

- HOPPE, R. (1967). *The Alkali Metals*. Spec. Publ. No. 22, p. 452. London: The Chemical Society.
- HOPPE, R. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 7 und HOPPE, R. (*Madelung Constants as a New Guide to the Structural Chemistry of Solids*) in STACY, M., TATLOW, J. C. & SHARPE, A. G.: *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. VII. London: Butterworths. Im Druck.
- HOPPE, R. & RÖHRBORN, H.-J. (1964). *Z. anorg. allg. Chem.* **329**, 110.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KROGH-MOE, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 190.
- KROGH-MOE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 179.
- KUBCIK, V., FISCHER, R. & STEWNER, F. (1968). Unveröffentlicht.
- LEHMANN, H. A. & WÖCKEL, H. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **304**, 121.
- MAREZIO, M. & REMEIK, J. P. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 3348.
- PREWITT, C. T. & SHANNON, R. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 864.
- ROCH, G. & SCHNERING, H. G. VON (1963). Programm MAPLE zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie. Unveröffentlicht.
- ROLLET, A. P. & BOUAZIZ, R. (1955). *Cr. Acad. Sci., Paris* **240**, 2417.
- SAGEL, K. (1958). *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*. Berlin: Springer.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1968). *Naturwissenschaften*, **55**, 297.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970a). *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 239.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970b). *Z. anorg. allg. Chem.* **376**, 222.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 616.
- ZACHARIASEN, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 749.
- ZINTL, E. & MORAWIETZ, W. (1938). *Z. anorg. allg. Chem.* **236**, 372.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 910

Ein Verfahren zur Bestimmung der Translationsperiode von Kristallen in deren Schwenkrichtung

VON S. KULPE, J. P. WENZEL UND K. DORNBERGER-SCHIFF

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)

A method is described for determining the translational period of a crystal in the direction of its oscillation axis with a higher degree of accuracy than obtainable with a cylindrical film mounted in the conventional way in oscillation or Weissenberg cameras. In the method described, the broadening of the higher layer line reflexions caused in the conventional oscillation photographs with cylindrical camera by the skew incidence of the reflected beams on to the film is avoided. In contrast to the usual methods, a narrow film strip is mounted cylindrically around the crystal with its axis perpendicular to the oscillation (rotation) axis of the crystal. The film strip is made to oscillate around an axis coincident with this oscillation (rotation) axis. Reflected beams corresponding to all reciprocal lattice planes intersecting the Ewald sphere hit the film perpendicularly so that no broadening of the reflexions of higher layer lines occurs. Reflexions corresponding to the same reciprocal plane plot a relatively sharp line on the film. The corresponding ν -values are then determined directly by measuring their distances from the zero layer line. According to our calculations and experiments this method permits the translational period to be determined with a relative accuracy of about 3×10^{-4} .

Einleitung

Das im folgenden beschriebene Verfahren erlaubt es, diejenige Translationsperiode eines Kristalls, die in Richtung der Schwenkachse des Kristalls senkrecht zum Primärstrahl justiert ist, mit höherer Genauigkeit zu messen, als das mit den üblichen Filmanordnungen z.B. bei Schwenk- und Weissenbergkameras mit stationärem Film möglich ist.

Bei den letzteren fällt die Achse des zylindrischen Filmes *ZF*, Fig. 1, mit der Schwenkachse des Kristalls *DK* zusammen. Reflexe der nullten und der höheren reziproken Ebenen, die senkrecht zu dieser Translationsrichtung und damit senkrecht zur Filmzylinder-

achse stehen, liegen auf dem in die Ebene abgewickelten Film auf parallelen Geraden. Aus den Abständen a_n dieser Schichtlinien vom Äquator lässt sich über die Beziehungen $\nu = \text{tg}^{-1} a_n / r$ (r = Radius des Filmzylinders) und $t(u, v, w) = n\lambda / \sin \nu_n$ die gesuchte Translationsperiode $t(u, v, w)$ berechnen. Dabei bedeute $[u, v, w]$ die Richtung der Schwenkachse (Rotationsachse) und $90^\circ - \nu$ den halben Öffnungswinkel des Kegels, auf dessen Mantel die reflektierten Strahlen der n -ten Schichtlinie liegen. Je höher der Index n ist, desto schräger fallen die reflektierten Strahlen auf den Film, desto mehr sind dementsprechend die Reflexe verbreitert und desto geringer ist die Genauigkeit, mit der sie sich vermessen lassen. Ausserdem werden bei der-

realisierbare Approximation an diese Anordnung beschrieben.

Verwirklichung des Verfahrens; 'Filmring-Kamera'

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, wie dieses Prinzip des kugelförmigen Films näherungsweise verwirklicht werden kann. Um den Kristall K als Mittelpunkt wird in der in Fig. 2 dargestellten Weise ein Filmstreifen FR (Filmring) gelegt. Der Primärstrahl PS trifft den Kristall senkrecht zu seiner Drehachse DK . Bei Verwendung eines Parallelstrahlbündels als Primärstrahl wird der Kristall während der Aufnahme um die Achse DK gedreht. Gleichzeitig muss der Filmstreifen um eine Achse DF um den Kristall gedreht werden, die mit DK räumlich zusammenfällt. Eine Drehung dieses Filmstreifens ist notwendig, damit ausreichend viele Reflexe jeder reziproken Ebene auf dem Filmstreifen registriert werden können.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Funktionsmuster wird der Filmring (2) mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit gedreht wie der Kristall. Nach jedem Schwenkzyklus wird der Filmring zusätzlich um die halbe Breite des ausgeblendeten Teiles des Filmstreifens in Bezug auf den Kristall versetzt. Auf diese Weise wird nach einer bestimmten Zahl von Schwenkzyklen erreicht, dass der grösste Teil der bei dem verwendeten Schwenkbereich des Kristalls entstehenden Reflexe mindestens einmal den Film trifft. Die Reflexe, die zu einer Schicht gehören, erzeugen dabei auf dem Filmstreifen eine Linie, da die den Einzelreflexen entsprechenden abgelenkten Strahlen den Filmstreifen an verschiedenen Stellen treffen und sich so zu einer Schwärzungslinie auf dem Film addieren. In Fig. 4 ist eine solche Röntgenaufnahme schematisch im Massstab 1:1 wiedergegeben, wie sie von einem $\text{LiB}(\text{OH})_4$ -Kristall mit der Versuchs-Apparatur nach Fig. 3 erhalten wurde. Zur einfachen Berücksichtigung der durch eine mögliche Dejustierung des Kristalls entstehenden Fehler in Lage und Form dieser Linien ist eine volle Drehung des Kristalls um 360° empfehlenswert, was mit der Apparatur nach Fig. 3 ebenfalls möglich ist. Der Filmring ist wegen des Anschlages an die Primärstrahlblende nicht um volle 360° drehbar.

Die Schärfe der Reflexlinien hängt im wesentlichen von folgenden Faktoren ab: von der Grösse der einzelnen Reflexe, von der Genauigkeit der Justierung des Kristalls sowie von der Genauigkeit des gesamten mechanischen Aufbaues der Kamera.

Der Abstand NP_n , Fig. 1, der Linie der n ten Ebene auf dem Filmstreifen vom Äquator des Films in mm ist ein direktes Mass für den Winkel ν_n dieser Ebene. Es ist

$$\nu_n = \frac{360}{2\pi R} NP_n. \quad (3)$$

Wählt man z.B. für den Radius des Filmringes $R = 360/2\pi$, so gilt

$$\nu_n [^\circ] = NP_n [\text{mm}].$$

Fehlerquellen

Die wesentlichen Fehlerquellen sollen anhand von Skizzen veranschaulicht und abgeschätzt werden.

1. Der schmale Filmstreifen FR wird in der in Fig. 2 dargestellten Weise zylindrisch um den Kristall gelegt. Nur eine Linie MP_0N des Filmstreifens FR , von der

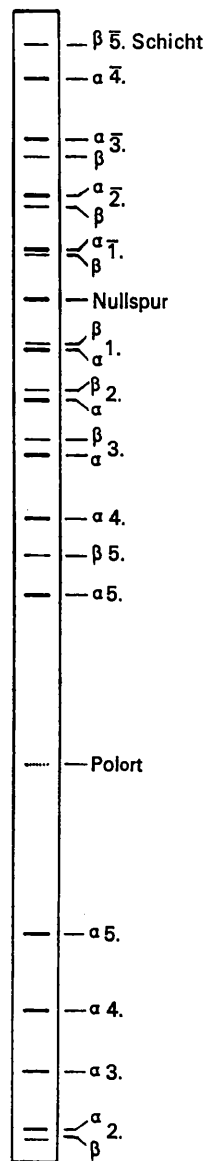


Fig. 4. Graphische Darstellung einer Röntgenaufnahme eines $\text{LiB}(\text{OH})_4$ -Kristalles mit der Filmringkamera im Massstab 1:1. Eingezeichnet sind die Reflexlinien, die – wenn z.T. auch schwach – beobachtet wurden. Verwendet wurde ungefilterte Cu-Strahlung. Neben den einzelnen Reflexlinien ist die Art der charakteristischen Strahlung und die Nummer der entsprechenden reziproken Ebene angegeben. Der Polort ist der Durchstosspunkt der Drehachse des Kristalls durch den Film. Er ist als Punktreihe dargestellt. Die Nullspur ist die Spur der nullten reziproken Ebene auf dem Film.

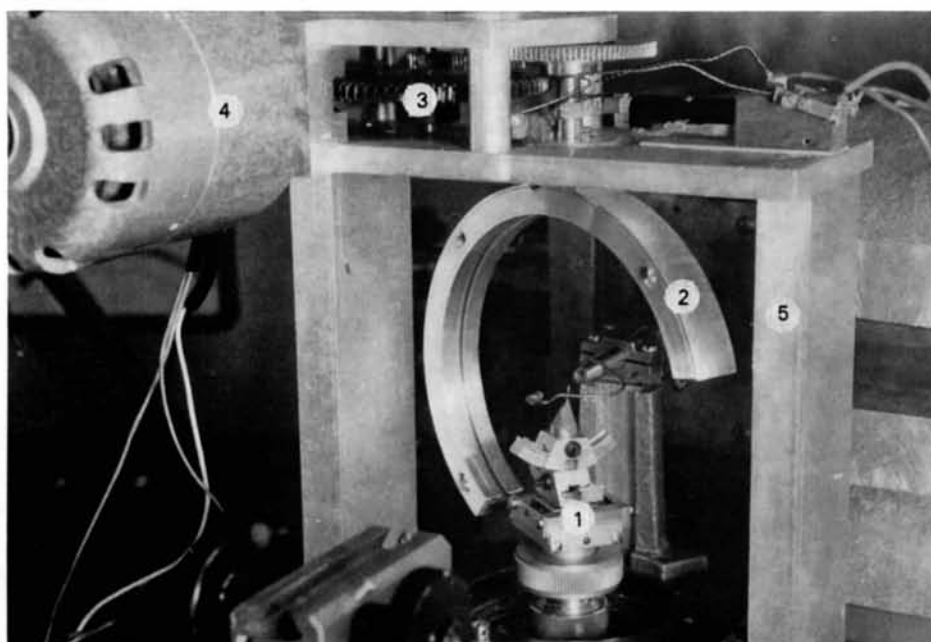


Fig. 3. Erprobungsmuster der Filmringkamera. 1, Goniometerkopf mit Kristall; 2, Filmringkassette; 3, Getriebe; 4, Antriebsmotor zur Erzeugung der Filmdrehung; 5, Halterung.

wir annehmen wollen, es sei die Mittellinie, beschreibt bei Drehung des Filmstreifens um die Achse DF eine Kugel vom Radius R mit dem Kristall als Mittelpunkt. Alle übrigen Punkte des Films haben von dieser Kugeloberfläche einen von Null verschiedenen Abstand. Das hat zur Folge, dass nur diejenigen Reflexe einer Reflexlinie, die den Film exakt auf dieser Mittellinie treffen, einen dem Winkel ν genau entsprechenden Abstand von der Äquatorlinie haben. Reflexe, die den Film ausserhalb der Mittellinie treffen, haben einen etwas

grösseren Abstand von der Äquatorlinie. So z.B. trifft ein Reflex S_0 der n ten Schicht, Fig. 2, den Punkt P_0 der Mittellinie. Ein Reflex S_1 derselben reziproken Ebene der den Film ausserhalb der Mittellinie in P_1 und dessen reziproker Punkt die Ewaldkugel EK im Punkt P_1 trifft, liegt etwas über dem Reflex P_0 . Der geometrische Ort der Mittelpunkte der Reflexe einer reziproken Ebene auf dem Filmstreifen ist danach eine gebogene Linie, die durch die Punkte P_0 und P_1 verläuft. Ihre grösste Abweichung von der n . Schicht,

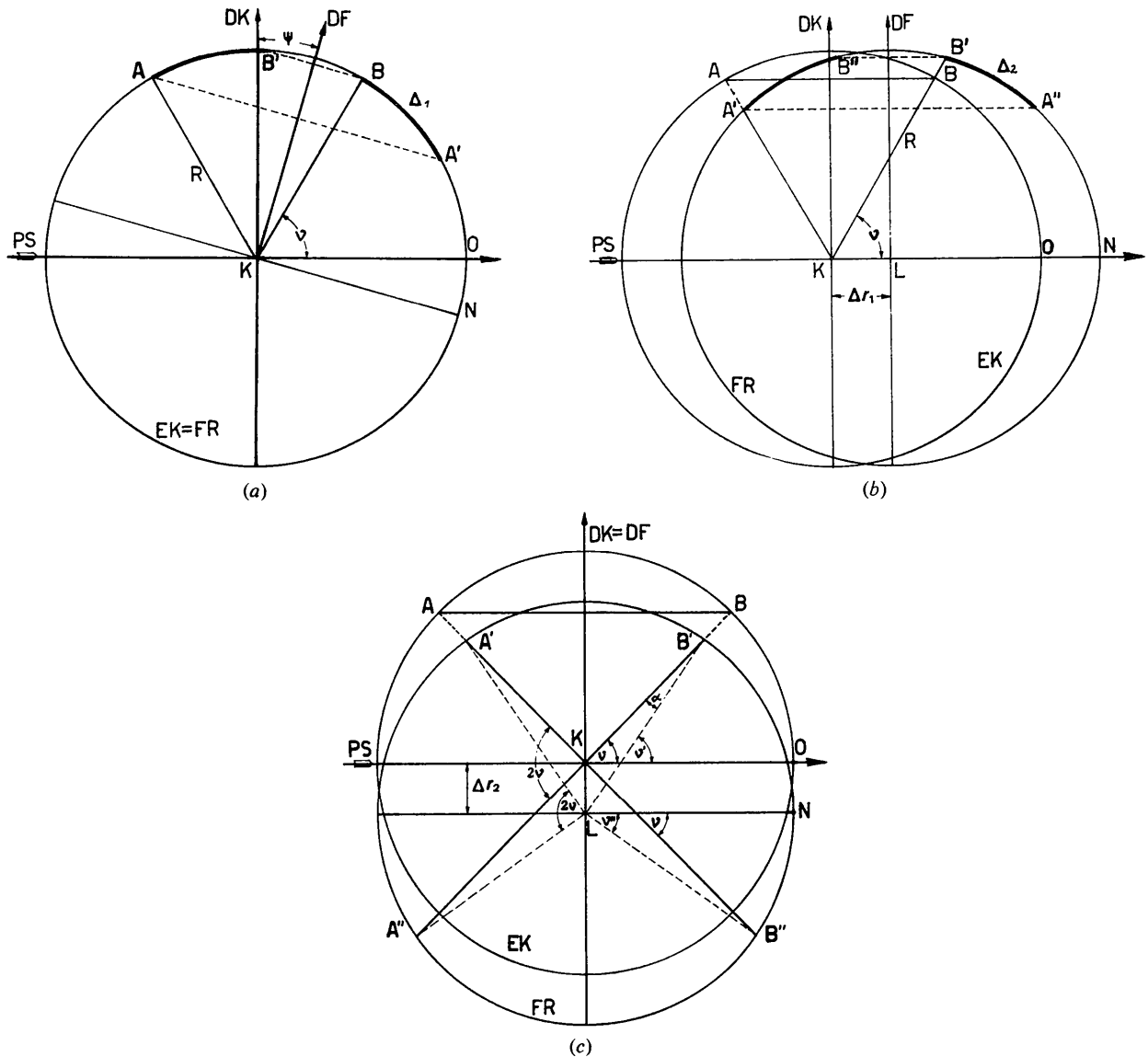


Fig. 5. Darstellung der Wirkung mechanischer Fehler im Aufbau der Filmringkamera auf die Reflexlinien. (a) Reine Verkippung der Drehachse des Kristalls DK und der Drehachse des Films DF um den Winkel ψ . Die Reflexlinien verbreitern sich, zum Beispiel um den Betrag Δ_1 für eine herausgegriffene Schicht. (b) Reine Parallelversetzung der Achsen DK und DF in Richtung des Primärstrahles PS um den Betrag Δr_1 . Die Reflexlinien verbreitern sich zum Beispiel um den Betrag Δ_2 für eine herausgegriffene Schicht. (c) Reine Versetzung der Krümmungsmittelpunkte K der Ewaldkugel und L des Filmringes parallel zu den räumlich zusammenfallenden Drehachsen DK und DF um den Betrag Δr_2 . Die Reflexlinien bleiben scharf, die Lage der Reflexlinien auf dem Film wird beeinflusst. Beschreibungen und Bezeichnungen zu Fig. 5(a) bis (c) im Text. Bezeichnungen z. T. wie in Fig. 2.

Fig. 2, am Rande des Films berechnet sich für das vorliegende Gerät (Radius $R=180/\pi$, effektive Filmbreite 3 mm) für einen Winkel von $\nu=70^\circ$ zu 0,05 mm.

Die Vermessung der Abstände der zu den einzelnen Schichten gehörenden Reflexlinien ist auf der Mittellinie des Filmstreifens vorzunehmen.

2. Wesentliche Bedingungen für eine möglichst hohe Genauigkeit des Verfahrens sind, dass:
 - 2.1. der Filmradius definiert ist;
 - 2.2. die Schwenkachse des Kristalls und die Schwenkachse des Filmringes zusammenfallen und beide senkrecht zum Primärstrahl stehen;
 - 2.3. der Kristallmittelpunkt auf der Achse des Filmringes liegt und beide vom Primärstrahl getroffen werden.

Zu 2.1

Der Radius der kreisförmigen Filmkassette, Fig. 3.2, lässt sich mit der üblichen mechanischen Genauigkeit (etwa 0,01 mm) für derartige Kassetten herstellen. Die Forderung des möglichst gleichmässigen Anpressens des Films an die Kassettenwand ist für einen Filmstreifen (Gesamtbreite 9 mm, Länge 220 mm) viel leichter zu erfüllen, als für relativ breite Filme, wie man sie für Weissenberg- oder Schwenkaufnahmen benutzt. Der 9 mm breite Filmstreifen ist in die Filmkassette, Fig. 3.2, so eingelegt, dass er von aussen auf eine zylindrische Unterlage gepresst wird (Filmring). In diese Unterlage ist zum Kristall hin ein Spalt von 3 mm Breite eingearbeitet, in dem der Film belichtet werden kann.

Zu 2.2

Wesentlich für die Genauigkeit des Verfahrens ist insbesondere das räumliche Zusammenfallen der Schwenkachse des Kristalls mit der Schwenkachse des Films. Zwei Grenzfälle des Nichtzusammenfallens dieser Achsen sind eine Verkippung und eine Parallelversetzung.

2.2.1. Ist die Kristallachse DK gegen die Filmachse DF um den Winkel ψ verkippt, Fig. 5(a), so bilden die Reflexe den Reflexkegel AKB . Dieser schneidet die Kugel, die der Filmring beschreibt [in Fig. 5(a) mit der Ewald-Kugel zusammenfallend], in einem Kreis durch A und B . Bei einer Drehung des Films um die Achse DF ergibt sich demnach, dass die Reflexe des Kegels AKB den Film in dem Gebiet $A'B=B'A=A_1$ treffen, wobei

$$\Delta_1 = R2\psi \quad (4)$$

und ψ in Bogenmass zu messen ist. Die Intensitäten der zum Reflexkegel AKB gehörenden Reflexe werden im allgemeinen eine systematische θ -Abhängigkeit besitzen, das heisst die Reflexintensitäten in der Nähe von B werden systematisch höher sein als in der Nähe von A . Demnach werden die Reflexlinien verbreitert und verschoben sein. Diese Verschiebung des Schwer-

punktes der Schwärzung dürfte (je nach θ -Abhängigkeit der Reflexintensitäten) $\Delta_1/4$ kaum übersteigen. Durch geeigneten mechanischen Aufbau lässt sich die Verkippung ψ kleiner als $0,01^\circ$ halten. Aus $\psi=0,01^\circ$ ergibt sich für $R=57,3$ mm

$$\Delta_1/4 = 0,005 \text{ mm} . \quad (5)$$

Diese Asymmetrie nimmt für wachsende ν ab, da für reziproke Ebenen, die die Ewaldkugel gerade noch schneiden, die Reflexe sich in ihren θ -Werten nur wenig unterscheiden, und somit nur eine geringe θ -Abhängigkeit der Reflexintensitäten innerhalb eines solchen Reflexkegels zu erwarten ist.

2.2.2. Ist die Kristallachse DK gegen die Filmachse DF um den Betrag Δr_1 parallel versetzt, Fig. 5(b), so schneidet der Reflexkegel AKB die Kugel FR , die der Filmring beschreibt, in A' und B' . Bei einer Drehung des Films um die Achse DF ergibt sich danach, dass die Reflexe des Kegels AKB den Film in dem Gebiet $A'B''=A''B'=A_2$ treffen, wobei

$$\Delta_2 = R2 \arcsin \left[\frac{\Delta r_1 \sin \nu}{R} \right] \quad (6)$$

ist. Wie im Falle 2.2.1 beschrieben, führt auch hier die systematische θ -Abhängigkeit der Reflexintensitäten zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Reflexlinien. Diese Verschiebung des Schwerpunktes der Schwärzung dürfte je nach θ -Abhängigkeit der Reflexintensitäten $\Delta_2/4$ kaum überschreiten. Durch geeigneten mechanischen Aufbau lässt sich Δr_1 kleiner als 0,01 mm halten. Für $\Delta r_1=0,01$ mm, $R=57,3$ mm und $\sin \nu=1$ ergibt sich

$$\Delta_2/4 = 0,005 \text{ mm} . \quad (7)$$

2.2.3. Als zweiter Grenzfall sei der Fall behandelt, dass die Achsen DK und DF räumlich zusammenfallen, nicht aber die Mittelpunkte K der Ewald-Kugel und L des Filmringes, Fig. 5(c).

Der positive Reflexkegel schneidet den Film in $A'B'$, der negative Reflexkegel schneidet den Film in $A''B''$. Es gelten nach Fig. 5(c) für die messbaren Winkel ν' und ν'' die Beziehungen

$$\begin{aligned} \nu' &= \nu + \alpha \\ \nu'' &= \nu - \alpha \end{aligned} \quad (8)$$

wobei α den Winkel $\angle KB'L = \angle KA''L = \angle KB''L$ bedeutet. Es gilt somit

$$2\nu = \nu' + \nu'' .$$

Wenn man also den Abstand der Reflexlinien, die zum positiven und negativen Reflexkegel derselben reziproken Ebene gehören, von B' bis B'' vermisst, so erhält man in diesem Grenzfall den genauen Wert 2ν .

3. Auf die Genauigkeit der Verfahrens von Einfluss ist auch die Genauigkeit der Justierung des Kristalls. Das ist die Genauigkeit, mit der die zu vermessende Translationsperiode t des Kristalls K in die Richtung der konstruktiv gegebenen Drehachse DK (Fig. 6)

einjustiert ist. Zur Abschätzung der Wirkung einer Dejustierung auf die Reflexgestalt und Reflexlage unserer strichförmigen Reflexe sind in Fig. 6(a) die Extremlagen t' und t'' der Translationsperiode t in Bezug auf den Goniometerkopf-Bogen parallel zum Primärstrahl dargestellt. Die entsprechenden Lagen einer zu t senkrechten reziproken Ebene n sind die Geraden n' und n'' . Sie schneiden die Ewaldkugel EK , die in Fig. 6(a) mit dem Filmring FR zusammenfallen soll, in Kreisen. Die Untersuchung des in Fig. 7(a) dargestellten Spezialfalles reicht aus zur Abschätzung des betrachteten allgemeinen Falles einer Dejustierung.

Der Kristall sei um den Winkel ϕ aus seiner exakten Lage dejustiert. Führt der Kristall eine volle Drehung um 360° aus, so überstreicht die reziproke Ebene n die Gebiete B und B' , und es ergeben sich entsprechende Verbreiterungen der Reflexstriche. Näherungsweise fallen für kleine ϕ die Schnittpunkte der Geraden n, n', n'' im Punkt S , Fig. 6(b), auf der Drehachse DR des reziproken Gitters zusammen und man kann die Länge des Bogens B durch die zugehörigen Tangentenstücke $a+b$ annähern. Für kleine ϕ ist

$$\frac{a}{b} = \frac{\cos(\nu - \phi)}{\cos(\nu + \phi)} > 1 \quad \text{für } \phi > 0 \quad \text{und } \nu \leq 90^\circ \quad (9)$$

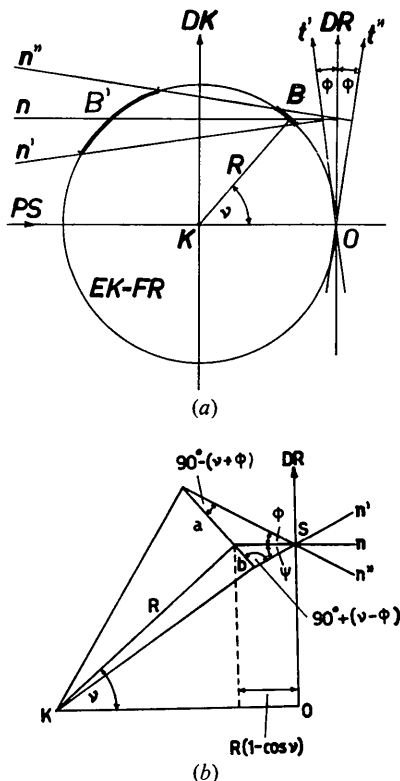


Fig. 6. Darstellung der Wirkung einer Kristalldejustierung auf die Reflexlinien. (a) Schnitt, der den Primärstrahl PS und die Drehachse des Kristalls DK sowie des reziproken Gitters DR enthält. ϕ = Dejustierungswinkel des Kristalls. Sonstige Bezeichnungen siehe Text. (b) Ausschnitt KRB der Fig. 6(a). Dabei ist das Bogenstück B durch sein Tangentenstück $a+b$ ersetzt. Bezeichnungen siehe Text und Fig. 6(a).

Es ergibt sich also eine asymmetrische Reflexverbreiterung. Der entsprechende systematische Fehler Δ_ϕ kann berücksichtigt werden, indem zu dem Messwert ν das Korrekturglied

$$\Delta_\phi = \frac{b}{2} \left(1 - \frac{a}{b}\right)$$

addiert wird, das von ν und ϕ abhängt. Eine zusätzlich Asymmetrie durch θ -abhängige Intensitätsverteilung, wie sie in den Fällen 2·2·1 und 2·2·2 auftrat, ist hier unter der Voraussetzung der vollen Drehung von Kristall und Film um 360° nicht zu berücksichtigen. Für $\nu=70^\circ$ und $\phi=0,1^\circ$ ergibt sich für $\Delta_\phi = 1 \times 10^{-3}$. Das Doppelte dieses Wertes soll als Mass für den entsprechenden systematischen Fehler genommen werden.

Abschätzung der erreichbaren Messgenauigkeit

Wir zerlegen den relativen Fehler $\Delta\nu$, Gleichung (2), in

$$\Delta\nu = \Delta\nu' + \Delta\nu'' + \Delta\nu'''$$

Es bedeuten

$\Delta\nu'$ = relativer Apparate-Fehler, in dem die diskutierten Grenzfälle unter 2·1, 2·2 und 2·3 zusammengefasst sind;

$\Delta\nu''$ = relativer Fehler aus der Dejustierung des Kristalls;

$\Delta\nu'''$ = relativer Längenmessfehler bei Vermessung der Reflexmitten. Wie oben gezeigt, tritt für den Fall 2·3 kein systematischer Fehler auf, da er bei Vermessung geeigneter Paare von Reflexlinien verschwindet. Für den Fall 2·1 ist bei einem Fehler im Filmradius von $\Delta R = 0,02$ mm

$$\Delta\nu_{2\cdot 1} = \frac{\Delta R}{R} \sim 4 \times 10^{-4}$$

Für den Fall 2·2·1 ist nach Gleichung (5)

$$\Delta\nu_{2\cdot 2\cdot 1} = \frac{\Delta_{1, \text{ass}}}{\pi/2 R} \sim 6 \times 10^{-5}$$

Für den Fall 2·2·2 ist nach Gleichung (7)

$$\Delta\nu_{2\cdot 2\cdot 2} = \frac{\Delta_{2, \text{ass}}}{\pi/2 R} \sim 6 \times 10^{-5}$$

Damit ist der relative Apparatefehler, wenn die Einzelfehler addiert werden

$$\Delta\nu' = \Delta\nu_{2\cdot 1} + \Delta\nu_{2\cdot 2\cdot 1} + \Delta\nu_{2\cdot 2\cdot 2} = 5,2 \times 10^{-4}$$

Nach Fall 3 ist der relative Fehler aus der Kristalldejustierung

$$\Delta\nu'' = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{\pi/2 R} \sim 1 \times 10^{-4}$$

Für genaue Vermessung der Maxima scharfer Röntgenlinien mit Komparatoren kann man einen Fehler von 0,02 mm annehmen. Wegen der verschiedenen Ursachen, die in dem hier diskutierten Verfahren zu

einer Reflexverbreiterung führen können, wollen wir diese Messgenauigkeit für die Bestimmung der Reflexmaxima mit nur 0,04 mm annehmen. Damit wird

$$\Delta v''' = \frac{0,04}{\pi/2 R} \sim 5 \times 10^{-4}.$$

Alle diese Einzelfehler addiert ergeben einen relativen maximalen Fehler

$$\Delta v = \Delta v' + \Delta v'' + \Delta v''' = 1,2 \times 10^{-3}.$$

Der relative Fehler für die Genauigkeit der Bestimmung der zu messenden Translationsperiode $t(u, v, w)$ ist damit

$$\left[\frac{\Delta t}{t} \right] \simeq 1,2 \times 10^{-3} \operatorname{ctg} \nu.$$

Speziell für $\nu = 70^\circ$

$$\left[\frac{\Delta t}{t} \right]_{\nu=70^\circ} \simeq 5 \times 10^{-4}.$$

Es zeigt sich also, dass bei Einhaltung der angegebenen mechanischen Genauigkeit des gesamten Kameraaufbaues, bei geeigneter Grösse und genauer Justierung des Kristalls und bei genauer Vermessung der Linien eine hohe Genauigkeit mit dieser Methode erreichbar ist. Die Ergebnisse der Erprobung des noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gearbeiteten Versuchsgerätes nach Fig. 3 stehen mit den obigen Ausführungen im Einklang.

Herrn Dr Kutschabsky danken wir sehr für kritische Diskussionen und Hinweise.

Acta Cryst. (1971). B27, 916

Kristallstruktur von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

VON K. FRANK* UND K. SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung (Institut für Metallkunde), Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 25. März 1970)

The phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ crystallizes in the space group $P321$ and has the lattice constants $a = 6,67_{1\pm 1}$, $c = 12,28_{8\pm 2}$ Å. It may be considered as a member of the NiAs family even more filled than the Ni_2In structure. The stacking sequence of the layers parallel to the basic plane is discussed in the light of the three-correlation model of inorganic phases. Several related structures are shown to belong to the same family, and to obey analogous rules.

Vorbemerkung

Die Phasen Ni_5As_2 , $\text{Ni}_3\text{Cu}_2\text{Ge}_2$, Pd_5Sb_2 , Ni_5Si_2 , $\text{Mn}_5\text{Ge}_2(\text{h})$, Pd_5As_2 und $\text{Ni}_5\text{Ge}_2(\text{h})$ sind isotyp oder homöotyp (Burkhardt & Schubert, 1959; Saini, Calvert & Taylor, 1964; Bälz, 1969). Im Rahmen unserer Studien von Varianten der NiAs Struktur (Ellner, Bhan & Schubert, 1969; Bälz & Schubert 1969) analysierten wir zunächst die niedrigst symmetrische Phase Ni_5Si_2 . Die weiteren Phasen sind in Arbeit.

Beobachtungen zur Konstitution

Eine Legierung $\text{Ni}_{73,5}\text{Si}_{26,5}$ wurde aus Elementen der Reinheit 99,9% im Bogenofen in Kupferkokillen unter Argon erschmolzen und zeigte nach Warmbehandlung des Pulvers (65h 500°C bzw. 40h 700°C bzw. 20h 900°C) neben etwa 30% Ni_3Si ($\text{Cu}_3\text{Au} = C^{1,3}$ Typ) die Linien einer Phase, die seither Ni_5Si_2 genannt wurde, aber entsprechend vorliegender Arbeit $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ genannt werden möge; nach Warmbehandlung (3h 1100°C) war $C^{1,3}$ verschwunden und es trat die Hochtemperaturphase

Ni_3Si (h_1) ins Gleichgewicht mit der Struktur von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ in Übereinstimmung mit den in der Literatur (Hansen & Anderko, 1958) mitgeteilten Angaben. Eine Legierung $\text{Ni}_{72,5}\text{Si}_{27,5}$ zeigte nach der Warmbehandlung (Pulver 40h 700°C) noch ein wenig $C^{1,3}$, war aber nach (3h 1100°C) einphasig vom $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Typ. Legierung $\text{Ni}_{72,0}\text{Si}_{28,0}$ (65h 500°C bzw. 40h 700°C) zeigte stark die Unterstrukturlinien von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, jedoch war das System der Überstrukturlinien so stark geändert, dass das Vorliegen einer neuen seither unbekanntenen Phase von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ angenommen werden muss. Wegen dieser Befunde kann man hier von einem Bündel benachbarter Phasen bei Ni_5Si_2 oder kurz von einem Phasenbündel Ni_5Si_2 sprechen. Das Liniensystem der neuen Phase gestattet den Schluss, dass die Phase, die γ_1 genannt werden möge, zu $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ strukturell eng verwandt ist. Ausser der Variante γ_1 der $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Struktur waren schwach die Linien von Ni_2Si (Ni_2Si -Typ) enthalten. Nach Warmbehandlung (20h 900°C) war das System der Überstrukturlinien nochmals geändert, sodass eine zweite Variante γ_2 vorhanden sein muss; allerdings waren deren charakteristische Linien im Gegensatz zu denen von γ_1 nicht scharf geworden. Nach Warmbehandlung

* Teil einer Dissertation von K. Frank.