

Genauigkeitsgrenzen der Gitterkonstantenbestimmung auf Rückstrahlaufnahmen

VON G. FROHNMEYER UND R. GLOCKER

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart N, Deutschland

(Eingegangen am 2. April 1952)

Back-reflexion photographs were taken of aluminium, chromium and copper at Bragg angles between $81^{\circ} 15'$ and $88^{\circ} 20'$. A special rocking technique was used to show the angles of maximum reflexion of the various crystallites. Extreme degassing of the metal is necessary to produce a uniform lattice constant. The remaining angular width of reflexion is caused by the natural spectral width of the $K\alpha_1$ lines and limits the Bragg angles useful for extreme precision to $\theta < 88.5^{\circ}$. Refraction effects in the crystallites bring about an uncertainty of the absolute value of the lattice constant, e.g. 0.1 XE. for $a_{Cu} = 3607.4$ XE.

Einleitung

Bei der Fortführung (Frohnmeier & Glocker, 1951; Frohnmeier, 1951) der Untersuchungen über die Ursachen der Interferenzpunktstreuung auf Röntgenrückstrahl aufnahmen zeigt es sich, dass mit Annäherung des Reflexionswinkels θ an 90° der Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung gewisse Grenzen grundsätzlicher Art gesetzt sind. Die 'natürliche Spektrallinienbreite' spielt hier eine wichtige Rolle. Sie beträgt (Compton & Allison, 1935, S. 745) z.B. bei Kupfer mit Nickel-K-Strahlung $\Delta\lambda = \pm 0,35$ XE., so dass unter einem Winkel $\theta = 88^{\circ} 20'$,* bei einem Film-Präparat-Abstand von 58,5 mm., eine Interferenzbreite von 1,6 mm. entsteht; dabei ist von dem Einfluss anderer verbreiternder Faktoren ganz abgesehen.

Die Lage der Interferenzen auf Debye-Scherrer-Aufnahmen ist bei scharfen Einzelreflexen genauer messbar als bei gleichmässig geschwärtzten Ringen. Es empfiehlt sich daher durch entsprechende Wärmebehandlung solche Korngrößen herzustellen, dass die linearen Abmessungen der kohärenten Gitterbereiche etwa 5×10^{-4} cm. betragen. Zu grosse Körner haben den Nachteil, dass nur wenig Reflexe auf einer Aufnahme enthalten sind.

Die Verwendung einer streng monochromatischen Röntgenstrahlung, welche an Stelle des Dublettes nur noch $K\alpha_1$ enthält, ist in zweifacher Hinsicht von Vorteil: Das Auftreten von Reflexen, die von Wellenlängen der Bremsstrahlung im Zwischenraum der Dublett Komponenten erzeugt werden, ist mit Sicherheit ausgeschlossen. Ferner wird eine Überdeckung der bei der Drehbewegung der Probe in Streifen auseinander gezogenen Reflexe durch die bei Annäherung an $\theta = 90^{\circ}$ stark ansteigende Hintergrundschwärzung vermieden. Zur Monochromatisierung wurde in der früher angegebenen Weise (Frohnmeier, 1951) im Fokussierungspunkt eines gebogenen und geschliffenen Quarzkristalles die Wellenlänge von $K\alpha_1$ durch einen sehr engen Spalt ausgeblendet. Die

Drehung (Bragg & Lipson, 1938; Crussard & Aubertin, 1948; Frohnmeier, 1951) der Probe um 1 bis 2° um eine zum Primärstrahl senkrechte Achse ist notwendig, um jedem angestrahlten Kristalliten die Möglichkeit zu geben, den ganzen Reflexionswinkelbereich auszunützen ('Kippverfahren'). Bei sehr grossen Winkeln θ kann nämlich die Ausdehnung eines einzelnen Reflexes kleiner sein als die durch geometrische Faktoren und die natürliche Spektrallinienbreite bedingte Breite der Interferenz; die einzelnen Reflexe können dann innerhalb dieses Bereiches beliebige radiale Abstände auf der Aufnahme haben. Wie die Fig. 1 zeigt, wird durch die 'Kippbewegung' des Präparates jeder punktförmige Reflex zu einem Band auseinandergezogen, dessen Intensitätsmaximum die Reflexionsstelle der Wellenlänge von $K\alpha_1$ angibt. Eine Aufnahme an einem nicht bewegten Präparat ist zum Vergleich in Fig. 2 wiedergegeben. Hier ist keine Anordnung der Reflexe auf einem Debye-Scherrer-Ring zu erkennen; wird das Präparat aber hin- und hergedreht, so kommen die Intensitätsmaxima der Streifen alle auf einem Kreisring zu liegen (Fig. 1).

Die Frage nach der Genauigkeit eines Gitterkonstantenwertes bei Bestimmungen aus Rückstrahl aufnahmen vielkristalliner Stoffe umfasst zwei verschiedenartige Fragestellungen:

1. Zeigen die verschiedenen Bereiche eines Kristalliten eine die Fehlergrenze übersteigende Schwankungsbreite der Gitterkonstanten? Sind ferner die Unterschiede in den Gitterkonstanten der verschiedenen Kristallite eines Präparates so gross, dass man von einer 'Häufigkeitsverteilung' der Gitterkonstanten sprechen muss?

2. Wie gross ist die Genauigkeit des Absolutwertes der Gitterkonstanten eines vielkristallinen Stoffes von höchstem Reinheitsgrad? Welche Faktoren bilden die Schranken für eine weitere Steigerung der Genauigkeit?

Die Schwankungsbreite der Gitterkonstanten

Rückstrahl aufnahmen ohne Monochromator von Hendus (unveröffentlichte Untersuchungen; vgl. ferner Hendus & Novotny, 1948) an elektrolytisch herge-

* Der Bragg'sche Winkel ist im Text mit θ , in den Figuren mit ϑ bezeichnet.

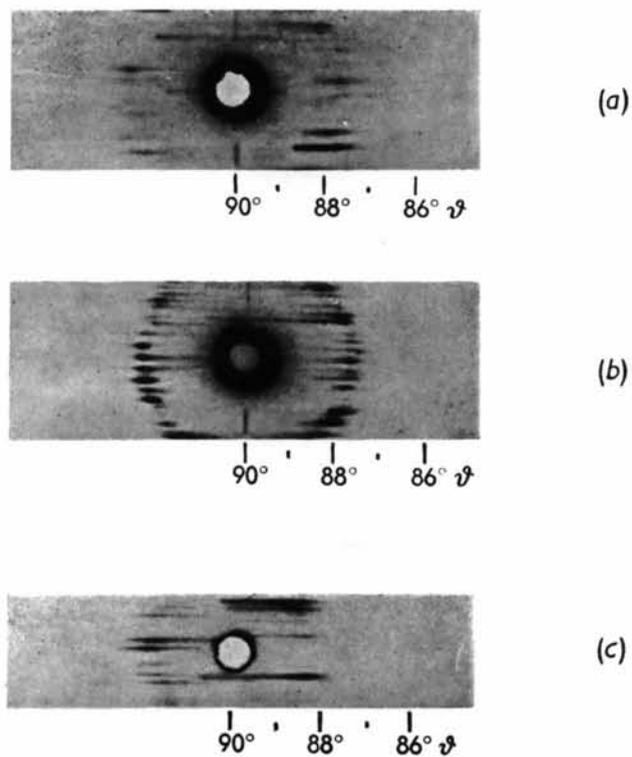


Fig. 1. 'Gekippte' Aufnahmen von Chrom und Kupfer nach verschiedener Glühbehandlung: (a) Chrom, 650° C., (b) Chrom, 2000° C., (c) Kupfer, 900° C.

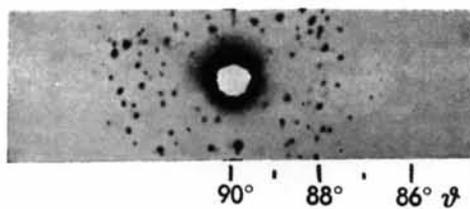


Fig. 2. 'Stehende' Aufnahme der Probe der Fig. 1(b) (Chrom 2000° C.).

Tabelle 1. Schwankungsbreite der Gitterkonstanten

Element	Refl. Winkel	Glühung im Vakuum bei niederen Temp.	Glühung im Hochvakuum bei hohen Temp.
Aluminium	81° 15'	± 0,05 XE.	—
Chrom	87° 40'	± 0,44 XE.	± 0,06 XE.
Kupfer	88° 20'	± 0,45 XE.	± 0,05 XE.

stelltem Chrom und von Crussard & Aubertin (1948) an kaltverformtem und angelassenem Kupfer zeigten, dass auch bei sehr reinen Elementen die verschiedenen Kristallite einer Probe keinen einheitlichen Wert der Gitterkonstanten haben. Bei einer Erhöhung der Anlasstemperatur der Kupferproben von 150° C. bis maximal 700° C. nimmt die Breite der Häufigigkeitskurve der Gitterkonstanten bis auf etwa 0,1 XE. ab. Dieser Befund wird von Crussard & Aubertin als Folge einer Beseitigung von Gitterverzerrungen und Störstellen durch die Glühbehandlung gedeutet.

Bei eigenen Untersuchungen an Elektrolytchrom und Elektrolytkupfer trat ein bisher nicht beachteter Einfluss, nämlich der Gasgehalt des Gitters, deutlich in Erscheinung. Wie aus einem Vergleich der Fig. 1(a) und (b) hervorgeht, ist bei den nieder geglühten Proben die Längenausdehnung des Intensitätsmaximums auf den Streifen 3 bis 4 Mal grösser als bei Glühtemperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes. Analoges gilt für Elektrolytkupfer (Fig. 1(c)). Daraus folgt, dass im ersten Zustand die einzelnen Teilbereiche eines Kristalliten verschiedene Gitterkonstanten aufweisen, während sich im zweiten Zustand ein innerhalb der Messfehlergrenze konstanter Wert ergibt. Analoges gilt für einen Vergleich der Gitterkonstanten, die an den verschiedenen Kristalliten einer Aufnahme gemessen werden. Die grössten in beiden Fällen beobachteten Schwankungsbreiten der Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle drei Metalle waren spektroskopisch rein.

Bei Chrom liegen Versuchsreihen bei verschiedenen Zwischentemperaturen vor. Eine 24-stündige Glühung bei 650° C. im Vakuum gibt den Wert ± 0,44 XE.; einstündiges Glühen im Hochvakuum bei 1000° C. erniedrigt ihn auf ± 0,16 XE. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 2000° C. genügen 20 Minuten, um die kleinste Schwankungsbreite von ± 0,06 XE. zu erhalten. Glühzeiten und Glühtemperaturen, die zur Beseitigung von Eigenspannungen und zur Ausheilung von Unvollkommenheiten des Gitters ausreichen, waren nicht im Stande bei Chrom und auch bei Kupfer die Schwankungsbreite auf die Messfehlergrenze herabzudrücken. Die Änderung der Gitterkonstanten wird offenbar durch das Austreiben von eingebauten Gasatomen verursacht, die bei der Elektrolyse im Gitter aufgenommen worden sind. Im Einklang damit steht die Beobachtung der geringen Schwankungsbreite bei Aluminium, das elektrothermisch gewonnen wurde; hier sind die Möglichkeiten einer Gasaufnahme nicht so gross wie bei der Elektrolyse.

Aus den Versuchen folgt, dass bei sehr reinen, gas-

freien Elementen der Wert der Gitterkonstanten innerhalb der Messfehlergrenze von etwa ± 0,05 XE. tatsächlich 'eine Konstante' ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass Gitterverzerrungen durch entsprechende Vorbehandlung beseitigt worden sind.

Es erhebt sich die Frage, ob der bei den einzelnen Kristalliten verschieden grosse Brechungseffekt Schwankungen der Gitterkonstanten von Reflex zu Reflex verursachen kann, die grösser sind als die beobachteten. Das Problem der Brechungskorrektur bei Röntgenaufnahmen an Vielkristallen ist in der Literatur vielfach diskutiert worden, ohne dass ein befriedigender Abschluss erreicht worden wäre.* Dabei wird stets ausgegangen von der Gleichung, die von Stenström (1919) auf Grund der Brechungsauffassung zur Erklärung der Abweichungen vom Bragg'schen Reflexionsgesetz angegeben worden ist:

$$\Delta\theta = \theta - \theta_0 = \frac{2\delta}{\sin 2\theta_0}, \quad (1)$$

θ = Beobachteter Reflexionswinkel,

θ_0 = Reflexionswinkel, der beim Einsetzen in die unkorrigierte Bragg'sche Gleichung den richtigen Wert für die Wellenlänge in Luft liefert,

δ = Abweichung des nach der Lorentz'schen Dispersionsformel berechneten Brechungsexponenten vom Wert 1.

Einfallender und reflektierter Strahl bilden den gleichen Winkel mit der Begrenzungsebene des Kristalles (Fig. 3), daher die Bezeichnung 'symmetrischer

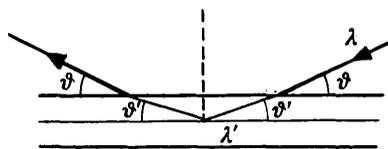


Fig. 3. 'Symmetrischer' Fall der Brechungskorrektur.

Fall'. Die Berücksichtigung der Brechung bewirkt eine Zunahme der Gitterkonstante. Für Kupfer† ($\delta = 3,0 \times 10^{-5}$) erhöht sich bei Nickel K-Strahlung die Gitterkonstante $a = 3607,4$ XE. um den Betrag $\Delta a = 0,11$ XE.

Bei Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten an vielkristallinen Proben wurde allgemein die Brechungskorrektur nach Gl. (1) berechnet. Dieses Vorgehen

* Vgl. z.B. Möller (1937) mit zahlreichen Literaturangaben.

† Der aus der Lorentz'schen Formel errechnete Wert von δ ist mit dem Faktor 0,9 zu multiplizieren wegen der anomalen Dispersion in der Nähe der K-Absorptionskante des Kupfers (vgl. Rusterholz, 1933).

entbehrt solange einer Berechtigung, als nicht nachgewiesen ist, dass der Wert des 'symmetrischen' Falles ungefähr dem Mittelwert der Korrektur für alle möglichen Kristallbegrenzungen entspricht. Es soll nun im folgenden versucht werden, die Grösse dieses Fehlers abzuschätzen. Eine quantitative Behandlung ist unmöglich, da eine mathematische Berechnung selbst beim Einkristall nur für den speziellen Fall vorliegt, in dem die Normale auf der reflektierenden Netzebene und das Lot auf der Begrenzungsebene des Kristalles in ein- und derselben Ebene liegen (Fig. 4). Ist φ der Winkel zwischen diesen beiden



Fig. 4. 'Asymmetrischer' Fall der Brechungskorrektur.

Ebenen, so lautet nunmehr im 'asymmetrischen' Fall die zu Gl. (1) analoge Beziehung nach Ewald (1924)

$$\Delta\theta = \delta [\text{ctg}(\theta_0 - \varphi) + \text{ctg} \theta_0]. \quad (2)$$

Für einen Reflexionswinkel $\theta_0 = 88^\circ 17'$ ist die Brechungskorrektur nach Gl. (2) von $\varphi = 0^\circ$ bis $\varphi = 80^\circ$ im Mittel nur 5% grösser als nach Gl. (1). Für $\varphi = \theta_0$ geht die Kurve ins Unendliche (Fig. 5). Diese extremen Werte haben keine physikalische

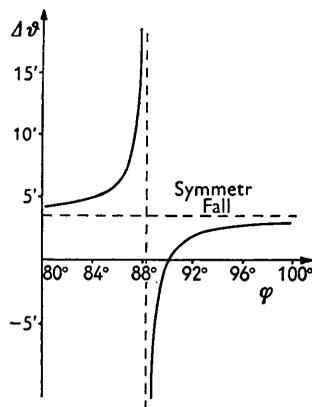


Fig. 5. Abhängigkeit der Brechungskorrektur $\Delta\theta$ im 'asymmetrischen' Fall vom Winkel φ zwischen Oberflächenebene und reflektierender Netzebene, gezeichnet für $\theta = 88^\circ 20'$.

Realität; wegen der Totalreflexion* an der Kristallobersfläche kann kein gebrochener Strahl im Bereich $88^\circ 17' > \varphi > 87^\circ 55'$ auftreten. Im ungünstigsten Fall kann die Brechungskorrektur demnach den 4-fachen Wert gegenüber dem 'symmetrischen' Fall annehmen. Diese hohen Werte sind aber auf ein sehr enges Winkelintervall von φ begrenzt. Im Mittel ist somit die Brechungskorrektur nach Gl. (2) nur wenig grösser als nach Gl. (1). Der negative Kurvenast in Fig. 5 ist praktisch ohne Bedeutung; er käme nur in

* Der Winkel der Totalreflexion ist $\varphi_0 = \sqrt{2\delta} = 25'$.

Betracht bei einer Transmission des Kristalles; dann ist aber die Schwächung der Strahlen im Kupfer zu gross, als dass der Reflex zur Beobachtung kommen könnte.

Für die Abschätzung des Brechungseffektes bei vielkristallinen Proben ist noch ein neuer Gesichtspunkt zu berücksichtigen. Die begrenzende Oberflächenebene des Kristalles und die reflektierende Netzebene werden meist so zueinander orientiert sein, dass die Normalen auf den beiden Ebenen und die Primärstrahlrichtung nicht in einer Ebene verlaufen. Die Gl. (2) ist dann nicht mehr anwendbar. Einen qualitativen Überblick gibt eine stereographische Projektion (Fig. 6). Pro-

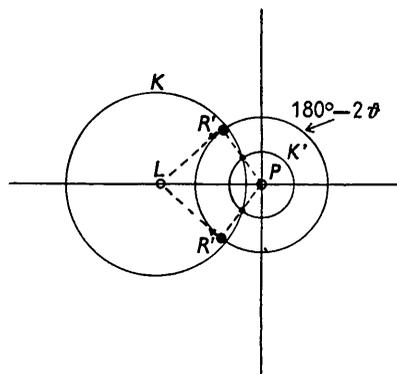


Fig. 6. Stereographische Projektion zur Abschätzung des Brechungseinflusses bei Aufnahmen an vielkristallinen Stoffen.

jektionsebene ist der zum Primärstrahl senkrechte Planfilm. Bei dem gewählten Massstab können die Richtungen des Primärstrahles in Luft P und im Kristallinneren P' in der Zeichnung nicht getrennt werden. Der Pol L des Lotes auf der Kristallobersfläche habe den Winkelabstand $90^\circ - \psi$ vom Pol P . Da zwischen der Oberfläche und der reflektierenden Netzebene der Winkel φ besteht, kann der geometrische Ort K für die Lage aller Netzebenenormalen mit Winkel φ zum Oberflächenlot gezeichnet werden.† Zur Reflexion können aber nur diejenigen Netzebenen kommen, deren Normalen auf einem Kreis K' um den Pol P mit Winkelabstand $90^\circ - \theta$ liegen. Zeichnet man durch die Schnittpunkte der Kreise K und K' die Radien ein und bringt diese zum Schnitt mit dem Reflexionskreis (Kreis um P im Winkelabstand $90^\circ - 2\theta$), so erhält man die Richtungen der reflektierten Strahlen innerhalb des Kristalles. Die Brechung beim Austritt aus dem Kristall bewirkt eine Ablenkung in der durch L und R' verlaufenden Ebene. Dies bedeutet eine Wanderung des Poles R' auf dem durch L und R' gehenden Meridian in der Pfeilrichtung. Auf die Bestimmung der Gitterkonstanten hat nur die radiale, in die Richtung $R'P$ fallende Komponente einen Einfluss. Die Verschiebung des Reflexes ist im

† Nach der bekannten Konstruktion mit Hilfe des Wulfschen Netzes fällt der Mittelpunkt des Kreises K nicht zusammen mit dem Pol L .

allgemeinen kleiner als sich aus Gl. (1) oder (2) errechnet. Nur in zwei Fällen wird die Richtungsänderung des reflektierten Strahles durch Brechung voll wirksam: nämlich wenn R' auf der Verbindungslinie von L und P liegt. Hierfür lautet die Bedingung

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= (90^\circ - \psi) + (90^\circ - \theta) \\ \varphi_2 &= (90^\circ - \psi) - (90^\circ - \theta). \end{aligned} \quad (3)$$

φ_1 und φ_2 bilden die obere und untere Grenze des Intervalles der möglichen Werte von φ bei vorgegebenen Werten für ψ und θ .

Sind in einer vielkristallinen Probe alle Winkel φ mit gleicher Häufigkeit vertreten, so liefert eine Integration als Mittelwert der radialen Reflexverschiebung das 0,7-fache des Betrages, der sich für die Winkel φ_1 und φ_2 ergibt. Diese Winkel entsprechen dem 'asymmetrischen' Fall der Gl. (2). Da, wie erwähnt, die Brechungskorrektur nach Gl. (2) nur wenig grösser ist als nach Gl. (1), so wird bei Anwendung der Gleichung (1) auf vielkristalline Proben der Brechungseinfluss eher etwas überschätzt.

Die Diskussion bedarf einer Ergänzung in folgender Hinsicht: Die Übertragung der optischen Dispersionstheorie auf die Röntgenstrahlenreflexion an Kristallen ist nicht ohne weiteres statthaft, da durch die Wechselwirkung zwischen primärem und reflektiertem Strahl eine Abänderung des Brechungsindex bewirkt wird (Ewald, 1924). Für ein einfaches Translationsgitter liefert die dynamische Interferenztheorie (Darwin, 1914; Ewald, 1917, 1920) bei Vernachlässigung der Absorption allerdings eine mit der Gl. (1) identische Beziehung für die Richtungsänderung des reflektierten Strahles. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, schliesst sich an

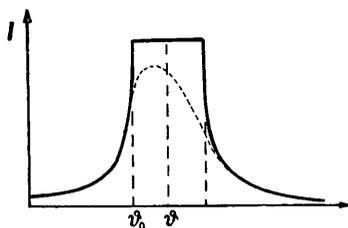


Fig. 7. Reflexionskurve im Braggfall gemäss der dynamischen Theorie (ohne Berücksichtigung der Absorption).

den Braggischen Winkel θ_0 nach der Seite der grösseren Winkel ein Gebiet mit 100-prozentigem Reflexionsvermögen an; dessen Mitte θ bestimmt die Reflexlage auf der Aufnahme. Durch Berücksichtigung von Absorption und Polarisierung, sowie des Atom- und Strukturfaktors ist die Theorie von Prins (1930) erweitert worden. Die scharfen Kanten der 'Zylinderhutkurve' runden sich ab und die Intensitätsverteilung wird asymmetrisch, wie durch die gestrichelte Kurve in Fig. 6 qualitativ angedeutet ist.* Die Verschiebung

* Einen noch weitergehenden Vergleich ermöglichen die Messungen des Reflexionsvermögens von Steinsalzkrystallen durch Renninger (1934). Dort ist $\alpha/\beta = 0,03$ gegenüber 0,025

des Intensitätsmaximums in Richtung auf θ_0 hat zur Folge, dass in der verfeinerten dynamischen Theorie der Brechungseinfluss kleiner ist als der aus Gl. (1) errechnete Betrag. Auch in dieser Hinsicht stellt die Gl. (1) die obere Grenze der Brechungskorrektur dar.

Das übliche Verfahren, den Brechungseinfluss bei vielkristallinen Stoffen auf Grund der Gl. (1) zu berechnen, ergibt somit aus verschiedenen Gründen eher etwas zu grosse Korrekturen.

Für die Erklärung der Tatsache, dass bei den Kupferaufnahmen die bei den einzelnen Kristalliten verschiedenen grossen Brechungseffekte nicht in Erscheinung traten, ist noch ein wichtiger Umstand zu erwähnen. Die mikroskopische Betrachtung der durch Feilen hergestellten, geglähten Kupferspäne zeigt deutlich, dass die Kristallite nicht durch ebene, sondern durch gekrümmte Flächen begrenzt sind, welche in sich noch mannigfache Furchungen aufweisen. Schon bei einem einzelnen Kristalliten kommt ein ganzer Bereich von Winkelwerten φ und ψ vor; die Verschiebung eines einzelnen Reflexes durch Brechung entspricht somit einer Ausmittlung über ein gewisses Winkelintervall, so dass die Unterschiede in der Verschiebung der verschiedenen Reflexe sicher kleiner sind als der nach Gl. (1) errechnete Betrag von 0,11 XE.

Genauigkeitsgrenzen des Absolutwertes der Gitterkonstanten

Eine Änderung Δd des Netzebenenabstandes d bewirkt auf einem zum Primärstrahl senkrechten Planfilm im Abstand A vom Präparat eine Änderung Δr des Zentralabstandes eines Reflexes

$$\frac{\Delta r}{\Delta d} = \frac{2A}{d \operatorname{ctg} \theta \cos^2 2\theta}. \quad (4)$$

Wie stark die Dispersion in der Nähe von $\theta = 90^\circ$ zunimmt, zeigen die Zahlenangaben der Tabelle 2.

Tabelle 2. Dispersion einer Rückstrahlaufnahme

θ	80°	85°	88°	89°	89° 30'
$\frac{d}{2A} \cdot \frac{\Delta r}{\Delta d}$	6,4	11,8	29,5	57	116

Es erscheint zunächst erstrebenswert, durch die Auswahl einer passenden Kombination von Wellenlänge und Gitterkonstanten Interferenzen unter einem möglichst hohen Winkel zu erzeugen. Mit der früher (Frohmeyer, 1951) beschriebenen Kammer würden sich noch Messungen bis zu 89° 30' ausführen lassen.

Nun gibt es aber eine unüberschreitbare obere Grenze für den nutzbaren Winkelbereich. Die natürliche Breite der Spektrallinie $K\alpha_1$ von Nickelstrahl-

bei Kupfer; auch der multiplikative Faktor, der Atom- und Strukturfaktor berücksichtigt, ist in unserem Fall nur wenig verschieden von dem des Steinsalzes. Für die beiden Polarisationsrichtungen, senkrecht und parallel zur Einfallsebene ergeben sich bei Annäherung von-an 90° übereinstimmende Kurven.

Tabelle 3. Gitterkonstanten für Kupfer
(Korrigiert auf 20° C.)

Beobachter	Einkristall oder Vielkristall	Strahlung	a_{Cu} (XE.)	Brechungs- korrektur
Barrett & Kaiser (1931)	V. K.	Cu $K\alpha$	3607,8 ± 0,1	?
Obinata & Wassermann (1933)	V. K.	Cu $K\alpha$	3607,9	?
Owen & Yates (1933)	V. K.	Cu $K\alpha$	3608,0 ₃ ± 0,2	Symmetr. Fall
		Co $K\alpha$	3607,7 ₃ ± 0,2	
Straumanis & Mellis (1935)	V. K.	Cu $K\alpha$	3607,5 ± 0,3	?
Hume-Rothery, Lewin & Reynolds (1936)	V. K.	Co $K\alpha$	3607,1 ₇ ± 0,1	?
van Bergen (1938)	E. K.	Cu $K\alpha_1$	3607,51 ± 0,04	Asymmetr. Fall
Crussard & Aubertin (1948)	V. K.	Ni $K\alpha_1$	3607,1	Keine
	(Einzelreflexe)			
Frohnmeier & Glocker (1952)*	V. K. (Einzelreflexe)	Ni $K\alpha_1$	3607,42 ± 0,02	Keine

* ± 0,02 XE. ist der mittlere Fehler des Mittelwertes aus 7 Aufnahmen mit insgesamt 39 Reflexen; der Fehler der Einzelmessung beträgt ± 0,05 XE.

lung ist $\Delta\lambda = \pm 0,35$ XE. Es reicht dann schon bei Winkeln $\theta > 88^\circ 30'$ die innere Begrenzung der Interferenz (Linienfuss) bis in das Zentrum des Durchstosspunktes der Primärstrahlung. Die Mitte der Interferenz ist nicht mehr sicher messbar.

Gegenüber der Verbreiterungswirkung von $\Delta\lambda/\lambda = \pm 2,1 \times 10^{-4}$ tritt der Einfluss des mit zunehmendem Winkel θ sich ausdehnenden Bereiches der 100-prozentigen Reflexion nach Fig. 7 zurück. Die ganze Breite dieses Gebietes ist, nach Ewald (1924),

$$B = 4\delta/\sin 2\theta_0. \quad (5)$$

Für $\theta_0 = 88^\circ 17'$ und $\delta_{\text{Cu}} = 3,0 \times 10^{-5}$ ergibt sich $B = 7'$, während das $\Delta\lambda/\lambda$ eine Breite $B' = 50'$ hervorruft.

Schon vor Erreichung dieser oberen Grenze nimmt die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung nicht proportional mit den Zahlen der Tabelle 2 zu. Mit zunehmender Interferenzbreite verflacht sich das Intensitätsmaximum auf dem Reflexstreifen einer 'gekippten' Aufnahme; der Messfehler für Δr wird grösser. Dazu kommt, dass der Lorentzfaktor mit $1/\sin 2\theta$ zunimmt; die Interferenz erhält eine asymmetrische Intensitätsverteilung (Fig. 8), wobei der

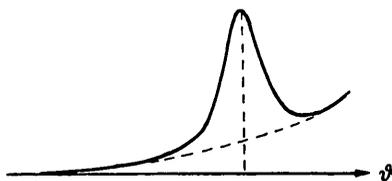


Fig. 8. Photometerkurve für eine (331) Interferenz (Einzelreflex) von Kupfer, $\theta = 88^\circ 20'$.

starke Anstieg der Hintergrundschwärzung störend wirkt. Praktisch ist die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung bei gleicher Korngrösse bei $\theta_0 = 88^\circ$ und bei $\theta_0 = 81^\circ$ ungefähr gleich gross, da die Fehler bei der Ausmessung der Lage eines einzelnen Reflexes sich wie 4:1 verhalten. Bei Kupfer ($\theta = 88^\circ 20'$) beträgt $\Delta r \sim \pm 0,04$ mm. Dies bedeutet für die Gitterkonstante a (Kantenlänge der Gitterzelle) eine Ungenauigkeit von

$$\Delta a_1 = \pm 0,036 \text{ XE.}$$

Die Rückstrahlaufnahme ist bei sehr grossen Winkeln θ unempfindlich gegen Fehler bei der Ermittlung des Abstandes A des Filmes vom Präparat. Bei den Kupferaufnahmen ($A = 58,5$ mm.) bewirkt $\Delta A = \pm 0,1$ mm. nur eine Unsicherheit der Gitterkonstante um

$$\Delta a_2 = \pm 0,006 \text{ XE.}$$

Die Konstanthaltung der Temperatur während der Aufnahme bedarf sorgfältiger Beachtung. Eine Änderung um $\pm 0,2^\circ$ C. verursacht bei Kupfer eine Änderung von a um

$$\Delta a_3 = \pm 0,012 \text{ XE.}$$

Eine systematische Ungenauigkeit des Absolutwertes der Gitterkonstanten von vielkristallinen Stoffen liegt in der Unsicherheit in Bezug auf die Grösse der anzubringenden Brechungskorrektur; bekannt ist nur die obere Grenze der Korrektur, z.B. +0,11 XE. bei Kupfer mit Ni- $K\alpha_1$ -Strahlung. Der einzusetzende Teilbetrag hängt aber von der Art der Ausbildung der Begrenzungsebenen im einzelnen Fall ab. Der Einfluss des Brechungseffektes ist auf die Gitterkonstante für Winkel $\theta > 80^\circ$ praktisch vom Winkel unabhängig (Hendus, 1950); es ist

$$\Delta a/a = -\delta/\sin^2 \theta. \quad (6)$$

Eine Summierung der reinen Versuchsfehler ergibt im ungünstigsten Fall

$$\Delta a_1 + \Delta a_2 + \Delta a_3 = \pm 0,054 \text{ XE.} \quad (7)$$

Demgegenüber fällt die Brechungskorrektur, die maximal +0,11 XE. bei Kupfer betragen kann, schon ins Gewicht. Die Genauigkeitsgrenze ist durch die Unsicherheit der Brechungskorrektur gegeben; eine Steigerung der Ausmessgenauigkeit bleibt praktisch wirkungslos.

Es ist nun interessant zu sehen, wieweit die in der Literatur mitgeteilten Gitterkonstanten für Kupfer differieren. In Tabelle 3 sind nur neuere Bestimmungen an sehr reinem Kupfer aufgenommen.

Im Jahr 1936 gibt Neuburger (1936) in seiner kri-

tischen Zusammenstellung als wahrscheinlichsten Wert 3608,0 XE. an, während alle Bestimmungen aus den folgenden Jahren etwas niedrigere Werte, 3607,5 bis 3607,1 XE. liefern. Die Unterschiede sind grösser, als dass sie durch Verschiedenheiten des Brechungseinflusses erklärt werden könnten. Am sichersten dürfte der van Bergen'sche Wert sein, der aus Messungen an einem Einkristall erhalten wurde. Die eigenen Ergebnisse kommen diesem Wert sehr nahe.

Der Absolutwert jeder Gitterkonstantenmessung ist noch mit dem Fehler der Wellenlängenmessung behaftet. Die Angabe der Wellenlänge für Ni-K α_1 -Strahlung (Eriksson, 1928) mit 1654,50 XE. ist genau auf $\pm 0,012$ XE. Dies bedeutet für die Gitterkonstante von Kupfer ein $\Delta a = \pm 0,026$ XE. Dieser Umstand ist zu berücksichtigen, wenn Gitterkonstanten, die mit verschiedenen Strahlungen bestimmt wurden, miteinander verglichen werden sollen. Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei Angabe der Gitterkonstanten von Kupfer in XE. schon die erste Stelle hinter dem Komma nicht mehr ganz sicher ist.

Zusammenfassung

1. Eine bei Chrom und Kupfer beobachtete Häufigkeitsverteilung der Gitterkonstante verschwindet, wenn die Metalle im Hochvakuum bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes entgast werden.

2. Infolge der 'natürlichen Spektrallinienbreite' kann nur der Reflexionswinkelbereich bis etwa $88\frac{1}{2}^\circ$ zur Messung ausgenützt werden; experimentell wären Interferenzen bis $89\frac{1}{2}^\circ$ beobachtbar.

3. Der Einfluss der Brechkorrektur auf die Genauigkeit einer Gitterkonstantenbestimmung an Vielkristallen wird untersucht und festgestellt, dass die durch den Brechungseffekt bedingte Unsicherheit grösser sein kann als der eigentliche Versuchsfehler.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeiten zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr P. P. Ewald danken wir für anregende Diskussionsbemerkungen.

References

- BARRETT, C. S. & KAISER, H. F. (1931). *Phys. Rev.* **37**, 1696.
 BERGEN, H. VAN (1938). *Ann. Phys., Lpz.* **33**, 737.
 BRAGG, W. L. & LIPSON, H. (1938). *Nature, Lond.* **141**, 367.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-ray in Theory and Experiment*, 2. Aufl. New York: Van Nostrand.
 CRUSSARD, C. & AUBERTIN, F. (1948). *Rev. Métall.* **45**, 402.
 DARWIN, C. G. (1914). *Phil. Mag.* (6), **27**, 315.
 ERIKSSON, S. (1928). *Z. Phys.* **48**, 360.
 EWALD, P. P. (1917). *Ann. Phys., Lpz.* **54**, 519.
 EWALD, P. P. (1920). *Z. Phys.* **2**, 332.
 EWALD, P. P. (1924). *Z. Phys.* **30**, 1.
 FROHNMEYER, G. (1951). *Z. Naturforsch.* **6a**, 319.
 FROHNMEYER, G. & GLOCKER, R. (1951). *Naturwissenschaften*, **38**, 155.
 HENDUS, H. & NOVOTNY, H. (1948). *Naturwissenschaften*, **35**, 61.
 HENDUS, H. (1950). *Bull. Soc. franç. Minér.* **73**, 187.
 HUME-ROTHERY, W., LEWIN, G. F. & REYNOLDS, P. W. (1936). *Proc. Roy. Soc. A*, **157**, 167.
 MÖLLER, K. (1937). *Z. Krystallogr.* **97**, 170.
 NEUBURGER, M. C. (1936). *Z. Krystallogr.* **93**, 1.
 OBINATA, J. & WASSERMANN, G. (1933). *Naturwissenschaften*, **21**, 382.
 OWEN, E. A. & YATES, E. L. (1933). *Phil. Mag.* (7), **15**, 472.
 PRINS, J. A. (1930). *Z. Phys.* **63**, 477.
 RENNENGER, M. (1934). *Z. Krystallogr.* **89**, 344.
 RUSTERHOLZ, A. (1933). *Z. Phys.* **82**, 538.
 STENSTRÖM, W. (1919). Dissertation, Lund.
 STRAUMANIS, M. & MELLIS, V. (1935). *Z. Phys.* **94**, 184.

Acta Cryst. (1953). **6**, 24

The Crystal Structure of Datolite

BY T. ITO AND H. MORI

Mineralogical Institute, University of Tokyo, Japan

(Received 7 May 1952)

The structure of datolite has been analysed by means of the two-dimensional Fourier syntheses supplemented by a (linear) three-dimensional synthesis, using oscillation and Weissenberg photographs. The unit cell has the dimensions $a = 4.84$, $b = 7.60$, $c = 9.62$ Å, $\beta = 90^\circ 09'$, and contains 4 HCaBSiO₅. The space group is $P2_1/c$. The structure, obtained by deciphering a Patterson projection, includes separate SiO₄ groups but may be described as superimposed sheets of linked O and O-OH tetrahedra around Si and B atoms held together by Ca atoms. It is pointed out that the structure of gadolinite can be derived from that of datolite by simple replacement of atoms.

Introduction

Datolite, together with gadolinite and homilite, forms a well-defined group of minerals whose structural type is yet to be determined. This group was once regarded

as including also euclase (Bragg, 1937, p. 162). However, although their space groups are the same, the lattice dimensions and cleavage of euclase and datolite differ considerably and we cannot deduce between