

ANLEITUNGEN FÜR DIE CHEMISCHE
LABORATORIUMSPRAXIS
HERAUSGEGEBEN VON H. MAYER-KAUPP
===== BAND VIII =====

TABELLEN ZUR
RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

VON

DR. KONRAD SAGEL

WISSENSCHAFTL. MITARBEITER IM METALL-LABORATORIUM
DER METALLGESELLSCHAFT A.G. FRANKFURT (MAIN)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Vorwort

Bei der Herausgabe dieses Tabellenwerkes, das ursprünglich für den eigenen Laboratoriumsgebrauch gedacht war, um das ständige Nachschlagen in den verschiedenen Büchern und die Ausrechnung nichttabellierter Funktionen zu ersparen, schwebte mir eine Sammlung vor, die alle die Hilfsmittel enthält, die der Röntgenpraktiker täglich bei seinen Arbeiten benötigt. Ein solches Bemühen schien mir deshalb nicht unnützlich, weil die vorhandenen Tabellenwerke stets nur für spezielle Probleme der Röntgenstrukturanalyse gedacht sind.

In dem Textteil am Anfang der einzelnen Abschnitte sind jeweils die wichtigsten Formeln und Erläuterungen für die Benutzung der Tabellen angegeben. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß die einzelnen Methoden der Strukturanalysen schon bekannt sind. Zur Information darüber sei auf die bekanntesten Lehrbücher, insbesondere auf das auch in dieser Monographiensammlung erscheinende und mit meinen Tabellen abgestimmte Buch von Prof. E. SAUR „Röntgenstrukturanalyse“ verwiesen.

An dieser Stelle ist noch folgendes zu bemerken: Alle Wellenlängen und Gitterkonstanten sind in absoluten Ängström-Einheiten (Å) angegeben. Um daraus die alten KX-Einheiten zu erhalten, sind sie durch 1,00202 zu dividieren. Bei der Gruppierung einiger anorganischer und metallischer Verbindungen im Abschnitt A habe ich mich sehr eng an die von R. GLOCKER in „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen“ vorgeschlagene Einteilung gehalten. Ich glaubte, im Rahmen dieses Buches nicht darauf verzichten zu können, da sich diese Typisierung besonders für den Metallkundler als ganz außerordentlich bequem erwies. Die jeweils mit angegebenen internationalen Strukturbezeichnungen geben den Anschluß an die übliche Bezeichnungsweise.

Die Tabellen entstanden im Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A. G. Frankfurt (Main). Für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit sei der Direktion dieser Firma verbindlichst gedankt. Daß ich Gelegenheit hatte, die bei der täglichen Röntgenarbeit gesammelten Erfahrungen im ständigen Meinungsaustausch mit Herrn Prof. Dr. A. MÜNSTER verarbeiten zu dürfen, bedeutet für mich einen besonderen Gewinn, für welchen ich bleibenden Dank schulde. Für eine kritische Durchsicht und für zahlreiche wertvolle Hinweise bin ich Herrn Dr. E. WÖLFEL zu großem Dank verpflichtet. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Mitarbeiterinnen, Frau E. KRÄMER und Frau I. PENNDORF für die umfangreiche Unterstützung bei der Aufstellung und Ausrechnung der Tabellen. Meiner lieben Frau bin ich für die Unterstützung beim Korrekturlesen sehr dankbar.

Dem Springer-Verlag danke ich für sein freundliches Eingehen auf meine Vorschläge.

Für Verbesserungsvorschläge und Anregungen zur weiteren Ausgestaltung bei etwaigen künftigen Auflagen bin ich stets dankbar.

Frankfurt (Main), im Oktober 1957

K. SAGEL

Inhaltsverzeichnis

A. Tafeln zur Indizierung der Kristallinterferenzen	Seite
1. Braggsche Gleichung und quadratische Formeln	1
2. Indizierung von Pulveraufnahmen	2
3. Fehler und ihre Eliminierung bei Debye-Scherrer-Aufnahmen	3
a) Die Benutzung von Eichsubstanzen	3
b) Die Methode von Straumanis	4
c) Eliminierung durch Extrapolation	4
4. Fehler bei Rückstrahlaufnahmen mit einer flachen Kamera	4
a) Endliche Eindringtiefe des Primärstrahles	4
b) Ungenaue Senkrechtstellung der Probe zum Primärstrahl	5
c) Ungenauigkeit des Abstandes: Präparat — Film	5
5. Linienverschiebung beim Geiger-Müller-Diffraktometer	5
6. Brechungskorrektur	5
7. Drehkristallaufnahmen	6
a) Zylindrische Filmkamera	6
b) Ebene Filmkamera	6
8. Einige kristallographische Formeln	7
a) Volumina der Elementarzellen	7
b) Flächeninhalt der Elementarparallelogramme	7
c) Zahl der Atome in der Elementarzelle	8
d) Winkel zwischen zwei Kristallflächen	8
e) Winkel zwischen zwei Gittergeraden	9
f) Zonenbeziehungen	10
Tafeln	
1. Netzebenenabstände für verschiedene Wellenlängen	11
2. Wellenlängen und deren Quadrate der gebräuchlichsten K_α -Serien	11
3. Trigonometrische Funktionen	13
4. Werte von $\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2$	31
5. Beziehungen zwischen hexagonalen, rhomboedrischen und orthohexagonalen Kristallsystemen	33
6. Kubische Gittertypen	35
7. Tetragonale Gittertypen	37
8. Hexagonale Gittertypen	38
9. Kristallstrukturen einiger anorganischer und metallischer Verbindungen	39
10. Struktureinzelheiten	55
11. Gitterkonstanten von verschiedenen Eichsubstanzen	61
12. Glanzwinkel von NaCl für verschiedene Strahlungen	62
13. Glanzwinkel von Au für verschiedene Strahlungen	63

14. Glanzwinkel kubischer Gitter für verschiedene Strahlungen	64
15. Die Funktion $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right)$	65
16. Brechungskorrektur für verschiedene Wellenlängen	67
17. Nomogramm zur Berechnung des Identitätsabstandes bei Drehkristallaufnahmen mit zylindrischer Filmkassette	69
18. Nomogramm zur Berechnung des Identitätsabstandes bei Drehkristallaufnahmen mit ebener Filmkassette	70
19. Nomogramm zur Umrechnung von Gewichts- in Atomprozent für binäre Systeme	71
20. Winkel zwischen verschiedenen Kristallebenen in kubischen Systemen	72
21. Winkel zwischen verschiedenen Kristallebenen in tetragonalen Systemen	73
22. Winkel zwischen verschiedenen Kristallebenen in hexagonalen Systemen	74
23. Wachstumstexturen von Metallen	75
24. Verformungstexturen von Metallen	76

B. Tafeln zur Bestimmung der Linienintensitäten

1. Absolute Intensitäten	77
a) Der Polarisationsfaktor P	77
b) Der Lorentzfaktor L	77
c) Die geometrischen Faktoren G	78
d) Der Flächenhäufigkeitsfaktor H	79
e) Der Strukturfaktor F	79
f) Der Temperaturfaktor	80
α) für kubische Kristalle	81
β) für Kristalle mit nichtkubischer Struktur	82
2. Die Absorption der Röntgenstrahlen	82
a) Der Massenschwächungskoeffizient	82
b) Der Absorptionsfaktor A	83
α) für homogene, zylindrische Proben	83
β) für Kristallpulver auf zylindrischem Träger	84
γ) für plättchenförmige Proben	84
δ) für kugelförmige Proben	86
3. Absolute Intensitäten der häufigsten Meßverfahren	86
4. Relative Intensitäten	87

Tafeln

1. Das Produkt PLG für verschiedene Aufnahmemethoden	88
2. Das Produkt PL für symmetrische Guinier-Aufnahmen mit Quarz-Monochromator	91
3. Der Flächenhäufigkeitsfaktor	94
4. Einheitskreis zur Berechnung von $\cos 2\pi hx$ und $\sin 2\pi hx$	95
5. Numerische Werte von $\cos 2\pi hx$ und $\sin 2\pi hx$	96
6. Atomformfaktoren der Elemente	106
7. Korrekturtafeln der Atomfaktoren bei anomaler Dispersion	120
8. Werte von δ_k der Elemente	121
9. Werte des Faktors $B' = \frac{6h^2}{k} \left\{ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$	121
10. Charakteristische Temperaturen	122
11. Debye-Waller-Temperaturfaktor	122
12. Massenschwächungskoeffizienten der Elemente	123

	Seite
13. Absorptionsfaktor für homogene, zylindrische Proben ($\mu r < 5$)	126
14. Absorptionsfaktor für homogene, zylindrische Proben ($\mu r > 5$)	127
15. Absorptionsfaktor für Kristallpulver auf zylindrische Träger	128
16. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 0^\circ$)	131
17. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 10^\circ$)	132
18. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 20^\circ$)	133
19. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 30^\circ$)	134
20. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 40^\circ$)	135
21. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 50^\circ$)	136
22. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 60^\circ$)	137
23. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 70^\circ$)	138
24. Absorptionsfaktor für plättchenförmige Proben ($\psi = 80^\circ$)	139
25. Absorptionsfaktor für kugelförmige Proben ($\mu r < 5$)	140
26. Absorptionsfaktor für kugelförmige Proben ($\mu r > 5$)	141
27. Werte von $\frac{e^4 \lambda^3}{2 m^2 c^4}$ für verschiedene Wellenlängen	141
28. Die 14 Translationsgitter	142
29. Auslöschungsbedingungen	143

C. Tafeln zur Analyse des diffusen Untergrundes

1. Die von der Atomanordnung abhängige Streuintensität	146
a) Nichtkristalline Substanzen	146
α) Streuung eines einatomigen Gases	147
β) Streuung einer einatomigen Flüssigkeit	147
γ) Streuung eines mehratomigen Gases	147
δ) Streuung von mehratomigen Flüssigkeiten	147
b) Kleinwinkelstreuung verschieden geformter Partikel	148
c) Diffuse Intensität submikroskopischer Heterogenitäten in Festkörpern	150
α) in reinen Metallen	150
β) in festen Lösungen	150
2. Die inkohärente Streuung	152
3. Die Temperaturstreuung	153
4. Bestimmung der Nahordnung in binären Legierungen mit Hilfe der molekularen Verteilungsfunktionen	154

Tafeln

1. Die Funktion $s = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$ für verschiedene Wellenlängen	155
2. Polarisations- und geometrische Faktoren der verschiedenen Aufnahme- techniken	158
3. Winkel-Funktionen von $s r$	161
4. Intensität der Compton-Streuung	165
5. Relativistischer Korrekturfaktor der Compton-Streuung	167

D. Einige physikalische und mathematische Tafeln

Tafel

1. Universelle Konstanten und numerische Werte	168
2. Periodisches System der Elemente	169
3. Atom- und Ionenradien der Elemente	170
4. Wellenlängen der <i>K</i> -Serie der Elemente	171

VIII**Inhaltsverzeichnis**

Seite

5. Wellenlängen der <i>L</i> -Serie der Elemente	174
6. Absorptionskanten und Filtermaterial der gebräuchlichsten Wellenlängen	173
7. Exponentialfunktionen von e^{-x}	178
8. Natürliche Logarithmen	180
9. Fünzfiffrige Mantissen zu den dekadischen Logarithmen	182
Namenverzeichnis	202
Sachverzeichnis	203

Anhang (Ausschlagtafeln)

1. Tafel zur Indizierung kubischer und tetragonaler Gitter
2. Tafel zur Indizierung hexagonaler Gitter

A. Tafeln zur Indizierung der Kristallinterferenzen

1. Braggsche Gleichung und quadratische Formeln

Die Linienlage der Interferenzmaxima kann durch die Braggsche Gleichung

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{A } 1)$$

ausgedrückt werden. Die sich nach dieser Beziehung für die gebräuchlichsten Wellenlängen ergebenden Netzebenenabstände sind für die Interferenzen erster Ordnung in der Tafel A 1 dargestellt. Für genauere Rechnungen sind die Tafeln A 2 und A 3 zu benutzen.

Der Netzebenenabstand d ist von der Form und den Abmessungen der Elementarzelle sowie der Lage der betreffenden Kristallebene zu den Achsen des Kristallsystems abhängig. Aus den Achsenlängen a , b und c der Elementarzelle und aus den von ihnen eingeschlossenen Achsenwinkel α , β , γ lassen sich die Abstände für die verschiedenen Gittertypen berechnen, wobei zur Kennzeichnung der Netzebenen üblicher Weise die Millerschen Indizes, die die Reziprokverhältnisse auf den Achsenabschnitten angeben, benutzt werden. Setzt man die durch diese Größen ausgedrückten Abstände in die Beziehung A 1 ein, dann erhält man die sogenannte quadratische Form.

Sie lautet für das

Trikline Gitter. (Tafel A 2, A 3)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2kl b^* c^* \cos \alpha^* + 2lh c^* a^* \cos \beta^* + 2hk a^* b^* \cos \gamma^*], \quad (\text{A } 2)$$

wobei

$$a^* = \frac{1}{D} b c \sin \alpha, \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma},$$

$$b^* = \frac{1}{D} c a \sin \beta, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha},$$

$$c^* = \frac{1}{D} a b \sin \gamma, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta},$$

$$D = a b c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$$

ist.

Monoklines Gitter. (Tafel A 2, A 3)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 h l \cos \beta}{a c \sin^2 \beta} \right]. \quad (\text{A } 3)$$

Rhombisches Gitter. (Tafel A 2, A 3, A 4)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \left[h^2 + \left(\frac{a}{b} \right)^2 k^2 + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]. \quad (\text{A } 4)$$

Tetragonales Gitter. (Tafel A 2, A 3, A 4)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \left[h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]. \quad (\text{A } 5)$$

Hexagonales Gitter. (Tafel A 2, A 3, A 4)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + h k) + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]. \quad (\text{A } 6)$$

Rhomboedrisches Gitter. (Tafel A 2, A 3, A 4, A 5)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \left[\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2 (k l + l h + h k) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} \right]. \quad (\text{A } 7)$$

Kubisches Gitter. (Tafel A 2, A 3)

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} [h^2 + k^2 + l^2]. \quad (\text{A } 8)$$

Zur Berechnung der Formen sind die jeweils in den Klammern angegebenen Tafeln zu benutzen. Alle rhomboedrischen Kristalle lassen sich auch mit dem hexagonalen Achsenkreuz beschreiben. Die entsprechenden Transformationsgleichungen und -größen der Zellendimensionen und Indizes sind in der Tafel A 5 zusammengestellt.

2. Indizierung von Pulveraufnahmen

Die Gitterparameter lassen sich aus den quadratischen Formen nur dann berechnen, wenn die Millerschen Indizes der betreffenden Interferenzen bekannt sind. Die Indizierung, die dabei um so leichter fällt, je höher die Symmetrie der untersuchten Struktur ist, kann rechnerisch oder graphisch erfolgen.

Von den verschiedenen Nomogrammen, die zur graphischen Indizierung dienen können, sind wohl die von SCHWARZ und SUMMA¹, die für kubische, tetragonale und hexagonale Gitter im Anhang gefaltet dargestellt sind, am bequemsten. Die gemessenen Reflexionswinkel Θ der Interferenzen werden entsprechend der unteren Skaleneinteilung auf einen Streifen eingetragen. Durch Verschieben dieses Streifens auf dem Nomogramm ist jedem Reflex des Winkels Θ dann

¹ v. SCHWARZ, M. u. O. SUMMA: Praktische Auswertungshilfsmittel für Feinstrukturuntersuchungen, München 1932.

ein Zahlentripel h, k, l zuzuordnen, wenn die Ordinatenhöhe des Streifens mit dem richtigen Achsenverhältnis und die ebenfalls auf dem Streifen angedeutete Wellenlängenmarke auf der Abszisse des Nomo-gramms mit dem richtigen a^2 -Wert der untersuchten Struktur zusammenfällt. Da bei großen Reflexionswinkeln die Zahl der Interferenzen auf 1° zu groß ist und somit die zugehörigen Indizes nicht mit Sicherheit angegeben werden können, ist eine Indizierung nach dieser Methode im allgemeinen nur bei den vorderen Linien und bei nicht zu großen Gitterkonstanten möglich.

Bei der rechnerischen Lösung ist zu versuchen, jedem $\sin^2 \Theta$ -Wert entsprechend den quadratischen Formen ein ganzzahliges Zahlentripel h, k, l zuzuordnen, eine Aufgabe, die bei völlig unbekanntem Substanzen manchmal überhaupt nicht zu lösen ist. Hier führen dann nur Drehkristallaufnahmen weiter. Die einfachste Methode zur Identifizierung von Röntgendiagrammen ist der direkte Vergleich mit der Linienlage bekannter Substanzen. In den Tafeln A 6 bis A 8 sind daher die charakteristischen Linienlagen der wichtigsten kubischen, tetragonalen und hexagonalen Gittertypen durch je einen Repräsentanten eingetragen. Dabei sind auch die rhomboedrischen Strukturen durchweg hexagonal indiziert (siehe Tafel A 5). Entsprechend der in diesem Strukturkatalog durchgeführten Gruppierung sind in der Tafel A 9 die Gitterstrukturen und -dimensionen einer Anzahl anorganischer und metallischer Verbindungen zusammengestellt. Eine wesentliche Erleichterung der Identifizierung unbekannter Strukturen ermöglichen auch die von der ASTM herausgegebenen Karteikarten, bei denen etwa nach dem Lochkartenverfahren die Strukturen durch die Netzebenenabstände der drei stärksten Linien gekennzeichnet sind¹. In der Tafel A 10 sind für die wichtigsten Gittertypen noch einige Struktureinheiten zusammengestellt.

3. Fehler bei Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die wichtigsten Fehlerquellen sind:

1. Ungenauigkeit des Kameraradius,
2. Ungenaue Zentrierung der Probe,
3. Filmschrumpfung,
4. Linienverschiebung durch Absorption der Röntgenstrahlen,
5. Brechung der Röntgenstrahlen.

Im wesentlichen gibt es drei Verfahren, die es erlauben, die Fehler 1—4 zu eliminieren:

a) Die Benutzung von Eichsubstanzen (Tafel A 11, A 12, A 13)

Die Linien der Eichsubstanzen werden dazu benutzt, den wahren Reflexionswinkel, den Netzebenenabstand d , $\sin \Theta$ oder $\sin^2 \Theta$ als Funktion der Lage der Linien auf dem Film darzustellen. Nachteile der Methode sind, daß die Genauigkeit der Messung notwendig auf

¹ ASTM, Philadelphia 3, 1916 Race Street.

die Genauigkeit der Gitterkonstanten der Eichsubstanz beschränkt ist, daß Überlappungen mit Reflexen der zu messenden Kristalle eintreten können und daß häufig auch die Linienverteilung der Eichsubstanz ungünstig ist.

b) Die Methode von Straumanis¹

Filmschrumpfung und Unkenntnis des genauen Kameraradius werden durch eine asymmetrische Filmaufnahme rechnerisch eliminiert. Präzise Zentrierung und sehr dünne Proben (\varnothing 0,2 mm und kleiner) sowie Auswertung der Rückstrahlinterferenzen halten die Fehler 2 und 4 niedrig. Mit Hilfe des Nomogramms der Tafel A 14 läßt sich für kubische Kristalle die zur Erzielung eines großen Reflexionswinkels günstigste Wellenlänge ermitteln². Daraus ist z. B. zu ersehen, daß für Al mit einer Gitterkonstante von 4,04 Å Cu- und Co-Strahlung über den Winkelbereich von 70—90° mehrere Interferenzen ergibt. Weniger günstig dagegen wäre Ni- oder Cr-Strahlung.

c) Eliminierung durch Extrapolation (Tafel A 15)

Sowohl zufällige als auch die unter 1—4 aufgeführten systematischen Fehler werden klein für $\Theta \rightarrow 90^\circ$. Es ist daher üblich, die aus verschiedenen Winkeln bestimmten Gitterparameter gegen Θ aufzutragen und auf $\Theta = 90^\circ$ zu extrapolieren³. Da eine solche Kurve dann aber im allgemeinen nicht linear ist, wird die Extrapolation unsicher, besonders wenn keine Reflexe in der Nähe von 90° vorhanden sind.

Eine genauere Analyse der Winkelabhängigkeit der systematischen Fehler 1—4 zeigt, daß bei Debye-Scherrer-Aufnahmen die Extrapolation gegen $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right)$ bis zu niedrigen Reflexionswinkeln eine sehr gut definierte Gerade⁴⁻⁶ ergibt. Auch bei nichtkubischen Kristallen ist diese Extrapolation der verschiedenen Parameterwerke möglich, da es z. B. für a im gesamten Winkelbereich stets eine Reihe $h o o$, für b eine Reihe $o k o$, usw. Interferenzen gibt, die eine solche Extrapolation ermöglichen. Die Funktion $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right)$ ist in Tafel A 15 für die Winkel von 0—90° angegeben.

4. Fehler bei Rückstrahltaufnahmen mit einer flachen Kamera

a) Endliche Eindringtiefe des Primärstrahles

in die Probe und dadurch eine gewisse Verschiebung des Schwärzungsmaximums. Im allgemeinen, insbesondere bei einer fokussierenden Kamera ist dieser Fehler jedoch zu vernachlässigen.

¹ STRAUMANIS, M. u. A. IEVINS: Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin: Springer 1940.

² MULDAWER, L. u. R. FEDER: Rev. sci. Instruments **26**, 827 (1955).

³ KETTMANN, G.: Z. Physik **53** 199, (1929).

⁴ TAYLOR, A. u. H. SINCLAIR: Proc. Phys. Soc. (London) **57**, 108 (1945).

⁵ TAYLOR, A. u. H. SINCLAIR: Proc. Phys. Soc. (London) **57**, 126 (1945).

⁶ NELSON, J. B. u. D. P. RILEY: Proc. Phys. Soc. (London) **57**, 160 (1945).

b) Ungenaue Senkrechtstellung der Probe zum Primärstrahl

und dadurch eine elliptische Verzerrung des Reflexionskreises. Der dadurch entstehende Fehler in der Bestimmung des Durchmessers ist proportional $\operatorname{tg}^2(180-2\Theta)$ und ergibt für den Netzebenenabstand bei einer Abweichung von 1° des Primärstrahles von der Normalenrichtung einen Fehler in der Größenordnung von 10^{-5} . Er ist also im allgemeinen vernachlässigbar klein.

c) Ungenauigkeit des Abstandes: Präparat-Film (Tafel A 11, A 12, A 13)

Dieser Fehler läßt sich immer genügend genau durch eine Eichsubstanz, die als Überzug mit einer Stärke von etwa $10-15 \mu$ auf das Präparat aufgebracht wird, korrigieren.

5. Linienverschiebung beim Geiger-Müller-Diffraktometer (Tafel A3)

Die durch die horizontale und vertikale Divergenz der Röntgenstrahlen sowie durch die endliche Eindringtiefe entstehende Linienverschiebung im Geiger-Müller-Diffraktometer ist im allgemeinen durch Extrapolation des Netzebenenabstandes gegen $\cos^2\Theta$ ($= 1 - \sin^2\Theta$) zu eliminieren^{1, 2}.

6. Brechungskorrektur (Tafel A 16)

Neben den in den Abschnitten 3—5 betrachteten Fehlern ist für Präzisions-Gitterkonstantenbestimmung zu berücksichtigen, daß die Wellenlängen im Kristall und in der Luft etwas verschieden sind, der Kristall also eine Brechung besitzt. Das diesen systematischen Fehler korrigierende Bragg'sche Gesetz lautet dann:

$$2d \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2\Theta}\right) \sin\Theta = n\lambda, \quad (\text{A } 9)$$

δ ist dabei mit dem Brechungsindex μ verknüpft durch die Beziehung: $\delta = 1 - \mu$ und ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{N_0 e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \rho \frac{\sum Z}{\sum A} = 2,71 \cdot 10^{-6} \lambda^2 \rho \frac{\sum Z}{\sum A}, \quad (\text{A } 10)$$

wobei ρ die Dichte des durchstrahlten Materials und $\frac{\sum Z}{\sum A}$ das Verhältnis der Summe der Ordnungszahlen zu der Summe der Atomgewichte aller Atome der Elementarzelle bedeutet.

Nach WILSON³ genügt bei *kubischen* Kristallen zur Korrektur die

¹ WILSON, A. J. C.: J. Sci. Instruments **27**, 321 (1950).

² EASTBROOK, J. N.: Brit. J. appl. Physics **3**, 349 (1952).

³ WILSON, A. J. C.: Proc. Cambridge philos. Soc. **36**, 485 (1940).

Multiplikation des beobachteten unkorrigierten Gitterwertes mit dem Faktor $1 + \delta$, also

$$a_{\text{korr.}} = a_{\text{beob.}} (1 + \delta). \quad (\text{A } 11)$$

In der Tafel A 16 ist δ für verschiedene $\rho \frac{\sum Z}{\sum A}$ bei Mo-, Cu-, N-, Co-, Fe- und Cr-Strahlung eingetragen.

7. Drehkristallaufnahmen

a) Zylindrische Filmkamera

Bei einer zur Drehachse parallelen zylindrischen Filmkamera mit dem Radius R ist der Schichtlinienwinkel μ der n -ten Schichtlinie gegeben durch:

$$\text{tg } \mu_n = \frac{h_n}{R}. \quad (\text{A } 12)$$

Dabei ist h_n der vom Äquator aus gemessene Schichtlinienstand der n -ten Schichtlinie. Der Identitätsabstand J in Richtung der Drehachse ergibt sich dann aus:

$$J = \frac{n \lambda}{\sin \mu_n}. \quad (\text{A } 13)$$

Der Reflexionswinkel Θ der reflektierenden Netzebene ist

$$\cos 2 \Theta = \cos \mu \cos \alpha \quad (\text{A } 14)$$

mit

$$\arcsin \alpha = \frac{s}{R}.$$

s ist dabei der Abstand des Reflexes von der vertikalen Symmetrielinie.

Aus dem Nomogramm der Tafel A 17 ist der Identitätsabstand aus dem Schnittpunkt einer Geraden, die durch die beiden Punkte $\frac{h_n}{A}$ auf Kolonne A und $n \lambda$ auf Kolonne C zu legen ist, mit der Kolonne B zu ermitteln.

b) Ebene Filmkamera

Bei einem zur Drehachse parallelen und zur Strahlrichtung senkrechten Film ist der Reflexionswinkel gegeben durch:

$$\text{tg } 2 \Theta = \frac{r}{A} \quad (\text{A } 15)$$

und der Identitätsabstand in Richtung der Drehachse:

$$J = \frac{n \lambda}{\sin 2 \Theta \cos \delta}. \quad (\text{A } 16)$$

Dabei ist r der Abstand des Reflexes vom Primärfleck, A der Abstand Kristall-Film und δ der Winkel des Reflexes mit der vertikalen Mittellinie.

Aus dem Nomogramm der Tafel A 18 lassen sich mit den bekannten Werten $\frac{r}{A}$ und δ (Kolonne A und C) das Produkt $\sin^2\theta \cos \delta$ graphisch bestimmen (Kolonne B). Legt man durch den so ermittelten Schnittpunkt und dem bekannten $n\lambda$ -Wert (Kolonne E) eine Gerade, dann ergibt der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Kolonne D den Identitätsabstand.

8. Einige kristallographische Formeln

a) Das Volumen V der Elementarzelle beträgt für das

Trikline Gitter:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}. \quad (\text{A } 17)$$

Monokline Gitter: $V = abc \sin\beta$.

Rhombische Gitter: $V = abc$.

Hexagonale Gitter: $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$.

Rhomboedrische Gitter: $V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$.

Tetragonale Gitter: $V = a^2 c$.

Kubische Gitter: $V = a^3$.

b) Der Flächeninhalt J des von den Kristallebenen hkl gebildeten Elementarparallelogramms ist für

Trikline Gitter:

$$J_{hkl} = \sqrt{\begin{aligned} &h^2 b^2 c^2 \sin^2\alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2\beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2\gamma + \\ &+ 2hka b c^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + \\ &+ 2hla b^2 c (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta) + \\ &+ 2kl a^2 b c (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha). \end{aligned}} \quad (\text{A } 18)$$

Monokline Gitter:

$$J_{hkl} = \sqrt{h^2 b^2 c^2 + k^2 a^2 c^2 \sin^2\beta + l^2 a^2 b^2 - 2hla b^2 c \cos\beta}.$$

Rhombische Gitter:

$$J_{hkl} = \sqrt{h^2 b^2 c^2 + k^2 a^2 c^2 + l^2 a^2 b^2}.$$

Hexagonale Gitter:

$$J_{hkl} = a \sqrt{h^2 3c^2 + k^2 c^2 + l^2 3a^2}.$$

Rhomboedrische Gitter:

$$J_{hkl} = a^2 \sqrt{\sin^2 \alpha [h^2 + k^2 + l^2] + 2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)(hk + hl + kl)}.$$

Tetragonale Gitter:

$$J_{hkl} = a \sqrt{h^2 c^2 + k^2 c^2 + l^2 a^2}.$$

Kubische Gitter:

$$J_{hkl} = a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

c) Die **Zahl der Atome** in der Elementarzelle berechnet sich nach:

$$N = \frac{\rho \cdot V}{A} 6,022 \cdot 10^{23}, \quad (\text{A } 19)$$

wobei ρ die Dichte in $[\text{g cm}^{-3}]$, A das Atomgewicht und V das Volumen der Elementarzelle in $[\text{cm}^3]$ bedeuten.

Liegen mehrere Atomsorten mit den Atomgewichten $A_1, A_2 \dots A_n$ und den Gewichtsprozenten $a_1, a_2 \dots a_n$ vor, dann ist das mittlere Atomgewicht

$$\bar{A} = \frac{100}{\frac{a_1}{A_1} + \frac{a_2}{A_2} + \dots + \frac{a_n}{A_n}}. \quad (\text{A } 20)$$

Zur *Umrechnung zwischen Atom- und Gewichtsprozenten* für binäre Systeme ist das Nomogramm der Tafel A 19 zu benutzen. Haben die beiden Komponenten die Atomgewichte A_1 und A_2 und werden mit α und β die Atomprozent, mit a und b die Gewichtsprozent bezeichnet, dann gelten die Beziehungen:

$$\alpha + \beta = 1; \quad a + b = 1; \quad \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{a}{1 - a} \frac{A_2}{A_1}. \quad (\text{A } 21)$$

Aus dem Nomogramm der Tafel A 19 läßt sich bei bekanntem Verhältnis $\frac{A_2}{A_1}$ aus dem Verhältnis der Gewichtsanteile das Verhältnis der Atomanteile und umgekehrt ermitteln, in dem man durch je zwei gegebene Punkte, jeder auf der dazugehörigen Kolonne, eine Gerade zieht und den Schnittpunkt mit der dritten Kolonne sucht. Ist z. B. $\frac{a_0}{b_0}$ und $\frac{A_2}{A_1}$ gegeben, dann ist der Schnittpunkt der durch die Punkte gelegten Gerade mit der Kolonne B das gesuchte Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{a}{1 - a} = x$ und somit $\alpha = \frac{x}{1 + x} 100\%$.

d) **Winkel zwischen zwei Kristallflächen** (Tafel A 20, A 21, A 22). Ist φ der Winkel, den die Normalen auf den beiden Netzebenen $h_1 k_1 l_1$ und $h_2 k_2 l_2$ miteinander bilden, dann gilt:

Trikline Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{1}{J_{h_1 k_1 l_1} J_{h_2 k_2 l_2}} F, \quad (\text{A } 22)$$

$$\begin{aligned} F = & h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ & + a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) + \\ & + a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) + \\ & + a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2). \end{aligned}$$

Monokline Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{\cos \beta}{a c} (l_1 h_2 + l_2 h_1)}{\sqrt{\left[\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1^2}{c^2} - \frac{2 h_1 l_1}{a c} \cos \beta \right] \left[\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_2^2}{c^2} - \frac{2 h_2 l_2}{a c} \cos \beta \right]}}$$

Rhombische Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left[\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right] \left[\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right]}}$$

Hexagonale Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2 \right] \left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2 \right]}}$$

Tetragonale Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{1}{a^2} (h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{1}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left[\frac{1}{a^2} (h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2} \right] \left[\frac{1}{a^2} (h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2} \right]}}$$

Kubische Gitter:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{[h_1^2 + k_1^2 + l_1^2][h_2^2 + k_2^2 + l_2^2]}}$$

In Tafel A 20 sind für kubische, in Tafel A 21 für tetragonale und in Tafel A 22 für hexagonale Gitter alle zwischen den angegebenen Kristallebenen möglichen Winkel eingetragen. Sehr bequem sind diese Tafeln für die Bestimmung der Vorzugslagen der Kristallite bei Wachstumsvorgängen oder nach Verformungen, von denen für reine Metalle einige in den Tafeln A 23 und A 24 angegeben sind.

e) Winkel zwischen zwei Gittergeraden. Bezeichnet ϱ den Winkel, den zwei Gittergerade mit den Indizes $[u_1 v_1 w_1]$ und $[u_2 v_2 w_2]$ miteinander bilden, dann ist für

Trikline Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{1}{T_{(u_1 v_1 w_1)} T_{(u_2 v_2 w_2)}} \{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + bc(v_1 w_2 + w_1 v_2) \times \\ \times \cos \alpha + ac(w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta + ab(u_1 v_2 + v_1 u_2) \cos \gamma\}, \quad (\text{A } 23)$$

wobei $T(u, v, w)$ den kürzesten Abstand identischer Gitterpunkte auf der Geraden $[uvw]$ bei einfachen Translationsgittern angibt und gegeben ist:

$$T_{(uvw)} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2bcvw \cos \alpha + 2cawu \cos \beta + 2abuv \cos \gamma}.$$

Monokline Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + ac(w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2 + 2caw_1 u_1 \cos \beta} \sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2 + 2caw_2 u_2 \cos \beta}}.$$

Rhombische Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2} \sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2}}.$$

Hexagonale Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 - \frac{1}{2}(u_1 v_2 + v_1 u_2) + w_1 w_2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 - u_1 v_1 + \left(\frac{c}{a}\right)^2 w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 - u_2 v_2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2 w_2^2}}.$$

Tetragonale Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{a^2(u_1 u_2 + v_1 v_2) + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{a^2(u_1^2 + v_1^2) + c^2 w_1^2} \sqrt{a^2(u_2^2 + v_2^2) + c^2 w_2^2}}.$$

Kubische Gitter:

$$\cos \varrho = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}.$$

f) Zonenbeziehungen. Alle zu einer Geraden parallelen Ebenen bilden eine Zone. Die Richtung dieser Geraden ist die Zonenachse der Zone. Die Ebene (hkl) gehört dann zu der Zone $[uvw]$ wenn gilt:

$$hu + kv + lw = 0. \quad (\text{A } 24)$$

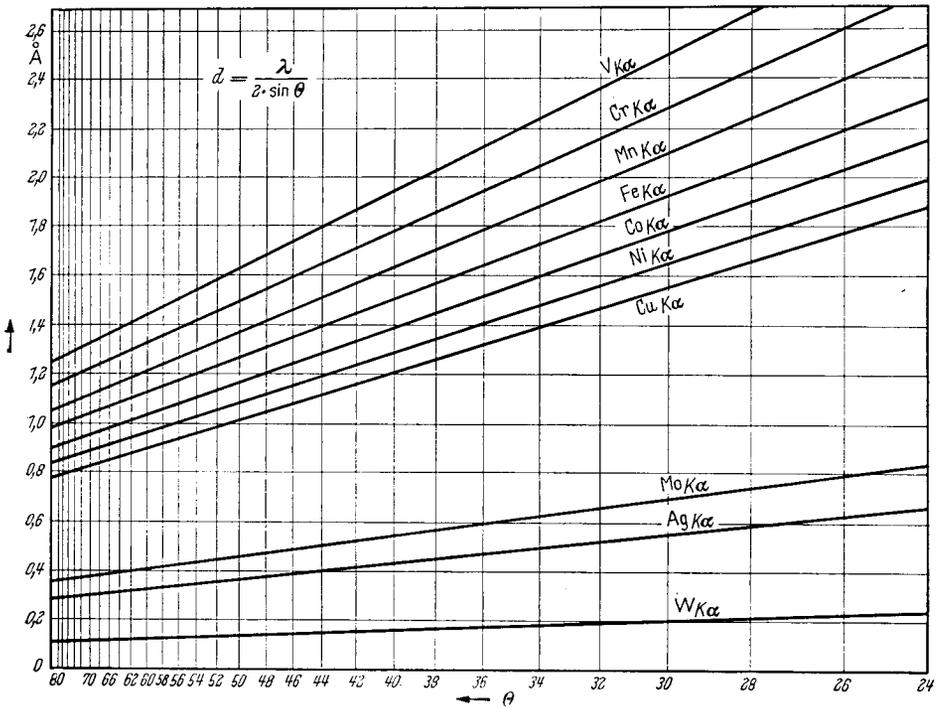
Die aus den Ebenen $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ gebildete Zonenrichtung erhält man aus der Beziehung:

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}. \quad (\text{A } 25)$$

Eine Ebene hkl gehört dann zu den zwei Zonenachsen mit den Richtungen $u_1 v_1 w_1$ und $u_2 v_2 w_2$ wenn gilt:

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}. \quad (\text{A } 26)$$

Tafel A 1.
Netzebenenabstände für verschiedene Wellenlängen



Tafel A 2.

Wellenlängen der gebräuchlichsten K_{α} -Serien in Å-Einheiten
(Erhalten durch Multiplikation der Werte von CAUCHOIS und HULUBER^{1, 2} mit dem Faktor 1,00202. Bei den mit * bezeichneten Elementen wurden die ursprünglichen Siegbahnsehen Werte mit 1,00202 multipliziert)

Z	Element		λ	$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda^2}{4}$	$\log \frac{\lambda^2}{4}$
23	V*	K_{α_1}	2,50340	1,25170	1,56675	0,19500
		K_{α_2}	2,50718	1,25359	1,57149	0,19631
		K_{α}	2,50466	1,25233	1,56833	0,19544
		K_{β_1}	2,28431	1,14216	1,30453	0,11545
24	Cr	K_{α_1}	2,28962	1,14481	1,31059	0,11747
		K_{α_2}	2,29351	1,14676	1,31506	0,11895
		K_{α}	2,29092	1,14546	1,31209	0,11796
		K_{β_1}	2,08480	1,04240	1,08660	0,03607

¹ CAUCHOIS, Y., u. H. HULUBER: Longueurs d'onde da emissions X et des discontinuités d'absorption. Paris (1941).

² LONSDALE, K.: Acta Cryst. 3. 400 (1950).