

The space group $D_{6h}^3-P6_3/mcm$ has again been assumed. The yttrium and germanium atoms have been placed in the same positions as in Y_5Si_3 . The agreement between calculated and observed intensities as seen in Table 2 is very good. Thus Y_5Ge_3 also crystallizes in the $D8_8$ structure and like Y_5Si_3 has the unusually large c/a ratio.

Discussion

As mentioned above, the $D8_8$ structure occurs in silicides and germanides with transition metals of the fourth to the sixth group of the periodic system. The metal atoms in the $4d$ and $6g$ positions are not touching each other in these compounds. In Y_5Si_3 on the other hand, the distance between $4d$ and $6g_I$ has been calculated to be 3.57 Å, while the value of 3.62 Å can be taken from tables for the diameter of a yttrium atom. This compression of the a axis is the reason for the unusually large c/a ratio in Y_5Si_3 and Y_5Ge_3 which has not been observed by other compounds with $D8_8$ structure. It will be shown in another paper that in the case of Y_5Si_3 and Y_5Ge_3 an increased transfer of electrons of the $6g_I$ atoms to the $4d$ position should be observed. This increased electron transfer causes

the shortened distance between the atoms in the $4d$ position and the $6g_I$ position of the $D8_8$ structure, and hence the unusually high c/a ratio.

The author wishes to thank Prof. John T. Norton for his stimulating interest. He also would like to express his gratitude to Dr M. V. Nevitt at Argonne National Laboratory for the arc melting of the samples. He further acknowledges the contributions of Mr W. Holbrook to the experimental portion of the program. This investigation was sponsored by the Atomic Energy Commission under contract No. AT(30-1)-981. This support is gratefully acknowledged.

Literature

- ARONSSON, B. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 31.
 BRAUER, G. & HAAG, H. (1952). *Z. Anorg. Chem.* **267**, 198.
 NOWOTNY, H., AUER-WELSBACH, H., BRUSS, J. & KOHL, A. (1959). *Mh. Chem.* **90**, 15.
 PERRI, J. A., BINDER, I. & POST, B. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 616.
 PARTHÉ, E. (1957). *Powder Metall. Bull.* **8**, 23.—Errata and additions (1958). *Powder Metall. Bull.* **8**, 70.
 PARTHÉ, E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 559.

Acta Cryst. (1960). **13**, 871

Experimentelle Untersuchungen zur Brechungskorrektur bei Präzisionsgitterkonstantenmessungen an Pulverpräparaten

VON MANFRED WILKENS

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 15. Januar 1960)

The displacements through refraction of the diffraction maxima of gold, relative to those of aluminium, were measured for three radiations (Cu, Co and Cr K). In the back-reflexion region only the wavelength change in the interior of the powder grains is important. In the low- and medium-angle regions the effect due to the change in direction of the ray on entering the grain is also detectable, and depends strongly on the grain size and shape. All these findings are in accordance with theory.

Einleitung

In einer vorangegangenen Mitteilung wurde über statistische Abschätzungen bezüglich der Brechungskorrektur (im Folgenden kurz BK genannt) bei Präzisionsgitterkonstantenmessungen an Pulverpräparaten berichtet, Wilkens (1960a). Danach liegt die BK im allgemeinen zwischen zwei Grenzen, die aus idealisierten Präparatmodellen abgeleitet wurden.

1) Bei sehr kleinen Teilchen mit Linearabmessungen $L < 1/\mu$ (μ = Absorptionskoeffizient) braucht nur die Veränderung der Wellenlänge im Kristallinneren berücksichtigt zu werden, unabhängig von der Gestalt der Teilchen.

$$d_{\text{korr}} = d_{\text{gemessen}} \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \Big|_{\text{Br}} \right); \frac{\Delta d}{d} \Big|_{\text{Br}} = \delta; \quad (1)$$

d = Netzebenenabstand.

$$\delta = 4.47 \cdot 10^{-6} \lambda^2 Z/V. \quad (1a)$$

Z = Zahl der Elektronen pro Elementarzelle;

V = Volumen der Elementarzelle in Å³;

λ = Wellenlänge in Å.

2) Bei sehr grossen Teilchen mit $L \gg 1/\mu$, die von ebenen Flächen begrenzt sind, gibt zusätzlich dazu die Richtungsänderung der Wellennormalen beim Durchtritt durch die Teilchenoberflächen einen

nicht verschwindenden Beitrag. Man erhält als statistischen Mittelwert

$$\left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{\text{Br}} = \delta + \delta(2\Theta \cotg \Theta)/(1 - 2\Theta \cotg 2\Theta) \\ = \delta(\sin 2\Theta + 2\Theta)/(\sin 2\Theta - 2\Theta \cos 2\Theta). \quad (2)$$

Bei Teilchen mit Linearabmessungen $L \approx 1/\mu$ und bei sehr grossen Teilchen mit unebenen, aufgerauhten Oberflächen liegt die BK zwischen den Gleichungen (1) und (2). Solange also über die Teilchengestalt und -grösse nichts näheres bekannt ist, besteht eine Unsicherheit in der BK und damit eine Unsicherheit in der Gitterkonstantenbestimmung, die etwa dem Anteil der BK in Gl. (2) entspricht, der von der Richtungsänderung der Wellennormalen herrührt. Im Rückstrahlbereich ist dieser Anteil sehr klein. Er steigt aber mit fallendem Winkel Θ stark an. Bei Relativmessungen im vorderen Winkelbereich — etwa mit einer Guinierkammer — kann er eventuell oberhalb der Messgenauigkeit liegen.

Nachdem neuerdings wieder vorgeschlagen wurde, die BK bei Messungen an Pulverpräparaten ganz fortzulassen (Neff (1959)), scheint es von Interesse zu sein, bevor das von Θ abhängige Glied der BK in Gl. (2) untersucht wird, noch einmal einen direkten experimentellen Nachweis für das von Θ unabhängige Glied zu führen. Da nach Gl. (1a) für eine gegebene Substanz $\delta = \text{const.} \lambda^2$ ist, sollten die im Rückstrahlbereich gemessenen, unkorrigierten Gitterkonstanten dieser Substanz wie $a \cdot (1 - \text{const.} \lambda^2)$ von der Wellenlänge abhängen und zwar wegen des geringen Unterschiedes der Gl. (1) und (2) weitgehend unabhängig von der Teilchengestalt und -grösse. Vergleiche von Absolutmessungen an einzelnen Substanzen mit verschiedenen Wellenlängen sind schon verschiedentlich gemacht worden und haben die Notwendigkeit einer BK etwa nach Gl. (1) sehr wahrscheinlich gemacht, z. B. Straumanis (1955). Da aber nach den Ergebnissen des I. U. Cr.-Gitterkonstantenprojektes Absolutmessungen von Gitterkonstanten (an kubischen Substanzen) zur Zeit bestenfalls mit einer Genauigkeit $\Delta a/a =$ mehrere 10^{-5} möglich sind und andererseits δ nur von der Grössenordnung 10^{-5} ist, scheint es für diese Fragestellung zweckmässig zu sein, die Gitterkonstantenmessung auf Relativmessungen zurückzuführen, wie in Abschnitt I beschrieben wird.

In Abschnitt II wird dann über Experimente berichtet, die sich mit dem von Θ abhängigen Glied der BK in Gl. (2) befassen.

In Abschnitt III werden die Ergebnisse im Hinblick auf Präzisionsgitterkonstantenmessungen besprochen.

Abschnitt I

Bezüglich der Frage, ob die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Teilcheninneren tatsächlich entsprechend $\lambda_i = \lambda/(1 - \delta)$ verändert ist, bietet sich Gold als geeignete Untersuchungssubstanz an, da es wegen der hohen Ordnungszahl und der dichten Packung der

Atome eine verhältnismässig hohe BK hat ($\delta = 5 \cdot 10^{-5}$ bei Cu $K\alpha$ -Strahlung). Gold ergibt im Rückstrahlbereich mit den Strahlungen Cu $K\alpha$, Co $K\alpha$, und Cr $K\alpha$ Interferenzen bei nahezu dem gleichen Winkel Θ , siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Interferenzen von Aluminium und Gold im Rückstrahlbereich

Θ	Cu $K\alpha$ (115) (333)	Co $K\alpha$ (024)	Cr $K\alpha$ (222)
Al	81,2°	81,0°	78,3°
Au	78,9	78,8	76,5

Um die schwierig zu eliminierenden Fehler der Absolutmessungen zu vermeiden, insbesondere um einen Einfluss der Asymmetrie der Spektralverteilungskurven auf das Messresultat auszuschalten, ist eine Relativmessung der Gitterkonstanten gegen eine Standardsubstanz vorzuziehen. Dabei sprechen folgende Gründe für Aluminium als Standardsubstanz:

- 1) Die Gitterkonstanten von Gold und Aluminium sind sehr ähnlich, sodass nur kleine Winkeldifferenzen gemessen zu werden brauchen.
- 2) Die für die BK entscheidende Grösse δ ist für Gold etwa sechs mal grösser als für Aluminium, sodass sich die der Messung zugängliche Grösse $(\delta_{\text{Au}} - \delta_{\text{Al}})$ für die verschiedenen Strahlungen hinreichend unterscheidet, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. δ_{Al} und δ_{Au} nach Gl. (1a)

$\delta \cdot 10^5$	Cu K	Co K	Cr K
Al	0,8	1,1	1,8
Au	5,0	6,7	10,9

Misst man also die Gitterkonstantendifferenz

$$(a_{\text{Au}} - a_{\text{Al}})/a_{\text{Au}}$$

ohne Berücksichtigung der BK, so sollte diese Differenz z. B. mit Cr $K\alpha$ gemessen um

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{Br, Au}} - \left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{Br, Al}} \right)_{\text{Cr } K\alpha} \\ - \left(\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{Br, Au}} - \left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{\text{Br, Al}} \right)_{\text{Cu } K\alpha} \quad (3)$$

kleiner sein als mit Cu $K\alpha$ gemessen (entsprechendes für Co $K\alpha$ und Cu $K\alpha$). Das gilt unabhängig von der Genauigkeit, mit der die Wellenlängen bekannt sind, und weitgehend unabhängig von der Asymmetrie der Spektralverteilungskurven, da sowohl die Gold- als auch die Aluminiuminterferenzen in erster Näherung davon in gleicher Weise beeinflusst werden, Wilkens (1958).

In Gl. (3) kann man für $(\Delta a/a)|_{\text{Br, Al}}$ in guter Näherung δ_{Al} annehmen. Nimmt man für $(\Delta a/a)|_{\text{Br, Au}}$ den Wert aus Gl. (1), so erhält man die untere Grenze des zu erwartenden Effektes, während $(\Delta a/a)|_{\text{Br, Au}}$ nach Gl. (2) die obere Grenze ergibt, die sich im Rück-

Tabelle 3. Zusammenstellung der untersuchten Präparate

Gitterkonstante des Aluminium als Standardwert vorgegeben.
Für die Goldpräparate beträgt dann der mittl. Fehler des Mittelwertes $\Delta a/a = \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$

	Teilchengröße in 10^{-3} mm.	$1/\mu$ in 10^{-3} mm.			Gitt.-konst. a in kX. mit Cu $K\alpha$, ohne BK
		Cu K	Co K	Cr K	
Al	30 ± 20	75	48	24	4,04140
Au(1)	$1 \pm 0,5$				4,07020
Au(2)	30 ± 20				4,06979
		2,4	1,5	0,8	
Au(3)	30 ± 20				4,06978
Au(4)	30 ± 20				4,06935

Tabelle 4. Differenz der unkorrigierten Gitterkonstanten von Gold und Aluminium bei verschiedenen Strahlungen

Die eingeklammerten berechneten Werte gelten bei Berücksichtigung der anormalen Dispersion des Goldes

	Cu $K\alpha$			Co $K\alpha$		Cr $K\alpha$		
	Au(1)	Au(3)	Au(4)	Au(1)	Au(3)	Au(1)	Au(3)	Au(4)
$(a_{Au} - a_{Al})/a_{Au} \cdot 10^5$ ohne Br. Korr. gemessen	707,6	697,3	686,7	705,5	695,4	703,6	691,7	681,7
Differenz gegen Cu $K\alpha$ in $(\Delta a/a) \cdot 10^5$, gemessen				2,1 $\pm 0,6$	1,9 $\pm 0,6$	4,0 $\pm 0,9$	5,6 $\pm 0,9$	5,0 $\pm 0,9$
berechnet nach Gl. (3), untere Grenze ohne Grenze				1,4 (1,3) 1,6 (1,5)			4,9 (4,5) 5,7 (5,2)	

strahlungsbereich aber nicht wesentlich von der unteren Grenze unterscheidet.

In Tabelle 3 sind die untersuchten Pulverpräparate zusammengestellt. Auf die Herkunft und Herstellung wird in Abschnitt II noch näher eingegangen, da für die Experimente dieses Abschnittes die Einzelheiten keine grosse Bedeutung haben.

Für die Messungen wurde eine speziell für Relativmessungen gebaute fokussierende Rückstrahlvorrichtung benützt, über die an anderer Stelle berichtet wird, sodass hier auf nähere Einzelheiten verzichtet werden kann, (Wilkins (1960b)). (Abstand Film-Präparat = 60 mm., Fokussierungsblende mit 0,2 mm. Durchmesser, Ausmessung der Interferenzabstände mit dem Koinzidenzmaßstab nach Hoffrogge und Weyerer (1954). Die bei diesem Verfahren als einzig wesentliche systematische Fehlerquelle eingehende Unsicherheit der Präparatabsorptionskorrektur wurde durch extrem dünne Pulverschichten so klein gehalten, dass das Resultat davon nicht merklich betroffen wurde. Da ausserdem nicht die Gitterkonstantendifferenz $(a_{Au} - a_{Al})/a_{Au}$ gesucht wird, sondern nur die Veränderung dieser Differenz mit der Wellenlänge, und da für die drei genannten Strahlungen die Interferenzen bei nahezu dem gleichen Winkel θ auftreten, eliminieren sich mögliche systematische Fehler weitgehend von selber.

Die Messergebnisse in Tabelle 4 sind Mittelwerte aus vier bis fünf Einzelmessungen pro Präparat und Strahlung. Die Fehlerangaben bedeuten den mittleren Fehler des Mittelwertes. Man sieht, dass die erwartete Abhängigkeit der Gitterkonstantendifferenz von der

Wellenlänge im Rahmen der Messgenauigkeit gefunden wurde. Bei den grobkörnigen Goldpräparaten ist die Übereinstimmung mit der oberen Grenze des erwarteten Effektes besser als mit der unteren Grenze. Doch ist die Messgenauigkeit nicht ausreichend, um bezüglich dieser Frage sicher zu entscheiden. Es lässt sich aber feststellen, dass im vorliegenden Fall im Rückstrahlungsbereich entsprechend der Erwartung die Grösse und Gestalt der Pulverteilchen nur einen untergeordneten Einfluss auf die BK haben.

Bislang wurde der Einfachheit halber δ_{Au} unter Vernachlässigung der anormalen Dispersion der K - und L -Elektronen des Goldes berechnet. Berücksichtigt man diese, so ist nach James (1954) in Gl. (1a) etwa mit 73 'effektiven' Elektronen pro Goldatom (statt 79) zu rechnen. Damit wird δ_{Au} um 7,5% kleiner als in Tabelle 2 angegeben. Die aus den so korrigierten δ -Werten zu erwartenden $\Delta a/a$ sind in Tabelle 4 der Vollständigkeit halber in Klammern beigefügt.

Abschnitt II

In Abschnitt I wurde gezeigt, dass im Rückstrahlungsbereich derjenige Anteil der BK weit überwiegt, der von der Veränderung der Wellenlänge im Teilcheninneren herrührt. Es bleibt noch zu untersuchen, ob und wann im vorderen und mittleren Winkelbereich das von θ abhängige Korrekturglied in Gl. (2) wesentlich wird, das von der Richtungsänderung der Wellennormalen beim Durchtritt durch die Teilchenoberfläche herrührt.

Auch bezüglich dieser Frage wurde Gold als zu

untersuchende Substanz gewählt. Um die bei Pulverpräparaten insbesondere im vorderen und mittleren Winkelbereich stets auftretenden systematischen Fehler in der Glanzwinkelmessung zu vermeiden, war wiederum eine Relativmessung Gold gegen Aluminium zweckmässig.

Da für $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung die Teilchengrösse des benützten Aluminiumpulvers merklich kleiner als die mittlere Eindringtiefe $1/\mu$ ist (Tabelle 3), kann man annehmen, dass für die Aluminium-Interferenzen die Voraussetzung der Gl. (1) hinreichend erfüllt ist. Das bedeutet, dass die von systematischen und statistischen Fehlern freien Glanzwinkel Θ_{Al} mit der Bragg'schen Gleichung für alle (hkl) die gleiche Gitterkonstante a_{Al} ergeben. Misst man also die kleinen Winkeldifferenzen $\Theta_{\text{Al}} - \Theta_{\text{Au}}$ und bestimmt daraus die Gitterkonstante a_{Au} des Goldes, so lässt sich leicht eine Abhängigkeit der Gitterkonstante von (hkl) bzw. Θ feststellen und mit der aus Gl. (1) bzw. (2) erwarteten Abhängigkeit vergleichen.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist, dass der Unterschied der Absorptionskoeffizienten von Gold und Aluminium keinen merklichen Einfluss auf die zu messende Differenz der Glanzwinkel hat. Das ist für den vorderen und mittleren Winkelbereich bei dem Guinier'schen Verfahren in Durchstrahlanordnung gewährleistet. Um die Interferenzen (111) bis (004) auf einen Film zu erhalten, wurde bei der Guinierkammer nach Jagodzinski (Hersteller AEG-Röhrenfabrik Berlin) die asymmetrische Durchstrahlanordnung gewählt. Bei Verwendung einer Feinfokusröhre konnte die $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung ausgeblendet werden, sodass die α_1 - α_2 -Aufspaltung bzw. -Überlappung die Ausmessung der Filme nicht beeinträchtigte. Als Präparate dienten Gemische von Aluminium-Pulver mit einem der in Tabelle 3 aufgeführten und weiter unten besprochenen Gold-Pulver. Das Gemisch wurde auf eine mit einer Klebschicht versehene Cellophanhaut aufgestäubt, sodass die Pulverteilchen nur nebeneinander, nicht aber übereinander lagen. Da die Aluminium- bzw. Gold-Pulver (bis auf Au(1)) etwa gleiche Teilchengrösse hatten, konnte so ein Einfluss der stark verschiedenen Absorptionskoeffizienten auf die Glanzwinkeldifferenz vernachlässigt werden. Für das Pulvergemisch mit Au(1) gilt das gleiche, da die sehr feinen Goldteilchen näherungsweise gleichmässig an den sehr viel grösseren Aluminiumteilchen hafteten.

Die einzelnen Pulverpräparate sind in Tabelle 3 kurz beschrieben. Das Aluminium-Pulver (99,99% Al) und die Pulver Au(2) und Au(3) wurden von kompaktem Material abgefeilt, gesiebt und mehrere Stunden bei 350°C . rekristallisiert. Au(2) wurde von weichgeglühtem Gold abgefeilt. Die Teilchen zeigten unter dem Mikroskop sehr unregelmässige Formen und starke Oberflächenzerklüftung. Au(3) wurde von hartgewalztem Gold abgefeilt. Die Teilchen zeigten einigermaßen kompakte Formen mit wesentlich schwächerer Oberflächenrauigkeit als Au(2). Um einen besonders extremen Fall zu untersuchen, wurden für Au(4)

Kugeln hergestellt, indem die Feilung auf einer CaCO_3 -Unterlage fein verteilt und aufgeschmolzen wurde (Ablösung der Kalkreste von den Kügelchen mit heisser verdünnter Salzsäure). Die Kugeln zeigten unter dem Mikroskop bei 200-facher Vergrösserung blanke Oberflächen mit mehr oder minder zahlreichen dendritischen Äderungen. Es war zu vermuten, dass die Kugeln jedenfalls eine bessere Annäherung an die Voraussetzungen der Gl. (2) — $L \gg 1/\mu$ und ebene(!) Oberflächen — darstellen als die Feilungen. Als Präparat Au(1) wurde 'Goldkristallmehl' der Firma Degussa, Frankfurt, genommen, das nur einige spektroskopisch nachweisbare Verunreinigungen enthielt. Das Ausgangsmaterial für die Präparate Au(2) bis Au(4) war schwach kupferhaltiges Feingold. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Absolutmessungen erforderlich waren, konnte die Verunreinigung in Kauf genommen werden. Dass das 'Kugel-Präparat' Au(4) trotz des gleichen Ausgangsmaterial eine kleinere Gitterkonstante zeigt wie die Präparate Au(2) und Au(3), ist wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen, die die Teilchen beim Aufschmelzen aufgenommen haben.

Die (111)- und (002)-Interferenzen auf den nur einseitig entwickelten Filmen waren so scharf, dass die gesuchten Glanzwinkeldifferenzen mit dem Koinzidenzmaßstab auf etwa $\pm 0,002^\circ$ in Θ reproduzierbar vermessen werden konnten (1° in $\Theta = 4$ mm. auf dem Film).

Für die höher indizierten Interferenzen liess die Messgenauigkeit wegen der beginnenden Linienverbreiterung und Intensitätsminderung etwas nach, sodass die in $\Delta a/a$ ausgedrückte Messgenauigkeit für alle Interferenzen von (111) bis (004) etwa gleich gross war. Temperaturunsicherheiten während der Belichtung (ca. δh) von etwa $\pm 2^\circ\text{C}$. liessen sich nicht vermeiden. Sie haben aber wegen $(\alpha_{\text{Al}} - \alpha_{\text{Au}}) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ (α = Ausdehnungskoeffizient) keinen merklichen Einfluss auf das Resultat.

Wie zu erwarten war, zeigten die gemessenen Glanzwinkel der Aluminium-Interferenzen systematische Abweichungen gegenüber den berechneten Winkeln.

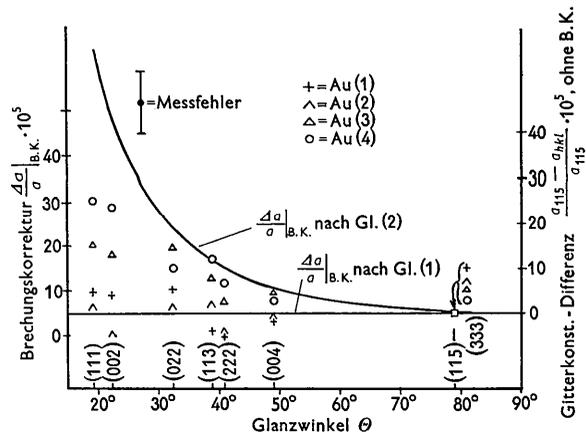


Fig. 1. Gitterkonstanten der Goldpräparate ohne BK in Abhängigkeit vom Glanzwinkel Θ , mit $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung.

Diese waren aber so klein, dass sie für die Winkeldifferenzen zwischen den Aluminium- und den Gold-Interferenzen zu vernachlässigen waren.

Von jedem Pulver-Gemisch wurden zwei Aufnahmen gemacht, wobei das Aufnahme-Präparat für die zweite Aufnahme neu hergestellt wurde. Die gemessenen Winkeldifferenzen stimmten auf beiden Filmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Fig. 1 enthält deswegen nur die Mittelwerte. Man erkennt, dass bei dem Präparat Au(1) an allen Interferenzen im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Gitterkonstante gefunden wurde. Das entspricht der Erwartung, da nach Tabelle 3 die mittlere Teilchengröße dieses Präparates merklich kleiner als die mittlere Eindringtiefe $1/\mu$ ist und deswegen die von Θ unabhängige Korrektur nach Gl. (1) anzuwenden ist. Bei Au(2) wurde ebenfalls keine Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Winkel Θ gefunden, obgleich die Teilchengröße wesentlich grösser als $1/\mu$ ist. Augenscheinlich wirkt die beträchtliche Oberflächenzerklüftung dieses Präparates stark im Sinne einer Verkleinerung der 'effektiven' Teilchengröße. Hingegen ergaben sich bei Au(3) und noch stärker bei Au(4) an den niedrig indizierten Netzebenen ausserhalb des Messfehlers merklich kleinere Gitterkonstanten als im Rückstrahlbereich. Allerdings bleibt diese Gitterkonstantenänderung noch beträchtlich hinter der aus Gl. (2) zu erwartenden Änderung zurück. Das ist nicht überraschend, da auch an den Teilchen dieser Präparate noch Oberflächenrauigkeiten festgestellt wurden.

Abschnitt III

Die Experimente zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit eine zumindest qualitative Übereinstimmung mit den statistischen Überlegungen, die den Gleichungen (1) und (2) zugrundeliegen. Insbesondere lässt sich feststellen, dass der Einfluss von Grösse und Gestalt der Pulverteilchen auf die BK jedenfalls nicht grösser sondern eher kleiner gefunden wurde, als der Unterschied der beiden Gleichungen erwarten lässt. Für den wichtigen Fall der absoluten Präzisionsmessungen im Rückstrahlbereich folgt daraus, dass die BK mit keiner wesentlichen Unsicherheit behaftet ist, insbesondere dann nicht, wenn erst die auf $\Theta = 90^\circ$ extrapolierte Gitterkonstante bezüglich der Brechung korrigiert wird (Wilson (1940)). Aber auch bei Absolutmessungen ohne Extrapolation bleibt der von der Richtungsänderung der Wellennormalen herrührende Anteil der BK im Rückstrahlbereich im allgemeinen so klein, dass er ohne Bedenken vernachlässigt werden kann. Das gilt selbstverständlich um so besser, je kleiner δ ist. Man kann sich also im Rückstrahlbereich mit der einfachen Korrekturgleichung (1) begnügen.

Aus den Experimenten des Abschnittes II kann man folgern, dass das Gleiche auch für Relativmessungen im vorderen und mittleren Winkelbereich gilt, sofern die Teilchen hinreichend klein sind oder stark zerklüftete und unregelmässige Gestalt haben. Letzteres dürfte insbesondere bei Metallpulvern häufig der Fall sein. Sollten aber diese Voraussetzungen nicht gegeben sein, so lässt sich aus Abschnitt II doch entnehmen, dass nicht der ganze Unterschied zwischen Gl. (1) und (2) als Unsicherheit der BK in das Messresultat eingeht, da die Voraussetzung der Gl. (2), dass die grossen Teilchen von ebenen Flächen begrenzt sein sollen, in der Praxis zu weitgehend ist. Nimmt man etwa die Hälfte dieses Unterschiedes als Unsicherheit an, so liegt diese für Gold mit seinem verhältnismässig hohem Wert für δ zwar immer noch merklich über der erreichbaren Messgenauigkeit. Aber für viele Substanzen mit kleinerem δ dürfte das nicht zutreffen.

Man kann also feststellen, dass auch bei Relativmessungen im vorderen und mittleren Winkelbereich, von Ausnahmen abgesehen, nicht die Unsicherheit der BK sondern andere, apparative Gründe die erzielbare Messgenauigkeit begrenzen.

Zusammenfassung

Es wird über Experimente bezüglich der Brechungskorrektur bei Präzisionsgitterkonstantenmessungen an Pulverpräparaten berichtet. In Übereinstimmung mit der Erwartung wird die Brechungskorrektur im Rückstrahlbereich vorwiegend durch die Veränderung der Wellenlänge im Teilcheninneren bestimmt. Ein Einfluss von Grösse und Gestalt der Pulverteilchen ist von untergeordneter Bedeutung. In der Praxis genügt demnach die einfache Korrekturgleichung $\Delta a/a = \delta$. Im vorderen und mittleren Winkelbereich in Θ gibt unter Umständen auch die Richtungsänderung der Wellennormalen beim Durchtritt durch die Teilchenoberfläche einen nicht verschwindenden, messbaren Beitrag zur Brechungskorrektur, der aber stark von Grösse und Gestalt der Pulverteilchen abhängt.

Literatur

- HOFFROGGE, CHR. & WEYERER, H. (1954). *Z. angew. Phys.* **6**, 419.
 NEFF, H. (1959). *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, S. 258. München: Oldenbourg.
 JAMES, R. W. (1954). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: Bell.
 STRAUMANIS, M. E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 654.
 WILKENS, M. (1958). *Z. angew. Phys.* **10**, 433.
 WILKENS, M. (1960a). *Acta Cryst.* (Im Druck.)
 WILKENS, M. (1960b). *Z. Metallk.* (Im Druck.)
 WILSON, A. J. C. (1940). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 485.