

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von As_2O_3 .

(Wissenschaftliche Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen.)

Von F. Lihl, Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Auswertung von 3 Debye-Scherrer-Diagrammen von As_2O_3 ergibt unter Zugrundelegung der Eichungsmethode von F. Regler für die Kantenlänge des Elementarwürfels den Wert $11,0457 \pm 0,0002$ ÅE.

Aus der einschlägigen Literatur¹⁾ ist über die Struktur von As_2O_3 bekannt, daß es ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Senarmonttypus mit 8 Molekülen As_4O_6 in der Elementarzelle besitzt. Die Atomlagen sind:

$$8 \text{ As: } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \pm \begin{Bmatrix} u & u & u \\ u & \bar{u} & \bar{u} \\ \bar{u} & u & \bar{u} \end{Bmatrix} \quad 12 \text{ O: } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \pm \begin{Bmatrix} v & 0 & 0 \\ 0 & v & 0 \\ 0 & 0 & v \end{Bmatrix}$$

wobei $u = -0,105$, $v = 0,21$.

Für die Gitterkonstante wird $a = 11,06$ ÅE angegeben.

Da einerseits die mit der Eichungsmethode von F. Regler²⁾ erreichbare Meßgenauigkeit bei einer kubisch kristallisierenden Substanz mit großer Gitterkonstante ermittelt werden sollte, andererseits aber auch die Diskrepanz zwischen der mit obigem Wert errechneten Dichte $\rho_x = 3,862$ und den einschlägigen Literaturangaben von $\rho = 3,874$ einer Aufklärung bedürftig erschien, wurde eine Präzisionsmessung der Würfelkantenlänge ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangte E. Mercks Acidum arsenicosum pulv. pro analysi. Das Pulver wurde mittels Zaponlack auf Kupferdraht aufgeklebt, das Stäbchen in die Debye-Kamera eingespannt, mit einem auf die Kamera aufgesetzten Fraunhoferschen Mikrometer zentriert und auf die Kreisförmigkeit seines Querschnittes geprüft. Zur Aufnahme wurden nur solche Stäbchen zugelassen, deren Durchmesser bei Drehung um 360° eine maximale Abweichung von einem Mittelwert von $0,001$ cm zeigte. Diese Bedingung erfüllten drei Stäbchen von den Dicken:

$$2 r_1 = 0,084 \text{ cm,}$$

$$2 r_2 = 0,120 \text{ cm,}$$

$$2 r_3 = 0,193 \text{ cm.}$$

An diesen 3 Stäbchen wurde in der von F. Regler²⁾ konstruierten Universalkamera die charakteristische K -Strahlung des Eisens zur Interferenz gebracht. Fig. 1 zeigt eines der 3 aufgenommenen Debye-Scherrer-Diagramme. Die weiteren Aufnahmedaten waren:

1) P. P. Ewald, Handbuch der Physik Bd. 24. — U. Dehlinger, Z. Krist. **66**. 1928.

2) F. Regler, Physikal. Z. **17**. 1931.

Radius der Debye-Kamera:	$2,852 \pm 0,002$ cm,
Blendendurchmesser:	0,15 cm,
Blendenlänge:	6 cm,
Fokus-Präparatdistanz:	16,2 cm,
Filmdicke:	0,0223 cm,
Belichtung:	600 Milliampere- minuten.

Alle Negative wurden in $HgCl_2$ verstärkt.

Die Messung der Distanz der Außenkanten symmetrischer Interferenzlinien erfolgte im Fraunhofersehen Mikrometer, und es wurden nur gut zu vermessende Linien zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogen. Die Diagramme wurden mehrmals durchgemessen, und es wurde in den Tabellen in der Spalte » b_{gem} « der Mittelwert aus allen Messungen eingetragen.

Die Korrektur wurde vorgenommen nach A. Hadding und F. Regler, und soll letztere besseren Verständnisses halber kurz skizziert werden. In der oben zitierten Arbeit wird gezeigt, daß die Haddingkorrektur für Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen nicht genügt, da die nach Anbringung dieser Korrektur berechneten Werte für die Gitterkonstante gesetzmäßigen Schwankungen unterliegen. Diese äußern sich in einer steigenden Tendenz dieser Größe mit zunehmendem Glanzwinkel einerseits, sowie in einer ständigen Abnahme des Mittelwertes mit zunehmender Präparatdicke andererseits, und haben ihren Grund in der nicht streng parallelen primären Röntgenstrahlung. Um diesen Einfluß ausschalten zu können, wurden 4 Debye-Scherrer-Diagramme von pulverisiertem natürlichen Steinsalz verschiedener Stäbchendicke ausgewertet und aus den Abständen der Interferenzlinien der Winkel ϑ_1 berechnet. Ferner wurde mittels der bekannten Gitterkonstante gemäß der für das kubische Kristallsystem gültigen Formel:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \sqrt{\sum h^2}$$

der Winkel ϑ berechnet. Es gibt dann die Differenz $\vartheta_1 - \vartheta = \Delta\vartheta$ den Winkelwert an, den man von dem experimentell bestimmten Winkel ϑ_1 subtrahieren muß, um den richtigen Wert für den Glanzwinkel ϑ und somit für die Gitterkonstante zu erhalten. Aus den Kurven, die die Änderung des $\Delta\vartheta$ mit ϑ_1 für die verschiedenen Stäbchendicken angeben, läßt sich durch Interpolation eine Kurvenschar finden, die die Abhängigkeit des $\Delta\vartheta$ von $2r$ für bestimmte Winkel ϑ_1 zeigt und in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Daraus ist es nun möglich für jede Stäbchendicke die Änderung des $\Delta\vartheta$ mit ϑ_1 abzulesen und

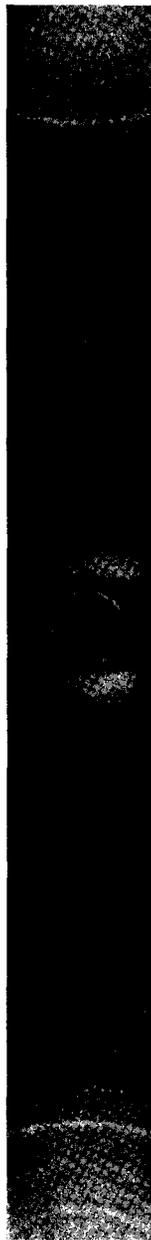


Fig. 1.

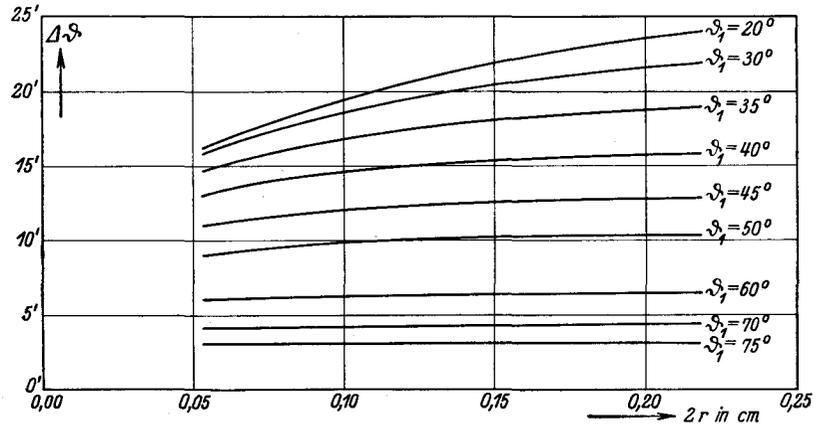


Fig. 2.

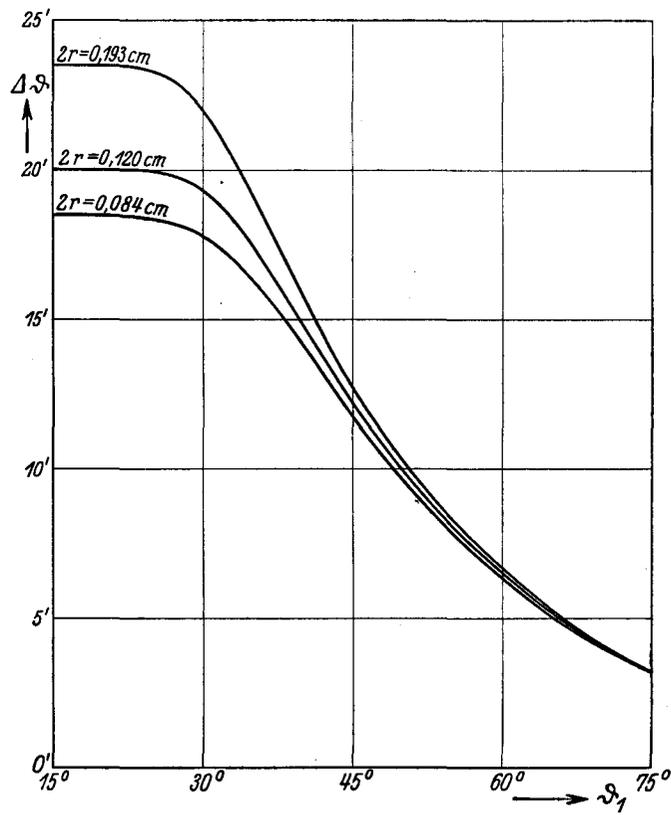


Fig. 3.

in Rechnung zu stellen. Aus Fig. 3 ist diese Abhängigkeit für die 3 untersuchten Stäbchen As_2O_3 zu ersehen. Aus diesen Kurven wurden für die entsprechenden Winkel ϑ_1 die Werte von $\Delta\vartheta$ abgelesen und sind in den nun folgenden Tabellen in der mit » $\Delta\vartheta$ « bezeichneten Spalte eingetragen.

Da zwischen den einzelnen Messungen der Bogenabstände Abweichungen von 0,002 cm vorkamen, was unter Berücksichtigung des Durchmessers der Debye-kamera einem Winkelwert von 0,6 Bogenminuten entspricht, erfolgte die Berechnung der Winkel ϑ_1 und desgleichen die Ablesung der $\Delta\vartheta$ nur auf halbe Bogenminuten genau.

Tabelle I.
 $2r_1 = 0,084$ cm.

$(h_1 h_2 h_3)$	J gesch	b_{gem}	$b_{\text{gem}} - 2r_1$	ϑ_1	$\Delta\vartheta$	ϑ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	a
(222) β	s	3,335	3,251	16°16'	18,5'	15°57,5'	3,0362	11,044
(222) α	st	3,677	3,593	17°58,5'	18,5'	17°40'	3,3515	11,044
(004) α	st	4,246	4,162	20°49'	18,5'	20°30,5'	3,8700	11,046
(133) α	st	4,633	4,549	22°45,5'	18,5'	22°27'	4,2173	11,044
(224) α	s	5,223	5,139	25°42,5'	18,5'	25°24'	4,7398	11,050
(115) } α	s	5,557	5,473	27°23'	18'	27°5'	5,0273	11,045
(333) }								
(044) α	st	6,078	5,994	29°59'	17,5'	29°41,5'	5,4730	11,049
(226) β	ss	6,480	6,396	32°2,5'	17'	31°45,5'	5,8139	11,046
(226) α	st	7,238	7,154	35°47,5'	16'	35°31,5'	6,4176	11,045
(117) } α	st	7,874	7,790	38°58,5'	14,5'	38°44'	6,9091	11,043
(155) }								
(137) } α	st	8,582	8,498	42°30,5'	13'	42°17,5'	7,4315	11,044
(355) }								
(337) α	st	9,280	9,196	46°0'	11,5'	45°48,5'	7,9194	11,045
(066) } α	s	9,724	9,640	48°13,5'	10,5'	48°3'	8,2096	11,039
(228) }								
(157) } α	s	9,990	9,906	49°33'	10'	49°23'	8,3790	11,038
(555) }								
(248) α	m	10,776	10,692	53°29,5'	8'	53°21,5'	8,8671	11,051
(466) α	s	11,156	11,072	55°23'	7,5'	55°15,5'	9,0750	11,044
(139) α	m	11,427	11,343	56°44,5'	7'	56°37,5'	9,2294	11,045
(377) } α	st	13,086	13,002	65°2,5'	5'	64°57,5'	10,0079	11,046
(159) }								
(0 4 10) } α	s	14,199	14,115	70°36,5'	3,5'	70°33'	10,4202	11,051
(468) }								
(1 1 11) α	m	15,318	15,234	76°12,5'	3'	76°9,5'	10,7302	11,053

$$a_{\text{mittel}} = 11,0456$$

An obigen Tabellen ist vor allem die vollständig ungesetzmäßige nur durch Meßfehler bedingte Schwankung des Wertes für die Gitterkonstante gegenüber dem oben erwähnten und auch in der einschlägigen Literatur öfter beobachteten gesetzmäßigen Steigen dieser Größe mit zunehmendem Glanz-

Tabelle II.
 $2r_2 = 0,120$ cm.

$(h_1 h_2 h_3)$	J gesch	b_{gem}	$\frac{b_{\text{gem}}}{2r_2}$	ϑ_1	$\Delta\vartheta$	ϑ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	a
(222) β	s	3,376	3,256	16°17,5'	20,5'	15°57'	3,0362	11,049
(222) α	st	3,723	3,603	18°1'	20,5'	17°40,5'	3,3515	11,038
(004) α	st	4,292	4,172	20°52'	20,5'	20°31,5'	3,8700	11,038
(133) α	st	4,673	4,553	22°46,5'	20,5'	22°26'	4,2173	11,051
(115) } α	s	5,599	5,479	27°24,5'	20,5'	27°4'	5,0273	11,048
(333) }								
(044) α	st	6,119	5,999	30°0,5'	19,5'	29°41'	5,4730	11,052
(226) β	ss	6,529	6,409	32°3,5'	18'	31°45,5'	5,8139	11,046
(226) α	st	7,279	7,159	35°48,5'	17'	35°31,5'	6,4176	11,045
(444) α	m	7,646	7,526	37°39'	16'	37°23'	6,7030	11,040
(117) } α	st	7,920	7,800	39°0,5'	15,5'	38°45'	6,9091	11,038
(155) }								
(137) } α	st	8,623	8,503	42°32'	14'	42°18'	7,4315	11,042
(355) }								
(337) α	st	9,315	9,195	46°0'	12'	45°48'	7,9194	11,051
(066) } α	s	9,759	9,639	48°12,5'	10,5'	48°2'	8,2096	11,044
(228) }								
(248) α	m	10,816	10,696	53°30,5'	8,5'	53°22'	8,8671	11,049
(466) α	s	11,194	11,074	55°24'	7,5'	55°16,5'	9,0750	11,042
(139) α	m	11,469	11,349	56°46'	7'	56°39'	9,2294	11,049
(177) } α	s	12,248	12,128	60°40,5'	6'	60°34,5'	9,6265	11,052
(339) }								
(557) }								
(377) } α	st	13,121	13,001	65°3'	5'	64°58'	10,0079	11,045
(159) }								
(0 4 10) } α	s	14,243	14,123	70°39'	4'	70°35'	10,4202	11,049
(468) }								
(2 4 10) α	ss	14,844	14,724	73°40'	3,5'	73°36,5'	10,5983	11,047
(1 1 11) α	m	15,356	15,236	76°11,5'	3'	76°8,5'	10,7302	11,051

$$a_{\text{mittel}} = 11,0459$$

winkel zu bemerken. Die Teilmittelwerte der einzelnen Tabellen weichen von dem Gesamtmittelwert über alle Messungen von 11,0457 um weniger als $0,020/_{00}$ ab, geben somit eine sehr gute Übereinstimmung. Auch die röntgenographisch ermittelte Dichte $\rho_x = 3,877$ stimmt sowohl mit den diesbezüglichen Literaturangaben von $\rho = 3,874$, wie mit dem von der Fa. E. Merck in freundlicher Weise mitgeteilten Wert $\rho = 3,88$ vollständig überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier verwendete Eichungsmethode nach F. Regler sehr gut für Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrer-Methode geeignet ist. Man kann mit relativ großen Blendendurchmessern, großen Präparatdicken und geringen Fokuspräparatdistanzen arbeiten und erreicht trotzdem eine nicht leicht zu überbietende Genauigkeit.

Tabelle III.
 $2r_3 = 0,193 \text{ cm.}$

$(h_1 h_2 h_3)$	J gesch	b_{gem}	b_{gem} $- 2r_3$	ϑ_1	$\Delta\vartheta$	ϑ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	a
(222) β	s	3,460	3,267	16°20,5'	23,5'	15°57'	3,0362	11,049
(222) α	st	3,804	3,611	18°4'	23,5'	17°40,5'	3,3515	11,038
(004) α	st	4,360	4,167	20°50,5'	23,5'	20°27'	3,8700	11,051
(133) α	st	4,756	4,563	22°49,5'	23,5'	22°26'	4,2173	11,051
(115) } α	s	5,685	5,492	27°28,5'	23'	27°5,5'	5,0273	11,040
(333) }								
(044) α	st	6,208	6,015	30°5,5'	22'	29°43,5'	5,4730	11,038
(226) α	st	7,361	7,168	35°52'	19'	35°33'	6,4176	11,038
(444) α	m	7,724	7,528	37°39,5'	17,5'	37°22'	6,7030	11,046
(117) } α	st	7,992	7,799	39°4'	17'	38°44'	6,9091	11,043
(155) }								
(137) } α	st	8,700	8,507	42°33,5'	14,5'	42°19'	7,4315	11,039
(355) }								
(337) α	st	9,390	9,197	46°0,5'	12,5'	45°48'	7,9194	11,051
(066) } α	s	9,832	9,639	48°13'	11'	48°2'	8,2096	11,041
(228) }								
(248) α	m	10,881	10,688	53°28'	8,5'	53°19,5'	8,8671	11,050
(466) α	s	11,264	11,071	55°23'	8'	55°15'	9,0750	11,045
(139) α	m	11,541	11,348	56°46'	7,5'	56°38,5'	9,2294	11,050
(177) } α	s	12,327	12,134	60°42'	6'	60°36'	9,6265	11,049
(339) }								
(557) } α	st	13,195	13,002	65°3'	5'	64°58'	10,0079	11,045
(377) }								
(159) }								
(0 4 10) } α	s	14,310	14,117	70°37'	4'	70°33'	10,4202	11,051
(468) }								
(2 4 10) α	ss	15,036	14,843	73°43,5'	3,5'	73°40'	10,5983	11,047
(1 1 11) α	m	15,423	15,230	76°11,5'	3'	76°8,5'	10,7302	11,052

$$a_{\text{mittel}} = 11,0457$$

Die Kantenlänge des Elementarwürfels von As_2O_3 beträgt

$$a = 11,0457 \pm 0,0002 \text{ \AA E.}$$

Der röntgenographische Wert für die Dichte ist

$$\rho_x = 3,877.$$

Die Untersuchungen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien ausgeführt. Herrn Dr. F. Regler sei für die Förderung der Arbeit herzlichst gedankt.

Eingegangen am 30. September 1931.