\alpha_1$ - und die  $K\alpha_2$ -Linien gut getrennt waren. Diese beiden Linien wurden durch die Blenden Bl 2 und Bl 3 scharf ausgeblendet. Durch Blende Bl 3 erfolgt auch die vertikale Begrenzung des Primärstrahls. Der Blendenstock ist mit dem RÖNTGEN-Spektrometer, welches in der Institutswerkstatt gebaut wurde<sup>3</sup>, fest verschraubt. Die Justierung des Spektrometers in den Primärstrahl erfolgt so, daß eine an Stelle des Kristalls K auf den Goniometerkopf aufgesetzte Nadel genau getroffen wird. Der Antrieb für die Kristalldrehung geschieht durch einen Synchronmotor nach starker Unterersetzung über Schneckengetriebe. Benutzt wurden Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$  von  $1,309 \cdot 10^{-4}$  und  $3,273 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ . Die Prüfung der Konstanz der Drehgeschwindigkeit wurde lichtoptisch durch Aufsetzen eines Spiegels auf den Goniometerkopf vorgenommen.

<sup>1</sup> M. RENNINGER, Phys. Verh. 3, 82 [1952].

<sup>2</sup> M. RENNINGER, Z. Krist. 107, 464 [1956].

zählrohre (Type IZ/K der Fa. Siemens), die sich für unser Anwendungsgebiet bewährt haben. Das Auftreten der Restspitze (s. DOWLING, HANDEE, KOHLER und PARRISH<sup>4</sup>) wirkte sich bei unseren Messungen nicht störend aus, da stets beide Impulssorten zusammen gezählt wurden.

Die gesamte elektronische Apparatur, die zur Messung der RÖNTGEN-Intensitäten bzw. zur Zählung der einfallenden Quanten aufgebaut wurde, ist schematisch in Abb. 2 angedeutet. Verwendet wurde ein Impulshöhen-diskriminator, d. h. ein Diskriminator, der nur Impulse durchläßt, die von Quanten herrühren, deren Energie ein bestimmtes einstellbares Niveau überschreitet. Die Anwendung eines Einkanal-diskriminators war nicht erforderlich, da stets monochromatische Strahlung benutzt wurde. Der wesentliche Vorteil der Verwendung des Diskriminators liegt in der Reduzierung des Störuntergrundes.

<sup>3</sup> Dem Leiter der Werkstatt, Herrn SCHULZ, danke ich für die gewissenhafte Ausführung der feinmechanischen Arbeiten.

<sup>4</sup> P. W. DOWLING, C. F. HANDEE, T. R. KOHLER u. W. PARRISH, Philips techn. Rdsch. 9, 259 [1956/57].

Mit Hilfe des elektronischen Dekadenzählers wurden zwei Meßverfahren durchgeführt:

a) Mit der Synchronuhr wird die Zeit bestimmt, in der eine vorgewählte Anzahl von Impulsen eintrifft (Bestimmung der Primärstrahlleistung mit vorgegebenem Fehler).

b) Der Zähler wird gleichzeitig mit dem Synchronmotor für die Kristalldrehung für eine bestimmte Zeit eingeschaltet und zählt die während dieser Zeit einfallenden Impulse (Durchmessung der Reflexionskurve).

Außerdem ist noch die direkte Anzeige der pro Zeiteinheit einfallenden Impulse sowie die oszillo-graphische Beobachtung möglich.

## 2. Absorptionsmessungen

Zur definierten Schwächung des Primärstrahls waren geeichte Absorber erforderlich. Die Bestimmung der Schwächungsverhältnisse mußte vor den eigentlichen Kristallmessungen vorgenommen werden. Als Absorbereinheiten dienten Al-Folien, die aus einem Band herausgeschnitten waren, dessen Stärke ungefähr 0,3 mm betrug. Die Dicke erwies sich als genügend gleichmäßig.

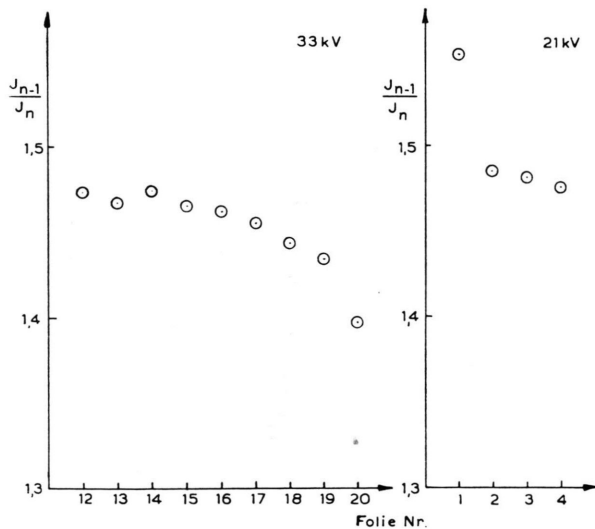


Abb. 3. Ergebnis der Absorptionsmessungen an Al-Folien bei 33 und 21 kV. Aufgetragen ist das gemessene Verhältnis  $I_{n-1}/I_n$ , wenn sich  $n$  Folien im Strahlengang befinden ( $I_0$  Primärstrahlintensität).

Es wurden zunächst Absorptionsmessungen mit monochromatischer Strahlung bei verschiedenen Spannungen an der RÖNTGEN-Röhre durchgeführt.

Das Ergebnis derartiger Messungen bei 33 kV und 21 kV zeigt Abb. 3. Bei 33 kV treten mit steigender Absorberdicke in steigendem Maße harte Strahlungsanteile auf, die von der halben Wellenlänge herühren, wie RENNINGER<sup>5</sup> bereits gezeigt hat. Bei 21 kV müssen dagegen weiche Strahlungsanteile vorhanden sein, die im wesentlichen bereits von der ersten Folie absorbiert werden. Als endgültiger Wert wurde für alle späteren Messungen eine Anregungsspannung von 27 kV gewählt, da dann das Schwächungsverhältnis für alle Folien konstant war (vgl. Abb. 4).

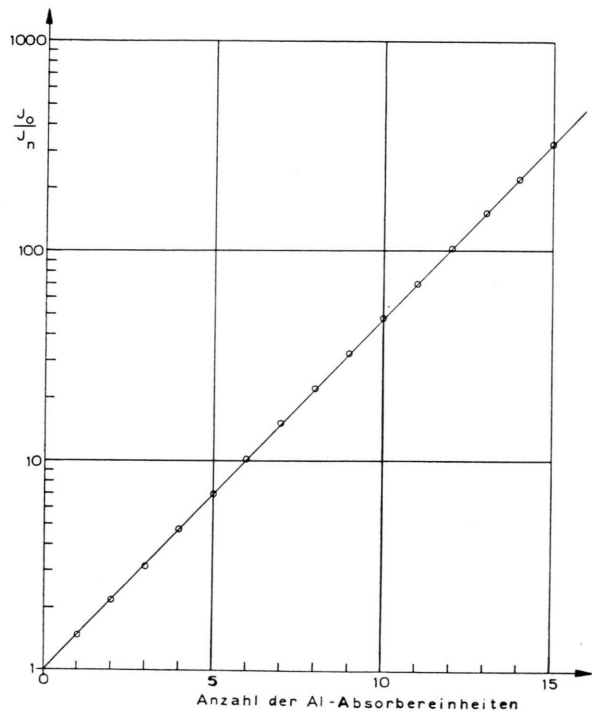


Abb. 4. Verlauf des Quotienten  $I_0/I_n$ , gewonnen durch Aneinanderreihung der Meßwerte an Einzelfolien bei 27 kV.

Weitere Messungen dienen der Bestimmung des Auflösungsvermögens der Zählapparatur. Dazu wurde das bekannte Schwächungsverhältnis einer oder mehrerer Absorbereinheiten bei verschiedenen Primärintensitäten gemessen. Das Ergebnis war, daß Zählverluste, die größer als 1% waren, erst auftraten, wenn die mittlere Zählrate 2000 Imp./sec überschritt. Zur Vermeidung von Korrekturen wurde daher stets darauf geachtet, daß diese Zählrate nicht überschritten wurde.

<sup>5</sup> M. RENNINGER, Acta Cryst. 5, 711 [1952].

Zur Messung der Primärstrahlintensität wurde im folgenden immer ein Päckchen von 15 Absorber-einheiten in den Strahlengang gebracht. Da der Fehler dieses Schwächungsverhältnisses alle Messungen systematisch beeinflusst, wurden zur Bestimmung dieses Wertes zwei Methoden angewendet. Einerseits wurden alle Folien zusammen vermessen, andererseits wurde das Verhältnis durch Multiplikation der an den Einzelfolien bestimmten Werte gewonnen. Unter Berücksichtigung des 0-Effektes des Zählers ( $0,471 \pm 0,015$  Imp./sec) ergaben beide Methoden in guter Übereinstimmung

$$I_0/I_{15} = 336 \pm 6.$$

Außerdem mußte der Absorptionskoeffizient  $\mu_0$  von NaCl bestimmt werden. Denn wie BRILL und Mitarb.<sup>6</sup> betonen, stellt der aus Tabellenwerten für Atome berechnete Absorptionskoeffizient eines zusammengesetzten Kristalls meist eine obere Grenze für den wirklichen  $\mu_0$ -Wert des Realkristalls dar. Hierzu wurden Kristallplatten verschiedener Stärke verwendet, die aus künstlich gezogenen Kristallblöcken herausgespalten wurden und durch Schleifen auf gleichmäßige Dicke gebracht worden waren. Als Mittelwert ergab sich

$$\mu_{0 \text{ NaCl}} = 16,95 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. Die Messung des integralen Reflexionsvermögens

Als Kristallmaterial für die Messungen diente künstliches Steinsalz. Außer der als Spaltfläche vorhandenen (100)-Fläche wurden Kristalle verwendet, bei denen die (110)-, (111)- und (221)-Fläche angeschliffen waren<sup>7</sup>.

Die Oberflächenbehandlung, die zur Herstellung eines möglichst vollkommenen Mosaikkristalls nötig ist, wurde an den (100)-Kristallen selbst vorgenommen. Zunächst wurden die Flächen mit verschiedenen Sorten Schmirgelpapier vorgeschliffen und danach auf Papier, das auf einer Glasscheibe lag, mit  $\alpha$ -Korund (M 3, Feldmühle A.G.) und Alkohol auf Hochglanz poliert. Da stets in Oberflächenreflexion gemessen wurde, brauchte nur eine Fläche behandelt zu werden.

<sup>6</sup> R. BRILL, H. C. GRIMM, C. HERMANN u. CL. PETERS, *Ann. Phys.*, Lpz. **34**, 393 [1939].

Die Durchführung der Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens sei an dem Beispiel einer Messung des (442)-Reflexes dargestellt.

Die Messung erfolgte an dem (221)-Kristall, und die Betriebsdaten der RÖNTGEN-Apparatur waren 27 kV und 10 mA. Zunächst wurde der durch 15 Folien geschwächte Primärstrahl vermessen, indem die Zeit bestimmt wurde, in der  $10^5$  Impulse registriert wurden.

$$I_{15} : 10^5 \text{ Imp. in } 470,5 \text{ sec oder } 212,5 \text{ Imp./sec.}$$

Anschließend wurde das Zählrohr in die Stellung  $2\vartheta_{442}$  ( $= 44,48^\circ$ ) geschwenkt, der Goniometerkopf mit dem Kristall aufgesetzt und ein Winkel  $\alpha$  (Winkel zwischen Primärstrahl und Kristalloberfläche) eingestellt, bei dem der Kristall noch nicht reflektiert. Dann wurde der Synchronmotor zusammen mit dem Zähler solange eingeschaltet, bis sich der Kristall über einen Winkelbereich von  $\Delta\alpha_1 = 1,125^\circ$  gedreht hatte. Motor und Zähler wurden dann abgeschaltet und die Anzahl der registrierten Impulse notiert (Abb. 5 und Tab. 1). Nachdem der Dekadenzähler wieder auf 0 gestellt worden war, wurde der nächste Winkelbereich  $\Delta\alpha_2$  überstrichen usw.

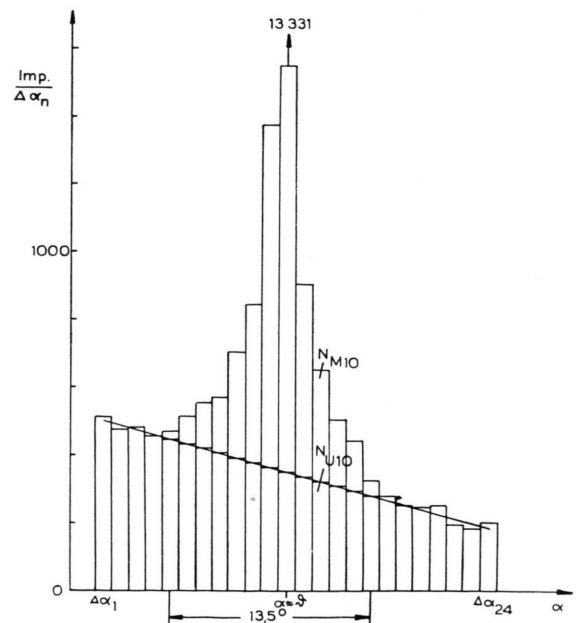


Abb. 5. Graphische Darstellung der Meßwerte aus Tab. 1 mit interpoliertem Untergrund (—) nach Gl. (1).

<sup>7</sup> Diese wurden von der Fa. Halle, Berlin, hergestellt. Weiteres Kristallmaterial wurde uns von Prof. RENNINGER und vom II. Physikalischen Institut (Prof. GOBRECHT) der Technischen Universität Berlin freundlicherweise zur Verfügung gestellt.



$n$	$i$	$\frac{\text{Imp.}}{\Delta\alpha_n}$ $N_{Mi}$	$\frac{\text{Imp.}}{\Delta\alpha_n}$ $N_{Ui}$	$\frac{\text{Imp.}}{\Delta\alpha_n}$ $N_{Mi}-N_{Ui}$
1		512		
2		477		
3		481		
4		454		
5		445		
6	1	470	435	35
7	2	513	422	91
8	3	553	409	144
9	4	570	396	174
10	5	706	383	323
11	6	846	370	476
12	7	1379	357	1022
13	8	13331	344	12987
14	9	908	331	577
15	10	652	318	334
16	11	505	305	200
17	12	445	292	153
18	13	328	280	48
19	14	280	266	14
20		253		
21		249		
22		252		
23		198		
24		182		
25		201		

Tab. 1. Meßwerte zur Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens; Reflex (442).

Das Verfahren wurde, nachdem das Maximum des Reflexes überschritten war, solange fortgesetzt, bis wieder der Untergrund erreicht wurde. Bei dem angeführten Beispiel ergaben sich die in Abb. 5 angegebenen Werte.

Der Untergrund wurde dann über den Bereich des Kristallreflexes interpoliert und in Abb. 5 eingetragen. Da die Streustrahlung auch proportional zu  $v$  ist, wird als Interpolationsfunktion der winkelabhängige Anteil von (I, 11) verwendet. Dieser Anteil lautet nach Einführung des Streuwinkels  $2\vartheta$  und des Winkels  $\alpha$

$$\Phi(\alpha) = \frac{\sin 2\vartheta - \cos 2\vartheta \operatorname{tg} \alpha}{\sin 2\vartheta + (1 - \cos 2\vartheta) \operatorname{tg} \alpha}. \quad (1)$$

Diese Funktion hat für konstantes  $2\vartheta$  zwischen 0 und  $\alpha = 2\vartheta$  einen nahezu linear abfallenden Verlauf. Es genügt daher also, den Untergrund linear zu interpolieren.

Von den zu dem Kristallreflex gehörenden Meßpunkten  $N_{Mi}$  ( $i=1, \dots, 14$ ) wurden dann die interpolierten Untergrundwerte  $N_{Ui}$  abgezogen. Die Summe aller  $(N_{Mi} - N_{Ui})$  stellt dann (bis auf einen Faktor, der aber nach Division durch  $I_0 q$  heraus-

fällt) die durch (I, 20) definierte Größe  $E$  dar. In unserem Fall ergibt sich:

$$E = 16\,578 \text{ Impulse.}$$

Der statistische Fehler von  $E$  ist nach dem  $\sqrt{N}$ -Gesetz (vgl. PARRISH<sup>8</sup>)

$$\Delta E/E = \pm \sqrt{\Sigma(N_{Mi} + N_{Ui}) / \Sigma(N_{Mi} - N_{Ui})}.$$

Dieser beträgt bei dem gewählten Beispiel  $\pm 1\%$ .

Im Anschluß an die Reflexmessung wurde nochmals die Primärstrahlleistung vermessen und aus beiden Werten das Mittel gebildet und der 0-Effekt abgezogen. Es ergab sich

$$(I_{15} q)_{\text{kor}} = 212,1 \text{ Imp./sec}$$

und damit für die Leistung des ungeschwächten Primärstrahls

$$I_0 q = 336 \cdot 212,1 = 7,12 \cdot 10^4 \text{ Imp./sec}$$

und für das integrale Reflexionsvermögen

$$R_i = \frac{E \omega}{I_0 q} = \frac{16578 \cdot 1,309 \cdot 10^{-4}}{7,12 \cdot 10^4} = 3,045 \cdot 10^{-5}.$$

#### 4. Meßergebnisse

In der beschriebenen Art wurden eine Anzahl von NaCl-Reflexen bei Zimmertemperatur vermessen. Sämtliche Messungen wurden mit monochromatischer Strahlung vorgenommen und waren Absolutmessungen.

Der Behandlung der Frage, ob Unsymmetrien der Ladungsverteilung der Ionen im Kristallverband experimentell nachweisbar sind, wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Eine genaue Prüfung ist dort möglich, wo verschieden indizierte Reflexe zum gleichen  $|b|$ -Wert gehören. Die ersten starken NaCl-Reflexe, bei denen das der Fall ist, sind die Reflexe (600) und (442). Die Bestimmung des Reflexionsvermögens dieser beiden Reflexe wurde daher besonders genau vorgenommen und zur Verkleinerung der Fehler eine größere Anzahl von Messungen durchgeführt. Die einzelnen Meßergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Als Mittelwerte ergeben sich aus den Angaben von Tab. 2

$$R_{i600} = (3,13_0 \pm 0,02) \cdot 10^{-5},$$

$$R_{i442} = (3,06_4 \pm 0,02_5) \cdot 10^{-5}.$$

<sup>8</sup> W. PARRISH, Philips techn. Rdsch. 17, 317 [1956].

$R_{600} \cdot 10^{-5}$	Kristall	$R_{442} \cdot 10^{-5}$	Kristall
3,11	1	2,99	4
3,02	2	3,04	4
3,07	2	3,04 <sub>5</sub>	4
3,20	3	3,20	4
3,08 <sub>5</sub>	3	3,14	4
3,16	2	3,00 <sub>5</sub>	4
3,10 <sub>5</sub>	2	3,06	4
3,07	2	3,03	4
3,19	2		
3,20	2		
3,23	2		
3,20	2		
3,05	2		

Tab. 2. Einzelergebnisse der Messungen des integralen Reflexionsvermögens von (600) und (442).

Vergleicht man die beiden Mittelwerte relativ zueinander, so zeigt sich eine Abweichung von etwa 2% (d. h. der  $F$ -Werte um 1%)<sup>9</sup>.

Dieser Unterschied im Reflexionsvermögen, der allerdings kaum die Meßfehlergrenzen überschreitet, deutet darauf hin, daß im Kristallverband minimale Abweichungen von kugelsymmetrischer Ladungsverteilung der Ionen möglich sind.

Die für die Bestimmung der Größe  $Q$  aus (I, 26) erforderliche Messung des Extinktionsfaktors  $g$  wurde nicht vorgenommen, sondern der nach dem Verfahren von BRAGG, JAMES und BOSANQUET<sup>10</sup> bestimmte Wert von  $g = 320$  übernommen, da der Einfluß der Extinktion bei der Messung in Oberflächen-

reflexion nicht so erheblich wie im Durchstrahlungsfall ist (vgl. RENNINGER<sup>5</sup>). Die Extinktionskorrektur beträgt z. B. bei dem Reflex (600) etwa 2% und ist bei den Reflexen, deren  $R_i$ -Werte kleiner sind, völlig zu vernachlässigen.

Gleichzeitig wurde bei dem in Tab. 2 angegebenen (600)-Reflex geprüft, ob sich verschiedene Kristall-exemplare in ihrem integralen Reflexionsvermögen unterscheiden. Es ist daher in einer besonderen Spalte auch der Kristall gekennzeichnet, an dem die Messung vorgenommen wurde (1 Kristall von Prof. RENNINGER, 2 und 4 von der Fa. HALLÉ geliefertes NaCl, 3 in der Technischen Universität hergestellter Kristall). An 1 und 3 wurde das im vorigen Abschnitt beschriebene Schleif- und Polierverfahren durchgeführt, während 2 und 4 den besten Polierverfahren unterworfen wurden, die der Fa. HALLÉ möglich sind. Ein Einfluß des Kristallexemplars bzw. der Oberflächenbehandlung auf das Meßergebnis kann nach den Angaben von Tab. 2 nicht festgestellt werden.

In Tab. 3 sind die Meßergebnisse und die daraus berechneten Werte mitgeteilt. Für die Strukturamplituden der NaCl-Reflexe gilt

$$\begin{aligned}
 f(b_h) &= 4 F_{\text{Na}+\text{Cl}} = 4(F_{\text{Cl}} + F_{\text{Na}}) \quad \text{für } h, k, l \text{ gerade,} \\
 f(b_h) &= 4 F_{\text{Cl}-\text{Na}} = 4(F_{\text{Cl}} - F_{\text{Na}}) \quad \text{für } h, k, l \text{ ungerade,} \\
 f(b_h) &= 0 \quad \text{für } h, k, l \text{ gemischt,}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(hkl)	$\frac{\text{Å}^{-1}}{ b }$	Krist.	$\varphi$	$R_i$	$Q$	$\vartheta$ -Faktor	$F$	$\pm \Delta F$	$\pm \frac{\Delta F}{F}$
(111)	0,308	(111)	0,0	$4,69_5 \cdot 10^{-5}$	$1,64_0 \cdot 10^{-3}$	4,50	5,05	0,09	1,8
(200)	0,356	(100)	0,0	$4,76_5 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	3,87	20,50	0,82	4,0
(222)	0,615	(111)	0,0	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	2,15 <sub>5</sub>	13,80	0,59	4,3
(400)	0,710	(100)	0,0	$1,10_3 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	1,81	12,46	0,19	1,5
(331)	0,775	(110)	13,3	$8,39 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	1,63 <sub>1</sub>	2,58	0,03	1,2
(333)	0,923	(111)	0,0	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$1,52_7 \cdot 10^{-4}$	1,31 <sub>5</sub>	2,85	0,07	2,3
(600)	1,066	(100)	0,0	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$1,08_3 \cdot 10^{-3}$	1,08 <sub>1</sub>	8,37 <sub>5</sub>	0,09	1,1
(442)	1,066	(221)	0,0	$3,06_4 \cdot 10^{-5}$	$1,06_0 \cdot 10^{-3}$	1,08 <sub>1</sub>	8,27 <sub>5</sub>	0,10	1,2
(533)	1,165	(111)	14,5	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$8,48 \cdot 10^{-5}$	0,959	2,48 <sub>5</sub>	0,06	2,3
(444)	1,232	(111)	0,0	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$	0,886	6,72	0,13	2,0
(551)	1,269	(110)	8,1	$2,53_2 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	0,849	2,35 <sub>5</sub>	0,08	3,2
(800)	1,442	(100)	0,0	$7,48_5 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	0,721	4,97	0,10	2,1
(555)	1,539	(111)	0,0	$7,41 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	0,644	1,65 <sub>5</sub>	0,10	5,8
(771)	1,770	(110)	5,8	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,544	1,24	0,12	10,0
(1000)	1,778	(100)	0,0	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$	0,542	2,88	0,05	1,7
(666)	1,846	(111)	0,0	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,523	2,89	0,11	3,9
(1200)	2,133	(100)	0,0	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$	0,524	1,56	0,09	6,0
(777)	2,153	(111)	0,0	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	0,530	0,62	0,06	10,0
(1400)	2,490	(100)	0,0	$1,60 \cdot 10^{-7}$	$5,42 \cdot 10^{-6}$	0,845	0,69	0,04	5,8

Tab. 3. Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Reflexmessungen an NaCl.

<sup>9</sup> Der absolute Fehler der Mittelwerte ist natürlich höher, da der bei der Bestimmung der Primärstrahlleistung auftretende Fehler berücksichtigt werden muß.

<sup>10</sup> W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. 41, 309 [1921].

wobei die  $F$ -Werte auf eine Formeleinheit bezogen sind. In Spalte 1 und 2 ist der Reflex und der entsprechende  $|b|$ -Wert angegeben. Spalte 3 kennzeichnet die Netzebene, die bei dem Kristall angeschlossen war, an dem die Messungen vorgenommen wurden. In Spalte 4 ist der Winkel zwischen Netzebenennormale und Oberflächennormale angegeben. In Spalte 5 ist der Mittelwert der gemessenen  $R_i$ -Werte angegeben und in Spalte 6 die nach (I, 26) unter Verwendung des gemessenen Wertes  $\mu_{0, \text{NaCl}}$  und  $g = 320$  berechnete Größe  $Q$ . Der Wert des  $\vartheta$ -abhängigen Anteils von (I, 24) ist in Spalte 7 wiedergegeben. Gl. (I, 24) berücksichtigt aber noch nicht den Einfluß der Vorpolarisation der RÖNTGEN-Strahlung am Monochromator. Nach der kinematischen Theorie lautet der korrigierte Polarisationsfaktor

$$P_{\text{kin}} = \frac{1 + \cos^2 2 \vartheta_{\text{Mo}} \cos^2 2 \vartheta}{1 + \cos^2 2 \vartheta_{\text{Mo}}},$$

wobei  $\vartheta_{\text{Mo}}$  der  $\vartheta$ -Wert der Reflexion am Monochromator ist. Da aber der als Monochromator verwendete Quarzkristall dem Idealkristall recht nahekommt, wurde als Polarisationsfaktor der Mittelwert aus dem für die kinematische Theorie und dem für die dynamische Theorie gültigen Wert benutzt:

$$P_{\text{dyn}} = \frac{1 + |\cos 2 \vartheta_{\text{Mo}}| \cos^2 2 \vartheta}{1 + |\cos 2 \vartheta_{\text{Mo}}|}.$$

Der in Spalte 7 angegebene  $\vartheta$ -Faktor lautet dann

$$f(\vartheta) = \frac{P_{\text{kin}} + P_{\text{dyn}}}{2} \frac{1}{\sin 2 \vartheta}. \quad (3)$$

Da die Strukturamplituden reell und positiv sind, bereitet das Phasenproblem, d. h. die Berechnung der  $F$ -Werte aus  $Q$  keine Schwierigkeiten. Die unter Verwendung von Tabellenwerten (D'ANS und LAX<sup>11</sup>) aus (I, 24) mit (2) berechneten  $F$ -Werte sind in Spalte 8 angegeben.

Die Fehlerangaben in Spalte 9 und 10 wurden im allgemeinen aus den mittleren Fehlern der Mittelwerte und Berücksichtigung des bei der Bestimmung der Primärstrahlleistung aufgetretenen Fehlers berechnet. In einigen Fällen (besonders bei den schwachen Reflexen) wurde der Fehler auch mit Hilfe des statistischen Fehlers berechnet.

Angenommen wurde, daß sämtliche Werte frei von Umweganregung sind, was in verschiedenen

Fällen geprüft wurde, und daß bei den Messungen keine Maxima auftreten, die durch gekoppelte thermische Gitterschwingungen entstehen können<sup>12</sup>.

In Tab. 4 wird schließlich ein Vergleich unserer Messungen mit denen von BRILL und Mitarb.<sup>6</sup>, RENNIGER<sup>5</sup> sowie WITTE und WÖLFEL<sup>14</sup> durchgeführt.

(hkl)	BRILL	RENNIGER	WITTE-WÖLFEL	eigene Werte
(111)	4,36	4,81	4,71	5,05
(200)	19,65	20,55	20,19	20,50
(222)	14,01	14,35	14,42	13,80
(400)	12,24	12,52	12,45	12,46
(331)	2,28	2,52	2,49	2,58
(333)	2,27	2,55	2,64	2,85
(600)	7,18	7,85	8,00	8,38
(442)	7,10	—	8,00	8,28
(533)	2,04	—	2,30	2,49
(444)	5,72	6,17	6,20	6,72
(551)	2,08	—	2,19	2,36
(800)	4,03	4,74	4,68	4,97
(555)	1,87	1,71	1,77	1,67
(771)	1,01	—	1,34	1,24
(1000)	2,30	2,58	2,73	2,88
(666)	2,01	2,40	2,58	2,89
(1200)	1,13	—	1,50	1,56
(777)	0,83	—	0,74	0,63
(1400)	0,65	—	0,73	0,70

Tab. 4. Vergleich der Messungen anderer Autoren mit eigenen Werten ( $F$ -Werte).

## 5. Berechnung der Elektronendichteverteilung

Die graphische Darstellung der experimentell bestimmten  $F(b_h)$ -Werte als Funktion von  $|b|$  gibt Abb. 6. Die Meßpunkte, die sich nach (2) in zwei Gruppen einteilen lassen, wurden durch zwei glatte Kurven  $F_1$  und  $F_2$  verbunden. Wie in I, Abschnitt 2, gezeigt wurde, spielt es für die Berechnung der Elektronendichteverteilung  $\varrho_\infty$  keine Rolle, welche Werte  $F_1$  und  $F_2$  außerhalb der Meßpunkte haben. Einfachheit halber ist es aber (wie sich weiter unten zeigt) zweckmäßig, die Meßpunkte möglichst einfach durch  $F_1$  und  $F_2$  auszugleichen. Die Funktionswerte für  $|b| \rightarrow 0$  bleiben zunächst noch offen, da sie ebenso wie die Werte für  $|b| > 2,5 \text{ \AA}^{-1}$  außerhalb des Meßbereiches liegen.

Die Funktionswerte der Kurven  $F_1$  und  $F_2$  wurden in dem Meßbereich tabellarisch erfaßt (es ge-

<sup>11</sup> J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag, Berlin 1949.

<sup>12</sup> Das Auftreten der sog. *extra Laue spots* wird demnach nicht berücksichtigt, da diese auch tatsächlich nicht beobachtet wurden. Die Gitterschwingungen werden demnach

als statistisch unabhängig voneinander angenommen, was auch in der DEBYESchen Theorie des Temperatureinflusses in ihrer ursprünglichen Form (DEBYE<sup>13</sup>) vorausgesetzt wird.

<sup>13</sup> P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. 43, 49 [1914].

<sup>14</sup> H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. Phys. Chem. 3, 296 [1955].

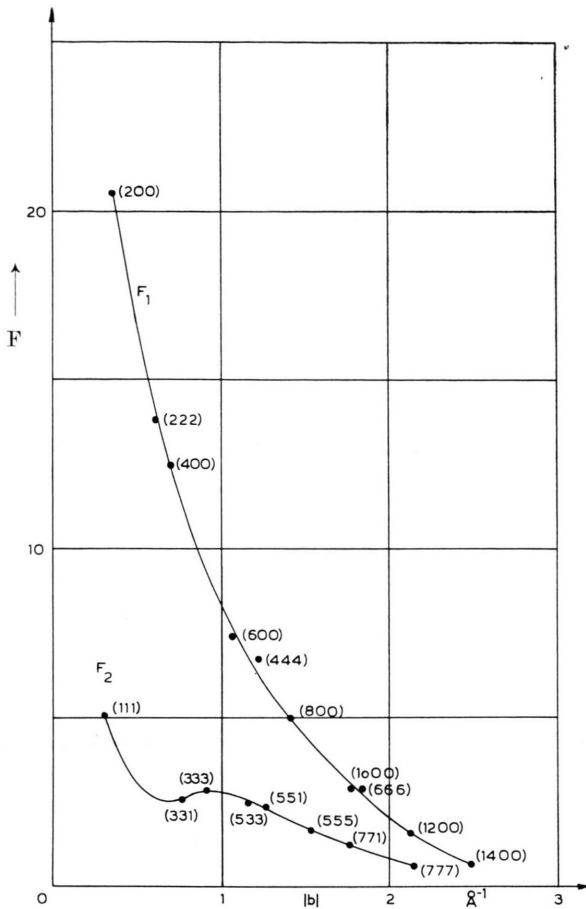


Abb. 6. Graphische Darstellung der experimentell bestimmten  $F(b_h)$  (●●●) und die beiden Ausgleichskurven  $F_1$  und  $F_2$  (—).

nügte die Funktionswerte im Abstand  $|\Delta b| = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  zu nehmen) und dann durch Bildung von

$$\frac{1}{2}(F_1 + F_2) = F_{Cl^-}, \quad \frac{1}{2}(F_1 - F_2) = F_{Na^+} \quad (4)$$

die beiden Funktionen  $F_{Cl^-}$  und  $F_{Na^+}$  gewonnen. Die so erhaltenen Funktionen sind logarithmisch gegen  $b^2$  in Abb. 7 aufgetragen. Man sieht, daß die lineare Extrapolation der durch die Ablesepunkte dargestellten Funktionen nach  $b^2 \rightarrow 0$  möglich ist. Es ergeben sich die Werte

$$F_{Cl^-}(0) = 17,6 \pm 4\% \quad \text{und} \quad F_{Na^+}(0) = 9,9 \pm 4\%,$$

die nach (I, 31) der Gesamtladung von  $Cl^-$  und  $Na^+$  gleich sind<sup>15</sup>. Diese Werte wurden in Abb. 7 durch Pfeile gekennzeichnet.

<sup>15</sup> Die Fehlerangabe von  $\pm 4\%$  entspricht der Breite des weiter unten beschriebenen Fehlerbandes. Da die gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretischen

Ferner ersieht man aus Abb. 7, daß die Punkte, die  $F_{Cl^-}$  bzw.  $F_{Na^+}$  darstellen, für  $b^2 > 2 \text{ \AA}^{-2}$  in Gerade einmünden, die eingezeichnet wurden und mit  $G_{1Cl^-}$  bzw.  $G_{1Na^+}$  bezeichnet sind. Das bedeutet, daß für größere  $|b|$ -Werte  $F_{Cl^-}$  bzw.  $F_{Na^+}$  ausgezeichnet durch eine GAUSS-Kurve angenähert werden kann. Die Parameter der GAUSSSchen Kurven sind aus Abb. 7 zu entnehmen

$$G_{1Cl^-} = 8,70 e^{-(\pi 0,214 b)^2}, \quad G_{1Na^+} = 4,10 e^{-(\pi 0,221 b)^2}.$$

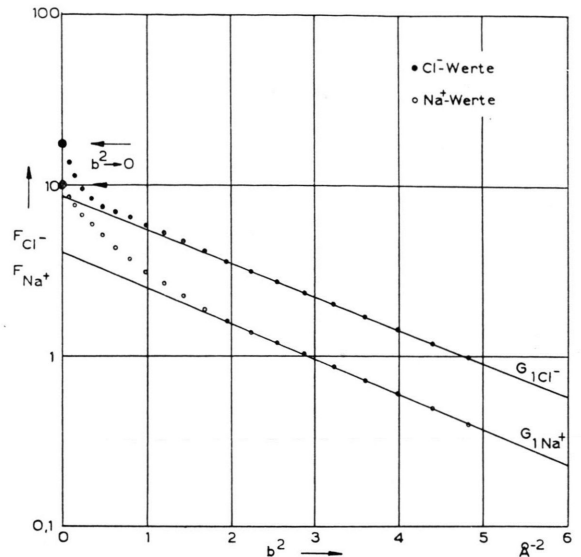


Abb. 7.  $(\log F - b^2)$ -Darstellung der nach Gl. (4) gewonnenen Funktionen  $F_{Cl^-}$  und  $F_{Na^+}$  (Punkte) und die Extrapolationskurven  $G_{1Cl^-}$  und  $G_{1Na^+}$  (—).

In den in Abb. 7 eingezeichneten Punkten wurden im folgenden die Differenzen

$$\Delta G_{1Cl^-} = F_{Cl^-} - G_{1Cl^-} \quad \text{und} \quad \Delta G_{1Na^+} = F_{Na^+} - G_{1Na^+}$$

gebildet und diese wiederum gegen  $b^2$  logarithmisch aufgetragen (Abb. 8). Während sich jetzt in dieser Darstellung alle  $Na^+$ -Werte durch eine Gerade  $G_{2Na^+}$  annähern lassen,

$$G_{2Na^+} = 5,90 e^{-(\pi 0,480 b)^2},$$

ist das bei  $\Delta G_{1Cl^-}$  nur für  $b^2 > 0,5 \text{ \AA}^{-2}$  der Fall. Für  $G_{2Cl^-}$  gilt

$$G_{2Cl^-} = 0,90 e^{-(\pi 0,289 b)^2}.$$

Es wurden daher noch die Differenzen

$$\Delta G_{2Cl^-} = \Delta G_{1Cl^-} - G_{2Cl^-}$$

Werten  $[F_{Cl^-}(0) = 18 \text{ und } F_{Na^+}(0) = 10]$  übereinstimmen, können im folgenden die theoretischen Größen in den Rechengang gestellt werden.

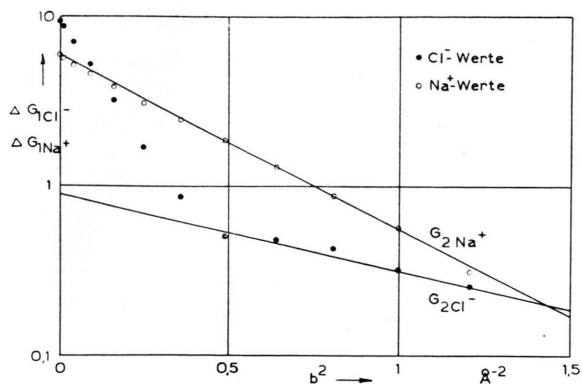


Abb. 8.  $(\log F - b^2)$ -Darstellung der Differenzen  $\Delta G_{1Cl}$  und  $\Delta G_{1Na}$  (Punkte) und die Näherungskurven  $G_{2Cl}$  und  $G_{2Na}$  (—).

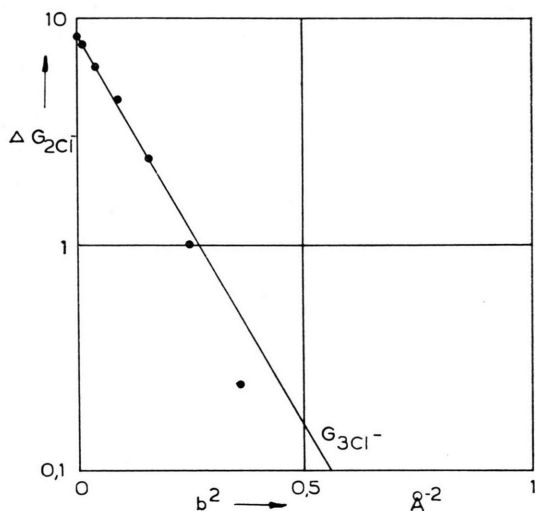


Abb. 9.  $(\log F - b^2)$ -Darstellung der Differenz  $\Delta G_{2Cl}$  (Punkte) und die Kurve  $G_{3Cl}$  (—).

gebildet und diese wiederum in der beschriebenen Weise in Abb. 9 aufgetragen. Jetzt lassen sich auch hier alle Ablesepunkte durch

$$G_{3Cl} = 8,40 e^{-(\pi 0,845 b)^2}$$

darstellen. Man hat also insgesamt für  $F_{Cl}$  bzw.  $F_{Na}$  nach dem geschilderten Verfahren eine näherungsweise Darstellung gefunden:

$$F_{Cl} : F'_{Cl} = \sum_{i=1}^3 G_{iCl} \quad \text{mit} \quad G_{iCl} = A_i e^{-(\pi a_i b)^2}, \quad (5)$$

$$F_{Na} : F'_{Na} = \sum_{k=1}^2 G_{kNa} \quad \text{mit} \quad G_{kNa} = A_k e^{-(\pi a_k b)^2}.$$

Die „Hilfsatomamplituden“  $F_{Cl}$  und  $F_{Na}$  werden kugelsymmetrisch angenommen. Das bedeutet aber

noch nicht, daß im Endergebnis die Ladungsverteilung der Ionen im Kristallverband ebenfalls kugelsymmetrisch sein muß. Im Gegenteil haben die Messungen an (600) und (442) gezeigt, daß geringe Abweichungen möglich sind. Die Einführung der Hilfsatomamplituden ist gerechtfertigt, wenn gezeigt wird, daß diese mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Widerspruch stehen.

Zur Kontrolle der Güte der Näherungsfunktionen  $F'_{Cl}$  und  $F'_{Na}$  und zur Durchführung einer Fehlerdiskussion sind in Abb. 10 die Funktionen

$$F'_1 = F'_{Cl} + F'_{Na} \quad \text{und} \quad F'_2 = F'_{Cl} - F'_{Na} \quad (6)$$

logarithmisch gegen  $b^2$  aufgetragen. Ferner sind in Abb. 10 die Meßpunkte mit ihren mittleren Fehlern (Tab. 3) eingezeichnet. Zunächst erkennt man, daß

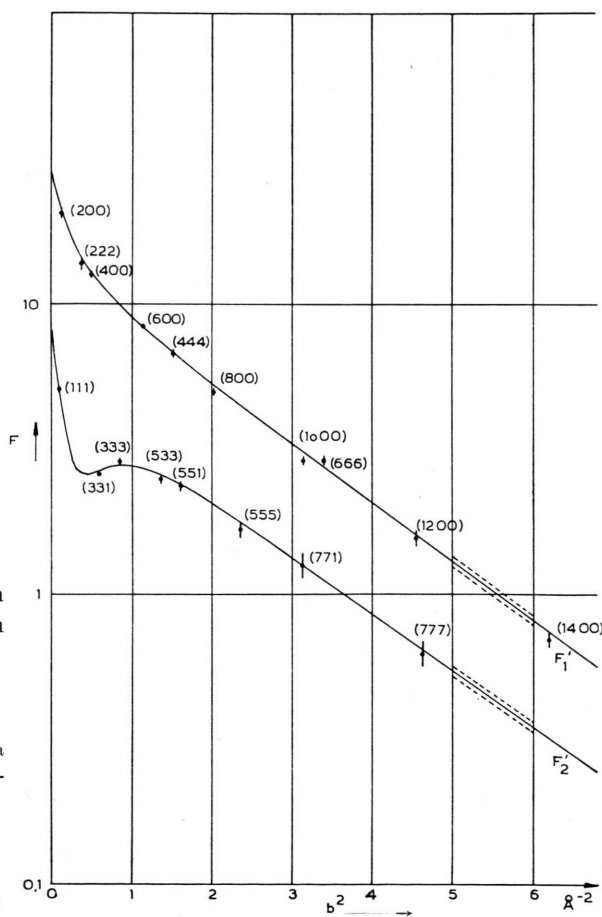


Abb. 10. Die nach Gl. (6) gewonnenen Näherungsfunktionen  $F'_1$  und  $F'_2$  sowie die Meßpunkte in logarithmischer Darstellung gegen  $b^2$ . Die Querbalken durch die Meßpunkte geben deren mittlere Fehler an. Gestrichelt ist das Fehlerband von  $\pm 4\%$  angedeutet.



die Annahme unserer Hilfsstrukturamplituden mit den Meßergebnissen vereinbar ist. Die Meßpunkte werden bei Berücksichtigung der Meßfehler durch die Kurven bis auf die Punkte  $F_{800}$  und  $F_{1000}$  exakt wiedergegeben. Der Einfluß der Abweichungen dieser beiden Punkte ( $\delta F_{800} = -0,3$ ;  $\delta F_{1000} = -0,15$ ) auf das Endergebnis der Strukturbestimmung wird durch eine Zusatz-FOURIER-Summentation weiter unten diskutiert.

Unter Benutzung von (I, 48) läßt sich jetzt die FOURIER-Inverstransformation von (5) durchführen. Es ergeben sich dann die kugelsymmetrischen Hilfselektronendichteverteilungen der einzelnen Ionen zu

$$\rho'_{Cl} = \sum_{i=1}^3 \rho'_{iCl} \quad \text{mit} \quad \rho'_{iCl} = \frac{A_i}{\pi^{3/2} a_i^3} e^{-(x/a_i)^2},$$

$$\rho'_{Na} = \sum_{k=1}^2 \rho'_{kNa} \quad \text{mit} \quad \rho'_{kNa} = \frac{A_k}{\pi^{3/2} a_k^3} e^{-(x/a_k)^2}. \quad (7)$$

Die gefundenen Werte für die Parameter  $A_i, A_k$  und  $a_i, a_k$  sind in Tab. 5 zusammengestellt und die mit  $4\pi x^2$  multiplizierten Dichteverteilungen sind in Abb. 11 aufgetragen.

	$i, k$	$A_i, A_k$ (El)	$a_i, a_k$ (Å)
Cl <sup>-</sup>	1	$8,70 \pm 0,37$	$0,214 \pm 0,007$
	2	$0,90 \pm 0,52$	$0,29 \pm 0,12$
	3	$8,40 \pm 1,0$	$0,84_5 \pm 0,08$
Na <sup>+</sup>	1	$4,10 \pm 0,18$	$0,221 \pm 0,007$
	2	$5,90 \pm 0,55$	$0,480 \pm 0,027$

Tab. 5. Parameterwerte zur Bestimmung der Elektronendichte von Cl<sup>-</sup> und Na<sup>+</sup> nach Gl. (7) mit Fehlern. Diese Werte unterscheiden sich etwas von denen, die bei R. HOSEMANN u. S. N. BAGCHI, Nature, Lond. 171, 785 [1953], angegeben sind, da sie die Auswertung neuer Messungen sind.

Die so erhaltenen Dichteverteilungen  $\rho'_{Cl}$  und  $\rho'_{Na}$  sind nun entsprechend der Struktur des NaCl um die einzelnen Gitterpunkte zu entfalten. Es sind also in jedem Punkt des Gitters alle Beiträge zur Elektronendichteverteilung einzusammeln, die die einzelnen Ionen dort beisteuern (Durchführung der „Sammelaktion“). Die Auswahlregeln (2) gelten bekannt-

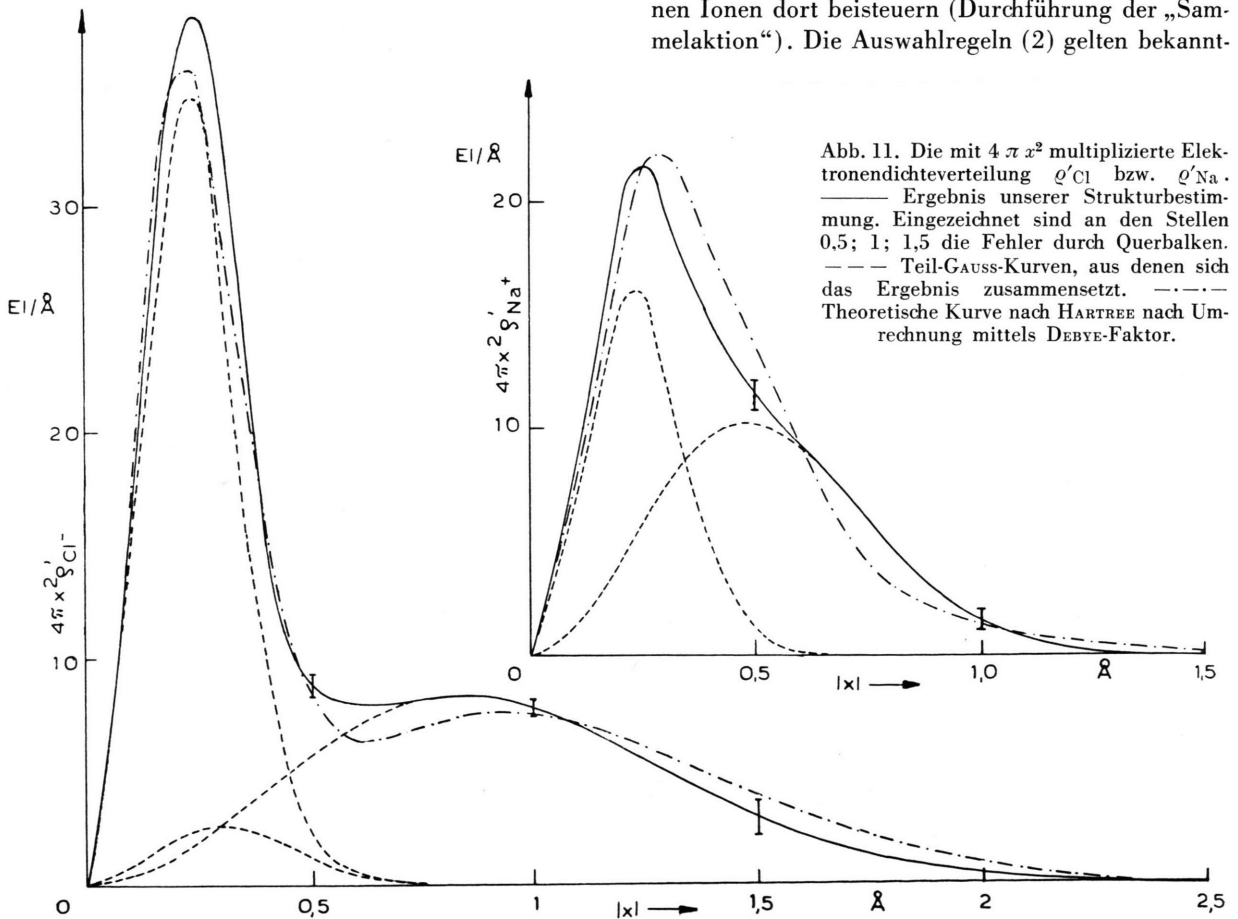


Abb. 11. Die mit  $4\pi x^2$  multiplizierte Elektronendichteverteilung  $\rho'_{Cl}$  bzw.  $\rho'_{Na}$ . — Ergebnis unserer Strukturbestimmung. Eingezeichnet sind an den Stellen 0,5; 1; 1,5 die Fehler durch Querbalken. --- Teil-GAUSS-Kurven, aus denen sich das Ergebnis zusammensetzt. - · - · - Theoretische Kurve nach HARTREE nach Umrechnung mittels DEBYE-Faktor.

lich für ein Gitter, dessen Elektronendichte gegeben ist durch

$$\rho_{\infty}(x) = \rho_{Cl}(x) z^1(x) + \rho_{Na}(x) z^1(x - a/2), \quad (8)$$

wobei die Gitterpunktfunktionen  $z^1$  jeweils kubisch flächenzentrierte Gitter der Kantenlänge  $a$  beschreiben ( $a = 5,628 \text{ \AA}$ ).  $\rho'_{Na}$  ist demnach um die Gitterpunkte eines Gitters zu entfalten, das gegenüber dem Ursprung um  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$  verschoben ist. Die sich ergebende mittlere Elektronendichte  $\rho_{\infty}$  ist für die  $(xy0)$ -Ebene in Abb. 12 und für die Verbindungsgerade  $Cl^- - Na^+$  in Abb. 13 dargestellt. Besonders bei der Durchführung der Sammelaktion zeigt sich die Zweckmäßigkeit der von uns gewählten Atomamplituden  $F'_{Cl}$  bzw.  $F'_{Na}$ . Es hat sich nämlich ergeben, daß bei der Berechnung von  $\rho_{\infty}$  eine Überlappung der Dichteverteilungen  $\rho_{Cl}$  und  $\rho'_{Na}$  nur in den Gebieten auftritt, in denen  $\rho_{\infty} < 0,1 \text{ El./\AA}^3$  ist.

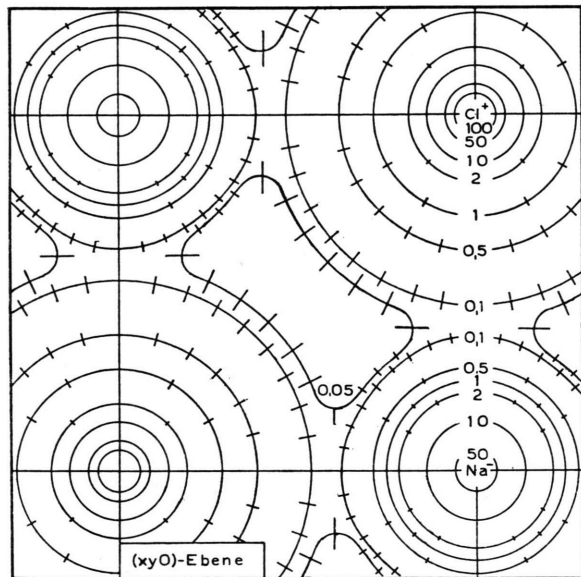


Abb. 12. Elektronendichteverteilung in der  $(xy0)$ -Ebene nach Durchführung der Sammelaktion. Die Querbalken durch die einzelnen Niveaulinien geben die Fehlergrenzen an.

Hätten wir die gemessenen Strukturamplituden anders interpoliert, so hätten sich dementsprechend andere  $\rho'_{Cl}$  bzw.  $\rho'_{Na}$  ergeben. Wie in I, Abschn. 2, gezeigt, wäre auch dann das gefundene  $\rho_{\infty}$  mit unserem identisch, da dann auch weiter entfernt liegende Ionen einen Beitrag zur Dichteverteilung der in Abb. 12 und 13 abgebildeten Gitterzelle geleistet hätten. Die Durchführung der Sammelaktion wäre dadurch erschwert worden.

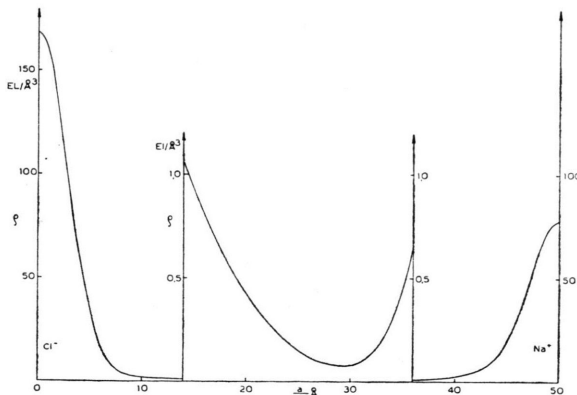


Abb. 13. Elektronendichteverteilung längs der Verbindungsgeraden  $Cl^- - Na^+$  ( $x00$ ). Der mittlere Teil ist stark überhöht gezeichnet.

Die zur Berücksichtigung des Einflusses der Korrekturen  $\delta F_{800}$  und  $\delta F_{1000}$  anzusetzende FOURIER-Reihe ist leicht zu berechnen, da sie in diesem Fall nur aus sechs  $\cos$ -Gliedern besteht. Für die Verbindungsgerade  $Cl^- - Na^+$  ist das so berechnete Korrekturglied  $\delta \rho_{\infty}$  in Abb. 14 aufgetragen. Der Mittelwert dieses Korrekturgliedes beträgt  $-0,01 \text{ El./\AA}^3$  und die maximale Amplitude  $-0,015 \text{ El./\AA}^3$ . Die in Abb. 13 gezeichnete Dichteverteilung wird selbst an der Stelle des Minimums nur um 10% beeinflusst.

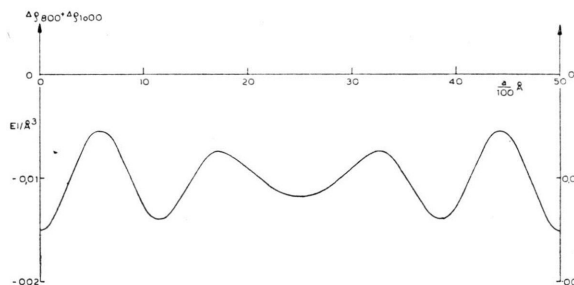


Abb. 14. Der Einfluß der Abweichungen von  $F_{800}$  und  $F_{1000}$  von der Näherungskurve  $F'_1$  auf die Elektronendichteverteilung längs der Geraden  $(x00)$ , berechnet durch Zusatz-FOURIER-Summutation. (Beachte den gegenüber Abb. 13 stark vergrößerten Ordinatenmaßstab.)

Nur in Bereichen mit noch geringerer Dichte, die aber bereits stark fehlerbehaftet sind, wäre der Einfluß merklicher. Die Berücksichtigung des Korrekturgliedes kann demnach für Elektronendichten größer als  $0,05 \text{ El./\AA}^3$  unterbleiben.

### 6. Fehlerdiskussion und Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Zur Angabe der Fehler, die bei der Strukturbestimmung auftreten, ist es zweckmäßig, von einem

Fehlerband der Strukturamplitude auszugehen. Dieses Fehlerband soll sowohl Meß- als auch Näherungsfehler berücksichtigen. Es wird dadurch gebildet, daß der relative Meßfehler der  $F(b_h)$  über alle gemessenen  $F(b_h)$  gemittelt wird. Hierin steckt allerdings eine gewisse Vereinfachung, da der prozentuale Fehler im allgemeinen (vgl. Tab. 3) einen Gang mit  $|b|$  zeigt. Aus den Angaben von Tab. 3 ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler von  $\pm 3,7\%$ . Hinzu kommt ein Näherungsfehler, der die Abweichungen der Meßpunkte (unter Berücksichtigung der Meßfehler) von der Näherungsfunktion wiedergibt. Auch dieser Fehler wurde über alle Meßpunkte gemittelt. Insgesamt ergibt sich dann ein Fehlerband von  $\pm 4\%$ , welches in Abb. 10 gestrichelt angedeutet wurde. Nach Gl. (4) folgt dann für  $F_{Cl}$  und  $F_{Na}$  ein Fehlerband der gleichen Breite.

Als nächstes ist dann zu untersuchen, in welchen Toleranzen die in Tab. 5 angegebenen Parameterwerte bei Berücksichtigung des 4%-Fehlerbandes variiert werden dürfen. Dazu wird die Variation von Gl. (5) bei Änderung der Parameter bestimmt

$$\Delta F' = \sum_n e^{-(\pi a_n b)^2} \Delta A_n - \sum_n A_n e^{-(\pi a_n b)^2} 2(\pi a_n b)^2 \frac{\Delta a_n}{a_n}$$

oder

$$\Delta F' = \sum_n G_n \frac{\Delta A_n}{A_n} - \sum_n G_n 2(\pi a_n b)^2 \frac{\Delta a_n}{a_n}. \quad (9)$$

Aus Gl. (9) ergeben sich nach Division durch  $F'$  die folgenden Fehlergleichungen, wenn man alle  $A_n$  bzw.  $a_n$  bis auf ein bestimmtes ( $n=m$ ) konstant hält

$$\frac{\Delta F'}{F'} = \frac{G_m}{F'} \frac{\Delta A_m}{A_m} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta F'}{F'} = -\frac{G_m}{F'} 2(\pi a_m b)^2 \frac{\Delta a_m}{a_m}. \quad (10)$$

Setzt man für  $\Delta F'/F'$  die konstante Breite des Fehlerbandes von  $\pm 4\%$  ein, so ist

$$\frac{\Delta A_m}{A_m} = \pm \frac{F'}{G_m} 4\% \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta a_m}{a_m} = \pm \frac{F'}{G_m} \frac{1}{2(\pi a_m b)^2} 4\%. \quad (11)$$

Man erkennt, daß die relativen Schwankungen der Parameter Funktionen von  $|b|$  sind. Um ein einheitliches Maß zu erhalten, werden diese jeweils an den Stellen berechnet, an denen die  $G_m$  auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgesunken sind. Die so berechneten Fehler wurden in Tab. 5 aufgeführt.

<sup>16</sup> R. HOSEMANN u. R. BONART, Z. Phys. **146**, 350 [1956].

<sup>17</sup> D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. **156**, 45 [1936].

Um aus den Fehlern der Parameterwerte die Fehler der  $\varrho'_{Cl}$ - bzw.  $\varrho'_{Na}$ -Verteilung zu finden, muß jeweils untersucht werden, wie sich diese Verteilung bei der Variation eines Parameterwertes ändert. Die beiden Einhüllenden aller so erhaltenen Kurven geben dann den Fehler für  $\varrho'_{Cl}$  bzw.  $\varrho'_{Na}$  an. Nach diesem Verfahren wurden die in Abb. 12 angedeuteten Schwankungsbreiten der einzelnen Niveaulinien und auch die Fehlerangaben in Abb. 11 berechnet.

Auf Grund des beschriebenen Rechenverfahrens ist die Elektronendichte  $\varrho_\infty$  frei von Abbrucheffekten. Durch den begrenzten Meßbereich von  $|b_m| < 2,5 \text{ \AA}^{-1}$  wird die Präzision der Aussagen im physikalischen Raum eingeschränkt. Da nach HOSEMANN und BONART<sup>16</sup> für Präzisionsfunktionen vom GAUSSSchen Typ der integralen Breite  $|\Delta x|$  der Zusammenhang gegeben ist durch

$$|\Delta x| |b_m| = \frac{1}{2} \pi, \quad (12)$$

so ergibt sich in unserem Fall eine Präzisionsfunktion der Breite

$$|\Delta x| = 0,13 \text{ \AA}.$$

Das stellt ungefähr den Bereich um die Ladungsschwerpunkte dar, in dem über die Elektronendichteverteilung keine Aussagen gemacht werden können. Dagegen ist der Einfluß der Präzisionsfunktion weiter außen zu vernachlässigen, da die Breite der Dichteverteilung genügend groß gegenüber  $|\Delta x|$  ist.

Abschließend wurde ein Vergleich unserer Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen durchgeführt. Dazu sind die von HARTREE am absoluten Nullpunkt berechneten Elektronendichteverteilungen von  $Cl^-$  und  $Na^+$  (HARTREE und HARTREE<sup>17, 18</sup>;  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ) auf Zimmertemperatur umgerechnet worden. Zur Umrechnung wurde die FOURIER-Inverstransformierte des DEBYESchen Temperaturfaktors

$$\mathfrak{F}^{-1}(e^{-1/4 B b^2}) = \frac{1}{\pi^{3/2} a_D^2} e^{-(x/a_D)^2} \quad \text{mit } B = 4 \pi^2 a_D^2 \quad (13)$$

mit der Elektronendichte nach HARTREE gefaltet. Die erforderlichen  $B$ -Werte sind mit einer kritischen Temperatur von  $\Theta = 281^\circ K$  und Tabellenwerten theoretisch berechnet worden (vgl. v. LAUE<sup>19</sup>)

$$B_{Cl} = 0,942 \text{ \AA}^2, \quad B_{Na} = 1,45 \text{ \AA}^2.$$

Die Elektronendichte nach HARTREE,  $\varrho_{Cl}$  und  $\varrho_{Na}$ , wurde durch GAUSSSche Kurven angenähert und da-

<sup>18</sup> D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. **193**, 299 [1948].

<sup>19</sup> M. v. LAUE, Röntgenstrahlinterferenzen, Physik und ihre Anwendung in Einzeldarstellung. 2. Aufl. Leipzig.

für die von VOIGTLAENDER-TETZNER<sup>20</sup> angegebenen Parameterwerte benutzt. Während es gelang,  $\varrho_{\text{Cl, theor.}}$  durch eine Summe von drei GAUSS-Kurven zu approximieren, sind bei  $\varrho_{\text{Na, theor.}}$  vier GAUSS-Kurven erforderlich. Die Parameterwerte für  $\varrho_{\text{theor.}}$  bei 0 °K und bei 290 °K sind in Tab. 6 zusammengestellt.

	<i>i, k</i>	$A_i, A_k(\text{El})$ 0 °K bzw. 290 °K	$a_i, a_k (\text{Å})$	
			0 °K	290 °K
Cl <sup>-</sup>	1	1,95	0,033	0,158
	2	7,8	0,179	0,236
	3	8,4	0,915	0,928
Na <sup>+</sup>	1	1,28	0,05	0,198
	2	0,72	0,10	0,216
	3	6,85	0,32	0,373
	4	1,15	0,75	0,775

Tab. 6. Parameterwerte für Gl. (7) zur Darstellung der Elektronendichte nach HARTREE (0 °K) und nach Umrechnung auf Zimmertemperatur (290 °K) mittels DEBYE-Faktor.

Die auf diese Weise theoretisch berechnete Elektronendichte  $\varrho_{\text{Cl}}$  bzw.  $\varrho_{\text{Na}}$  wurde mit  $4\pi x^2$  multipliziert zum Vergleich in Abb. 11 eingetragen. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Kurven qualitativ übereinstimmt. Dagegen zeigen sich in der Lage der Maxima und in der Ausdehnung der Ionen gewisse Abweichungen des experimentellen Kurvenverlaufs von dem theoretischen Verlauf. Diese Unterschiede sind an einigen Stellen etwas größer als die Meßfehler es zulassen.

Man erkennt aus Abb. 11, daß das Cl<sup>-</sup>-Ion gegenüber der theoretischen Dichteverteilung in der äußeren Atomshale (1,1 bis 2,0 Å Abstand vom Kern) zusammengedrängt ist, während beim Na<sup>+</sup> in der äußeren Atomshale (0,6 bis 1,1 Å Abstand vom Kern) eine räumliche Expansion stattgefunden hat. Diese Phänomene liegen genau in dem von KOSSEL und FAJANS geforderten Sinn einer Verfestigung (tightening) des Anions und der Lockerung (loosening) des Kations.

Es muß aber auch bemerkt werden, daß das Cl<sup>-</sup>-Ion in der inneren Atomshale (0,5 bis 1,1 Å vom Kern) eine Erhöhung der Elektronendichte erfährt, und das Na<sup>+</sup>-Ion in der inneren Schale (0,3 bis 0,6 Å vom Kern) eine Verminderung der Elektronendichte zeigt.

Diese Abweichungen gegenüber der von HARTREE und mittels des Temperaturfaktors berechneten theoretischen Verteilungen finden ihre Begründung darin,

daß diese Ionen im gegenseitigen Kraftfeld stehen und sich gegenseitig polarisieren, während HARTREE seine Rechnung nur für isolierte Ionen durchgeführt hat.

Diese zweifellos sehr interessanten Abweichungen liegen, wie man aus Abb. 11 erkennt, zum Teil außerhalb der Meßfehler. Man erkennt hieraus aber, wie wichtig es wäre, die Meßgenauigkeit gegenüber der hier erreichten (ca. 4%) noch zu erhöhen, um noch bessere Informationen über den Kristallbau zu erhalten.

## 7. Ergebnisse und Vorteile des Verfahrens

Orientierende Messungen an Kristallreflexen, die zu gleichem  $|b|$  gehören, zeigen, daß nennenswerte Abweichungen von kugelsymmetrischer Ladungsverteilung nicht zu erwarten sind. Die Bestimmung der Strukturamplituden erfolgt mit einer mittleren Genauigkeit von  $\pm 4\%$ . Die Extinktionskorrektur wurde aus Messungen anderer Autoren übernommen.

Es gelingt die durch Separation erhaltenen Atomformfaktoren von Cl<sup>-</sup> bzw. Na<sup>+</sup> durch eine Summe von drei bzw. zwei GAUSS-Kurven mit hoher Genauigkeit zu approximieren, so daß insgesamt zehn Parameter zur Beschreibung der Elektronendichte im NaCl erforderlich sind. Durch Extrapolation nach  $|b| \rightarrow 0$  ersieht man, daß mit einer Genauigkeit von  $\pm 4\%$  Cl<sup>-</sup> 18 Elektronen und Na<sup>+</sup> 10 Elektronen besitzt, also eine vollständige Ionisation vorliegt.

Die Durchführung der Sammelaktion bereitet keine Schwierigkeiten, da infolge der geeigneten Wahl der Interpolationsfunktion Überlappungseffekte nur im Bereich sehr kleiner Elektronendichten vorhanden sind. Eine Rest-FOURIER-Synthese hat nur verschwindend geringen Einfluß auf das Endergebnis.

Durch Einführung eines Fehlerbandes gelingt es, den Einfluß von Meß- und Näherungsfehlern auf das Ergebnis der Strukturbestimmung und die charakteristischen Parameter anzugeben. Der Vergleich mit der Elektronendichte nach HARTREE nach Umrechnung auf Zimmertemperatur mittels DEBYE-Faktor zeigt, daß Verschiebungen der Ladungsverteilung der Ionen im Kristallverband stattgefunden haben.

Insgesamt ergeben sich bei der geschilderten Strukturbestimmung folgende Vorteile gegenüber der bisher üblichen Methode der Berechnung nach FOURIER-Reihen:

<sup>20</sup> G.VOIGTLAENDER-TETZNER, Dissertation, Techn. Univ. Berlin.

a) Es gelingt die Bestimmung der Gesamtladung der Ionen durch Extrapolation aus Meßwerten.

b) Der Abbrucheffect ist sinnvoll eliminiert.

c) Die langwierige Berechnung der FOURIER-Reihe ist umgangen.

d) Es ist nicht erforderlich, sämtliche Kristallreflexe zu vermessen, wenn die Messungen zeigen, daß keine Abweichungen vom glatten Verlauf bzw.

von der Kugelsymmetrie der Struktur faktoren auftreten.

e) Eine Fehlerberechnung kann durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. R. HOSEMANN danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Hilfe, die die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte.

## Struktur des gefällten amorphen Arsen bei verschiedenen Temperaturen

Von H. RICHTER und G. GOMMEL

Aus dem Röntgen-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. **12 a**, 996—1002 [1957]; eingegangen am 10. September 1957)

Es wurden Aufnahmen von gefälltem amorphem As bei verschiedenen Temperaturen mit  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{MoK}_\alpha$  und gefilterter Ag-Strahlung hergestellt. Die störende K-Eigenstrahlung von As, die Aufnahmen mit Mo- und Ag-Strahlung bisher unmöglich machte, wurde durch starke Filterung mit einer Ag- bzw. Pd-Folie von 100 bzw. 150  $\mu$  Dicke ausgeschaltet. Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven von amorphem As ergab unabhängig von der Strahlung dieselben Atomverteilungskurven, die eine stärkere Differenzierung des Kurvenverlaufes zeigen als die früheren Aufnahmen mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. Danach hat man es in frisch gefälltem amorphem As mit Schichtpaketen der Größe von etwa 15 Å und mit  $r_{K_1} \approx 3,80$  Å als kürzestem Schichtabstand (entsprechender Gitterwert:  $r_{K_1} = 3,15$  Å) zu tun. Die Schichtbildung ist dabei, selbst in der Einzelschicht, stark gestört. Weiter sind die Schichtpakete wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung durch Übergangsbereiche mit weitgehend regelloser Atomverteilung miteinander verbunden. Nach mehrstündiger Temperung der amorphen As-Präparate bei 250 °C, also unterhalb des Umwandlungspunktes ( $T_U = 285$  °C), bildet sich bereits das normale kristalline As heraus, allerdings in kleinsten Bereichen von etwa 8 Å Größe. In solchem Falle zeigt die RÖNTGEN-Aufnahme keine scharfen Interferenzen von kristallinem As, wohl aber beim Erreichen bzw. Überschreiten der Umwandlungstemperatur.

Die röntgenographische Bestimmung der Atomordnung im amorphen As von GEILING und RICHTER<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> hat gezeigt, daß die kürzesten Atomabstände im amorphen Zustand praktisch mit denen der ersten und dritten Koordination des zugehörigen Raumgitters übereinstimmen. Die obigen Untersuchungen wurden lediglich mit monochromatischer Cu-Strahlung durchgeführt. Bei Verwendung von Mo- bzw. Ag-Strahlung wird das zu untersuchende As zu starker K-Eigenstrahlung angeregt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch Ausschalten der Eigenstrahlung Streudiagramme von gefälltem amorphem As mit  $\text{MoK}_\alpha$ - und Ag-Strahlung herzustellen, um hierdurch eine stärkere Differenzierung der Atomverteilungskurve zu erreichen.

### I. Technische Einzelheiten

#### a) Präparat-Herstellung

Das in konzentrierter HCl gelöste  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde durch langsames Zusetzen von salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zu As

reduziert. Die Reduktion wurde in stark salzsaurer Lösung vorgenommen, um ein Ausfallen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Zinnsäure zu verhindern. Solange As nicht quantitativ ausgefallen ist, muß das gefällte As, um ein Abscheiden von  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu verhüten, anfangs mit konzentrierter HCl ausgewaschen werden. Später wurde der Säuregrad langsam herabgesetzt und zuletzt destilliertes Wasser verwendet. Das aus der konzentrierten  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung gefällte As sah anfangs dunkelbraun aus. Seine Farbe ging allmählich in ein tiefes Schwarz über. Das amorphe As wurde in einem Vakuum von etwa 0,1 mm Hg aufbewahrt und konnte über Monate hin verwendet werden.

#### b) Temperung der Präparate

Von dem durch Fällen erhaltenen As wurde ein Teil in ein kleines Quarzglasrohr gebracht. Anschließend wurde das Rohr evakuiert und durch Aufheizen einer um das Quarzrohr gelegten Heizspirale erhitzt. Bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  mm Hg wurde das amorphe As mehrere Stunden unterhalb des Umwandlungspunktes: amorph  $\rightarrow$  kristallin ( $T_U = 285$  °C) getempert.

#### c) Aufnahmetechnik

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden dünne plattenförmige Präparate verwendet; sie wurden axial

<sup>1</sup> S. GEILING u. H. RICHTER, Acta Cryst. **2**, 305 [1949].

<sup>2</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **6 a**, 721 [1951].