

ab plane of the orthorhombic pentacalcium trialuminate has two conspicuous rows of spots, approximately at 45° to the orthorhombic *a* and *b* axis chosen above. On this basis it could be indexed as monoclinic with $a'=b'=7.87 \text{ \AA}$, $c=10.28 \text{ \AA}$, $\gamma=91.5^\circ$, space group $P2_1$ or $P2_1/m$. This unit cell is readily comparable with that of gehlenite. In the composition it would imply the replacement of all the silicon in gehlenite by aluminium, and the introduction of two more calcium ions for every 28 oxygens. From space-filling considerations this seems feasible, but the introduction of Al_2O_7 groups as in gehlenite might lower the orthorhombic symmetry proposed for orthorhombic $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

The author would like to thank his colleague Mr J. H. Welch for providing the material for this investigation, also the Director of Building Research for permission to publish the results.

Acta Cryst. (1957). **10**, 339

Anwendung eines Elektronenfilters auf das Elektronenbeugungsdiagramm des Glimmers und des Anthrazen: Kikuchi-Linien und diffuse Flecken

VON H. BOERSCH

Physikalisch-Technisches Bundesanstalt, Braunschweig, Deutschland

UND F. CATALINA

Instituto de Optica 'Daza de Valdés', Madrid, Spanien

(Eingegangen am 5. Juli 1956, wiedereingereicht am 27. November 1956)

A description is given of the use of an electron filter in electron diffraction. It is applied to the analysis of the energy loss of the electrons which contribute to the Kikuchi lines in the diagrams of mica and to the areas of diffuse blackening in the diagrams of anthracene.

Einführung

Die Zerstreung der unelastischen Elektronen bei ihrem Durchgang durch die Materie hat ein besonderes Interesse in den Elektronenbeugungsdiagramm und beim Anwenden des Filters, welches sich auf die Gegenfeld-Methode gründet. Wir haben dieses Filter bei den Elektronenbeugungsdiagrammen des Glimmers und des Anthrazen angewandt, um im ersten Fall den Energieverlust der Elektronen zu analysieren, welche die Kikuchi-Linien bilden und im zweiten Fall die diffusen Flecken, die sich symmetrisch verteilen und von Charlesby & Wilman entdeckt worden sind.

Elektronenfilter

Wir benutzen ein Elektronenfilter mit einem Silbernetz, das die Zentral-Elektrode darstellt, gemäss dem

* Vorgetragen am 'Symposium of the International Union of Crystallography', Madrid, April 1956.

References

- BÜSSEM, W. & EITEL, A. (1936). *Z. Kristallogr.* **95**, 175.
 DYCKERHOFF, W. (1924). *Zement*, **13**, H. 34, 399.
 LAGERQUIST, K., WALLMARK, S. & WESTGREN, A. (1937). *Z. anorg. Chem.* **234** (1), 1.
 LEA, F. M. (1956). *The Chemistry of Cement and Concrete*, p. 278. London: Arnold.
 PARKER, T. W. (1954). *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952*, pp. 485 *et seq.* London: Cement and Concrete Association.
 RAAZ, F. (1930). *S. B. Akad. Wiss. Wien*, (I), **139**, 645.
 RANKIN, G. A. & WRIGHT, F. E. (1915a). *Amer. J. Sci.* (4), **39**, 1.
 RANKIN, G. A. & WRIGHT, F. E. (1915b). *Z. anorg. Chem.* **92**, 213.
 SHEPHERD, E. S., RANKIN, G. A. & WRIGHT, F. E. (1909). *Amer. J. Sci.* (4), **28**, 293.
 SUNDIUS, N. (1939). *Proceedings of Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, 1938*, pp. 395–421. Stockholm: Ingeniörsvetenskapsakademien.
 WELCH, J. H. (1954). *J. Sci. Instrum.* **31**, 458.

von Boersch (1949, 1953) konstruierten, an dem wir aber einige Neuerungen angebracht haben, und unter Anwendung eines parallelen Elektronenbündels.

In dem Filter benutzen wir ein neues Silbernetz mit einer Gitterkonstanten von 30μ und 70% Durchlässigkeit, was uns erlaubt, Photographien herzustellen, ohne dass das Schattenbild des Netzes den Bildern überlagert ist.

Anwendungen

(a) *Anwendung des Filters auf die Elektronenbeugungsdiagramme des Goldes*

Wendet man das Filter bei einem Elektronenbeugungsdiagramm des Goldes an, so beobachtet man einen grossen Unterschied zwischen den Aufnahmen mit und ohne Filter (Fig. 1).

Wendet man das Filter bis zu einem Wert von 3 e.V. an (Fig. 1(b)), verschwindet der Hintergrund

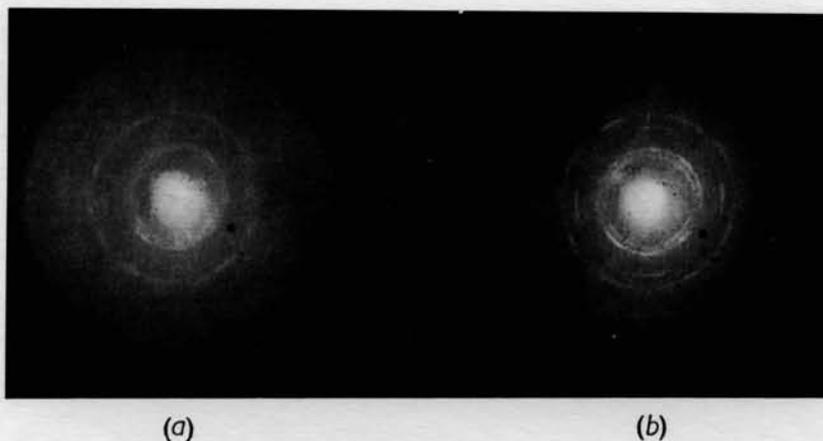


Fig. 1. Beugungsdiagramme einer Goldfolie. (a) 80 e.v. gefiltert; (b) 3 e.V. gefiltert.

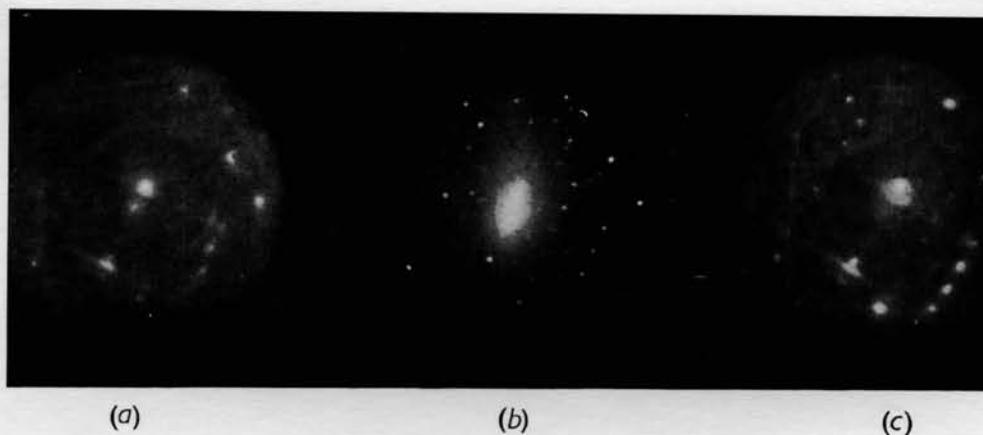


Fig. 2. Beugungsdiagramm einer Glimmerfolie. (a) und (c) 60 e.V. gefiltert und 5 Sek. Belichtungszeit; (b) 3 e.V. gefiltert und 240 Sek. Belichtungszeit.

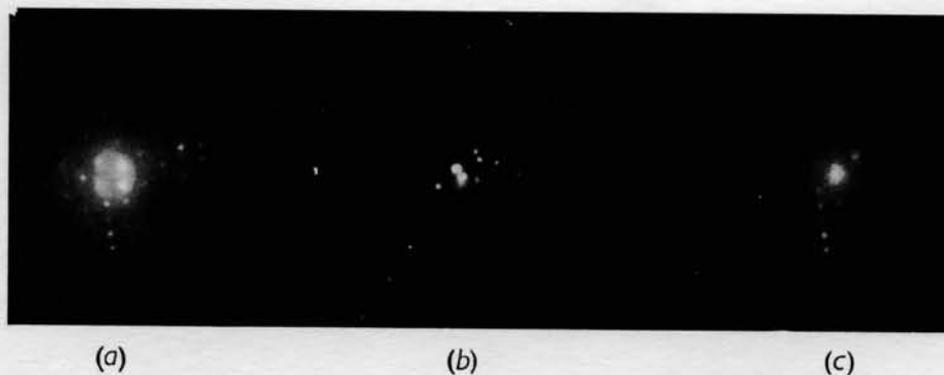


Fig. 3. Beugungsdiagramm des Anthrazen. (a) 50 e.V. gefiltert und 3 Sek. Belichtungszeit; (b) 3 e.V. gefiltert und 4 Sek. Belichtungszeit; (c) 50 e.V. gefiltert und 2 Sek. Belichtungszeit.

der gestreuten Elektronen und die Beugungsringe treten stärker hervor; ausserdem bemerkt man eine grössere Bildschärfe, sodass also das Trennungsvermögen sich vergrössert hat.

(b) *Anwendung des Filters auf die Elektronenbeugungsdiagramme des Glimmers: Kikuchi-Linien*

Über die Entstehung der die Kikuchi-Linien in dem Beugungsdiagramm des Glimmers bildenden gestreuten und unelastischen Elektronen gibt es keinen ersichtlichen Beweis, und nur die Theorien von Emslie (1938) und von v. Laue (1935) versuchen sie zu erklären.

Die Bildung der Linien, die das Beugungsdiagramm des Glimmers aufweist, erklärt Kikuchi (1930) selbst, als sie von ihm entdeckt wurden, aber er erklärt nicht, wo diese unelastischen und inkohärenten Elektronen ihre Energie verlieren.

Die Theorie von Emslie gründet sich darauf, dass die gestreuten, unelastischen und inkohärenten Elektronen, welche das Einkristall durchschritten und die Bragg'sche Reflexion erfüllt haben, Energie an das kristallinische Netz geben und dieses sie absorbiert, indem es sie in eine thermische Schwingung umwandelt.

Von Laue (1948) gibt eine andere Erklärung über die Herkunft der Elektronen, die die Kikuchi-Linien bilden, und auch Kainuma (1955) studiert diese Theorie, verbessert und ergänzt sie durch mögliche Mangelwirkungen des Kristalls.

Auch Wentzel (1933) wendet bei dem Problem des Zusammenstossens der Elektronen die Born'sche Theorie in erster Annäherung an und kommt zu ähnlichen Resultaten wie v. Laue. Auch andere Autoren haben dieses Problem behandelt, wie z. B. Ichinokawa & Uyeda (1954), die ein Filtersystem ähnlich wie dasjenige von Boersch anwenden. Die Anwendung erfolgt auf die Elektronenbeugungsdiagramme des Molybdäns und von Goldfolien, ohne jedoch den diffusen Hintergrund zu beseitigen.

Watanabe (1955) wendet das Analysierungssystem von Moellenstedt auf die Elektronenbeugungsdiagramme des Molybdäns an und schlägt vor, einen Teil der auseinanderlaufenden Wellen teilweise auf thermische oder elastische Schwingungen zurückzuführen.

Schliesslich prüft Hashimoto (1956) mit einem dem Borsch'schen ähnlichen Filter die Elektronenbeugungsdiagramme durch Übertragung dünner Schichten, die gleichzeitig die Kikuchi-Diagramme und dasjenige von Kossel-Moellenstedt (K-M) enthalten.

Wir wollen jetzt experimentell den Energieverlust berechnen. Die kinetische Energie sei

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu = \frac{3}{2}kT$$

für thermische Oszillationen.

Bei einer Temperatur von

$$T = 1000^\circ \text{K.}$$

haben wir das Ergebnis:

$$\frac{3}{2}kT = 1,29 \times 10^{-1} \text{ e.V.}$$

Wir kommen also bei Verwendung unseres Filters in dem Diagramm zu dem Resultat, dass, wenn die Elektronen, die die Kikuchi-Linien bilden, Energie in der Grössenordnung von e.V.-Dezimalen verloren haben, diese Linien nicht beeinträchtigt werden, denn die Auflösung unseres Filters reicht nur bis 3 e.V.

In nachstehender Photographie (Fig. 2) können wir drei Aufnahmen, die auf der gleichen Platte und mit dem gleichen Einkristall gemacht worden sind, betrachten.

Wir haben die gleichen Resultate für verschiedene Einkristalle erhalten, womit bewiesen ist, dass die v. Laue'sche Theorie den Ursprung der Elektronen, die die Kikuchi-Linien bilden, zufriedenstellend erklärt, denn wie man in Fig. 2(b) sieht, sind diese Linien durch Anwendung des Filters verschwunden, sodass der Energieverlust, den die gestreuten, unelastischen und inkohärenten Elektronen erleiden, von einer höheren Grössenordnung als 3 e.V. ist.

Man hat die drei Photographien auf der gleichen Platte und Fig. 2(a) und (c) mit Belichtungszeiten von 5 und Fig. 2(b) mit 240 Sek. gemacht, um auf allen drei Negativen die gleiche Dichte zu erzielen. Ausserdem kann man die Kikuchi-Linien in den Photographien Fig. 2(a) und (c) identifizieren, was beweist, dass sie, als die Photographie Fig. 2(b) gemacht wurde, nicht verschwunden waren.

(c) *Anwendung des Filters auf die Elektronenbeugungsdiagramme des Anthrazen: diffuse Flecken*

In den Beugungsdiagrammen des Anthrazen fanden Finch, Quarrell & Wilman (1935) einige diffuse weissliche Flecken, die man erst Jahre später versucht hat zu erklären, und die auch von Finch & Wilman (1937) bei einem Studium der Oberflächenstruktur der Kristalle gefunden wurden.

Später machten Charlesby, Finch & Wilman (1939) ein detailliertes Studium des Anthrazen-Kristalls und versuchen, die in dem Beugungsdiagramm erscheinenden diffusen Flecken dadurch zu erklären, dass sie durch Elektronen gebildet werden, die Energie verloren haben, in dem sie sie dem Kristall in Form von thermischen Schwingungen der molekularen Einheit abgeben haben.

Skrebowski (1948) hat die Beugungsdiagramme des Anthrazen bei Raumtemperatur geprüft und den Kristall dabei mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Bei dieser Kühlung konnte zwar eine Verminderung aber kein vollständiges Verschwinden der diffusen Flecken festgestellt werden.

Auf demselben Wege wie im vorigen Fall und bei einer Temperatur von $T = 300^\circ \text{K.}$, kommen wir zu das Resultat:

$$\frac{3}{2}kT = 1,29 \times 10^{-2} \text{ e.V.}$$

Daraus folgt, dass die Energie, die die Elektronen

beim Durchgang durch das Anthrazen-Kristall verlieren und die die diffusen Flecken bilden, von einer Grössenordnung von weniger als e.V.-Dezimalen ist. Darum kann unser Filter bei Anwendung auf das Elektronenbeugungsdiagramm diese diffusen Flecken nicht zum Verschwinden bringen, denn seine Auflösung übersteigt nicht 3 e.V.

Wir haben mit dem Filter die drei auf einer Platte aufgenommenen Photographien erhalten (Fig. 3).

Wir sehen, dass die durch gestreute und inkohärente Elektronen verursachten diffusen Flecken aus dem Beugungsdiagramm des Anthrazen verschwunden und nur die v. Laue'schen Flecken geblieben sind.

Hiermit wollen wir beweisen, dass die diffusen Flecken nicht von Elektronen, die Energie an thermische Schwingungen verlieren, hervorgerufen werden.

Die Photographien sind auf ein und derselben Platten und mit Diagrammen durch dasselbe Einkristall gemacht worden. Die Schwierigkeiten, diese Photographien zu erhalten, waren sehr gross, was auf die Unstabilität der Anthrazeneinkristalle zurückzuführen ist, denn es sublimiert sich im Vakuum spontan und noch schneller, wenn es mit Elektronen beschossen wird. Darum mussten die Belichtungszeiten kürzer

sein, sodass in der Photographie Fig. 3(c) die Aufnahme schwächer ist.

Literatur

- BOERSCH, H. (1949). *Optik*, **5**, 436.
 BOERSCH, H. (1953). *Z. Phys.* **134**, 156.
 CHARLESBY, A., FINCH, G. I. & WILMAN, H. (1939). *Proc. Phys. Soc.* **51**, 479.
 EMSLIE, A. E. (1936). *Phys. Rev.* **45**, 43.
 FINCH, G. I., QUARRELL, A. & WILMAN, H. (1935). *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1050.
 FINCH, G. I. & WILMAN, H. (1937). *Ergebn. exakt. Naturw.* **16**, 353.
 HASHIMOTO, H. (1956). *J. Phys. Soc., Japan*, **11**, 464.
 ICHINOKAWA, T. & UYEDA, R. (1954). *Proc. Japan Acad.* **30**, 857.
 KAINUMA, Y. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 247.
 KIKUCHI, S. (1930). *Phys. Z.* **31**, 777.
 LAUE, M. v. (1935). *Ann. Phys., Lpz.* **23**, 705.
 LAUE, M. v. (1948). *Materiewellen und ihre Interferenzen*, 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
 SKREBOWSKI, J. (1948). *Proc. Phys. Soc.* **61**, 430.
 WATANABE, H. (1955). *J. Phys. Soc., Japan*, **10**, 908.
 WENTZEL, G. (1933). *Handb. der Physik*, **24**, 716.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1957). **10**, 341

The structures of ZrGe₂, HfSi₂ and HfGe₂* By J. F. SMITH and D. M. BAILEY, *Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa, U.S.A.*

(Received 26 November 1956)

The structure parameters for ZrGe₂, HfSi₂ and HfGe₂ have been determined from X-ray diffraction patterns taken from single crystals. The crystal class and lattice parameters have been reported for ZrGe₂ by Wallbaum (1944) and for HfSi₂ by Post, Glaser & Moskowitz (1954) on the basis of powder diffraction patterns. The present work with single crystals confirms these results. In addition, layer-line symmetry and characteristic extinctions indicate that all three of the compounds belong in the space group $D_{2h}^{17}-Cmcm$. Comparison of observed and calculated intensities indicates that the compounds are isostructural. Three sets of fourfold positions are occupied. All three sets are of the type: $\pm(0, y, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$. The values for the structure parameters are given in Table 1 together with values obtained by Schachner, Nowotny & Kudielka (1954) for ZrSi₂. Calculated and observed structure factors are shown in Table 2. The reliability factor, $R = (|F_o| - |F_c|) / |F_o|$, was

Table 1. Structure parameters for some isostructural AB₂ compounds

	These data (ZrGe ₂ , HfSi ₂ , HfGe ₂)	Schachner <i>et al.</i> (ZrSi ₂)
y (Zr or Hf)	0.106	0.108
y_I (Si or Ge)	0.750	0.750
y_{II} (Si or Ge)	0.441	0.439

found to be 0.12 for ZrGe₂, 0.11 for HfSi₂, and 0.08 for HfGe₂. The intensity measurements were taken with Cu K α radiation while using a Weissenberg unit and a Geiger-Müller tube detector.

Precision lattice parameters were also determined for each of the three compounds. Data for the ZrGe₂ and HfGe₂ parameters were obtained through use of a self-focusing back-reflection powder camera and were refined by Cohen's (1935, 1936) method. Because of a limited amount of sample, the precision lattice constants of HfSi₂ were obtained through use of a back-reflection Weissenberg camera and an extrapolation method. The lattice parameters are shown in Table 3. The precision

* Work was performed in the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission.