

Factores que influyen en la determinación precisa de los parámetros lineales y angulares de las celdas unitarias. Determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la benzotenoína

O. Durruthy C.; F. Fajardo M.; R. Pomés H.
Departamento de Rayos X, Facultad de Física y Matemática, Universidad de Oriente

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan los principales factores geométricos y físicos que influyen en las determinaciones precisas de los parámetros lineales y angulares de las celdas unitarias cristalinicas en el método difractométrico de polvos. Se determinan de forma precisa los parámetros de la benzotenoína y la influencia de los factores geométricos y físicos sobre estos:

El cálculo preciso de los parámetros cristalográficos del compuesto $C_{12}H_{10}O_2S$ da los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} a &= 10.577 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ b &= 16.459 \pm 0.008 \text{ \AA} \\ c &= 5.554 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ \gamma &= 110.34^\circ \pm 0.05^\circ \end{aligned}$$

Grupo Espacial
 $P2_1/c$

ABSTRACT

In this work is analyzed the most important geometrical and physical factors influencing in the precise determinations of the linear and angular unit cell parameters in the diffractometer method of powder.

The unit cell parameters of benzotenoine is determined in a precise way and the influence of the geometrical and physical factors in the parameters are given.

The precise crystallographic parameter of $C_{12}H_{10}O_2S$ calculated are:

$$\begin{aligned} a &= 10.577 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ b &= 16.459 \pm 0.008 \text{ \AA} \\ c &= 5.554 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ \gamma &= 110.34^\circ \pm 0.05^\circ \end{aligned}$$

Space Group $P2_1/c$

INTRODUCCIÓN

Un gran número de trabajos sobre determinaciones precisas de los parámetros cristalográficos demuestra que pequeñas variaciones de estos pueden estar relacionados con la presencia de pequeñas trazas isomórficas que se

distribuyen en la estructura, pudiendo estas encontrarse en el orden de las centésimas e incluso de las milésimas de por ciento. Esto presenta gran interés para las investigaciones mineralógicas pues el contenido de trazas estructurales está relacionado con las condiciones de cristalización (tales como: temperatura, velocidad de crecimiento, composición química del medio, etc.) y de esta forma se puede caracterizar las condiciones de formación de una muestra dada.

También en los cristales orgánicos aparecen trazas que influyen en sus propiedades y son causas de aparición de tensiones internas, dislocaciones, etc. Estas y otras muchas causas más, hacen de la tarea de las determinaciones precisas de los parámetros cristalográficos de las celdas unitarias y del análisis de los errores en estas determinaciones un tema interesante y actual /1-13/.

La exactitud de las mediciones de los parámetros puede verse afectada por varias causas, cuyos orígenes pueden ser: físicos, geométricos, instrumentales, etc. /14/. El número y las características de estos factores depende en gran medida de si el método utilizado es fotográfico o difractométrico; nosotros trataremos solamente aquellas que afectan la forma y la posición del centro de gravedad de la línea en el método difractométrico, que es el método de interés para nosotros y en el momento actual el más usado.

Una cuestión fundamental en el método difractométrico es la determinación de la posición de la línea /4/; siendo la posición del máximo y la del centro de gravedad del perfil de la línea las que normalmente se utilizan con este fin. La determinación de la posición de la línea mediante el máximo del perfil es una cuestión evidente, con relación a la posición del centro de gravedad, es necesario definirlo de la siguiente forma:

$$2\theta_{c.g.} = 2\theta_n - \frac{\Delta 2\theta}{1-\gamma} \frac{\sum_{m=1}^n m f_m}{\sum_{m=1}^n f_m} - \frac{\gamma b_0}{\Delta 2\theta} - 1 \quad (1)$$

donde:
$$b_0 = \frac{n-1}{3} \frac{2f_1 + f_n}{f_1 + f_n}$$

y $2\theta_n$ = valor final del intervalo angular del perfil barrido

$\Delta 2\theta$ = incremento angular utilizado para el barrido del perfil estudiado

$$\gamma = \frac{n^2 (f_1 + f_n)}{\sum_{m=1}^n f_m}$$

f_m = intensidad en el paso m

n = número de pasos utilizados para barrer el perfil.

La elección de una forma u otra para la determinación de la posición de la línea depende de las características de la misma, por ejemplo: si el perfil de la línea es lo suficientemente estrecho se puede tomar el máximo de este como posición de la línea, esto se puede realizar de forma visual perfectamente, si el perfil de la línea es tal que se dificulte fijar la posición del máximo de forma visual, entonces puede estudiarse la curva en forma analítica en los alrededores del máximo y tomar como punto centro de la línea el punto de intersección con el perfil de la línea de la perpendicular trazada en la mitad de varios centros similares. Este método tiene el inconveniente de que si el perfil es asimétrico se obtienen diferentes valores.

Las dificultades antes señaladas se pueden eliminar si se utiliza el centro de gravedad, pues su posición no depende de la simetría de la línea, aunque para el cálculo del centro de gravedad es necesario obtener el perfil completo de la línea de acuerdo con la ecuación (1), constituyendo esto un consumo de tiempo adicional en el experimento. Además, cuando se tienen reflexiones anchas de poca intensidad, encontrar la posición del centro de gravedad se hace difícil debido a las imprecisiones de la ubicación del fondo y la línea, sobre todo si nos encontramos en la región de valores grandes de 2θ . Otra dificultad que presenta el uso del centro de gravedad es que este se hace posible utilizarse cuando no hay resolución del doblete $K\alpha$, que es generalmente la radiación utilizada; por otra parte, es necesario conocer el centro de gravedad de la distribución espectral de la radiación utilizada /1,14/.

En el presente trabajo se analizan las principales fuentes de errores sistemáticos en el método difractométrico, se calculan las magnitudes de los mismos y su influencia en los parámetros de la celda unitaria de la benzotenoína ($C_{12}H_{10}O_2S$) utilizando un difractómetro URS-50 IM.

MATERIALES Y MÉTODOS

La benzotenoína de fórmula química $C_{12}H_{10}O_2S$ (cuyo esquema aparece en la figura 1) que se utilizó en el experimento fue sintetizada de acuerdo con el método propuesto por Hartman y Dicken /20/. Se obtuvo un patrón de

difracción utilizando radiación filtrada $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), la posición de los máximos fue corregida utilizando un patrón externo de $ClNa$, a través del cual se construyó un gráfico de calibración que se muestra en la figura 2.

Al patrón externo se le efectuó la corrección en el valor del parámetro de la red para la temperatura a que se efectuó el experimento (temperatura del laboratorio - $30^\circ C \pm 1^\circ C$) de la siguiente forma:

$$a_2 = a_1 + \alpha a_1 (t_2 - t_1)$$

$$a_1 = 5.62800 \pm 0.00087 \text{ \AA} \quad \text{a la } t = 18^\circ C$$

$$\alpha = 40.5 \times 10^{-6} \text{ } 1/^\circ C$$

$$a_2 = 5.630 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

Corregido el patrón de difracción, se procedió a la asignación de índices a las reflexiones obtenidas, siguiéndose el criterio adoptado por los autores /18/, debido a la semejanza conformacional que presenta la benzotenoína con la furoína /21/.

El diagrama totalmente numerado (ver la tabla No.1) fue sometido al criterio de Wulf /18-19/ para determinar la confiabilidad de la asignación de índices a las reflexiones, obteniéndose un valor de $M = 18$, que es un resultado altamente satisfactorio.

Utilizando el criterio de Filatov /17/ para la selección de los máximos se calcularon los parámetros cristalográficos con las siguientes reflexiones:

| hkl | θ corregido | $\Delta\theta$ corrección |
|-----|--------------------|---------------------------|
| 060 | 17.440° | 0.360° |
| 400 | 18.115° | 0.360° |
| 420 | 20.985° | 0.356° |
| 302 | 21.254° | 0.354 |

El cálculo de los parámetros cristalográficos de la celda elemental se realizó utilizando el programa propuesto por los autores /19/ y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$a = 10.577 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$b = 16.459 \pm 0.008 \text{ \AA}$$

$$c = 5.554 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 110.34^\circ \pm 0.05^\circ$$

$$V = 906.78 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Grupo Espacial} = P2_1/c$$

La influencia de los errores sistemáticos en las determinaciones precisas de los parámetros cristalográficos de la celda elemental de la benzotenoína que serán analizados a continuación pueden ser calculados, según la expresión:

$$\frac{\Delta d_i}{d_i} = A_1 \cdot \Delta \gamma + A_2 \cdot \Delta a + A_3 \cdot \Delta b + A_4 \cdot \Delta c$$

donde:

$$A_1 = \cot \gamma - \frac{\ell^2 \sin \gamma \cos \gamma}{A_5 c^2} - \frac{hk \sin \gamma}{A_5 ab}$$

$$A_2 = -\frac{1}{A_5} \left(\frac{hk \cos \gamma}{a^2 b} - \frac{h^2}{a^3} \right)$$

$$A_3 = -\frac{1}{A_5} \left(\frac{hk \cos \gamma}{ab^2} - \frac{k^2}{b^3} \right)$$

$$A_4 = \frac{\ell^2 \sin^2 \gamma}{A_5 c^3}$$

$$A_5 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{\ell^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab}$$

Los coeficientes A_1, \dots, A_5 se calculan a partir de los valores conocidos de los parámetros de la celda unitaria de la benzotenoína y el error relativo en las distancias interplanares para las cuatro líneas seleccionadas se obtiene a través de:

$$\left| \frac{\Delta d_i}{d_i} \right| = \left| \cot \theta_i \cdot \Delta \theta_i \right|$$

donde:

θ_i - ángulo de Bragg para la reflexión i ($i = 1 \dots 4$)

$\Delta \theta_i$ - error en θ_i debido al error sistemático analizado

Análisis de los errores sistemáticos más importantes del método difractométrico:

- Error debido al desplazamiento de la superficie de la muestra del eje del goniómetro.

La magnitud de este error que es la determinación de la posición del

pico viene dada por:

$$\Delta\theta = \frac{S \cos\theta}{R} \text{ (radianes)}$$

donde: S - desplazamiento de la superficie de la muestra del eje del goniómetro
 R - radio del goniómetro
 θ - posición del centro de gravedad de la línea

Este desplazamiento puede ser positivo o negativo dependiendo de si la superficie se encuentra dentro o fuera del círculo de focalización. Es conveniente aclarar que la expresión anterior no sólo es válida para la posición del centro de gravedad, sino además, para cualquier otro tipo de determinación de la posición de la línea /15/.

La influencia de este error en la posición del máximo, así como en los parámetros cristalográficos es:

| hkl | $\Delta\theta$ grados | $ \Delta d/d $ |
|-----|-----------------------|----------------|
| 060 | 0.034 | 0.00197 |
| 400 | 0.034 | 0.00180 |
| 420 | 0.033 | 0.00151 |
| 302 | 0.033 | 0.00149 |

$$\Delta a = 0.024\text{\AA}, \Delta b = 0.041\text{\AA}, \Delta c = 0.025\text{\AA} \quad y$$

$$\Delta Y = 0.080^\circ.$$

- Error debido a la penetración de los Rayos X en la muestra. El haz de Rayos X penetra en el interior de la muestra y esto trae como resultado que el proceso de difracción se realice no sólo en la superficie de la muestra, sino también en el volumen de la misma. Este hecho hace que el centro de gravedad se desplace hacia un valor más pequeño, en magnitud igual a :

$$\Delta\theta = \frac{\text{Sen } 2\theta}{4\mu R} - \frac{t \cos\theta}{R[\exp(2\mu t \csc\theta) - 1]} \text{ (radianes)}$$

donde:

μ - coeficiente de absorción efectivo de la muestra
 t - grosor de la muestra
 R - radio del goniómetro
 θ - posición del centro de gravedad

En muchos casos el valor de $\mu t \csc\theta$ es grande y entonces se puede despreciar el segundo término de la ecuación anterior.

La influencia de este error es:

| hkl | $\Delta\theta$ grados | $ \Delta d/d $ |
|-----|-----------------------|----------------|
| 060 | 0.010 | 0.00057 |
| 400 | 0.011 | 0.00061 |
| 420 | 0.015 | 0.00070 |
| 302 | 0.015 | 0.00067 |

$\Delta a = 0.0047 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0.0067 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.0075 \text{ \AA}$ y $\Delta\gamma = 0.024^\circ$.

- Error debido a la forma plana de la muestra

La condición de focalización requiere que la superficie de la muestra en el difractor sea en cada momento curva y no plana como se usa. Esto hace que el centro de gravedad se desplace hacia un valor menor, en el caso de una rendija que limite la divergencia horizontal en una magnitud el desplazamiento es:

$$\Delta\theta = \frac{\alpha^3 \cot\theta}{3} \quad (\text{radianes})$$

donde:

2α = divergencia horizontal del haz primario

θ = posición del centro de gravedad de la línea

La influencia de este error es:

| hkl | $\Delta\theta$ grados | $ \Delta d/d $ |
|-----|-----------------------|----------------|
| 060 | 0.074 | 0.00418 |
| 400 | 0.072 | 0.00383 |
| 420 | 0.061 | 0.00279 |
| 302 | 0.060 | 0.00271 |

$\Delta a = 0.059 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0.098 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.054 \text{ \AA}$ y $\Delta\gamma = 0.277^\circ$

- Error debido a la divergencia axial del haz primario

La divergencia del haz de Rayos X del plano ecuatorial provoca un desplazamiento del centro de gravedad de la línea en una magnitud que depende del sistema de colimación utilizado,

La magnitud del desplazamiento viene dada por:

$$\Delta\theta = Q_1 \cot 2\theta + Q_2 \csc 2\theta$$

donde Q_1 y Q_2 dependen de la geometría del difractor. Para el caso de un sistema de rendijas similares a las del goniómetro GUR-4 usado en el difractor URS-50 IM se puede dar la siguiente expresión para la magnitud del error /16/

$$\Delta\theta = \frac{H^2}{24R^2} (2\cot 2\theta + \csc 2\theta) \text{ (radianes)}$$

donde: H - altura de la parte irradiada de la muestra
 R - radio del goniómetro
 θ - posición del centro de gravedad de la línea

La influencia de este error es:

| hkl | $\Delta\theta$ grados | $ \Delta d/d $ |
|-----|-----------------------|----------------|
| 060 | 0.239 | 0.0133 |
| 400 | 0.230 | 0.0123 |
| 420 | 0.196 | 0.0089 |
| 302 | 0.193 | 0.0087 |

$$\Delta a = 0.038 \text{ \AA}, \Delta b = 0.062 \text{ \AA}, \Delta c = 0.039 \text{ \AA} \text{ y } \Delta Y = 0.119^\circ.$$

- Error debido a los factores de Lorentz, polarización y dispersión
 Los factores antes señalados provocan, en su conjunto, un desplazamiento del centro de gravedad en una magnitud dada por:

$$\Delta\theta = \frac{V}{2\lambda} \tan^3 \theta \left[3 - 4 \cot^2 \theta - \frac{16 \cos 2\theta \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right] \text{ (radianes)}$$

donde: V - varianza de la distribución espectral de la longitud de onda utilizada
 λ - valor de la longitud de onda referida al centro de gravedad

La influencia de este error es:

| hkl | $\Delta\theta$ (grados) | $ \Delta d/d $ |
|-----|-------------------------|----------------|
| 060 | 0.051 | 0.00284 |
| 400 | 0.048 | 0.00253 |
| 420 | 0.070 | 0.00320 |
| 302 | 0.069 | 0.00309 |

$$\Delta a = 0.016 \text{ \AA}, \Delta b = 0.030 \text{ \AA}, \Delta c = 0.031 \text{ \AA} \text{ y } \Delta Y = 0.156^\circ.$$

- Error debido a la constante de tiempo del sistema de conteo
 Cuando la información se registra potenciométricamente, la posición del centro de gravedad se desplaza hacia un valor mayor debido a la constante del tiempo del sistema de conteo, la magnitud del desplazamiento se calcula por la expresión:

$$\Delta\theta = 0,5 R C \eta \text{ (Radianes)}$$

donde: RC - constante de tiempo en segundos

η - velocidad de registro

La influencia de este error es:

| hkl | $\Delta\theta$ (grados) | $ \Delta d/d $ |
|-----|-------------------------|----------------|
| 060 | 0.033 | 0.00184 |
| 400 | 0.033 | 0.00177 |
| 420 | 0.033 | 0.00151 |
| 302 | 0.033 | 0.00149 |

$$\Delta a = 0.023 \text{ \AA} , \quad \Delta b = 0.037 \text{ \AA} , \quad \Delta c = 0.024 \text{ \AA} \text{ y} \\ \Delta \gamma = 0.069^\circ$$

- Error debido al cero

Si el contador no es puesto correctamente en cero (2θ), este error se introduce en las mediciones sucesivas. Para este error del cero no hay tratamiento analítico, lo que se hace para reducirlo al mínimo es alinear el equipo siguiendo las instrucciones del fabricante, que por lo general garantiza una exactitud de 0.01° en 2θ o menos.

- Error debido a la refracción de los Rayos X

En la frontera aire-cristal, la refracción de los Rayos X es muy pequeña. La desviación máxima que puede provocar este efecto se encuentra generalmente en la quinta cifra decimal de los parámetros cristalográficos, además, esta corrección no puede introducirse en el resultado mediante extrapolación u otro método y la fórmula para introducirla es:

$$d = d_{\text{med}} (1 + \delta / \sin^2 \theta)$$

donde d y d_{med} - son las distancias interplanares corregidas y medidas y θ - es el ángulo de difracción, - resulta ser igual a $/22/$:

$$\delta = 2,71 \cdot 10^{-6} \delta \lambda^2 \frac{\Sigma Z}{\Sigma A}$$

donde: δ - es la densidad del material cristalino

λ - es la longitud de onda utilizada

ΣZ - es la suma de los números atómicos de los elementos correspondientes a una celda elemental

ΣA - es la suma de los pesos atómicos de los correspondientes a una celda elemental

En el caso de la benzotenoína:

$$\rho = 1.59 \text{ gr/cm}^3 , \quad \Sigma Z = 456 \quad \text{y} \quad \Sigma A = 872 \quad \text{por ende}$$

$$\delta = 5.3 \times 10^{-6} , \quad \text{así que el índice de refracción será tan poco}$$

diferente de la unidad que no será necesario introducir esta corrección. Del análisis de los diferentes errores sistemáticos tenemos que ellos actúan desplazando el máximo de difracción hacia ángulos mayores o menores, tomando esto en consideración podemos determinar el efecto total en θ para cada una de las líneas empleadas en el cálculo de los parámetros cristalográficos de la benzotenoína y a su vez compararla con las correcciones efectuadas a través del patrón externo utilizado en el experimento:

| hkl | $\Delta\theta$ efecto total (grados) | corrección mediante el $\Delta\theta$ patrón externo (grados) |
|-----|--------------------------------------|---|
| 060 | 0.360 | 0.375 |
| 400 | 0.360 | 0.362 |
| 420 | 0.356 | 0.342 |
| 302 | 0.354 | 0.337 |

Los resultados demuestran una buena concordancia, estando la diferencia dentro del error experimental de medición en el difractómetro utilizado que es de 0.016° , lo que constituye un criterio fuerte de validez del uso del patrón externo en la determinación precisa de los parámetros cristalográficos.

CONCLUSIONES

- Se determinaron en forma precisa los parámetros cristalográficos de la benzotenoína ($C_{12}H_{10}O_2S$) y se obtienen los siguientes resultados:
 $a = 10.577 \text{ \AA}$, $b = 16.459 \text{ \AA}$, $c = 5.554 \text{ \AA}$ y $\gamma = 110.34^\circ$, con $\rho = 1.59 \text{ gr/cm}^3$, grupo espacial $p2_1/c$ y $V = 906.73 \text{ \AA}^3$.
- Se comprobó que en el caso de la benzotenoína el método propuesto en la literatura de uso del patrón externo para el cálculo de los errores da valores dentro de los errores estadísticos del método utilizado.
- Se analizan todos los errores físicos y geométricos que influyen en las determinaciones precisas de los parámetros y se da la vía de su cálculo así como los resultados en el ejemplo de este derivado del furfural.

Tabla No.1

Distancias interplanares observadas y calculadas de la benzotenoína

| hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å}^\circ)$ | $d_{\text{obser}} (\text{Å})$ | I/I ₀ |
|----------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 020 | 7.717 | 7.818 | 79 |
| - | | | |
| 120 | 7.480 | 7.220 | 8 |
| 011 | 5.226 | 5.768 | 2 |
| 120 | 5.2677 | 5.498 | 14 |
| - | | | |
| 220 | 5.044 | 5.119 | 6 |
| 111 | 4.414 | 4.319 | 4 |
| - | | | |
| 140 | 4.111 | 3.975 | 72 |
| 131 | 3.870 | 3.890 | 97 |
| 040 | 3.858 | 3.850 | 100 |
| - | | | |
| 201 | 3.699 | 3.677 | 63 |
| - | | | |
| 320 | 3.512 | 3.533 | 6 |
| 211 | 3.402 | 3.421 | 5 |
| 140 | 3.235 | 3.227 | 15 |
| - | | | |
| 331 | 2.876 | 2.890 | 5 |
| 060 | 2.572 | 2.572 | 62 |
| 400 | 2.479 | 2.479 | 16 |
| 321 | 2.439 | 2.437 | 6 |
| 160 | 2.302 | 2.310 | 7 |
| 420 | 2.152 | 2.152 | 3 |
| 302 | 2.126 | 2.126 | 2 |
| - | | | |
| 540 | 2.082 | 2.082 | 2 |
| - | | | |
| 180 | 2.030 | 2.030 | 3 |
| - | | | |
| 551 | 1.896 | 1.896 | 20 |
| - | | | |
| 480 | 1.869 | 1.869 | 3 |
| 332 | 1.826 | 1.825 | 16 |

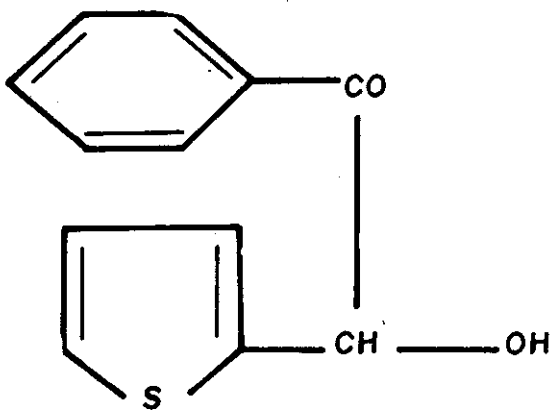


FIG.1_ ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA BENZOTENCINA.

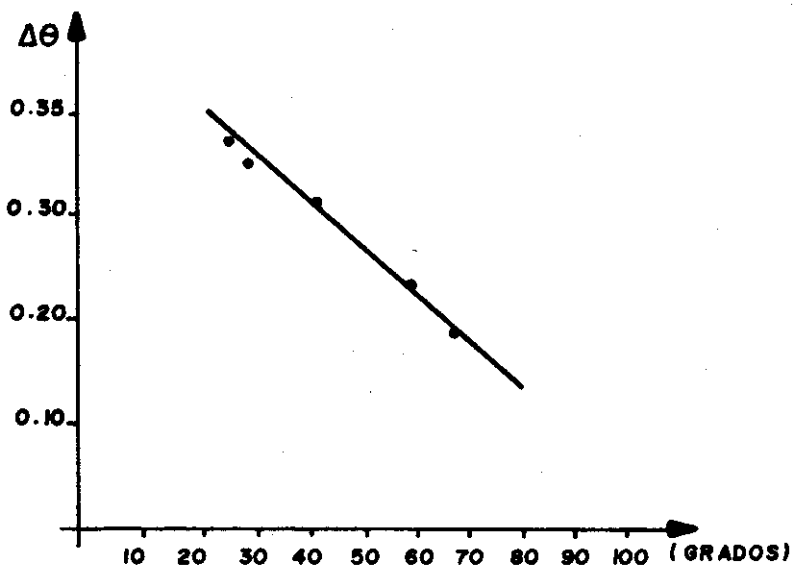


FIG.2_ GRÁFICO DE CALIBRACIÓN

- 1) Delft, B.W.
Brit. Journal of Applied Phys., 6, No.14, 345, 1963.
- 2) Parrish, W.
Advances in X-Ray Diffractometry and X-ray spectroscopy, Centrex Publishing Co. Eindhoven, 1962.
- 3) Parrish, W.; J.Taylor and M.Mack
Advances in X-Ray Analysis, Vol 7, Plenum Press, New York, 1964.
- 4) Taylor, J.; M.Mack and W.Parrish
Acta Crystallographica, 17, 1229, 1964.
- 5) Iebihch, A.F.; Ya.K.Ozol
Prezisionnoe opredelenie parametrov yacheiki kristallov asimetri-chnim metodom, Riga, Izd. AN LatCCP, 1956.
- 6) Kamentseiev, I.E.
Rentgenografia Miner. Sirii, 7, 108, 1970., 108, 1970
- 7) Lipson, H. and H.Steeple,
Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns, McMillan, London, 1970.
- 8) Filatov, S.K.; V.A.Frank-Kamenetskii
Kristallografiia, 14, 978, 1969.
- 9) Cooper, A.S.
Acta Crystallographica, 15, 578, 1962.
- 10) Parrish, W.
Acta Crystallographica, 13, 838, 1960.
- 11) Straumanis, M.E.
Acta Crystallographica, 13, 818, 1960.
- 12) Straumanis, M.; A.Jevins
Die präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nad der ASYmmetris-chen metode, Berlin, 1940.
- 13) Weyerer, H.
Acta Crystallographica, 13, 821, 1960.
- 14) Jeiker, D.M.; L.S.Zevin
Rentgenoskaiia Difractometria, Fizmatizd. Moskva, 1963.
- 15) Kaelble, E.
Handbook of X-Ray, Mac Graw Hill, London, 1967.
- 16) Rukovodstvo po rentgenovskomy issledovaniu mineralov, Izd. Nedra, Leningrad, 1975.
- 17) Afonina, G.G.; S.K.Filatov; V.A.Frank-Kamenetskii
Kristallografiia, 17, 214, 1972.
- 18) Fajardo, F.; O.Durruthy y R.Pomés
Rev. Cubana de Física, 1, No.2, 79, 1981.
- 19) Durruthy, O.; F.Fajardo y R.Pomés
Rev. Cubana de Física, 1, No.2, 95, 1981.
- 20) Hartman, W.W. and U.B.Dicken
Journal of Amer. Chem.Soc., V. 55, 1228, 1933.
- 21) Fajardo, F.; Yu.Smolin; Yu.Shepelev and R.Pomés
Collected Abstract of the International Congress and General Assembly of International Union of Crystallography, 2.13, 1981. Ottawa, Canada.
- 22) Mirkin, L.
Handbook of X-Ray Analysis of polycrystalline materials, Consul-tants Bureau, New York, 1964.