

Table 2. X-ray diffraction data for  $\beta$ -UF<sub>5</sub>

$H_1 H_2 H_3$	$\sin^2 \theta$	Observed intensity	$ F ^2 p$
110	—	Nil	0
200	0.0185	<i>vw</i>	3.1
101	0.0270	<i>w+</i>	17.4
220	0.0368	<i>w-</i>	11.3
211	0.0452	<i>s</i>	64.5
310	0.0457	<i>m</i>	48.4
301	—	Nil	0
400	—	Nil	2.5
321	0.0816	<i>w+</i>	29.1
330	—	Nil	0
002	—	Nil	0
420	0.0912	<i>vw</i>	18.9
112	0.0976	<i>vw</i>	18.4
411	0.0997	<i>wm</i>	55.3
202	0.1066	<i>wm</i>	41.5
510	—	Nil	0
222	—	Nil	0
312	0.1337	<i>vvw</i>	8.5
501, 431	0.1358	<i>m</i>	39.4
440	0.1456	<i>vvw</i>	8.3
521, 530*	0.1543	<i>ms</i>	87.1
402	0.1609	<i>w</i>	36.4
600	0.1639	<i>w-</i>	32.4
332	0.1701	<i>m</i>	64.9
620, 422	0.1818	<i>vw</i>	4.0
611	0.1900	<i>w-</i>	24.3

The following structure is proposed:

Space group  $I42d-D_{2d}^{12}$ .

Atomic positions:

$(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$

8 U in  $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}), (\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}), (\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8}), (\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8})$

with  $x=0.083$ .

8 F<sub>I</sub> in  $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}), (\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}), (\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8}), (\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8})$

with  $x=0.273$ .

16 F<sub>II</sub> + 16 F<sub>III</sub> in

$(x, y, z), (\bar{x}, \bar{y}, z), (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z), (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z),$

$(\bar{y}, x, \bar{z}), (y, \bar{x}, \bar{z}), (\bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z), (y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z)$

*Acta Cryst.* (1949). 2, 298

## Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen

VON HEINZ JAGODZINSKI

*Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Deutschland*

(Eingegangen am 20. März 1949)

Some experimental results are here compared with calculations previously communicated. Wurtzite crystals from Thrace show a high degree of disorder which cannot have arisen from transformation of parts of the crystal into zincblende. The rhombohedral modification of carbon seems to be the more stable one at low temperatures. Rotation photographs of SiC (II) crystals show a low degree of disorder and the general course of the diffuse scattering resembles that of a slightly disordered crystal of the SiC (III) type.

### Einführung

In den beiden vorhergehenden Teilen dieser Arbeit—im folgenden mit I und II bezeichnet—wurden einige

with parameter values as follows

	$x$	$y$	$z$
F <sub>II</sub>	0.15	0.07	0.05
F <sub>III</sub>	0.05	0.14	0.46

In the proposed structure each uranium atom is bonded to seven fluorine atoms with the following interatomic distances:

$$U-1 F_I = 2.18, \quad U-2 F_{II} = 2.23, \quad U-2 F_{III} = 2.29$$

and  $U-2 F_{III} = 2.18$  A.

The mean distance is  $U-7 F = 2.23$  A. Four of the seven corners of the fluorine polyhedron about uranium are shared with adjacent polyhedra.

The shortest F-F distances are

$$F_I-F_I = 2.66, \quad F_{II}-F_{II} = 2.92, \quad F_{III}-F_{III} = 2.44,$$

$$F_I-F_{II} = 2.52, \quad F_I-F_{III} = 2.54, \quad F_{II}-F_{III} = 2.55$$
 A.

Writing the formula as UF<sub>4</sub>.UF<sub>6</sub> is not justifiable since the uranium atoms are equivalent.

The results of this article were first given in *Manhattan Project Reports* in October 1943 ( $\alpha$ -UF<sub>5</sub>) and January 1946 ( $\beta$ -UF<sub>5</sub>).

The sample of  $\alpha$ -UF<sub>5</sub> was kindly furnished by Dr Ralph Livingston, the sample of  $\beta$ -UF<sub>5</sub> by Prof. W. F. Libby. The X-ray diffraction patterns of  $\alpha$ -UF<sub>5</sub> were taken by Mr J. M. Bradford, of  $\beta$ -UF<sub>5</sub> by Miss Anne Plettinger.

### Reference

RUFF, O. & HEINZELMANN, H. (1911). *Z. anorg. Chem.* 72, 64.

Berechnungen der Röntgenintensitäten eindimensionaler fehlgeordneter Kristalle ausgeführt. Es wurde gezeigt, dass die exakte Lösung der Problemstellung (Ermitt-

lung der Wahrscheinlichkeiten für die Aufeinanderfolge der geordneten Schichten) deswegen nicht möglich ist, weil der direkte Einfluss irgendeiner Schicht auf ihre Umgebung (in I und II mit Reichweite  $s$  bezeichnet) nur begrenzt angesetzt werden kann. Für die begrenzten Reichweiten konnte für den Fall der dichtesten Kugelpackungen die Lösung bis  $s = 3$  in II angegeben werden. Zu höheren Werten von  $s$  überzugehen war mit Schwierigkeiten verknüpft, weil die 'charakteristischen Gleichungen' der dabei auftretenden Differenzgleichungen einen so hohen Grad besitzen, dass ihre Wurzeln nur mit den bekannten Näherungsverfahren ermittelt werden können. Da wiederum die Mehrzahl der Wurzeln sicher komplex ist, dürften die rein rechnerischen Schwierigkeiten für die Erlangung eines Überblickes über das Resultat sehr zeitraubend sein.

Die in I und II aufgeworfene Problemstellung besitzt eine sehr enge Analogie zu dem von Bethe (1935), Peierls (1936) und anderen Autoren behandelten Problem der Nahordnung (order of neighbours). Allerdings haben diese sich mit dem weit schwierigeren Fall der dreidimensionalen Fehlordnung befasst. Sie können aus diesem Grunde nur Näherungslösungen angeben, während in I und II die exakten Lösungen ausgeführt werden. Da diese Autoren im Falle eines Gitters mit  $A$  und  $B$  Teilchen eine Wechselwirkungsenergie zwischen gleichen und ungleichen Teilchen ( $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$ ,  $V_{AB}$ ) unabhängig vom Ordnungszustand der Umgebung ansetzen, entsprechen ihre Berechnungen hier den mit  $s = 1$  diskutierten Beispielen. Der indirekte Einfluss auf die gesamte Umgebung kann nur aus Abschätzungen (first and second shell approximation, usw.) angenähert werden. Zwar gehen die Autoren den umgekehrten Weg und bestimmen aus der Anordnung der Umgebung die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines herausgegriffenen Gitterplatzes, aber im Prinzip kommt das auf dasselbe heraus. In I und II werden anstelle der Energiebeiträge die Fehlerwahrscheinlichkeiten eingeführt, die, übertragen auf den dreidimensionalen Fall eines Gitters mit  $A$  und  $B$  Teilchen, mit den  $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$ ,  $V_{BB}$  und mit  $kT$  in einem quantitativen Zusammenhang stehen müssen. Ein wichtiges Ergebnis der oben genannten Autoren war nun, dass bei einer bestimmten kritischen Temperatur (für vorgegebene  $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$ ,  $V_{BB}$ ) Fernordnung (long distance order) eintritt. Da die Fehlerwahrscheinlichkeiten eng mit den  $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$ ,  $V_{BB}$  verknüpft sind, muss also auch für bestimmte Werte der Fehlerwahrscheinlichkeiten Fernordnung eintreten. Man erkennt hier unmittelbar, warum die von Guinier & Griffoul (1948) vorgeschlagene Erweiterung der eindimensionalen Rechnungen, für die natürlich niemals Fernordnung auftreten kann, auf dreidimensionale Modelle nicht erfolgen darf. Für den Eintritt der Fernordnung sollte die Einführung erweiterter Wechselwirkungen nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein. Ganz anders ist es aber für die strukturellen und somit auch für die röntgenographischen Daten des Kristalls. Hier spielen diese Wechselwirkungen,

wie in I für den eindimensionalen Fall gezeigt wurde, eine entscheidende Rolle. Es muss also damit gerechnet werden, dass analog zu den eindimensionalen Fällen Verschiebungen der Maxima eintreten können, wenn relativ hohe Fehlordnungsgrade vorliegen.

Die formale Einführung reiner Fehlerwahrscheinlichkeiten verzichtet natürlich von vornherein auf die Zusammenhänge mit der Gitterenergie; jedoch ist die Fehlerwahrscheinlichkeit ein Mass dafür, wie hoch die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Anbaumöglichkeiten ist. Ausserdem muss beim Kristallbau für den Eintritt eines Fehlers die Temperatur eine entscheidende Rolle spielen. Da für die eindimensional fehlgeordneten Kristalle der Weiterbau oft nicht schichtenweise erfolgt, dürfte eine quantitative Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Energie und Fehlerwahrscheinlichkeit nicht ganz leicht sein, solange man nicht eine gesicherte Vorstellung über die Art des Wachstums besitzt. Für die Auswertung von Röntgenaufnahmen ist jedoch die formale Angabe einer Fehlerwahrscheinlichkeit vollkommen ausreichend. Man ist zunächst geneigt, den Einfluss der direkten Wechselwirkungen  $s$  nicht genügend zu beachten; dass dies aber nicht zutrifft, sieht man am besten bei den verschiedenen Modifikationen des SiC. In I konnte nämlich gezeigt werden, dass zum Verständnis der SiC(I) Struktur ( $hkck = 15$  Schichttyp)  $s$  gleich 6 gesetzt werden muss.

#### Experimentelle Ergebnisse verschiedener Autoren

Den ersten experimentellen Hinweis auf eindimensionale Fehlordnung lieferte wohl Mauguin (1928), der auf einigen Drehkristallaufnahmen von Biotiten mit der  $b$  Achse als Drehachse diffuse Schichtlinien entdeckte, die er zwar einer Unordnung zuschrieb, aber das Entscheidende, die zweidimensionale Ordnung, erkannte er noch nicht. Shōji (1933) studierte die Umwandlung Zinkblende-Wurtzit. Er erhielt auf Laueaufnahmen die typischen diffusen Zonenkreise. Auch die Umwandlung Aragonit-Kalkspat zeigte die gleiche Erscheinung; leider ging der Autor auf diesen Effekt nicht ein. Bijvoet & Nieuwenkamp (1933) beobachteten auf  $\text{CdBr}_2$  Pulveraufnahmen, dass nur solche Linien auftraten, die sowohl dem  $\text{CdBr}_2$  als auch dem  $\text{CdCl}_2$  Typ angehörten, sie gaben dieser Erscheinung auch die qualitative richtige Deutung (Wechselstruktur). Dass sie die diffusen Reflexe nicht beobachteten, lag wohl an ihrer geringen Intensität auf den Pulveraufnahmen. Ketelaar (1934) beobachtete den gleichen Effekt an  $\text{NiBr}_2$ . Laves (1935 *a, b*), Nieuwenkamp (1935) sowie Laves & Witte (1936) fanden auf Drehkristallaufnahmen von Maucherit ( $\sim \text{Ni}_3\text{As}_2$ ), Cristobalit sowie  $(\text{Cu, Al})_2\text{Mg}$  neben scharfen Interferenzen auch kontinuierlich geschwärmte Kurven, die sie damals als zweidimensionale Überstrukturen deuteten (s.a. Laves & Nieuwenkamp (1935)). Bablik, Götzl & Halla (1938) entdeckten die gleiche Erscheinung an Einkristallen der  $\delta_1$ -Phase im System Fe-Zn. Einen Fortschritt brachten weiterhin die Arbeiten von Hendricks

(1938 *a, b*, 1939 *a, b*) sowie Hendricks & Jefferson (1938, 1939), welche die Mauguinsche Entdeckung an ihren Aufnahmen von Mineralien der Glimmergruppe bestätigten und sie der eindimensionalen Fehlordnung zuordneten. Eine quantitative Deutung ihrer Aufnahmen gaben sie jedoch nicht. Edwards & Lipson (1942) fanden auf Pulveraufnahmen vom wärmebehandeltem Co scharfe und verbreiterte Interferenzen und deuteten diese als eindimensionale Fehlordnung. Quantitativ wurden ihre Aufnahmen in der in I und II bereits ausführlich besprochenen Arbeit von Wilson (1942) ausgewertet. Allerdings muss man bei der Auswertung von Pulveraufnahmen sehr vorsichtig sein. Es wird im folgenden gezeigt werden, dass das von Wilson benutzte Verfahren zu falschen Ergebnissen führen kann, weil die Linienbreite allein nicht immer entscheidend für den Fehlordnungsgrad eines Kristalles ist. Powell & Huse (1943) untersuchten mehrere organische Molekülverbindungen der Pikrylhalogenide mit Hexamethylbenzol. Es handelt sich dabei um Schichtgitter, deren Einkristallaufnahmen die typischen röntgenographischen Effekte eindimensionaler Fehlordnung zeigen. James & Saunder (1947, 1948) veröffentlichten Drehaufnahmen von Einkristallen anderer organischer Molekülverbindungen vom Typ 4:4'-Dinitrodiphenyl mit 4-Halogendiphenylen. Ihre Aufnahmen zeigen neben Überstrukturerscheinungen, die sie auf periodische Verzerrungen innerhalb der Netzebenen zurückführen, die diffusen Gitterstäbe eindimensionaler Fehlordnung; diese wurden auch qualitativ von den Autoren so gedeutet. Besonders interessant ist, dass sowohl Powell & Huse als auch James & Saunder Verschiebungen der Interferenzen auf den diffusen Gitterstäben feststellten. Solche Verschiebungen der Interferenzen aus ihren Lagen ergaben sich aber bei dem in II durchgerechneten Fall der dichtesten Kugelpackungen mit  $s = 3$ ; sie standen in einem quantitativen Zusammenhang mit dem Fehlordnungsgrad; aber nur bei relativ grossen Fehlerwahrscheinlichkeiten waren die Abweichungen von den Normlagen merklich. Es wäre wünschenswert, für diese Fälle die durchaus mögliche quantitative Deutung des Röntgenbeugungsbildes durchzuführen, allerdings müssten zu diesem Zweck noch verfeinerte, vor allen Dingen monochromatische Aufnahmen hergestellt werden. Schliesslich stehen aus einer von Jagodzinski & Laves (1948) veröffentlichten (in folgendem mit IV bezeichneten) Arbeit monochromatische Aufnahmen von Wurtzit-, Carborund-, Graphit- und Maucherit-Kristallen zur

Verfügung, die mit Ausnahme des Maucherits, dessen Struktur noch nicht gefunden wurde, im folgenden mit den Berechnungen in I und II verglichen werden sollen.

### Wurtzit

Fig. 1 zeigt die bereits in IV veröffentlichte Aufnahme eines Wurtzit-Einkristalls aus der Grube Kirka bei Dedeagatsch in Thrazien. Diese Aufnahme ist, auch bezüglich der bereits in IV beschriebenen Zwillinge, charakteristisch für dieses Vorkommen. Man erkennt unmittelbar, dass alle Interferenzen  $h-k \equiv 0 \pmod{3}$  scharf sind, während alle übrigen Reflexe auf diffusen Gitterstäben sitzen. Aus diesem Sachverhalt geht ohne weiteres hervor, dass nur eine Lagenfehlordnung im Sinne der dichtesten Kugelpackungen vorliegen kann. Man sieht weiterhin, dass neben den diffusen hexagonalen Wurtzit-Interferenzen auch die scharfen kubischen Blendereflexe vorhanden sind und zwar ist, wie Schwenkaufnahmen zeigten, jeder Gitterstab mit beiden der möglichen Blende-Reflexe belegt, so dass also die hexagonale Symmetrie des reziproken Gitters des Hauptkristalls erhalten bleibt. Deshalb ist man zunächst geneigt zu glauben, dass die Fehlordnung des Kristalls durch eine Umwandlung Wurtzit-Zinkblende hervorgerufen wurde.

Da die Kristalle sämtlich hexagonalen Habitus (hexagonale Pyramide) aufweisen, muss man wohl annehmen, dass der ursprünglich gewachsene Kristall entweder vollkommen geordneter oder aber fehlgeordneter Wurtzit war. Die kubischen Interferenzen müssten dann von ungeordneten Kristallteilen herühren. Man sollte also glauben, dass das Röntgenbild durch die in II ausgeführte Berechnung ( $s = 3$ ) mit einer für hexagonale und kubische Gebiete verschiedenen Fehlerwahrscheinlichkeit (also im Gebiet  $0 \leq \alpha < 0,5$ ;  $0,5 < \beta \leq 1$ ) angenähert gedeutet werden könnte. Die entscheidenden Werte für die  $\mathfrak{N}_\nu$  und  $K_\nu$ , wobei die  $\mathfrak{N}_\nu$  ein Mass für die Breite der Interferenz und  $K_\nu$  ein Gewichtungsfaktor war, sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Intensität für die Gitterstäbe  $h-k \not\equiv 0 \pmod{3}$  errechnet sich gemäss II aus den  $\mathfrak{N}_\nu$  und  $K_\nu$  zu

$$I = \sum_{\nu=2}^5 K_\nu \frac{N_3(1 - \mathfrak{N}_\nu^2)}{1 - 2\mathfrak{N}_\nu \cos A_3 + \mathfrak{N}_\nu^2},$$

mit  $N_3 =$  Anzahl der Translationen in Unordnungsrichtung

$$A_3 = \frac{2\pi}{\lambda} (a_3 \sigma - \sigma_0).$$

Tabelle 1. Werte der  $\mathfrak{N}_\nu$  und  $K_\nu$  für bestimmte Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  im Bereich  $0 \leq \alpha < 0,5$ ;  $0,5 < \beta \leq 1$ .

$$\mathfrak{N}_4 = \mathfrak{N}_5^* = \rho e^{i\phi}; \quad K_4 = K_5^* = A + Bi.$$

(Werte aus Tabelle 3 in II)

$\alpha$	$\beta$	$\mathfrak{N}_2$	$K_2$	$\mathfrak{N}_3$	$K_3$	$\rho$	$\phi$	$A$	$B$
0,1	0,7	0,882	0,127	-0,889	0,407	0,678	120° 45'	0,067	0,032
	0,9	0,894	0,086	-0,894	0,255	0,894	120° 12'	0,166	0,022
0,3	0,7	0,633	0,080	-0,633	0,280	0,633	123° 36'	0,153	0,095
	0,9	0,680	0,039	-0,675	0,104	0,886	120° 44'	0,261	0,036

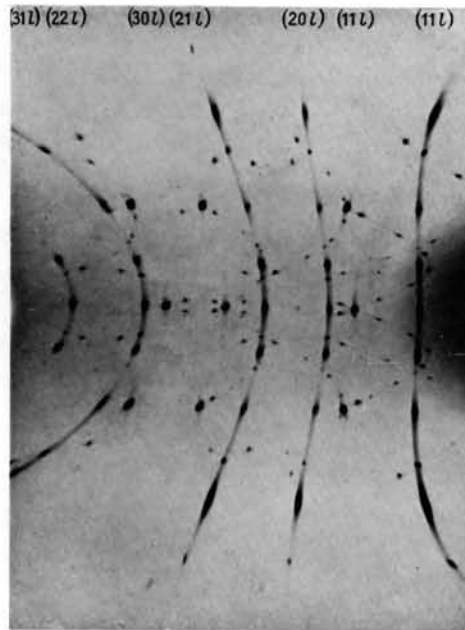


Fig. 1. Drehaufnahme um  $[0001]$  eines Wurtzitkristalls aus Thrazien. Gitterstäbe mit  $h-k \equiv 0 \pmod{3}$  sind scharf, alle übrigen dagegen diffus. Cu K $\alpha$  monochromatisch.

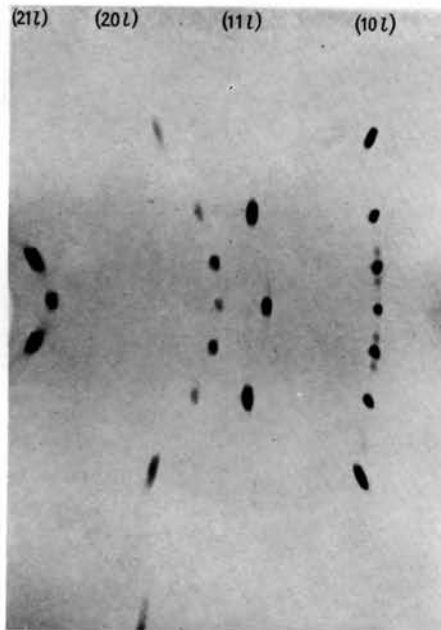


Fig. 2. Drehaufnahme eines Graphitkristalls aus den Pyrenäen. Drehachse und Aufnahmedaten wie Fig. 1. Zu beachten sind die schwachen Reflexe der rhomboedrischen Modifikation (*ABC*-Folge), die nur deutlich auf dem Gitterstab  $(10l)$  zu erkennen sind.

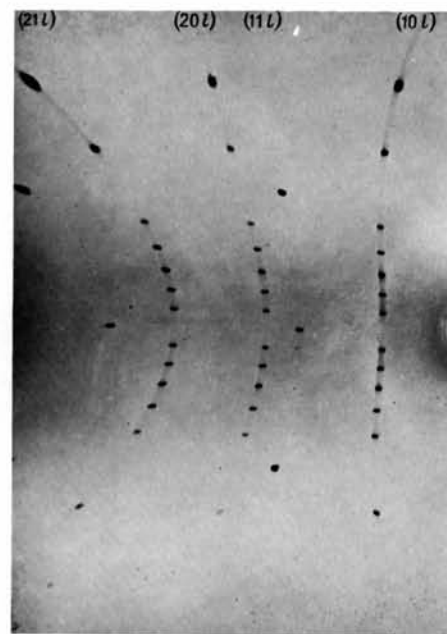


Fig. 3. Drehaufnahme eines SiC(II)-Kristalls. Drehachse und Aufnahmedaten wie Fig. 1.

Die beiden komplexen Glieder lassen sich nach II in folgende reelle Glieder aufspalten

$$AN_3 \left[ \frac{1-\rho^2}{1-2\rho \cos(A_3+\phi)+\rho^2} + \frac{1-\rho^2}{1-2\rho \cos(A_3-\phi)+\rho^2} \right] - 4B\rho \sin \phi N_3 \times \frac{1+\rho^2 \cos A_3 - \rho \cos \phi}{[1-2\rho \cos(A_3+\phi)+\rho^2][1-2\rho \cos(A_3-\phi)+\rho^2]}$$

wobei  $K_4 = K_5^* = A + Bi$

und  $\kappa_4 = \kappa_5^* = \rho e^{i\phi}$

gesetzt wurde.

Man sieht aber unmittelbar aus Tabelle 1, dass ein quantitativer Vergleich zwischen diesen Ergebnissen und Fig. 1 nicht möglich ist. Die Schärfe der kubischen Interferenzen, die erheblich stärker ist als die der hexagonalen Reflexe, lässt sich nicht mit dem Intensitätsverhältnis beider vereinbaren.

Diese Diskrepanz kann einerseits daran liegen, dass die in Zinkblende umgewandelten Teile nicht mit der Fehlordnung zusammenhängen, oder aber die in I und II ausgeführte Berechnung für Umwandlungen nicht zutreffen.

Wir müssen aber zunächst die Frage beantworten, in welchen Punkten sich das Röntgenbeugungsbild eines umgewandelten von dem beim Wachstum entstandenen fehlgeordneten Kristall unterscheidet. Nehmen wir also an, der ursprüngliche Kristall sei ein exakt geordneter Wurtzit-Kristall gewesen. Als Arbeitshypothese führen wir ein, dass bei eintretenden Lagenveränderungen der Atome, die sich sicherlich von einem Keim ausgehend über die ganze Netzebene ausbreiten werden, keine Verschiebung eintritt, die nicht im Sinne der Ausbildung der kubischen Schichtfolge verläuft. Man kann dann ganz ohne theoretische Berechnungen zeigen, dass zwischen den beiden Beugungsbildern ein Unterschied bestehen muss, solange noch hexagonal geordnete Kristallgebiete nicht von der Umwandlung betroffen werden. Im Falle des Wachstums ergab sich nämlich (s. I und II), dass für alle Kristalle immer die Beziehung gilt  $P_m \xrightarrow{m \rightarrow \infty} \frac{1}{3}$  ( $P_m$ —Wahrscheinlichkeit im Abstand  $m$  eine gleiche Schicht zu finden). Das ist aber im Fall der Umwandlung eines streng geordneten hexagonalen Kristalls sicher anders. Befindet sich die Ausgangsschicht nämlich in einem noch hexagonal geordneten Gebiet, so ergibt sich, dass, so gross auch  $m$  gewählt wird, für  $m = \text{gerade}$   $P_m > \frac{1}{3}$  und für  $m = \text{ungerade}$   $P_m < \frac{1}{3}$  ist. Das rührt eben daher, dass die Fernordnung des Ausgangskristalls für die nicht verschobenen Schichten erhalten bleibt. Eine Abschätzung, die aus Raumgründen hier nicht aufgeführt werden kann, ergab, dass das Röntgenbild eines solchen Kristalls mit den Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha, \beta$  ( $\alpha$  für hexagonales Gebiet,  $\beta$  für kubisches Gebiet), sich von dem in II berechneten Fall mit den gleichen Werten für  $\alpha$  und  $\beta$  nur in der Weise unterscheidet, dass scharfe Interferenzen der maximalen Intensitäten  $(N_3 - a)^2$  ( $a = \text{Zahl}$

der umgeordneten Schichten) auf dem diffusen Stabgrund aufsitzen. Der quantitative Vergleich dieser scharfen Interferenzen mit dem diffusen Stabuntergrund ist aber mit Hilfe dieser Abschätzung nicht möglich. Da dies aber ohnehin wegen der Extinktion und Absorption schwierig ist, kann dieser Nachteil ruhig in Kauf genommen werden.

Vollkommen anders liegen die Verhältnisse, wenn der ursprünglich gewachsene Kristall bereits merklich fehlgeordnet war. Natürlich fällt in diesem Fall die Fernordnung der nicht umgeordneten Teile insoweit fort, als sie durch die bereits vorhandenen Baufehler des Ausgangskristalls gestört wird. Nennen wir  $\bar{d}$  die durchschnittliche Dicke der geordneten Gebiete des ursprünglichen Kristalls, so bleibt natürlich, bei feinerer Unterteilung durch mehrere umgewandelte Kristallteile, in diesem Bereich der Dicke  $\bar{d}$  die 'Fernordnung' der nicht verschobenen Schichten erhalten. Andererseits muss aber berücksichtigt werden, dass sich die kubischen Keime sicher bevorzugt an den Stellen bilden werden, die durch den Zufall bereits Häufungsstellen ursprünglicher Baufehler sind. Dadurch wird die statistische Verteilung der 'Dicken' der hexagonalen Gebiete gestört und eine quantitative Abschätzung macht Schwierigkeiten. Man kann aber wenigstens für diesen Fall schliessen, in welchem Sinne die Intensitätsänderungen auf den diffusen Gitterstäben erfolgen werden. Zunächst ist also, abhängig von der mittleren Ausdehnung und Anzahl der kubisch umgeordneten Gebiete, mit dem Herauskommen diffuser bzw. scharfer kubischer Reflexe zu rechnen. Beides hängt vom relativen Verhältnis zweier Faktoren ab, wenn man zunächst annimmt, dass die Ausdehnung innerhalb der Netzebenen vollkommen erfolgt. Der erste Faktor ist die Keimbildungswahrscheinlichkeit, der zweite die Wachstumsgeschwindigkeit in der Unordnungsrichtung. Ist erstere klein und letztere gross, so entstehen wenig grosse Keime; ist es aber umgekehrt, so entstehen viele kleine Keime. Im ersten Fall gibt es schärfere, im zweiten Fall diffusere kubische Reflexe. Die Fehlerwahrscheinlichkeit der hexagonal verbliebenen Gebiete wird sich, solange die Umordnung noch nicht weit fortgeschritten ist, wie es auf unserer Aufnahme der Fall ist, wenig ändern, weil sich einerseits die Keime auf den Häufungsstellen der Fehler bilden, zum anderen aber die Grenzflächen neue Fehler bilden. Dagegen wird sich die statistische Verteilung in dem Sinne ändern, dass grosse hexagonal geordnete Gebiete bevorzugt auftreten. D.h. die hexagonalen Maxima werden ausgeprägter sein als es dem diffusen Verlauf auf dem übrigen Teil des Gitterstabs entspricht.

Nach diesen Überlegungen lässt sich die Deutung der Fig. 1 leicht vornehmen. Die quantitative Ausmessung wurde mittels eines halbstufigen *logarithmischen* Eichfilms vorgenommen (bei dem also die Belichtungszeiten von Stufe zu Stufe um den Faktor  $\sqrt{2}$  verändert wurden). Tabelle 2 gibt die so ermittelten Intensitäten wieder.

Tabelle 2. Mit halbstufig geeichtem Film geschätzte Intensitäten der Fig. 1 im Bereich  $0 \leq A_3 \leq 2\pi$

( $A_3$  hier in Winkelgraden angegeben.)

Die in Klammern aufgeführten Werte bei  $120^\circ$  und  $240^\circ$  beziehen sich auf Messungen unmittelbar neben den Zinkblendereflexen.

$A_3$ (°)	$J$	$A_3$ (°)	$J$
0	$5\frac{1}{2}$	195	4
15	$4-4\frac{1}{2}$	210	3
30	$3\frac{1}{2}-4$	240	1 ( $\frac{1}{2}$ )
60	$3\frac{1}{2}$	270	$1\frac{1}{2}$
90	3	300	1
120	$3-3\frac{1}{2}$ ( $4\frac{1}{2}$ )	330	2
150	$3\frac{1}{2}$	345	3
165	$4\frac{1}{2}$	360	$4\frac{1}{2}$
180	$6\frac{1}{2}$		

In Fig. 4 wurden die geschätzten Intensitäten (linker Masstab der Ordinate) eingetragen. Als theoretische Vergleichskurve wurde der Fall  $\alpha = 0,3$ ,  $\beta = 0,3$  gewählt. Für den diffusen Verlauf der Intensität ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den geschätzten Werten. Lediglich die Stellen der hexagonalen und kubischen Maxima weichen davon ab. Die Auslegung erscheint nun nach den vorherigen Angaben einfach. Es ist ausgeschlossen, dass die Fehlordnung von der Umwandlung herrührt, weil damit die scharfen

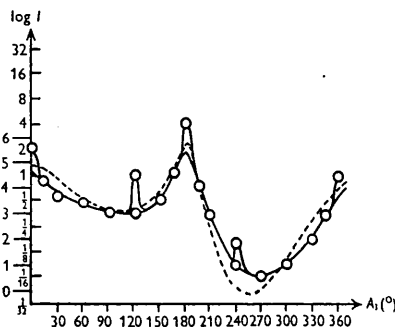


Fig. 4. Vergleich der Intensitäten von Fig. 1 (ausgezogene Kurve) (Werte siehe Tabelle 2) mit dem Fall  $\alpha = \beta = 0,3$  (gestrichelte Kurve). Intensitätsmarken links gelten für Tabelle 2. Für die Abweichungen vgl. den Text.

Zinkblendereflexe niemals mit der Intensität der diffusen hexagonalen Interferenzen zu vereinbaren sind. Es ist also anzunehmen, dass der Ausgangskristall etwa einen Fehlordnungsgrad hatte, der dem Fall  $\alpha = 0,3$ ,  $\beta = 0,3$  entspricht. Eine später erfolgte Umwandlung ergab verhältnismässig grosse kubische Kristalle (kleine Keimbildungswahrscheinlichkeit), die sich besonders an den Stellen kubischer Fehler gebildet haben. Deswegen haben wir die zu intensiven hexagonalen Reflexe auf den diffusen Gitterstäben. Die Tatsache der von Ramdohr & Websky (1943) beobachteten makroskopischen Verzwilligung wird damit sofort verständlich, da die hohe Unordnungsneigung häufig kubische Keime erwarten lässt. Noch nicht ganz klar ist die Entstehung der makroskopisch nicht erkennbaren Zwillinge, die anscheinend immer nur hexagonale Reflexe zeigen (also fehlgeordnete 'Wurtzite' sind) (s. IV). Vermutlich sind sie einer sekundären auf die Umwandlung zurückzuführenden Erscheinung zuzu-

ordnen. Das Verhalten der Intensität auf den diffusen Gitterstäben dieser Zwillinge ist mit dem des Hauptindividuums identisch.

### Graphit

In Fig. 2 ist die bereits in IV veröffentlichte Drehaufnahme eines Graphitkristalls aus den Pyrenäen wieder gegeben. Die Gitterstäbe sind, wie man besonders gut auf den Originalaufnahmen sieht, deutlich diffus, allerdings tritt die Intensität des diffusen Stabuntergrunds sehr gegenüber den scharfen hexagonalen Interferenzen zurück. Eine genaue Analyse wird bei allen Aufnahmen deswegen erschwert, weil eine ziemlich grobe Mosaikstruktur der Kristalle vorliegt, die ein 'Ausschwänzen' der Reflexe in Richtung der Debye-Scherrerringe bewirkt. Da sich der Stabuntergrund nur sehr wenig aus der allgemeinen Untergrundschwärzung hervorhebt, konnte auch mit verlängerten Aufnahmezeiten keine Verbesserung der Aufnahmen bezüglich der diffusen Gitterstäbe erzielt werden. Aus den genannten Gründen musste der Bereich  $0 \leq A_3 \leq 2\pi$  des Gitterstabs (10l) zur Auswertung herangezogen werden. Hier stört aber leider gerade in der Nähe der Äquatorschichtlinie die Andeutung des Debye-Scherrerringes der Interferenz (100). Die Reflexe der rhomboedrischen Modifikation (ABC-Folge) sind sehr scharf (etwa die gleiche Schärfe wie die hexagonalen Reflexe). Die diffuse Untergrundschwärzung des Gitterstabs zeigt praktisch keine Schwankungen. Aus Schärfe und Intensität der Untergrundschwärzung lässt sich eindeutig schliessen, dass nur sehr geringe Fehlerwahrscheinlichkeiten vorliegen können (sicher kleiner als 0,1). Grundsätzlich liesse diese Aufnahme beide Deutungsmöglichkeiten, nämlich Wachstum- oder Umwandlungsfehler, zu. Wir neigen jedoch mehr zu der Annahme, dass beim Graphit eine Umwandlungsneigung in die rhomboedrische Modifikation vorliegen muss. Diese Vermutung kann mit folgenden experimentellen Beobachtungen begründet werden. Auf allen Aufnahmen haben die Reflexe der rhomboedrischen Modifikation eine erheblich geringere Intensität als es etwa dem von Lipson & Stokes (1942) gefundenen Mengenverhältnis 1:10 entsprechen würde. Einige Aufnahmen, auf denen bei den hexagonalen Interferenzen die von der Mosaikstruktur herrührenden ausgeschwärtzten Debye-Scherrerringe etwa in der gleichen Intensität wie die diffuse Untergrundschwärzung des Gitterstabs zu erkennen waren, zeigten, dass die schwachen rhomboedrischen Reflexe diese Ausschwärtzung von vergleichbarer Intensität aufwiesen. Desorientierte Mosaikblöckchen zeigen also relativ häufiger die ABC-Folge, die damit bei tieferen Temperaturen stabiler zu sein scheint. Das steht nicht im Widerspruch zu der Tatsache, dass alle vorkommenden Graphite hexagonal sind. Die Umwandlung kann 'eingefroren' sein, weil die Platzwechselhäufigkeit innerhalb der Netzebenen bei Zimmertemperatur praktisch gleich null ist, und die Verschiebung einer ganzen

Netzebene auf einmal ein sehr unwahrscheinlicher Vorgang ist. Dies würde eine Erklärung dafür sein, dass das von Lipson & Stokes gefundene Intensitätsverhältnis von 1:10 für unsere Einkristalle auf keiner Aufnahme bestätigt werden konnte.

### SiC

Fig. 3 zeigt die ebenfalls in IV publizierte Aufnahme eines SiC-Kristalls des 6-Schichttyps  $hkk$  (Bezeichnungsweise siehe I). Hier liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den beiden vorangegangenen Fällen. Eine quantitative Deutung ist leider nicht möglich, da zum Verständnis dieses Typs mindestens eine Reichweite  $s = 4$  für die ordnenden Kräfte eingeführt werden müsste. Die rechnerische Durchführung dieses Falles macht sehr viele Schwierigkeiten (wie in I gezeigt wurde). Man kann aber aus Analogieschlüssen eine Deutung erreichen. In Fig. 5 ist der Intensitätsverlauf

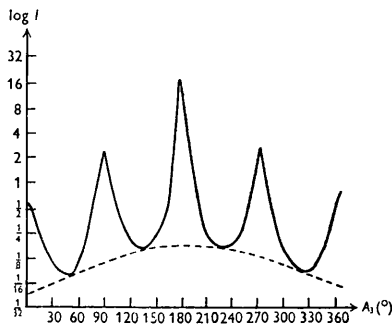


Fig. 5. Intensitätsverlauf für den Fall  $\alpha = 0,9$ ,  $\beta = 0,1$ : die gestrichelte Kurve gibt den ungefähren Verlauf der diffusen Untergrundschwärzung an.

eines fehlgeordneten Kristalls, eines SiC-4-Schichtkristalls  $hk$  für den Fall  $\alpha = 0,9$ ,  $\beta = 0,1$  dargestellt. In II wurden die folgenden Werte für die  $\mathfrak{N}_p$  und  $K_p$  für dieses Beispiel ausgerechnet:

$$\mathfrak{N}_2 = 0,846, \quad \mathfrak{N}_3 = -0,946, \quad \rho = 0,894, \quad \phi = 90^\circ,$$

$$K_2 = 0,041, \quad K_3 = 0,376, \quad A = 0,125, \quad B = 0,007$$

Der Intensitätsverlauf für obige  $\mathfrak{N}_p$  und  $K_p$  ist in Fig. 5 graphisch im logarithmischen Masstab aufgetragen. Es ergeben sich hier bereits relativ scharfe Maxima, deren Schärfe von den Maxima in Fig. 3 noch weit übertroffen wird. Jedoch sitzen diese Maxima auf einer Untergrundschwärzung auf, deren allgemeiner Verlauf in Fig. 5 durch die gestrichelte Kurve angegeben ist. Denken wir uns  $\alpha$  und  $\beta$  noch weiter an den Grenzfall gerückt, so werden die Maxima schärfer, diese Schärfe wird aber sicher durch die Mosaikstruktur herabgesetzt, so dass schliesslich ein dem in Fig. 6 wiedergegebenen Intensitätsverlauf von Fig. 3 analoges Bild entsteht. Man kann also schliessen, dass der Fehlordnungsgrad des SiC-Kristalls der Fig. 3 gering ist, das Verhalten der Untergrundschwärzung steht mit den in II ausgeführten Berechnungen im Einklang.

Weitere Aufnahmen von SiC-Einkristallen werden in Kürze diskutiert werden. Die von Ott (1928),

Ramsdell (1944, 1945, 1946, 1947), Shdanow & Minerwina (1945, 1947) und Thibault (1944, 1948) gefundenen neuen Strukturen (21, 33, 51 und 87 Schichten) konnten wohl wegen ihrer Seltenheit noch nicht mit unseren Aufnahmen bestätigt werden. In der hier benutzten Symbolik würden diese Typen folgende Bezeichnung tragen:

(21R†)	21 Schichten	$hkkhkkk$	(3 × 7 Schichten)
(33R)	33 Schichten	$hkk.hkk.hkk.hk = \frac{3}{hkkhk}$	(3 × 11 Schichten)
(51R)	51 Schichten	$\frac{5}{hkkhk}$	(3 × 17 Schichten)
(87R)	87 Schichten	$\frac{9}{hkkhk}$	(3 × 29 Schichten)

Diese Typen sind alle wegen der dreifachen Schichtenzahl rhomboedrisch. Für das Verständnis der Typen

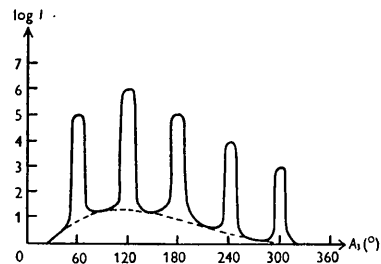


Fig. 6. Mit halbstufigem Eichfilm geschätzte Intensitäten der Aufnahme Fig. 3. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der Untergrundschwärzung an. Vgl. dazu Fig. 5.

im Sinne der in I eingeführten Reichweiten  $s$  wären folgende Reichweiten erforderlich:

21R	$s = 8$
33R	$s = 12$
51R	$s = 18$
87R	$s = 30$

Man sieht daraus unmittelbar, dass ein Aufbau dieser Strukturen nach dem in I abgeleiteten Prinzip nicht sinnvoll ist. Es bedarf wohl einer noch genaueren Untersuchung, ob hier ein anderes Bauprinzip vorliegt. Auf alle Fälle scheint eine solch grosse Elementarzelle auf Grund der hier benutzten Vorstellung der Wechselwirkungsenergien nicht deutbar zu sein. Da an der Realität der von den genannten Autoren gefundenen Strukturen auf Grund des veröffentlichten Materials ein Zweifel nicht möglich zu sein scheint, ist eine erneute eingehende Untersuchung wünschenswert.

Sicherlich jedoch gibt es viele Kristalle, die erhebliche Fehlordnungen der besprochenen Art aufweisen. Aufnahmen von SiC-Einkristallen, bei denen deutlich eine Aufspaltung der Reflexe der besonders stabilen

† Bezeichnung nach Ramsdell.

*hkk*-Struktur (6H) in zwei oder mehrere Maxima zu erkennen ist, scheinen keine Seltenheit zu sein.\*

Sie beweisen, dass hohe Fehlordnungsgrade schon bei Kristallen mit kleiner Identitätsperiode auftreten. Unter diesen Umständen scheint es durchaus möglich zu sein, dass ähnliche Prinzipien auch bei den hochperiodischen Folgen vorherrschen und die gefundenen Strukturen mehr einem Zufall als einem Bauprinzip zuzuschreiben sind. Jedoch soll das noch genau untersucht werden.

#### Diskussion der Ergebnisse

Mit diesen drei Beispielen ist gezeigt worden, dass mit Hilfe der in I und II ausgeführten Berechnungen ein quantitativer Vergleich der Intensitäten auf den Gitterstäben möglich ist. Es ist wohl besonders am Beispiel des ZnS klar geworden, dass zur Bestimmung des Fehlordnungsgrades eines eindimensional fehlgeordneten Kristalls unbedingt der gesamte Intensitätsverlauf auf den diffusen Gitterstäben herangezogen werden muss. Die Übertragung der von Wilson (1942) ausgearbeiteten Methode der Bestimmung des Fehlordnungsgrades aus der Linienbreitenmessung hätte im Falle des ZnS sicher zu einem falschen Ergebnis geführt, inwieweit sie für die Umwandlung des Co zulässig ist, müsste erst an Einkristallaufnahmen gezeigt werden. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass in vielen Fällen, in denen die diffusen Gitterstäbe eventuell nicht sichtbar sind, dennoch Fehlordnung dieser Art vorliegen kann. Man kann das unter Umständen dann, wie im Fall des ZnS, an der durch die Statistik hervorgerufenen höheren Symmetrie des reziproken Gitters des Kristalls, die allerdings bei kleiner Fehlerzahl durch statistische Schwankungen gestört werden kann, erkennen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Laves für das gezeigte Interesse sowie für Diskussionen und Anregungen, die er mir im Verlauf der in diesen drei Teilen veröffentlichten Überlegungen und Experimente gegeben hat, herzlich danken.

\* Solche Aufnahmen wurden vom Autor bei Untersuchungen von SiC-Kristallen im Mineralogischen Institut Halle erhalten. Die untersuchten Kristalle sind leider nicht mehr vorhanden. Es wird versucht, weiteres Material zu finden.

#### Schrifttum

- BABLIK, H., GÖTZL, F. & HALLA, F. (1938). *Z. Metallk.* **30**, 249.
- BETHE, H. A. (1935). *Proc. Roy. Soc. A*, **150**, 552.
- BIJVOET, J. M. & NIEUWENKAMP, W. (1933). *Z. Krystallogr.* **86**, 466.
- EDWARDS, O. S. & LIPSON, H. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 247.
- GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 188.
- HENDRICKS, S. B. (1938a). *Amer. Min.* **23**, 295.
- HENDRICKS, S. B. (1938b). *Z. Krystallogr.* **99**, 264.
- HENDRICKS, S. B. (1939a). *Z. Krystallogr.* **100**, 509.
- HENDRICKS, S. B. (1939b). *Amer. Min.* **24**, 529.
- HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. E. (1938). *Amer. Min.* **23**, 851.
- HENDRICKS, S. B. & JEFFERSON, M. E. (1939). *Amer. Min.* **24**, 729.
- JAGODZINSKI, H. & LAVES, F. (1948). *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.* **28**, 456.
- JAMES, R. W. & SAUNDER, D. H. (1937). *Proc. Roy. Soc. A*, **190**, 518.
- JAMES, R. W. & SAUNDER, D. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 81.
- KETELAAR, J. A. (1934). *Z. Krystallogr.* **88**, 26.
- LAVES, F. (1935a). *Z. Krystallogr.* **90**, 279.
- LAVES, F. (1935b). *Fortschr. Min.* **19**, 33.
- LAVES, F. & NIEUWENKAMP, W. (1935). *Z. Krystallogr.* **90**, 273.
- LAVES, F. & WITTE, H. (1936). *Metallwirtschaft*, **15**, 15.
- LIPSON, H. G. & STOKES, A. R. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 101.
- MAUGUIN, C. (1928). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **187**, 303.
- NIEUWENKAMP, W. (1935). *Z. Krystallogr.* **90**, 377.
- OTT, H. (1928). *Probleme der modernen Physik. A. Sommerfeld Festschrift.* Leipzig: Hirzel.
- PEIERLS, R. (1936). *Proc. Roy. Soc. A*, **154**, 207.
- POWELL, H. M. & HUSE, G. (1943). *J. Chem. Soc.* p. 435.
- RAMDOHR, P. & VON WEBSKY, C. (1943). *N. Jb. Min. Geol. Paläont.* A, p. 65.
- RAMSDELL, S. C. (1944). *Amer. Min.* **29**, 431.
- RAMSDELL, S. C. (1945). *Amer. Min.* **30**, 519.
- RAMSDELL, S. C. (1946). *Amer. Min.* **31**, 205.
- RAMSDELL, S. C. (1947). *Amer. Min.* **32**, 64.
- SHDANOW, G. & MINERWINA, S. W. (1945). *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.* **48**, 182.
- SHDANOW, G. & MINERWINA, S. W. (1947). *Zh. eksp. teor. Fiz.* **17**, 3.
- SHÔJI, H. (1933). *Z. Krystallogr.* **84**, 74.
- THIBAUT, N. W. (1944a). *Amer. Min.* **29**, 249.
- THIBAUT, N. W. (1944b). *Amer. Min.* **29**, 327.
- THIBAUT, N. W. (1948). *Amer. Min.* **33**, 588.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.