

KfK 2719  
November 1978

# **Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1977/78 der externen Arbeitsgruppen**

Herausgeber: G. Heger, H. Weitzel  
Institut für Angewandte Kernphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 2719

Nukleare Festkörperforschung am FR2 :

Ergebnisbericht 1977/78 der externen Arbeitsgruppen

Herausgeber: G. Heger und H. Weitzel\*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

\* Fachbereich Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

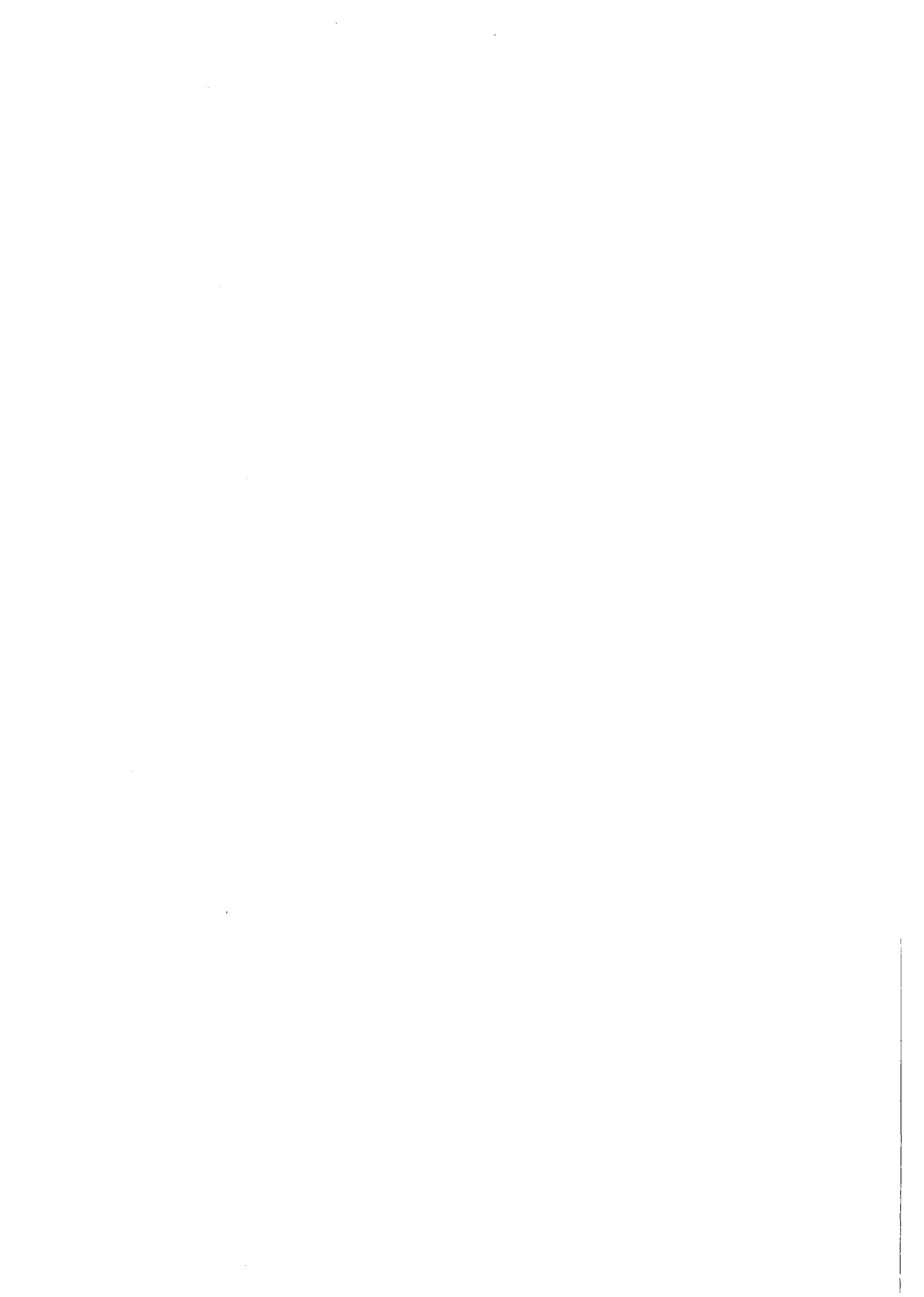
Nuclear Solid State Research at the FR2:  
Report 1977/78 of the External User Groups

Abstract

This report covers the work done by the external user groups at the FR2 reactor in the field of nuclear solid state research. Only papers are included which were produced during the period from January 1, 1977 to July 31, 1978. The research reports are arranged according to the different Institutes. There are enclosed studies of the structures of crystalline materials, molten and quenched amorphous alloys, and of the magnetic ordering in solids. Reports concerning properties of radiation damaged metals are also incorporated.

Zusammenfassung

Dieser Ergebnisbericht umfaßt die Arbeiten der externen Arbeitsgruppen am Reaktor FR2 auf dem Gebiet der nuklearen Festkörperforschung. Dabei wurden nur Beiträge, die im Zeitraum vom 1. Januar 1977 bis 31. Juli 1978 entstanden sind, berücksichtigt. Die Forschungsberichte sind nach Instituten gegliedert und beinhalten Fragestellungen zur Struktur von kristallinen Materialien, geschmolzenen und glasig erstarrten Legierungen sowie zum magnetischen Ordnungsverhalten von Festkörpern. Einbezogen sind auch Beiträge, die sich mit den Materialeigenschaften von strahlungsgeschädigten Metallen beschäftigen.



V O R W O R T

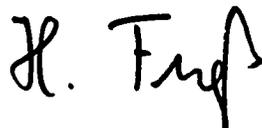
Die enge Zusammenarbeit zwischen dem Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) - insbesondere dem Institut für Angewandte Kernphysik (IAK I) und der Abteilung Kerntechnische Betriebe (KTB) - und externen Benutzern von Hochschulen, Max-Planck-Instituten und aus der Industrie haben in den letzten Jahren zu einer erfreulichen Zunahme der Nutzung des Forschungsreaktors FR2 durch auswärtige Gruppen geführt. Diese Fortschritte wurden ermöglicht durch den Neubau, bzw. Ausbau und durch Verbesserungen von Experimentiereinrichtungen. Der vorliegende Bericht enthält die wissenschaftlichen Ergebnisse der auswärtigen Benutzer, die vor allem auf dem Gebiet der Neutronenbeugung liegen. Zweimal jährlich treffen sich die beteiligten Gruppen zu einer Benutzerversammlung, um die wissenschaftlichen Programme zu diskutieren. Dabei wird auch über die Vergabe der Meßzeiten an den einzelnen Geräten entschieden, wobei jede Gruppe ihre Vorschläge selbst vertreten kann. Daneben wirkt die Benutzerversammlung bei der Fortentwicklung der Meßmöglichkeiten mit. Diese Benutzerversammlung hat sich in langjähriger partnerschaftlicher Zusammenarbeit bewährt. Neben den Beugungsexperimenten wurden auch die NMR-Experimente und die Tieftemperaturbestrahlungen, die von zwei externen Gruppen am FR2 durchgeführt werden, in diesen Bericht aufgenommen.

Die vielfältigen Arbeiten dieser Gruppen werden größtenteils durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Verbundes Nukleare Festkörperforschung gefördert. Einzelne Arbeiten werden auch im Rahmen von Sonderforschungsbereichen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Der Dank der Benutzer gilt diesen Geldgebern und vor allem aber dem KfK, das den weitaus größten Teil der Kosten für Investition und Betrieb trägt. Besonders hervorzuheben ist außerdem die personelle Unterstützung durch das IAK I und die KTB.

Sprecher der Benutzer

Leiter des IAK I



(Prof. Dr. H. Fueß)



(Prof. Dr. W. Schmatz)

Der vorliegende Bericht enthält die wissenschaftlichen Arbeiten, die von auswärtigen Benutzern des FR2 im Zeitraum von Anfang 1977 bis Mitte 1978 durchgeführt wurden. Die externen Benutzergruppen kommen von Hochschulen, Großforschungseinrichtungen und aus der Industrie. Ihre vielen Herkunftsorte sind der beigefügten Graphik zu entnehmen. Die meisten dieser Gruppen sind auch an anderen Reaktoren - insbesondere am Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble - tätig. In diesem Bereich sind allerdings nur Arbeiten enthalten, zu denen wesentliche Experimente am FR2 durchgeführt wurden. Darüberhinaus finden sich diejenigen Beiträge, die in sehr enger Kooperation mit dem IAK I entstanden sind, im jährlichen "Progress Report" des IAK I (für 1977/78: KfK-Bericht 2670). Letzteres gilt für nahezu alle Arbeiten, die auf dem Sektor der inelastischen Neutronenstreuung durchgeführt wurden, aber auch für einige andere.

Wenn sich die auswärtigen Benutzer des FR2 nach zum Teil über 10 Jahren erfolgreicher Tätigkeit im Kernforschungszentrum Karlsruhe entschlossen haben, erstmals einen eigenen Arbeitsbericht zusammenzustellen, so kommt damit zum Ausdruck, daß gerade ihre Forschungsarbeiten in den letzten Jahren erheblich ausgeweitet worden sind. Für Neutronenbeugungsexperimente der externen Gruppen sind gegenwärtig folgende Geräte nahezu vollständig eingesetzt:

- 4 Vierkreis-Diffraktometer (interne Bezeichnung: P3, P32, P49 und P 110)
- 4 Zweikreis-Diffraktometer (interne Bezeichnung: P14, P49, P78 (ND3) und P92).

Für diese Geräte stehen insgesamt 5 Strahlrohre zur Verfügung. Ein sechstes wird für Kernresonanzexperimente verwendet.

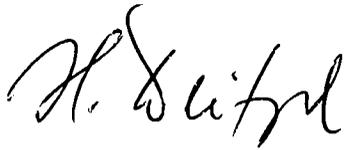
Die Forschungsberichte sind nach Instituten gegliedert. Entsprechend deren Spektren ist eine Vielzahl von behandelten Fragestellungen zu erkennen. Bei der Untersuchung der Struktur von kristallinen Materialien stehen Probleme der Wasserstoffbindungen, der Elektronendichteverteilungen und von strukturellen Phasenübergängen im Vordergrund. Bei geschmolzenen bzw. glasig erstarrten Legierungen und amorphen magnetischen Festkörpern interessiert der Ordnungszustand im Zusammenhang mit möglichen Anwendungen.



Orte, aus denen externe Nutzer zu den Strahlrohrexperimenten am FR2 kommen.

Das gilt auch für die Untersuchung von magnetischen Strukturen. Zu einem generell besseren Verständnis von kritischen Phänomenen trägt das Studium von magnetischen Phasenübergängen in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld bei. Aussagen über innere elektrische Felder von Isolatoren werden durch Kernresonanzexperimente an neutronen-aktivierten  $\beta$ -Strahlern gewonnen. Die Strahlenschädigung von Metallen und deren Auswirkung auf Materialeigenschaften ist ein weiterer Themenkreis.

KfK, den 25. Oktober 1978



(Dr. H. Weitzel)



(Dr. G. Heger)

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Bestimmung der Al/Si-Verteilung in einem Plagioklas $An_{66}$ mittels Neutronenbeugung <i>T. Tagai, W. Joswig, M. Korekawa (Frankfurt)</i> <i>H.R. Wenk (Berkeley / USA)</i>	1
2. Verfeinerung der gemittelten Struktur eines Labradorits $An_{66}$ mittels Neutronenbeugung <i>W. Joswig, T. Tagai, M. Korekawa (Frankfurt)</i> <i>H.R. Wenk (Berkeley / USA)</i>	2
3. Aufbau des Neutronenvierkreisdiffraktometers P3 <i>H. Bartl (Frankfurt)</i>	5
4. Die extrem kurzen Wasserstoffbrücken in Lithium-Hydrogenphthalat-Dihydrat und Kupfer-di-(Hydrogenphthalat)-Dihydrat <i>H. Bartl (Frankfurt)</i> <i>H. Küppers (Kiel)</i>	7
5. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke in Etifoxin, $C_{17}H_{17}ClN_2O$ <i>H. Bartl (Frankfurt)</i> <i>E.F. Paulus (Hoechst A.G.)</i>	9
6. Kristallstruktur von $(NH_4)_2PdCl_4$ <i>H. Bartl, E. Rodek, W. Sterzel (Frankfurt)</i>	12
7. Charge and Momentum Density in Cobalt - Orthovanadate ( $Co_3V_2O_8$ ) : I. Low Temperature Neutron Study of the Crystal Structure <i>H. Fueß, W. Joswig (Frankfurt)</i> <i>D. Schwabe (Gießen)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	14

	Seite
8. Low Temperature Neutron Diffraction Study of a Zinc Silicate (Hemimorphite) <i>W. Joswig, H. Fueß (Frankfurt)</i> <i>Y. Takéuchi (Tokyo / Japan)</i>	15
9. A Neutron Diffraction Study of a One-Layer Triclinic Chlorite (Penninite) <i>W. Joswig, H. Fueß, R. Rothbauer (Frankfurt)</i> <i>Y. Takéuchi (Tokyo / Japan)</i>	16
10. Neutron Diffraction Studies on the Ferro- electric Phase of $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ <i>B.O. Hildmann, Th. Hahn, W. Kurtz, H. Arnold (Aachen)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	19
11. Phases and Phase Transitions of Bis(alkylammo- nium) Tetrachloromanganates(II) <i>W. Depmeier (Konstanz)</i>	21
12. Structural Investigations of Schlippe's Salt $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$ by Means of Neutron Diffraction <i>H. Guth, G. Heger (Karlsruhe)</i> <i>A. Preisinger (Wien / Österreich)</i>	24
13. Die Struktur der Hochtemperatur- $\alpha$ -Modifikation von $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ und der Jahn-Teller-induzierte $\alpha \rightarrow \beta$ - Phasenübergang - Eine Neutronenbeugungs- Untersuchung <i>S. Klein, D. Reinen (Marburg)</i>	26
14. Über die Strukturen der $\text{CuZrF}_6$ -Modifikationen - Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristall- pulvern <i>V. Propach, D. Reinen, F. Steffens (Marburg)</i>	28
15. Untersuchung des tetragonalen Phasenübergangs von $\text{RbCaF}_3$ mit Neutronen-Pulverdiffraktometrie <i>J. Maetz, M. Müllner, H. Jex (Frankfurt)</i>	29

	Seite
16. Untersuchungen zu den Strukturdaten von $\text{KMgF}_3$ <i>H. Jex, E. Scheich (Frankfurt)</i>	32
17. Kristallstruktur von $\text{TlPd}_3\text{O}_4$ <i>M. Müllner (Frankfurt)</i> <i>G. Thiele (Erlangen)</i>	33
18. Kristallstruktur von $\text{Be}_4\text{TeO}_7$ <i>M. Trömel, J. Maetz, M. Müllner (Frankfurt)</i>	34
19. Die Kristallstruktur von $\text{Li}_8\text{PbO}_6$ <i>M. Trömel, J. Maetz, M. Müllner (Frankfurt)</i>	35
20. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OD})_6$ <i>G. Bandel, M. Müllner, M. Trömel (Frankfurt)</i>	36
21. Magnetische Strukturen von $\text{RE}\text{Mg}_2$ -Verbindungen <i>M. Müllner (Frankfurt)</i> <i>A. Loidl (Mainz)</i> <i>K.H.J. Buschow (Eindhoven / Niederlande)</i>	37
22. Atomparameter von $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ in der kubischen und tetragonalen Phase <i>M. Müllner, B. Lüthi, W. Assmus (Frankfurt)</i>	39
23. Apparative Entwicklungen am Diffraktometer ND3 <i>M. Müllner, J. Maetz, N. Becker (Frankfurt)</i>	40
24. Neutronenbeugungsmessungen an ternären Laves- Phasen vom $\text{MgCu}_2$ -Typ <i>M. Ellner, B. Predel (Stuttgart)</i>	42
25. Strukturuntersuchungen an geschmolzenen und glasig erstarrten Legierungen <i>S. Steeb (Stuttgart)</i>	44
26. Neutronenbeugungsuntersuchungen an geschmolzenen Aluminium-Silizium-Legierungen <i>J.P. Gabathuler, S. Steeb (Stuttgart)</i>	46

	Seite
27. Neutronenbeugungsuntersuchungen an PbS-PbCl <sub>2</sub> -Schmelzen <i>G. Hermann, S. Steeb (Stuttgart)</i>	48
28. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Te-Br-Schmelzen <i>G. Hermann, S. Steeb (Stuttgart)</i>	50
29. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Al-Mg-Schmelzen <i>W. Martin, S. Steeb (Stuttgart)</i>	52
30. Neutronenbeugungsuntersuchungen an geschmolzenen Magnesium-Wismuth-Legierungen <i>M. Weber, S. Steeb (Stuttgart)</i>	53
31. Zur Bestimmung von zuverlässigen Atomparametern für die Berechnung von Elektronendichteverteilungen: Neutronenbeugungsuntersuchungen von Harnstoff <i>D. Mullen, E. Hellner, W. Treutmann, C. Scheringer, S. Klein (Marburg) G. Heger (Karlsruhe)</i>	56
32. Strukturdaten von K <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> und (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> <i>K. Vogt (Tübingen)</i>	59
33. Messung thermisch diffuser Streuung <i>D. Hohlwein (Tübingen)</i>	61
34. Phasen und Phasenumwandlungen in CBr <sub>4</sub> und C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <i>D. Hohlwein, P. Gerlach, W. Nägele, W. Prandl (Tübingen)</i>	63
35. Spinkorrelationen in amorphen Spingläsern <i>W. Nägele, K. Knorr, W. Prandl (Tübingen)</i>	64

	Seite
36. Spindynamik amorpher Spingläser <i>W. Nägele (Tübingen)</i> <i>P. v. Blanckenhagen (Karlsruhe)</i>	69
37. Magnetische Struktur von Mischkristallen <i>J. Merkel (Tübingen)</i>	72
38. Wasserstoff in binären Legierungen <i>K. Knorr, W. Nägele (Tübingen)</i> <i>H. Buchner (Stuttgart)</i>	74
39. Steuer- und Auswerteprogramme für das Zwei- kreis-Diffraktometer P14 <i>W. Nägele (Tübingen)</i> <i>H. Guth (Karlsruhe)</i>	74
40. Projekt P111: Filmmethoden <i>D. Hohlwein (Tübingen)</i>	75
41. Kristall- und magnetische Strukturen von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> - und verwandten Strukturen	78
Teil I: Kristallstrukturverfeinerungen von Wolframiten und Columbiten /1/ <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i>	78
Teil II: Verfeinerung der Momentrichtungen in den magnetischen Strukturen von NiWO <sub>4</sub> und CoWO <sub>4</sub> /1/ <i>H. Weitzel, H. Langhof (Darmstadt)</i>	78
Teil III: Kationenverteilung und magnetische Ordnung in den Rutilen (Fe <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> )O <sub>2</sub> und (Fe <sub>0.451</sub> Nb <sub>0.530</sub> )O <sub>2</sub> <i>H. Langhof, H. Weitzel, E. Wölfel, W. Scharf (Darmstadt)</i>	79
Teil IV: Untersuchungen im System Fe-W-O /1/ <i>R. Geller (Tübingen)</i> <i>G. Kostakis, A. Trumm, H. Schröcke (München)</i> <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i>	83

	Seite
42. Multikritische Phänomene in Verbindungen mit magnetfeldinduzierten, magnetischen Phasenübergängen <i>H. Weitzel, W. Scharf (Darmstadt)</i>	83
Teil I: Kritische Exponenten des nicht- uniaxialen Spin-Flop-Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ /1/ <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i>	34
Teil II: Bikritische Linien und Crossover im nicht-uniaxialen Spin-Flop- Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ /1/ <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>O.V. Nielsen (Lyngby / Dänemark)</i>	86
Teil III: Kritische Streuung des Random- und Spin-Flop-Magneten $(\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6)$ /1/ <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>O.V. Nielsen (Lyngby / Dänemark)</i> <i>B.M. Wanklyn (Oxford / England)</i> <i>V. Wagner (Grenoble / Frankreich)</i>	87
Teil IV: Vierdimensionales Phasendiagramm und multikritische Phänomene im Spin-Flop- Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>O.V. Nielsen (Lyngby / Dänemark)</i>	90
43. $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Eine Verbindung nicht-ganzzahliger Stöchiometrie: $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x$ /1/ <i>F.A. Schröder (Frankfurt)</i> <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i>	91
44. Eine Verfeinerung der $\text{Ba}_2\text{CuF}_6$ -Struktur; Neutronenbeugungsuntersuchung am Kristallpulver /1/ <i>D. Reinen (Marburg)</i> <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i>	93

	Seite
45. Ratio of Creation Probabilities for Diamagnetic and Paramagnetic Defects after a Low Energy Recoil of $^{20}\text{F}$ in $\text{CaF}_2$ Crystals <i>D. Dubbers, M. Grupp, H. Grupp, H.-J. Stöckmann, H. Ackermann, B. Bader, W. Buttler, K. Dörr, F. Fujara, P. Heitjans, G. Kiese, A. Körblein, H. Lauter (Heidelberg; Grenoble / Frankreich)</i>	94
46. Spin-Lattice Relaxation of $^8\text{Li}$ Nuclei in $^7\text{LiNbO}_3$ Single Crystals <i>G. Kiese, F. Fujara, H. Grupp, H.-J. Stöckmann, H. Ackermann, B. Bader, W. Buttler, K. Dörr, P. Heitjans, A. Körblein, H. Lauter (Heidelberg; Grenoble / Frankreich)</i>	96
47. Untersuchungen zur Strahlenschädigung von Metallen bei tiefen Temperaturen am Karlsruher Forschungsreaktor FR2 <i>J. Diehl, W. Decker (Stuttgart)</i>	98
43. Bestrahlungsverfestigung von verformten Kupfereinkristallen <i>D. Brunner, J. Diehl (Stuttgart)</i>	100
49. Stromtragfähigkeit von $\text{V}_3\text{Ga}$ -Supraleitern nach Neutronen- und Deuteronenbestrahlung <i>E. Seibt, R. Maier (Karlsruhe) W. Decker, J. Diehl (Stuttgart)</i>	102
50. Thermokraft von neutronenbestrahltem Kupfer im Kondo-Temperaturgebiet <i>W. Decker (Stuttgart)</i>	104
51. Magnetische Nachwirkung in $\alpha$ -Eisen nach Tief- temperatur-Neutronenbestrahlung <i>W. Mensch, J. Diehl (Stuttgart)</i>	106

52. Innere Reibung von  $\alpha$ -Eisen nach Tieftemperatur- 109  
Neutronenbestrahlung  
*M. Weller, J. Diehl (Stuttgart)*
53. Korrelation zwischen der magnetischen Nach- 112  
wirkung und der inneren Reibung in  $\alpha$ -Eisen  
*J. Diehl, W. Mensch, M. Weller (Stuttgart)*
54. Informationen über Leerstellen in  $\alpha$ -Eisen 115  
*M. Weller, J. Diehl (Stuttgart)*

1. Bestimmung der Al/Si-Verteilung in einem Plagioklas  
An<sub>66</sub> mittels Neutronenbeugung

T. Tagai, W. Joswig, M. Korekawa, H.R. Wenk<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität  
Frankfurt am Main

<sup>a</sup> Department of Geology and Geophysics, University of California,  
Berkeley / USA

Plagioklase,  $\text{Ca}_x \text{Na}_{1-x} (\text{Al}_{1+x} \text{Si}_{3-x} \text{O}_8)$   $0 \leq x \leq 1$ , sind eine der in der Erdkruste am meisten verbreiteten und somit eine der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralgruppen. Der Ordnungszustand der Al- und Si-Atome in Plagioklasen weist auf die thermische Geschichte des Gesteins hin, was geowissenschaftlich von großem Interesse ist. Einer der Ca-reicheren Plagioklase, An<sub>66</sub>, wurde ausgewählt und zur Untersuchung mittels Neutronenbeugung benutzt um die Al/Si-Verteilung direkt zu bestimmen. Die Beugungsintensitäten wurden am

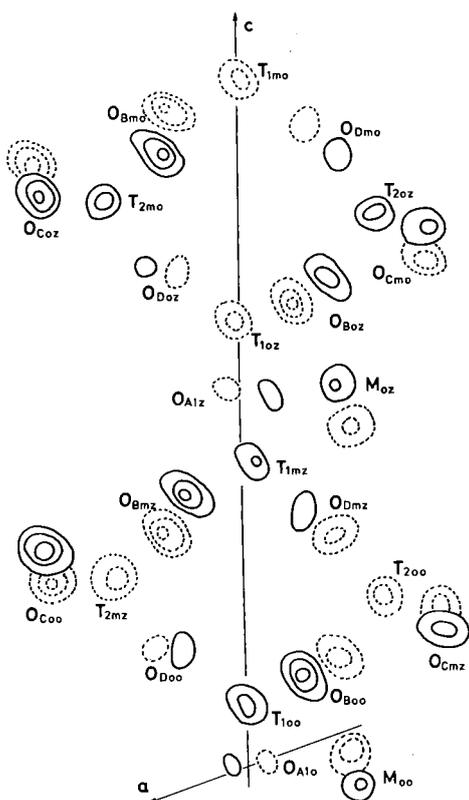


Abb. 1. Schematische Darstellung  
der komplementären  
Fourier-Synthese (Teil)

durchgezogen: positiv  
gestrichelt : negativ

Das positive T-Atom  
entspricht dem Si-Atom;  
das negative T-Atom  
entspricht dem Al-Atom.

automatischen Vierkreisdiffraktometer P32 gemessen. Ca. 1400 nicht-äquivalente Reflexe wurden zur Strukturverfeinerung verwendet. Die Least-Squares Verfeinerung (XRAY - SYSTEM; Stewart et al, 1972./1/) konvergierte bei einem R-Wert von 5.9%. Die Verteilung der Al- und Si-Atome im  $\text{TO}_2$ -Gerüst (T: Al/Si) und die damit zusammenhängenden Verschiebungen der O- und Ca/Na-Atome wurden direkt durch "komplementäre Fourier-Synthese" bestimmt, wobei nur die Reflexe hkl mit  $h + k = 2n + 1$  und  $l = 2n + 1$  verwendet wurden. Die Bestimmung der genaueren Verteilungswahrscheinlichkeit von Al- und Si-Atomen in T-Positionen wird angestrebt, wobei eine höhere Genauigkeit der Intensitätsmessung bei Tieftemperatur unerlässlich ist.

#### Referenzen

/1/ J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson and S. R. Hall, Technical Report TR-192, THE X-RAY SYSTEM, Computer Science Center University of Maryland, June 1972

## 2. Verfeinerung der gemittelten Struktur eines Labradorits $\text{An}_{66}$ mittels Neutronenbeugung

W. Joswig, T. Tagai, M. Korekawa und H.R. Wenk<sup>a</sup>  
Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

<sup>a</sup>Department of Geology and Geophysics, University of  
California, Berkeley / USA

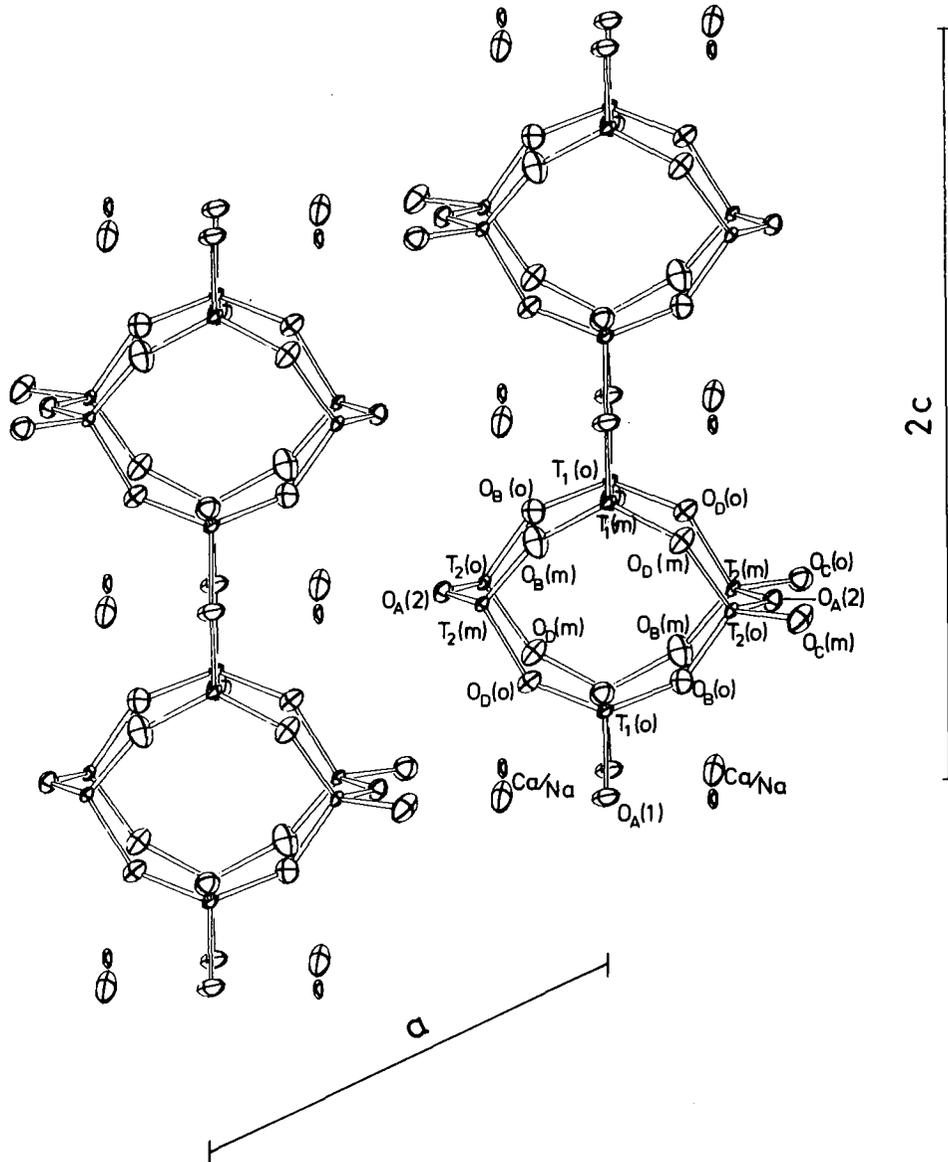
Die gemittelte Struktur eines Labradorits  $\text{An}_{66}$  von Surtsey, Island (eine 1963 durch submarine, vulkanische Eruption entstandene Insel), wurde mit den Intensitäten der scharfen a-Reflexe ( $h+k=2n$ ,  $l=2n$ ;  $c \sim 14\text{\AA}$ ) bestimmt.

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden am automatischen Vierkreisdiffraktometer P32 bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.0327 \text{ \AA}$  durchgeführt. Das Beugungsspektrum wurde im  $\omega$ -scan bis zu einem Winkel  $2\theta = 70^\circ$  gemessen, so daß zur Verfeinerung ca. 950 unabhängige Intensitäten zur Verfügung standen. Die Least-Squares-Verfeinerung (XRAY-SYSTEM, Stewart et al, 1972 /1/) konvergierte bei einem R-Wert von 6,3%. Durch Aufspaltung der Ca/Na-Lage in 2 Positionen verbesserte sich der Zuverlässigkeitsfaktor auf 4,2%. Die Populationsparameter wurden gleichzeitig verfeinert, dabei ergeben die T-Positionen keine geordnete Al/Si-Verteilung. In Abb. 1 ist die Kristallstruktur des Labradorits (ORTEP, Johnson, 1965 /2/) dargestellt. In Tabelle I werden die Bindungsabstände von T-O angegeben (T: Al/Si), wobei die  $T_{10}$ -O Bindung einen größeren Abstand aufweist. Dies deutet auf eine höhere Besetzungswahrscheinlichkeit des Aluminiums in der  $T_{10}$  Position hin. Auf Neutronenfilmaufnahmen können diffuse e-Satelliten beobachtet werden.

Tabelle I. T-O Bindungsabstände (T: Al/Si) in  $\text{\AA}$

	$O_{A1}$	$O_{Bo}$	$O_{Co}$	$O_{Do}$	gemittelt
$T_{10}$	1.689	1.681	1.658	1.688	1.679
	$O_{A1}$	$O_{Bm}$	$O_{Cm}$	$O_{Dm}$	gemittelt
$T_{1m}$	1.677	1.644	1.671	1.652	1.661
	$O_{A2}$	$O_{Bo}$	$O_{Cm}$	$O_{Dm}$	gemittelt
$T_{20}$	1.681	1.664	1.665	1.640	1.660
	$O_{A2}$	$O_{Bm}$	$O_{Co}$	$O_{Do}$	gemittelt
$T_{2m}$	1.670	1.651	1.649	1.674	1.661

Abb. 1. Gemittelte Struktur ( $c \sim 7\text{\AA}$ ) des Labradorits  $\text{An}_{66}$  (ORTEP)



Referenzen

- /1/ J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson and S. R. Hall, Technical Report TR-192, THE X-RAY SYSTEM, Computer Science Center University of Maryland, June 1972.
- /2/ C. K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.

### 3. Aufbau des Neutronenvierkreisdiffraktometers P3

H. Bartl

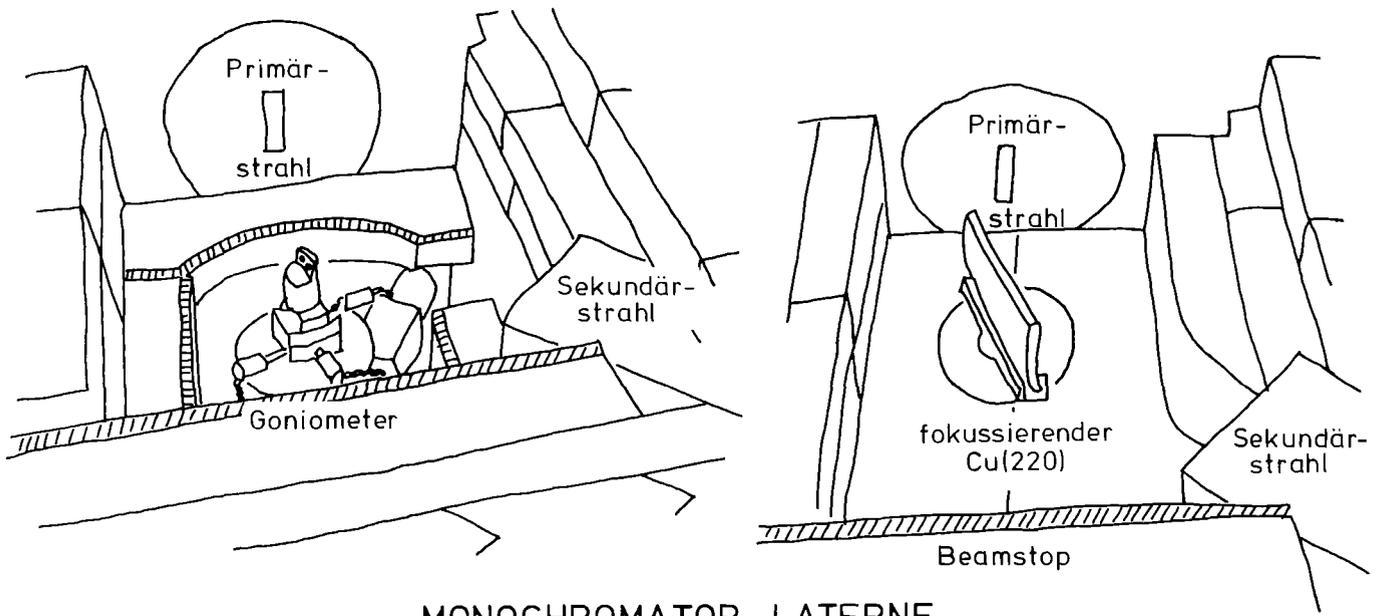
*Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main*

Zur Durchführung von Kristallstrukturanalysen an Einkristallen wurde ein kleines, schnell arbeitendes Vierkreisdiffraktometer aufgebaut.

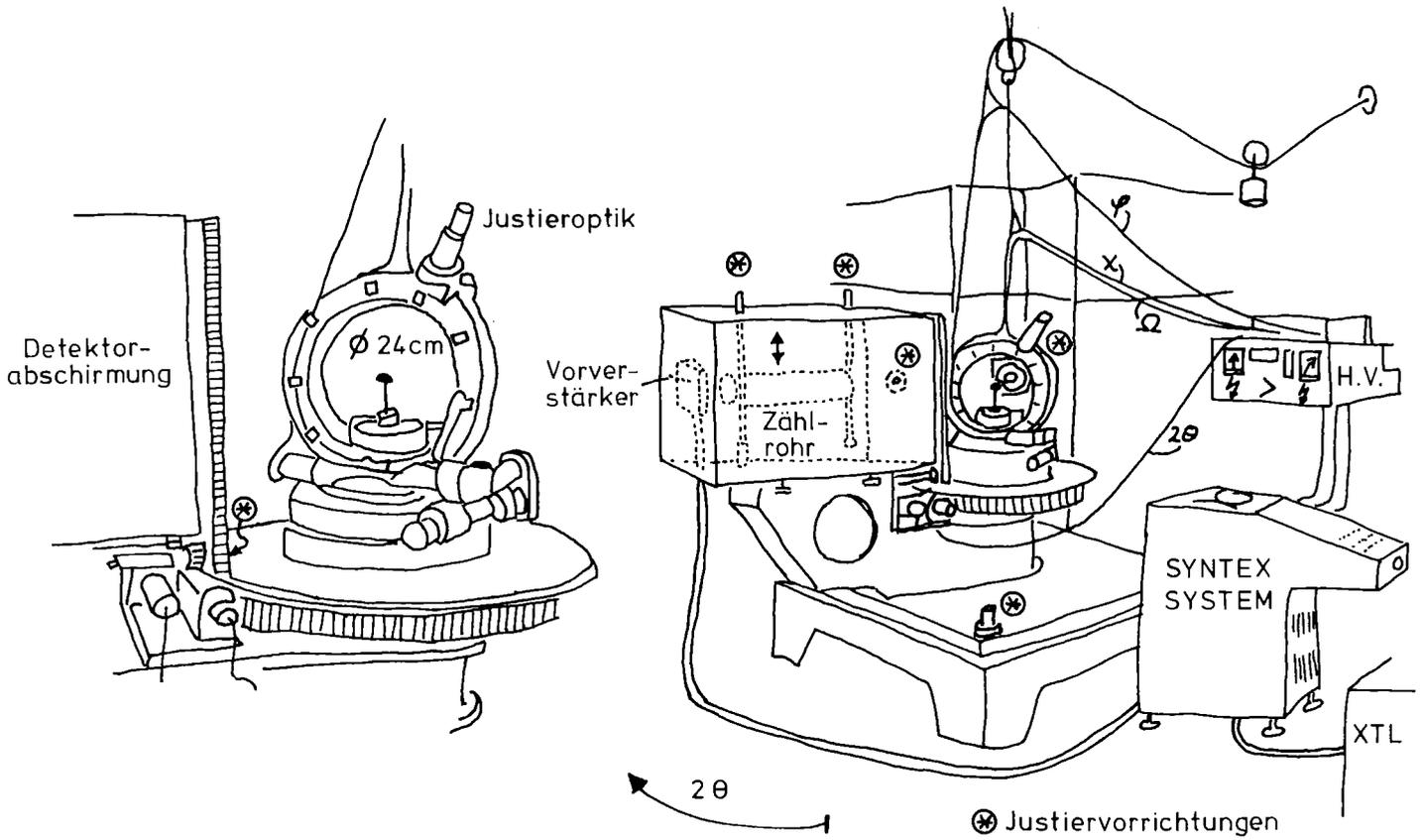
Monochromator: Ein Goniometer mit je zwei fernsteuerbaren Rotationen und Translationen wurde auf einer justierbaren Nivellierplatte unmittelbar an der Strahlrohrmündung an der Reaktorwand verschraubt. Durch einen Boralboden wird das Goniometer von der eigentlichen Monochromatorlaterne abgeteilt. Mit einem Cu(200) bzw. (220) Reflex lassen sich Wellenlängen von  $\lambda = 1.26 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 0.89 \text{ \AA}$  einstellen.

Der Primärfluß des durchlaufenden Strahlrohres wurde durch Einbringen eines Reflektors aus Graphitfilz, der keiner besonderen Kühlung bedarf, erhöht. Es werden auf 1.6m fokussierende Monochromatoren eingesetzt. Für eine Wellenlänge der Neutronen von  $1.2645 \text{ \AA}$  beträgt der Fluß am Ort der Probe  $5.3 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ .

Diffraktometer: Das Gerät wurde (Krisch und Höfele, KfK - IT) in Stahl konstruiert. Die Kugellaufbahnen der Goniometerlager sind unmittelbar in die Gehäuse eingedreht, vergütet und geschliffen, Schnecke und Schneckenrad des Probenträgers ( $\psi$ ) wurden beide in geschliffenem Stahl ausgeführt. Das schwere Schneckenrad des Diffraktometers ist stationär, der Antrieb fährt mit dem Detektorarm um. Das Detektorfutter mit Borkarbidfüllung ist innerhalb des Abschirmgehäuses nachnivellierbar ebenso das gesamte Gerät gegenüber der Grundplatte. Die Eintrittsblendenhalterung sowie die Detektoraperturblende sind unabhängig von den übrigen Strahlführungs- und Abschirmungskonstruktionen jeweils separat justierbar verschraubt. Die Strahlengeometrie bleibt auch bei einer Demontage von Monochromator- und Detektorabschirmung unverändert.



MONOCHROMATOR LATERNE



DIFFRAKTOMETER - SYSTEM

Steuerung: Für den mechanischen Antrieb und den automatischen Betrieb des Gerätes wird das Steuersystem der Fa. SYNTEX benutzt. Geringfügige Änderungen an der Auslegung und an den Treiberprogrammen gestatten die Mitverwendung des ausgereiften SYNTEX-Programmsystems zur Präparatjustierung und zur Sammlung der Meßdaten. Die Anlage ist bereits in der einfachsten Konfiguration (Nova 1200, 8K-Kernspeicher, langsames Magnetband, Silentprinter) voll funktionsfähig, ein Ausbau ist ohne jede weitere Modifizierung der Grundausstattung möglich.

Zubehör: Ein Kryostatgehäuse für den He-Kühler von Air-Products wird derzeit erprobt, zur Auswertung der Datenbänder wurde ein Profilanalyseprogramm (Projektionsmethode) zusammengestellt, das auch dann noch korrekte Korrekturen auf Untergrund vornimmt, wenn infolge Auflösungsproblemen bereits Nachbarreflexe miterfaßt werden.

4. Die extrem kurzen Wasserstoffbrücken in Lithium-Hydrogenphthalat-Dihydrat und Kupfer-di-(Hydrogenphthalat)-Dihydrat

H. Bartl<sup>a</sup>, H. Küppers<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Mineralogisches Institut der Universität Kiel*

Nachdem die beiden Verbindungen ("LiHP" und "CuHP") von H. Küppers et al. röntgenographisch untersucht worden waren, stellte sich zu den beidemal aufgefundenen extrem kurzen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen die Symmetriefrage: sind Donor- und Akzeptorfunktion gegenüber dem azidischen Proton eindeutig festgelegt oder gibt es ein Resonanzverhalten?

Spektroskopische Messungen zeigen an, daß im Falle so kurzer Brückenbindungen ( $\lesssim 2.4 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$ ) die Streckschwingung weicher wird als die zugehörige Knickschwingung. Hieran knüpft sich die Erwartung, daß die Lage des Brückenwasserstoffs zwischen den Karboxylgruppen einen empfindlichen Indikator für die Polarisationsverhältnisse am Molekül wie auch für die intermolekulare Umgebung abgibt. Die aus dem Neutronenbeugungsexperiment ermittelten anisotropen Tempe-

# Cu HP

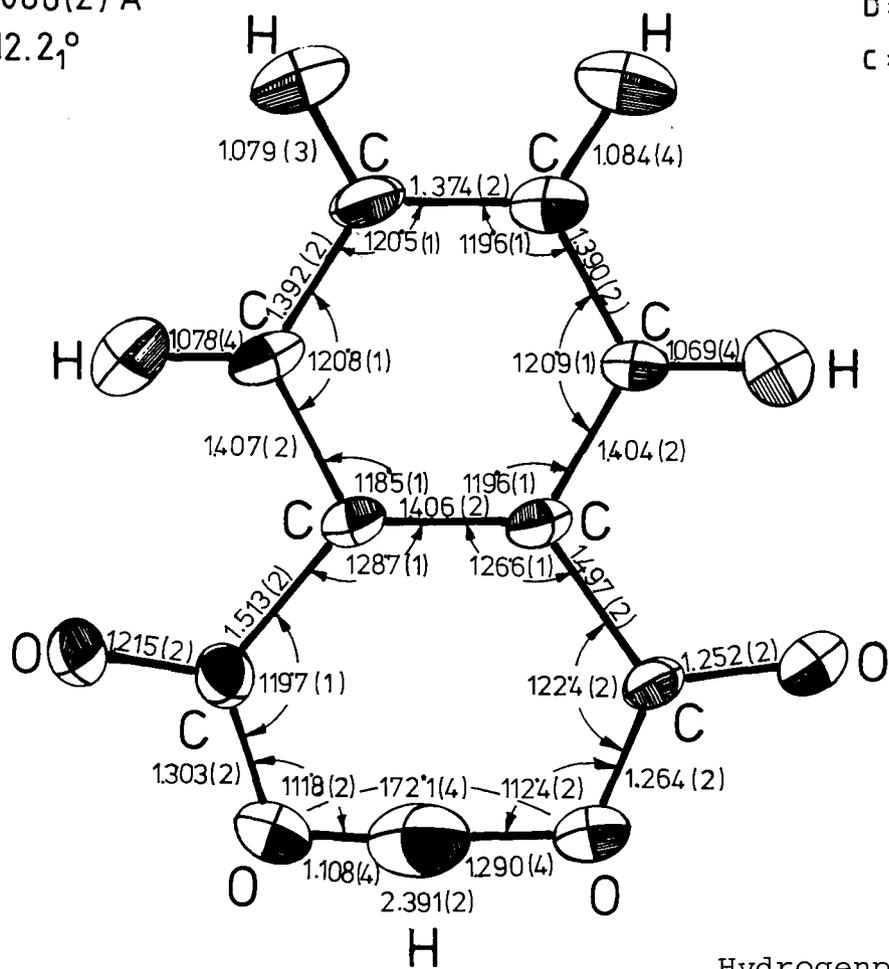
$P2_1/c$

$a = 8.360_2 \text{ \AA}$

$b = 14.395_4 \text{ \AA}$

$c = 7.086(2) \text{ \AA}$

$\beta = 112.2_1^\circ$



# LiHP

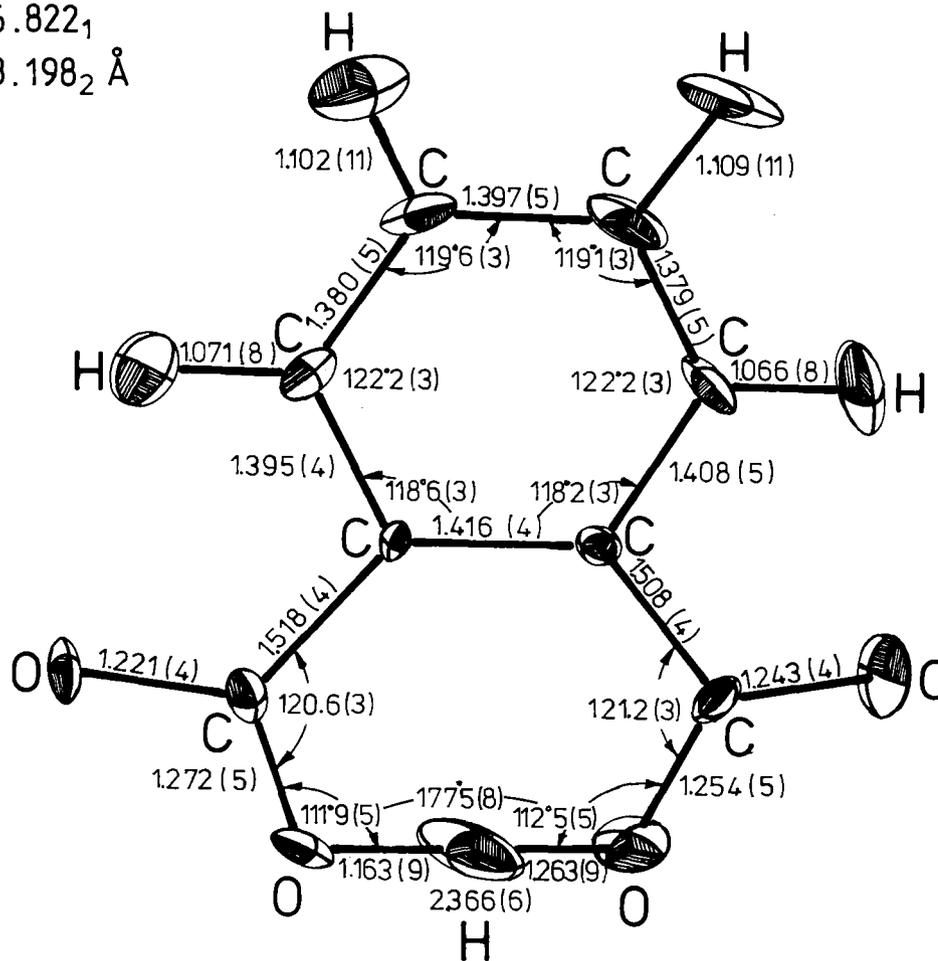
$Pn2_1a$

$z = 4$

$a = 16.837_2$

$b = 6.822_1$

$c = 8.198_2 \text{ \AA}$



Hydrogenphthalat-Ionen

raturkoeffizienten unterstreichen diese Auffassung. Zieht man den mittleren Translationsanteil der Sauerstofftensoren vom Schwingungstensor des Protons jeweils ab, erhält man deutlich entlang der Brückenbindungsrichtung elongierte Ellipsoide.

Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^{\circ}$ ) innerhalb der Wasserstoffbrücken und reduzierte Ellipsoidhalbachsen (RMSD ( $\text{\AA}$ )) der Protonen:

	O-H...O	O-H	H...O	O-H-O	RMSD <sub>  </sub>	RMSD <sub>⊥</sub>	R
CuHP	2.391(2)	1.108(4)	1.290(4)	172.1(4)	0.15	0.06	3.6%
LiHP	2.366(2)	1.163(9)	1.263(9)	177.5(8)	0.14	0.09	5.3%

Während im Kupfersalz nur eine der beiden Karboxylgruppen direkt an das  $\text{Cu}^{++}$  koordiniert ist, tragen im Lithiumsalz neben dem Kristallwasser beide Karboxylgruppen zur koordinativen Umgebung des  $\text{Li}^{+}$ -Ions bei. Die geringfügigen Unterschiede in den Koordinationsgeometrien zu beiden Seiten des LiHP-Moleküls bewirken auch im Lithiumsalz, wenn auch weniger ausgeprägt, eine Asymmetrie der Wasserstoffbrücke.

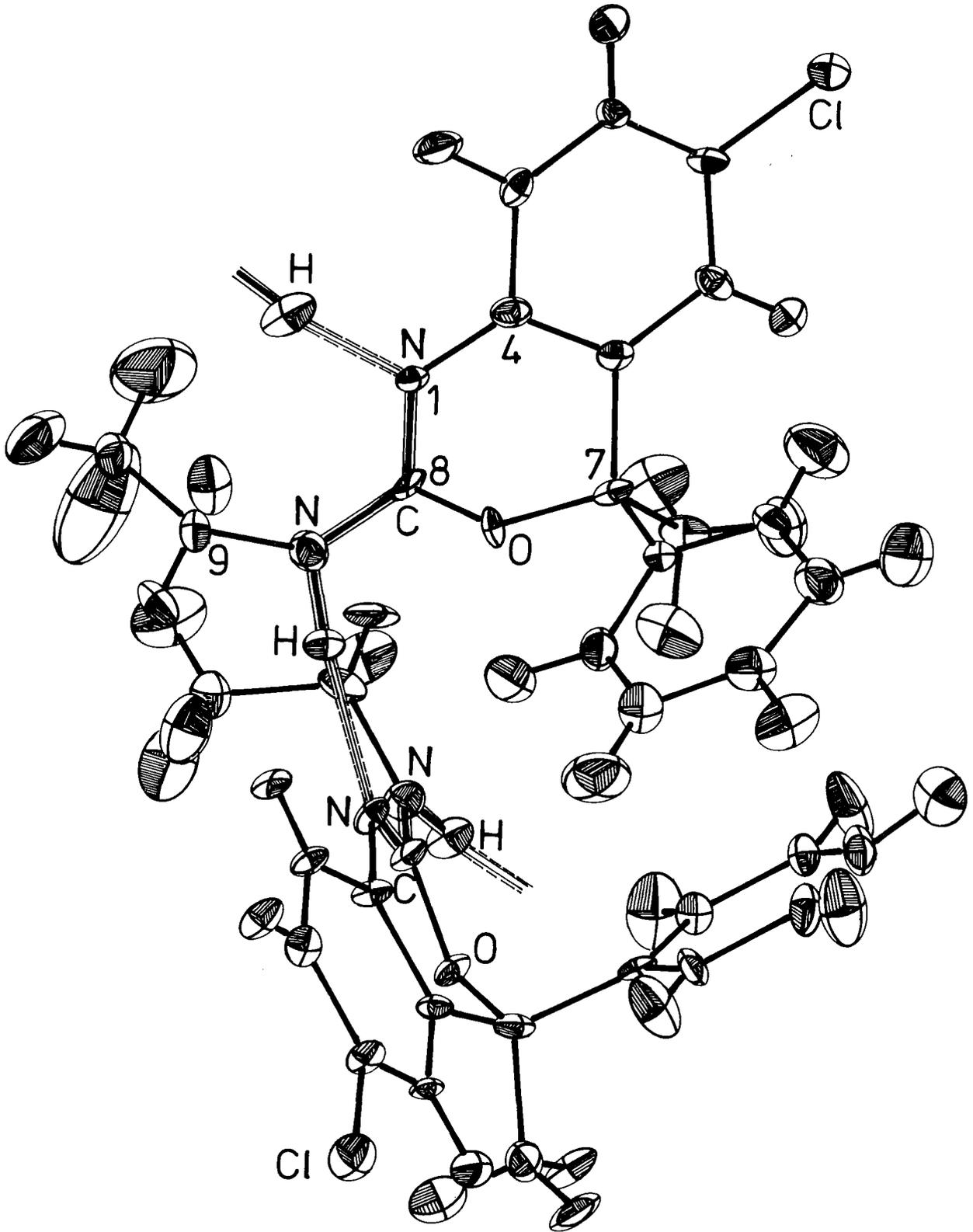
## 5. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke in Etifoxin, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$

H. Bartl<sup>a</sup>, E.F. Paulus<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Hoechst A.G.*

Nach der röntgenographischen Aufklärung der Struktur des Etifoxins durch E.F. Paulus /1/ wurde die vollständige Analyse auch der Protonenlagen durch Neutronenbeugung durchgeführt. Da sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Zelleinheit befinden, blieb die Parametergenauigkeit bei nur 1000 Reflexen bisher beschränkt. Bei dem Präparat handelt es sich um die Base eines beruhigend wirkenden Pharmakons, das sich in klinischer Erprobung befand. Von besonderem Interesse waren die Bindungsverhältnisse im Isoharnstoffsystem,



$C_{17}H_{17}ClN_2O$  : Asymmetrische Einheit

2 Moleküle

die mögliche intermolekulare N-H...N Brücke und die damit verknüpfte Frage nach einer exo- oder endozyklischen Anlage einer C=N Doppelbindung. Für die beiden sehr ähnlich gebauten Moleküle sind die wesentlichen Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) als vorläufiges Ergebnis aufgelistet:

$$\begin{array}{ll}
 \text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O} & a = 8.481(2) \text{ \AA} \quad v = 3086 \text{ \AA}^3 \\
 P2_1/c & b = 17.651(4) \text{ \AA} \quad D = 1.364 \text{ g/cm}^3 \\
 & c = 21.277(5) \text{ \AA} \quad M = 316.8 \\
 & \beta = 104.35(2)^\circ \quad Z = 8
 \end{array}$$

R = 5.2%	Molekül I		Molekül II	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen	Neutronen
O -C(7)	1.453(7)	1.42(1)	1.436(7)	1.48(1)
-C(8)	1.366(8)	1.33(1)	1.355(7)	1.38(1)
N(1)-C(4)	1.387(8)	1.36(1)	1.397(8)	1.39(1)
-C(8)	1.288(8)	1.32(1)	1.328(9)	1.26(1)
N -C(8)	1.332(8)	1.31(1)	1.319(9)	1.35(1)
-C(9)	1.476(9)	1.41(1)	1.465(9)	1.47(1)
-H		1.14(2)		1.05(2)

Das exozyklische Stickstoffatom übernimmt die Donorfunktion in der intermolekularen N-H...N Brücke und bewirkt, daß endozyklisch der C=N Doppelbindungscharakter vorherrscht. Die Asymmetrieverhältnisse in der Wasserstoffbrücke korrespondieren mit den durch Neutronenbeugung ermittelten C-N Längswerten. Die Hauptebenen der Isoharnstoffsysteme sind gegen die angrenzenden Benzolringe um  $15.1^\circ$  bzw.  $14.2^\circ$  gekippt, vermutlich wegen des Sauerstoffs und wegen der tetraedrischen Kohlenstoffatome. Die Moleküle sind in den Kristallen über die Wasserstoffbrücken entlang  $[100]$  gestapelt.

#### Referenzen

/1/ E.F. Paulus, private Mitteilung

6. Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$

H. Bartl<sup>a</sup>, E. Rodek<sup>b</sup>, W. Sterzel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Anorganisch-Chemisches Institut I der  
Universität Frankfurt am Main*

Spektroskopische Untersuchungen an tetragonalem  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  bei 295 und 10 K haben ein Schwingungsspektrum ergeben, das ohne die Kenntnis der Lagen der H-Atome nicht befriedigend gedeutet werden konnte. Die Positionen der H-Atome wurden bei 295 K bestimmt (die Tieftemperaturuntersuchung ist in Vorbereitung).

Für die Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 186 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu  $2\theta = 120^\circ$  ( $\lambda = 1.264 \text{ \AA}$ ) gemessen und mit 2% auf  $\lambda/2$  korrigiert. Auf der Grundlage der Röntgenstruktur (DICKINSON, 1922 /1/, RG P4/mmm, Z = 1) wurden die H-Atome durch Fourier-Methoden ermittelt und die Struktur bis zu einem konventionellen R-Wert von 0.045 verfeinert; die Strukturfaktoren wurden dabei mit der Funktion  $W = 0.5/\text{Max} (0.03 F_{\text{rel}}; \sigma_I)$  gewichtet (HUGHES, 1941 /2/). Die resultierenden Ortsparameter und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen I. und II. angegeben.

Tabelle I. Ortsparameter von  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  in Bruchteilen  
der Elementarzelle ( $\times 10^4$ )

Atom	x/a	y/b	z/c
N	5000	0	5000
H	4210(10)	764(11)	3582(17)
Pd	0	0	0
Cl	2257(2)	2257	0

Aus der Strukturbestimmung ergibt sich eine statistische Verteilung der Wasserstoffatome, wie sie auch in  $(\text{ND}_4)_2\text{PdCl}_4$  gefunden wurde (LARSEN, 1977 /3/). Jedes N-Atom ist mit 8 gleichwertigen H-Atomen koordiniert, die Besetzungsdichte jeder Lage ist 1/2. Die  $\text{NH}_4$ -Gruppe kann nicht als frei rotierend behandelt werden, es bestehen starke Wasserstoff-Brücken zu den Cl-Atomen. Diese Fehlordnung äußert sich nicht in einer Symmetrierniedrigung der Raumgruppe, es gibt keine Anzeichen für eine Überstruktur bei 295 K. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle III. zusammengefaßt.

Tabelle II. Thermische Parameter von  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  in  $\text{Å}^2 \times 10^4$ . Der Temperaturfaktor hat die Form  $\exp\left[-2\sum_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}\right]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
N	251 (12)	462 (15)	262 (11)	0	0	0
H	655 (34)	890 (45)	624 (43)	214 (26)	-171 (32)	129 (34)
Pd	166 (12)	166	195 (17)	0	0	0
Cl	218 (6)	218	438 (9)	-26 (5)	0	0

Tabelle III. Bindungsabstand ( $\text{Å}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) bei  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$

Pd-Cl	2.303 (1)	H- N -H	105.5 (6)
N-H	0.997 (8)	N- H -Cl	175.7 (5)
N-Cl	3.332 (1)	Cl-Pd -Cl	90.00
H-Cl	2.339 (8)		

#### Referenzen

- /1/ R.G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. 44, 2404 (1922)
- /2/ E.W. Hughes, J. Am. Chem. Soc. 63, 1737 (1941)
- /3/ F.K. Larsen, R.W. Berg, Acta Chem. Scand. A31, 375 (1977)

7. Charge and Momentum Density in Cobalt -  
Orthovanadate ( $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) :  
I. Low Temperature Neutron Study of the Crystal  
Structure

H. Fueß<sup>a</sup>, W. Joswig<sup>a</sup>, D. Schwabe<sup>b</sup>, G. Heger<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt*

<sup>b</sup>*Physikalisches Institut der Universität Gießen*

<sup>c</sup>*Institut für Angewandte Kernphysik I, KFZ Karlsruhe*

Cobaltorthovanadate ( $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) undergoes a ferromagnetic transition at 10 K /1/. Ferromagnetism or ferrimagnetism in oxides of the 3d transition metals is an unusual property as most of them are antiferromagnets. We decided therefore to study this compound in parallel by polarized neutrons in order to calculate the momentum density and by the X-N method for a charge density distribution.

Single crystals were grown from the melt by the Czochralski-method. A crystal with dimensions  $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$  along a, b, and c-axis respectively was cut for the polarized neutron experiment at the D3-facility of the ILL, Grenoble /2/. The same specimen was used for a redetermination of the crystal structure.

About 2000 intensities were collected until  $\sin \theta/\lambda = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda = 1.0237 \text{ \AA}$ ) on the four-circle diffractometer P32. The instrument was equipped with a Displex Split-Cycle Refrigerator and the temperature reached was  $(35 \pm 5) \text{ K}$ . Lattice constants refined from 20 well-centered reflections are:  $a = 8.348(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.549(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.057(4) \text{ \AA}$ , space group Abam. An absorption correction was applied to the data ( $\mu_{\text{calc}} = 0.54 \text{ cm}^{-1}$ ) and the transmission factors ranged between 0.842 and 0.904. The data were weighted averaged and resulted in a final set of 823 reflections used for refinement.

Refinement included an isotropic extinction parameter and population parameters for the two independent Co sites and for V. The final R(F) is 0.031.

The occupancy factors are in agreement with complete stoichiometry. The high cation conductivity observed in  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  /3/ cannot be explained by the structure investigation.

#### References

- /1/ H. Fuess, E.F. Bertaut, R. Pauthenet, A. Durif, *Acta Cryst.* **B26**, 2036-2046 (1970)
- /2/ H. Fuess, D. Schwabe, F. Tasset (1978). Unpublished results
- /3/ O.G. Palanne, A.L. Shashi Mohan, A.B. Biswas, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **86A**, 455-463 (1977)

#### 8. Low Temperature Neutron Diffraction Study of a Zinc Silicate (Hemimorphite)

W. Joswig<sup>a</sup>, H. Fueß<sup>a</sup>, Y. Takéuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt*

<sup>b</sup>*Mineralogical Institute, University of Tokyo, Japan*

Careful X-ray structure investigations of the zinc containing silicate mineral hemimorphite  $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (McDonald and Cruickshank, 1967/1/) did not elucidate the role of the hydrogen atoms in the whole silicate framework, especially that of the water molecule. A room temperature neutron study did not allow to locate the water molecule. We therefore studied this mineral at low temperature. 553 symmetry independent reflections were measured on the four-circle diffractometer at 70 K ( $\lambda = 1.0237 \text{ \AA}$ ) with a crystal of  $5 \text{ mm}^3$ . An  $\omega$ -scan method was used and the maximum  $2\theta$  angle was  $106^\circ$ . No change in the overall structure in the space group ( $\text{Imm}2$ ) was detected as compared to room temperature. Refinement included occupation numbers of the hydrogen atoms and the final R-value obtained was  $R(F) = 0.045$ .

The average Zn-O distance in the  $\text{ZnO}_4$ -tetrahedron is  $1.960(4) \text{ \AA}$  and a mean distance of  $1.626(3) \text{ \AA}$  was found for the  $\text{SiO}_4$ -tetrahedron. The hydrogen

position of the hydroxyl group was precisely located. It forms a weak hydrogen bond with the water oxygen as acceptor (Table I). The water molecule occupies a special position at the centre of a cavity formed by 20 oxygen atoms.

Fourier syntheses reveal a certain amount of thermal smearing due to vibration even at that temperature. There is some indication of very weak hydrogen bonds formed with the hydroxyl oxygens (Table I).

Table I. Hydrogen Bonding Scheme ( $\text{\AA}$ )

O-H....O	O-H	O....O	H....O	O-H-O
O(3)-H....W	.98(1)	2.98(1)	2.01(2)	173(1)
W-H....O(3)	.93(1)	3.06(1)	2.17(2)	160(1)

#### Reference

/1/ W.S. McDonald, D.W.J. Cruickshank, Zeitschr. f. Kristallogr. 124, 180 (1967)

#### 9. A Neutron Diffraction Study of a One-Layer Triclinic Chlorite (Penninite)

W. Joswig<sup>a</sup>, H. Fueß<sup>a</sup>, R. Rothbauer<sup>a</sup>, Y. Takéuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt*

<sup>b</sup>*Mineralogical Institute, University of Tokyo, Japan*

The chlorites are a mineral group with layered structure. One layer is built up by alternating talc-like and brucite-like sheets. A great number of polytypes exist due to stacking sequences and of superimposition of the sheets upon other /1/. The relative abundances of the polytypes is explained by electrostatic forces and - as shown by us - by interlayer hydrogen bonds. A well ordered one-layer specimen was chosen for the data collection. The

space group is  $C\bar{1}$  and the lattice constants were refined from neutron data:  $a = 5.3266(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.232(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.399(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.16(1)^\circ$  for a monoclinic shaped cell. The intensity data were collected at room temperature on the facility P110/FR2 ( $\lambda = 0.921 \text{ \AA}$ ) and additional data on D8 at the ILL, Grenoble ( $\lambda = 1.213 \text{ \AA}$ ) About 1000 intensities were collected resulting in a set of 856 unique reflections. The data was corrected for absorption ( $\mu_{\text{calc}} = 0.95 \text{ cm}^{-1}$ ). The refinement (final  $R(F) = .024$ ) included occupation numbers of the hydrogen and the scattering lengths of the cation sites. Refinement only converged for the IIb-4-polytype. No cation ordering could be detected in the talc sheet. The substitution of Mg by Al in the brucite sheet reveals a preference of Al for the site  $M_b(2)$ .

The tilting modes of the O-H dipoles in forming hydrogen bonds with acceptor oxygen atoms of the silicate sheet (Table I) give rise to a distortion of the electrostatic field from the tetrahedral configuration (Fig. 1). This distortion is evenly distributed for the cases Ib and IIb over the whole brucite sheet, while in Ia and IIa polytypes the distortion are not identical. The hydrogen bonding scheme is therefore an explanation why Ib and IIb polytypes occur more frequently in nature, than the Ia, IIa types.

Table I Hydrogen bonds: distances ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ )

(D: Donor in brucite sheet,  
A: Acceptor in talc sheet).

D-H....A	D-H	D....A	H....A	D-H-A
O(7)-H(2)....O(5)	0.957(4)	2.915(2)	1.984(4)	169.0(2)
O(8)-H(3)....O(3)	0.962(4)	2.916(2)	1.979(4)	169.1(2)
O(9)-H(4)....O(4)	0.955(4)	2.906(2)	1.974(4)	169.7(2)

#### References

- /1/ R.E. Brown, S.W. Bailey, Amer. Mineral. 47, 819-850 (1962)
- /2/ W. Joswig, H. Fuess, R. Rothbauer, Y. Takéuchi, Int. Cong. Miner., Nowosibirsk (1978)

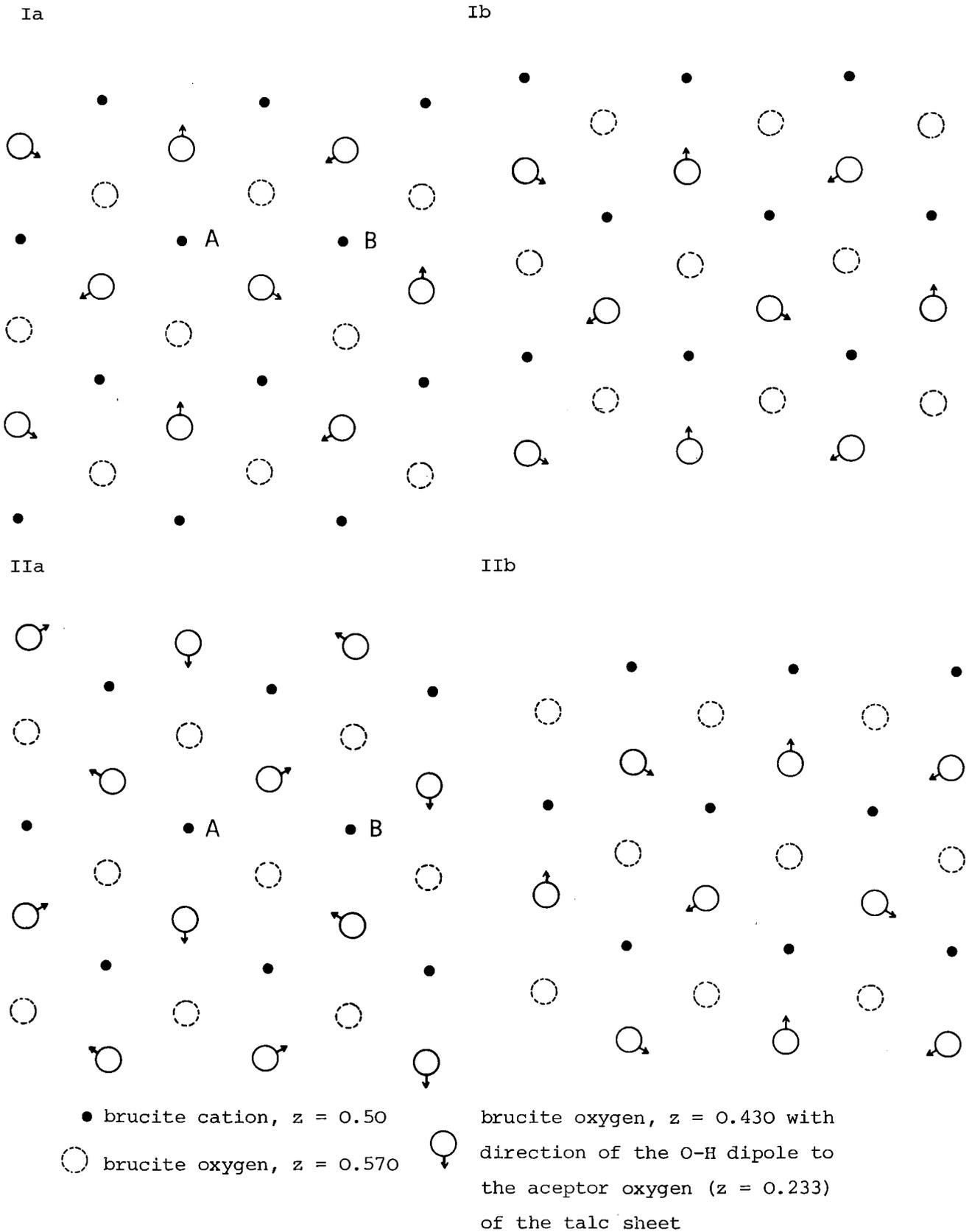


Fig. 1. Tilting modes of the O-H dipoles in direction to the acceptor oxygens of the talc sheet shown for the four chlorite layer types projected along  $c^+$ .

10. Neutron Diffraction Studies on the Ferroelectric  
Phase of  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$

B.O. Hildmann<sup>a</sup>, Th. Hahn<sup>a</sup>, G. Heger<sup>b</sup>, W. Kurtz<sup>a</sup>, and H. Arnold<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

<sup>b</sup> Institut für Angewandte Kernphysik I, KFZ Karlsruhe

Lithium ammonium sulfate (LAS) exhibits an  $[\text{LiSO}_4]^-$  tetrahedral framework of "Icmm"-type /1/. In these structures each tetrahedron shares vertices with 4 neighbouring tetrahedra. Under normal pressure LAS has two phase transformations at  $186^\circ\text{C}$  and  $10^\circ\text{C}$  with interesting ferroic properties. It has been shown that the middle-temperature phase II ( $186^\circ\text{C} > T > 10^\circ\text{C}$ ) exhibits ferroelectric response /2/ and the low-temperature phase III ( $T < 10^\circ\text{C}$ ) ferroelastic response /3, 4/. The ferroelectric phase II has the space group  $\text{Pc}2_1n$  ( $\underline{a} = 9.129 \text{ \AA}$ ,  $\underline{b} = 5.279 \text{ \AA}$ ,  $\underline{c} = 8.774 \text{ \AA}$ ) and its structure has been determined by Dollase /5/ with X-rays. The H-positions, however, had not been located in this study. It has been demonstrated /6/ that during switching of the ferroelectric domains the S- and Li-tetrahedra rotate around the  $\underline{c}$ -axis.

To understand the ferroic properties of LAS detailed structural data including positional and thermal parameters of the protons are of great interest.

In addition to detailed X-ray single-crystal work, neutron diffraction studies have been carried out at room-temperature. 882 reflection intensities have been measured up to  $2\theta = 85^\circ$  on the four-circle diffractometer P110 ( $\lambda = 0.9219 \text{ \AA}$ ) (730 reflections  $I > 2\sigma(I)$ ). Lorentz and absorption corrections /7/ have been applied to the measured intensities using the experimentally determined effective linear absorption coefficient  $\mu_{\text{LAS}}(\lambda = 0.9219 \text{ \AA}) = 1.90\text{cm}^{-1}$ . Fourier analysis revealed clearly the H-positions. The refinement of the structure (650 independent reflection intensities) with anisotropic temperature factors for the oxygen atoms only (all others isotropic) lead to an  $R_F$ -value of 11% (unit weight). H-positions and N-H distances are given in Table I. The  $[\text{NH}_4]^+$ -tetrahedron is located in the cavities of the framework. Figure 1 shows one layer of the  $[\text{LiSO}_4]^-$ -tetrahedral framework and the

position of the  $[\text{NH}_4]^+$ -tetrahedron.

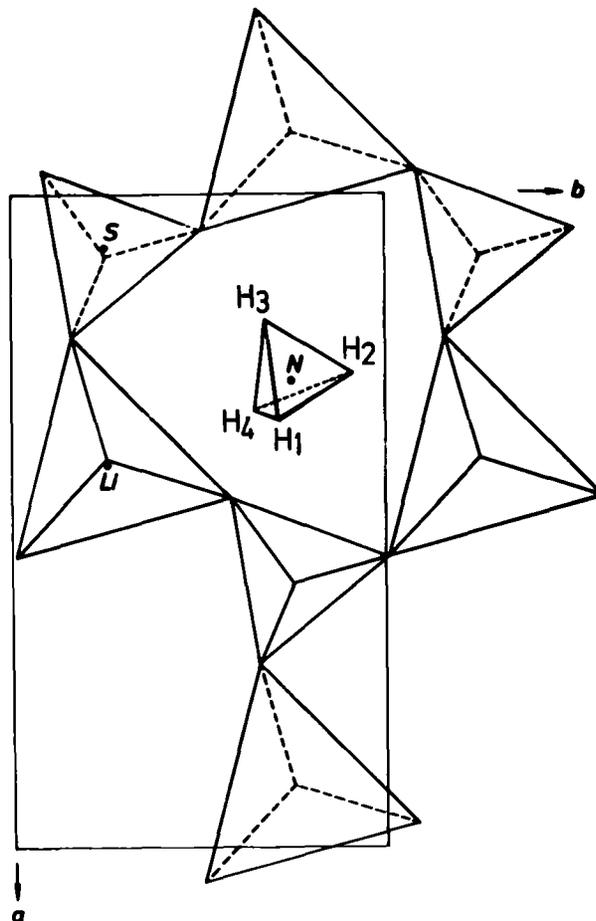


Fig.1. Structure of the ferroelectric middle-temperature phase II of  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ . Structure after Dollase /5/, H-positions by neutron diffraction (this work).

Further refinement of the structure and discussions on N-H...O hydrogen bonding are in progress.

Table I H-positions, bond-length and angles

	x	y	z	u	Bonds	Length	Bonds	Angle
N	.2856 (4)	.7396 (29)	-.0007 (4)	.0161 (8)	N-H1	.9919 Å	H1-N-H2	111.5°
H1	.3465 (20)	.7155 (47)	.0918 (20)	.048 (4)	N-H2	.9410 Å	H1-N-H3	113.8°
H2	.2740 (29)	.9124 (58)	-.0241 (30)	.066 (6)	N-H3	.9183 Å	H1-N-H4	108.2°
H3	.1922 (23)	.6768 (48)	.0084 (22)	.051 (4)	N-H4	.9764 Å	H2-N-H3	105.3°
H4	.3318 (23)	.6483 (51)	-.0847 (23)	.053 (4)			H2-N-H4	111.2°
							H3-N-H4	106.8°

References

- /1/ Th. Hahn, G. Lohre and S.J. Chung, *Naturw.* 56, 459 (1969)
- /2/ T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Ito and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* 39, 845 (1975)
- /3/ B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross and R.E. Newnham, *Appl. Phys. Lett.* 27, 103 (1975)
- /4/ K.S. Aleksandrov, I.P. Aleksandrova, L.I. Zherebtsova, A.I. Kruglik, A.I. Krupnyi, S.V. Mel'nikova, V.E. Shneider, and L.A. Shuvalov, *Jzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 39, 943 (1975)
- /5/ W.A. Dollase, *Acta Cryst.* B25, 2298 (1969)
- /6/ B.O. Hildmann, H. Klapper, and Th. Hahn, *Z. Krist.* 146, 153 (1977)
- /7/ C.T. Prewitt, *Z. Krist.* 122, 24 (1965)

Support by the "Landesamt für Forschung" des Landes Nordrhein-Westfalen is gratefully acknowledged.

11. Phases and Phase Transitions of Bis(alkylammonium)  
Tetrachloromanganates(II)

*W. Depmeier*

*FB Chemie der Universität Konstanz*

Bis(alkylammonium) tetrachloromanganates(II) belong to the  $K_2NiF_4$  structure-type and have been regarded as two-dimensional perovskites. The marked two-dimensionality connected with magnetism and lattice dynamics has attracted much attention in the last years /1/. Another interesting feature is the fact that these compounds undergo various structural phase transitions /2/, which

are triggered by a cooperation of

- a) reorientations of disordered or ordered N-H...Cl hydrogen bonds
- b) changes of the "tilt system" of the perovskite layers
- c) interactions of the alkyl-chains.

The structure of  $\beta$ -Bis(ethylammonium)tetrachloromanganate(II) was determined at room temperature using neutrons of 1.0327 Å (Cu(311) monochromator) at the four-circle diffractometer P32. With 629 unique reflexions and 110 parameters (anisotropic temperatures for all atoms) the refinement converged at  $R = 0.088$ . This value is quite typical for this type of structures with disordered alkyl-chains and high hydrogen content (incoherent scattering of hydrogen). Figure 1 shows a part of this structure. Recent investigations focus on the various phases of the propyl-compound, which is distinguished by its exhibition of commensurate ( $\epsilon$ -) and incommensurate ( $\gamma$ -) superstructures. Figure 2 shows the range of existence for the various phases of the propyl-compound. At present two data sets of the  $\beta$ - and  $\gamma$ - phase are under evaluation.

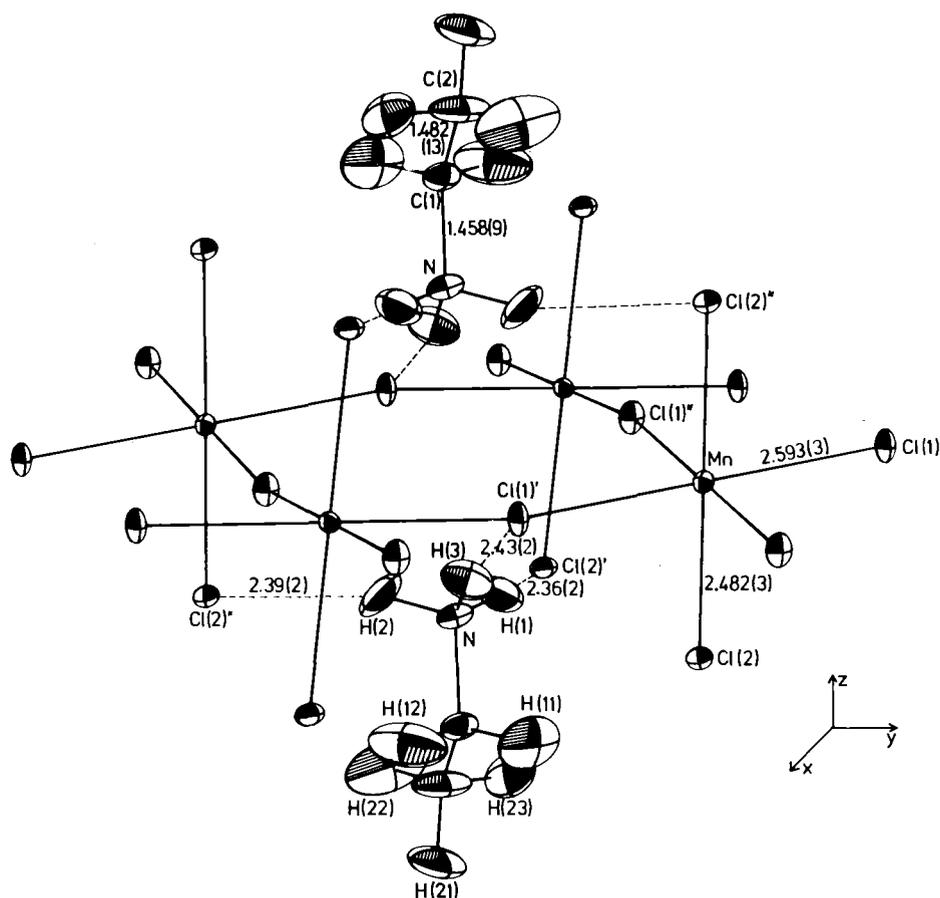


Fig. 1. Part of the room temperature structure of  $\beta$ -( $C_2H_5NH_3$ )<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> illustrating the N-H...Cl bonding scheme (ORTEP plot /4/)

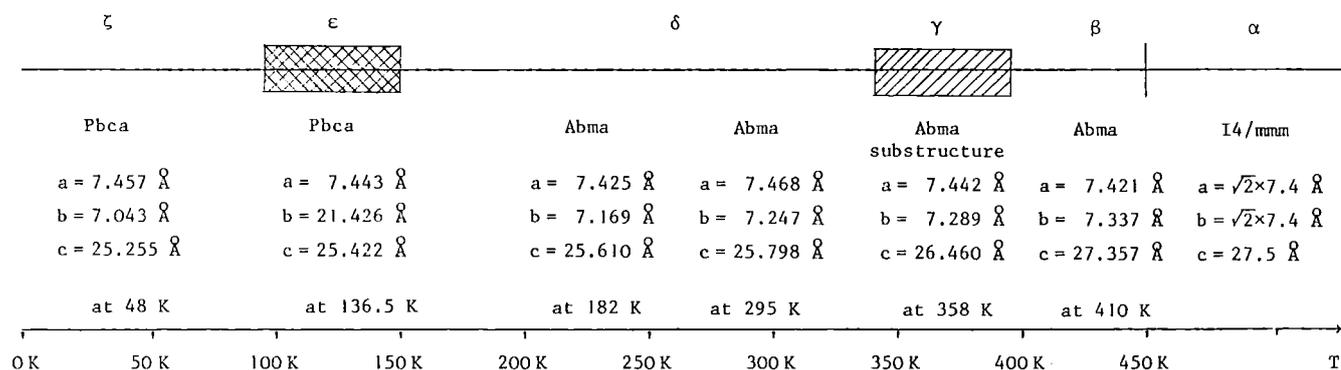


Fig. 2. Various phases of  $(C_3H_7NH_3)_2MnCl_4$

#### References

- /1/ H. Arend, W. Huber, F.H. Mischgofsky, G.K. Richter-van Leeuwen, *J. Crystal Growth*, 43, 213 - 223 (1978)
- /2/ W. Depmeier, J. Felsche, G. Wildermuth, *J. Solid State Chem.*, 21, 57 - 65 (1977)
- /3/ W. Depmeier, G. Heger, *Acta Cryst.*, B34, 1698 - 1700 (1978)
- /4/ C.K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965)

12. Structural Investigations of Schlippe's Salt  
 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$  by Means of Neutron Diffraction

H. Guth<sup>a,b</sup>, G. Heger<sup>a</sup>, A. Preisinger<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Angewandte Kernphysik I,*

*KFZ Karlsruhe*

<sup>b</sup> *Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe*

<sup>c</sup> *Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie  
der Technischen Universität Wien*

For a more detailed study of O-H...S/O-D...S bonds  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$  (called Schlippe's salt) has been chosen from several hydrated salts containing hydrogen bonds.  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$  crystallized in the cubic space group  $\text{P}2_13$  with  $a = 11.959(3) \text{ \AA}$  and  $Z = 4$ . The sample crystal, cut to a (100) cube (edge length: 4mm), has been quenched in liquid nitrogen to reduce extinction effects. The intensities of about 2400 reflections with  $h, k, l \geq 0$  and  $\sin\theta/\lambda_n \leq 0.694 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda_n = 0.926 \text{ \AA}$ ) have been measured on the automatic four-circle diffractometer P110. Equivalent reflections were averaged. The resulting data set consists out of 912 symmetrically independent reflections.

Full-matrix least-squares refinement was started with the atomic parameters from the X-ray structure analysis /1/. Scattering lengths from Willis /2/ were used. Positional and anisotropic thermal parameters as well as a scale factor and an isotropic extinction parameter were refined using unit weights. The final reliability factor was  $R_F = 0.058$ . The resulting atomic coordinates are given in table II. of /1/.

Schlippe's salt exhibits an extensive hydrogen bond system between the water molecules and the sulfur atoms of the  $\text{SbS}_4$  group. Fig. 1. shows the coordination around the three symmetrically independent  $\text{D}_2\text{O}$  molecules.  $\text{D}_2\text{O}(1)$  and  $\text{D}_2\text{O}(2)$  are bonded to two sodium ions and have approximately tetrahedral environments, while  $\text{D}_2\text{O}(3)$  is bonded only to one sodium ion. The O-D bond lengths and the D-O-D angles vary in the usual range. Four essentially linear O-D...S bonds and one O-D...O bond, also approximately linear, are observed.

The D...S bonds and D...O distances of these bonds are 0.4 - 0.5 Å shorter than the sum of the van der Waals radii (H(D): 1.0 Å /3/, S: 1.8 Å, O: 1.4 Å /4/) and therefore fulfill the operational criterion of /5/ for hydrogen bonding. The deuterium D(6) of D<sub>2</sub>O(3) does not fulfill this criterion. It has weak interactions with two sulfurs D(6)...S(1) and D(6)...S(2).

However, O-D stretching frequencies derived from Raman spectra of Schlippe's salt /6/ indicate that all deuterium atoms of the compound are involved in hydrogen bonds. Therefore the D(6)...S(1), S(2) interaction is interpreted as a weak, bifurcated hydrogen bond.

For a more precise analysis of this special O-D...S hydrogen bond three-dimensional intensity data have been collected at 100 K. The structure refinement so far yields no remarkable differences of the structural features between room temperature and 100 K.

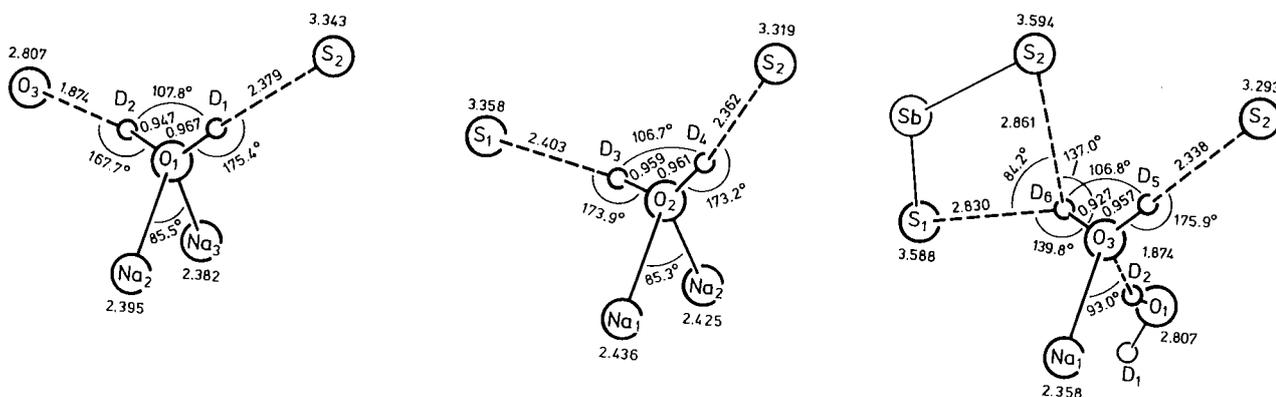


Fig. 1. Coordination of the D<sub>2</sub>O molecules in Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> · 9D<sub>2</sub>O  
 (a) for D<sub>2</sub>O(1) (b) for D<sub>2</sub>O(2) (c) for D<sub>2</sub>O(3)

#### References

- /1/ A. Preisinger, K. Mereiter, H. Guth, Hydrogen Bonds in Schlippe's Salt, to be published in Acta Crystallogr.
- /2/ B.T.M. Willis, Chemical Applications of Thermal Neutrons Scattering, Oxford: Clarendon Press (1973)
- /3/ W.H. Baur, Acta Cryst. B28, 1456 - 1465 (1972)
- /4/ A. Bondi, J. Phys. Chem 68, 441 - 451 (1964)

- /5/ W.C. Hamilton, J.A. Ibers, Hydrogen bonding in solids, pp. 14 - 16.  
New York: Benjamin (1968)
- /6/ W. Mikenda, A. Preisinger. In preparation (1978)

13. Die Struktur der Hochtemperatur- $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  und der Jahn-Teller-induzierte  $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang - Eine Neutronenbeugungs-Untersuchung

S. Klein, D. Reinen

Sonderforschungsbereich 127 und Fachbereich Chemie der  
Universität Marburg

Kupfer-Blei-Nitrokomplexe  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  ( $\text{A}^{\text{I}}$ : K, Rb, Tl, Cs) unterliegen mehrstufigen Phasenübergängen. Die Tieftemperatur- $\gamma$ -Modifikationen sind durch eine antiferrodistortive Ordnung tetragonal geweiteter  $\text{CuN}_6$ -Oktaeder gekennzeichnet /1,2/. Die  $\beta(\beta')$ -Modifikationen unterliegen einem planar-dynamischen Jahn-Teller-Effekt /3/, während die Hochtemperatur- $\alpha$ -Phasen eine dreidimensionale Dynamik zeigen. In dieser Arbeit /4/ wurde mit Hilfe der Neutronenbeugung die Struktur der sich bei 391 K einstellenden  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  bestimmt und der  $\beta$ -Phasenübergang untersucht.

Tabelle I. Interatomare Abstände (pm) und Winkel von  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$

	$\alpha$ -Modifikation	$\beta'$ -Modifikation <sup>+</sup>
Cu - N	217.4 (7)	217.7 (7)
Pb - O	282.6 (9)	285.5 (9)
Cs - O	321.9 (9)	321.7 (4)
N - O	126.7 (8)	124.2 (9)
$\angle$ (O-N-O)	113.8 (9) <sup>o</sup>	116.7 (9) <sup>o</sup>

<sup>+</sup> gemittelte Bindungsabstände

In Tabelle I. sind die interatomaren Abstände und Winkel der in der Raumgruppe Fm3 kristallisierenden Phase bei 420 K im Vergleich zur  $\beta'$ -Modifikation angegeben. Abb. 1. zeigt die Geometrie der  $\text{CuN}_6$ -Polyeder.

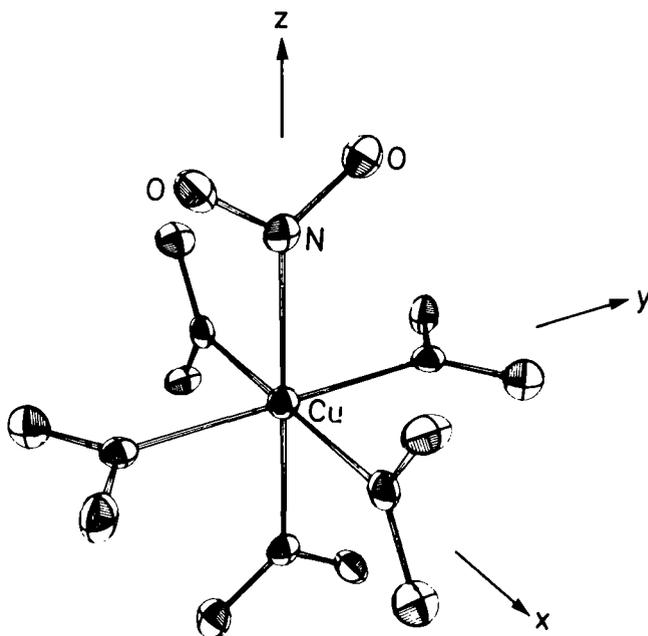


Abb. 1.  $\text{CuN}_6$ -Polyeder in der Hochtemperatur- $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$

#### Referenzen

- /1/  $\gamma\text{-K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ : Y. Noda, M. Mori und Y. Yamada: Solid State Commun. 19, 1071 (1976) und im Druck
- /2/  $\gamma\text{-Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ : S. Klein und D. Reinen, in Vorbereitung
- /3/  $\beta'\text{-Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ : D. Mullen, G. Heger und D. Reinen: Solid State Commun. 17, 1249 (1975) (In diesem Artikel sind  $\beta$  und  $\beta'$  zu vertauschen)
- /4/ S. Klein und D. Reinen, J. Solid State Chem., im Druck (1978)

14. Über die Strukturen der  $\text{CuZrF}_6$ -Modifikationen -  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristall-  
pulvern

V. Propach, D. Reinen, F. Steffens<sup>+</sup>

Sonderforschungsbereich 127 und Fachbereich Chemie der Universität  
Marburg

$\text{CuZrF}_6$  zeigt mehrstufige Übergänge von einer (vermutlich) triklinen  $\gamma$ - zu einer trigonalen  $\beta$ -Modifikation (353 K) und schließlich zu einer kubischen Hochtemperatur- $\alpha$ -Phase (383 K) /1/. Alle Modifikationen enthalten Oktaeder in dreidimensionaler Eckenverknüpfung, deren Zentren alternierend durch  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$  besetzt sind. Die Strukturen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikationen entsprechen dem trigonalen  $\text{LiSbF}_6$ -Typ bzw. einer niedrigersymmetrischen Variante dieses Typs mit statischer Jahn-Teller-Verzerrung der  $\text{CuF}_6$ -Oktaeder. Für  $\gamma$ - $\text{CuZrF}_6$  wird die Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  vorgeschlagen /2/. Die vermutliche Raumgruppe der  $\alpha$ -Modifikation bei 393 K ist  $Fm\bar{3}$ . Die immer noch statisch deformierten  $\text{CuF}_6$ -Polyeder sind mit ihren langen Vorzugsachsen statistisch über die drei Raumrichtungen in der kubischen Struktur verteilt /2/. Spektroskopische Messungen sprechen für einen weiteren Phasenübergang bei ca. 460 K, der in die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  führt und mit einem Wechsel zu dynamisch verzerrten  $\text{CuF}_6$ -Polyedern verknüpft ist.

Referenzen

- /1/ D. Reinen u. F. Steffens: Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1978)  
/2/ V. Propach u. F. Steffens: Z. Naturforsch. 33b, 268 (1978)

<sup>+</sup> Wir danken Herrn S. Klein für die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme.

15. Untersuchung des tetragonalen Phasenübergangs von  $\text{RbCaF}_3$  mit Neutronen-Pulverdiffraktometrie

*J. Maetz, M. Müllner, H. Jex*

*Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main*

$\text{RbCaF}_3$  ist bei Zimmertemperatur ein kubischer Perowskit. Bei ca. 197 K geht die Verbindung aufgrund einer Drehung der  $\text{CaF}_6$ -Oktaeder in eine tetragonale Phase über. Ordnungsparameter des Phasenüberganges ist der Drehwinkel der  $\text{CaF}_6$ -Oktaeder aus der kubischen Position. Als sekundärer Ordnungsparameter wird eine Aufspaltung der Gitterkonstanten beobachtet.

Beim kubisch-tetragonalen Phasenübergang ist grundsätzlich mit der Bildung von Domänen zu rechnen; dies führt bei Einkristallmessungen zu erheblichen Schwierigkeiten, insbesondere, da eine temperaturabhängige Veränderung der Domänenvolumina beobachtet werden konnte /1/. Unter diesen Umständen liegt es nahe, den strukturellen Phasenübergang mit Pulvermessungen zu untersuchen.

Die Messungen wurden am Neutronendiffraktometer ND3 im Temperaturbereich von 60 K bis 296 K durchgeführt. Mit einer Strukturverfeinerung durch Profilanalyse der Beugungsdiagramme wurden die beiden Ordnungsparameter, der Drehwinkel der  $\text{CaF}_6$ -Molekülgruppe und die Gitterkonstantenaufspaltung, gleichzeitig bestimmt.

Unterhalb des Phasenübergangs bis etwa 100 K läßt sich der Drehwinkel  $\psi$  gut durch das Gesetz  $\psi = \psi_0 (T_0 - T)^\beta$  beschreiben, wobei  $\psi_0 = 2.24(3)^\circ$ ,  $T_0 = 197(1)$  K und  $\beta = 0.25(1)$  ist. Dieses Resultat stimmt gut mit einem Meßwert von Halliburton et al. /2/ überein, der bei 77 K aus EPR-Messungen  $\psi = 7.1^\circ$  erhielt, während sich aus unserer Messung  $7.4(1)^\circ$  ergibt. Eine theoretische Betrachtung /3/ verknüpft die beiden Ordnungsparameter durch  $(c - a)/a = 1.5 \psi^2$ . Unsere Messung der Gitterkonstantenaufspaltung (Abb. 1.) deckt sich gut mit einer Röntgen-Messung /4/. Trägt man aber  $(c - a)/a$  gegen  $\psi^2$  auf, so zeigt sich, daß die erwähnte Theorie nicht anwendbar ist. Aus der Gitterkonstantenmessung erhält man dann einen anderen kritischen Exponenten als aus der Messung des Drehwinkels.

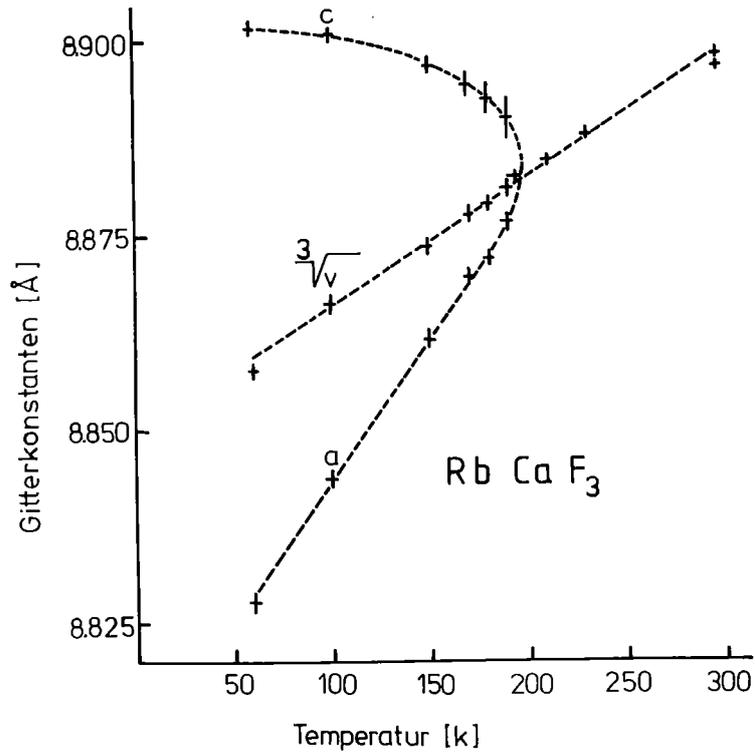


Abb. 1. Gitterkonstanten von RbCaF<sub>3</sub>

Als weiteres Resultat der Strukturverfeinerung zeigte sich eine auffallende Anomalie der Bindungslängen, die in Abb. 2. dargestellt ist.

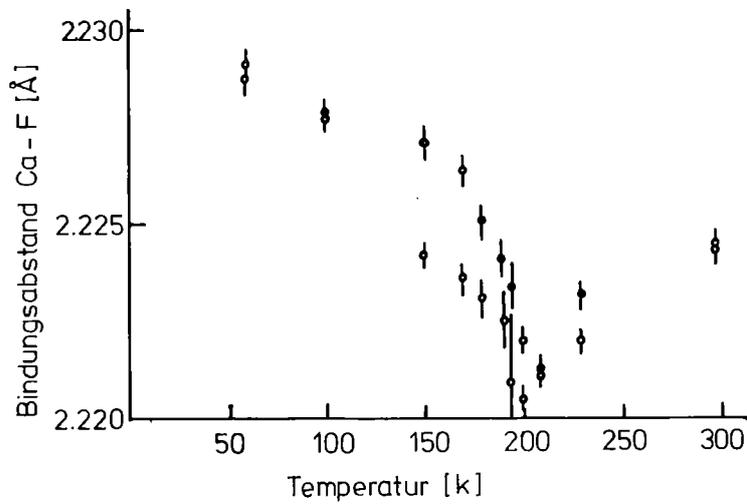


Abb. 2. Bindungsabstand Ca-F. Die ausgefüllten Punkte entsprechen der Bindungslänge in der Drehebene, die offenen der Bindungslänge in der Drehachse.

Am Phasenübergang besteht ein ausgeprägtes Minimum des Bindungsabstandes. Ein Vergleich mit  $\text{CaF}_2$  zeigt, daß in  $\text{RbCaF}_3$  eine außerordentlich starke Deformation der Ionen vorliegt, die am Phasenübergang maximal ist und im Verlauf des Phasenüberganges reduziert wird.

Darüberhinaus ergab sich für  $\text{RbCaF}_3$  in der kubischen Phase eine starke Anisotropie der Temperaturfaktoren des Fluors (Abb. 3). Diese Anisotropie ist so ausgeprägt, daß man durchaus von Drehschwingungen der  $\text{CaF}_6$ -Oktaeder sprechen kann. Bei Zimmertemperatur ergäbe sich demnach eine mittlere dynamische Drehung von  $5.1^\circ$ . Diese Drehschwingung friert mit dem Phasenübergang ein.

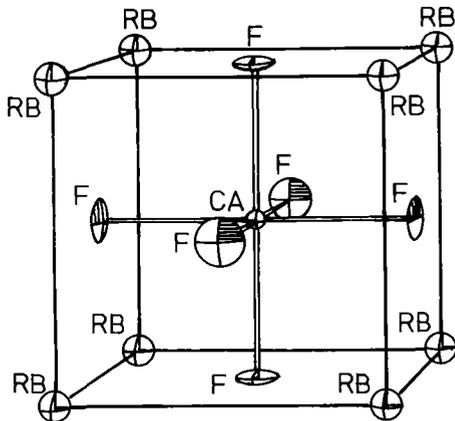


Abb. 3. Schwingungsellipsoide von  $\text{RbCaF}_3$  bei 296 K

#### Referenzen

- /1/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, K. Peters,  
zur Veröffentlichung eingereicht
- /2/ L.E. Halliburton, E. Sonder,  
Sol. State Comm. 21, 445 (1977)
- /3/ J.J. Rousseau, M. Rousseau, J.C. Fayet,  
phys. stat. sol. b 73, 625 (1976)
- /4/ C. Ridou, M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Nouet, A. Zarembowitch,  
Ferroelectrics 12, 199 (1976)

16. Untersuchungen zu den Strukturdaten von  $\text{KMgF}_3$

H. Jex, E. Scheich

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

$\text{KMgF}_3$  bildet ein Perowskit Gitter, über dessen strukturelle Parameter aus Röntgenuntersuchungen kontroverse Ergebnisse vorliegen. W.L.W. Ludekens et al. /1/ geben eine monokline Struktur mit  $a=b=c=8.00 \text{ kX}$  und  $\beta=91^\circ 18'$  an, während H. Remy et al. /2/ eine kubische Struktur mit  $a=397.3 \text{ pm}$  finden. Unsere Diffraktionsexperimente mit Neutronen sollten zur Klärung der folgenden Fragen beitragen: Struktur bei Zimmertemperatur, Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen, anisotrope Temperaturparameter. Außerdem haben wir  $\text{KMgF}_3$  für Vergleiche in der Reihe  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{RbCaF}_3$ , gewählt, in der sowohl Kristalle mit strukturellen als auch magnetischen Phasenübergängen vorkommen. Es wurden sieben Pulverdiagramme zwischen 20 K und Zimmertemperatur am Diffraktometer ND3 im Winkelbereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$  mit 41 Reflexen aufgenommen und durch Profilanalyse ausgewertet.

Wir finden für  $\text{KMgF}_3$  ein kubisches Gitter über den gesamten vermessenen Temperaturbereich. Bei Zimmertemperatur beträgt die Gitterkonstante  $a = 398.62(1) \text{ pm}$ . Die Tabelle I. gibt die Anisotropie der Fluorschwingungen bei 300 K im Vergleich zu anderen Fluor-Perowskiten an.

Tabelle I. : Anisotrope Temperaturparameter des F bei 300 K

Kristall	Anisotropie $B_{11}/B_{33}$	$B_{11} [10^4 \text{ pm}^2]$
$\text{KMgF}_3$	5.7	0.97
$\text{RbCaF}_3$ /3/	7.4	3.35
$\text{KMnF}_3$ /4/	5.1	2.72

Referenzen

- /1/ W.L.W. Ludekens, A.J.E. Welch, Acta Cryst. 5, 841 (1952)
- /2/ H. Remy, F. Hansen, Z. anorg. allg. Chem. 283, 277 (1956)
- /3/ J. Maetz, Dissertation Universität Frankfurt am Main (1978)
- /4/ G.M. Meyer, R.J. Nelmes, J. Hutton, Proceedings Int. Conf. on Lattice Dynamics, Paris (1977), M. Balkanski ed. Flammarion, p. 652

17. Kristallstruktur von  $\text{TlPd}_3\text{O}_4$

M. Müllner<sup>a</sup>, G. Thiele<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt*

<sup>b</sup> *Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen*

Im Rahmen der Untersuchungen an ternären Oxiden des Palladiums und Platins wurde von Zöllner /1/ eine kubische Verbindung der Zusammensetzung  $\text{TlPd}_3\text{O}_4$  präpariert. Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung  $\text{M}_x\text{E}_3\text{O}_4$  (E = Pd, Pt; M = Li, Na, Mg;  $0 \leq x \leq 1$ ) spielen in zunehmendem Maße eine wichtige Rolle in der Technik, da sie sich einmal durch hohe Schmelz- und Zersetzungspunkte sowie Inaktivität gegenüber aggressiven Chemikalien auszeichnen, andererseits aber eine hohe, aus den Besonderheiten der Kristallstruktur zu erklärende elektrische Leitfähigkeit und elektrokatalytische Wirksamkeit besitzen. Sie werden deshalb als Coatings für Metallelektroden bei verschiedenen elektrochemischen Prozessen verwendet. Eine Strukturbestimmung von  $\text{TlPd}_3\text{O}_4$  erschien daher von besonderem Interesse. Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulverproben zeigten, daß eine  $\text{CaF}_2$ -Defektstruktur vorlag /2/. Eine exakte Festlegung der Raumgruppe und der Strukturparameter aus dem Röntgenpulverdiagramm war nicht möglich. Deshalb wurde am Diffraktometer ND3 ein Neutronenbeugungsdiagramm aufgenommen und durch Profilanalyse die Struktur und die Gitterparameter von  $\text{TlPd}_3\text{O}_4$  mit einer Anpassungsgenauigkeit der integralen Intensitäten von  $R = 3.5\%$  bestimmt /3/. Es liegt ein flächenzentriert kubisches Gitter mit  $a = 9.5807(7) \text{ \AA}$  vor, das durch die Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  beschrieben wird, eine von den ternären Oxiden des Palladiums und Platins, trotz gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, abweichende Kristallstruktur. In der Elementarzelle des  $\text{TlPd}_3\text{O}_4$  bilden Palladium und Thallium eine in jeder Richtung verdoppelte  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Anordnung, wobei der Sauerstoff die Hälfte aller Tetraederlücken in Art einer  $\text{CaF}_2$ -Defektstruktur besetzt.

Referenzen

- /1/ C. Zöllner, Universität Erlangen, Dissertation 1976  
/2/ C. Zöllner, G. Thiele, M. Müllner, Z. anorg. allg. Chemie (1978) im Druck  
/3/ M. Müllner, G. Thiele, Z. anorg. allg. Chemie (1978) im Druck

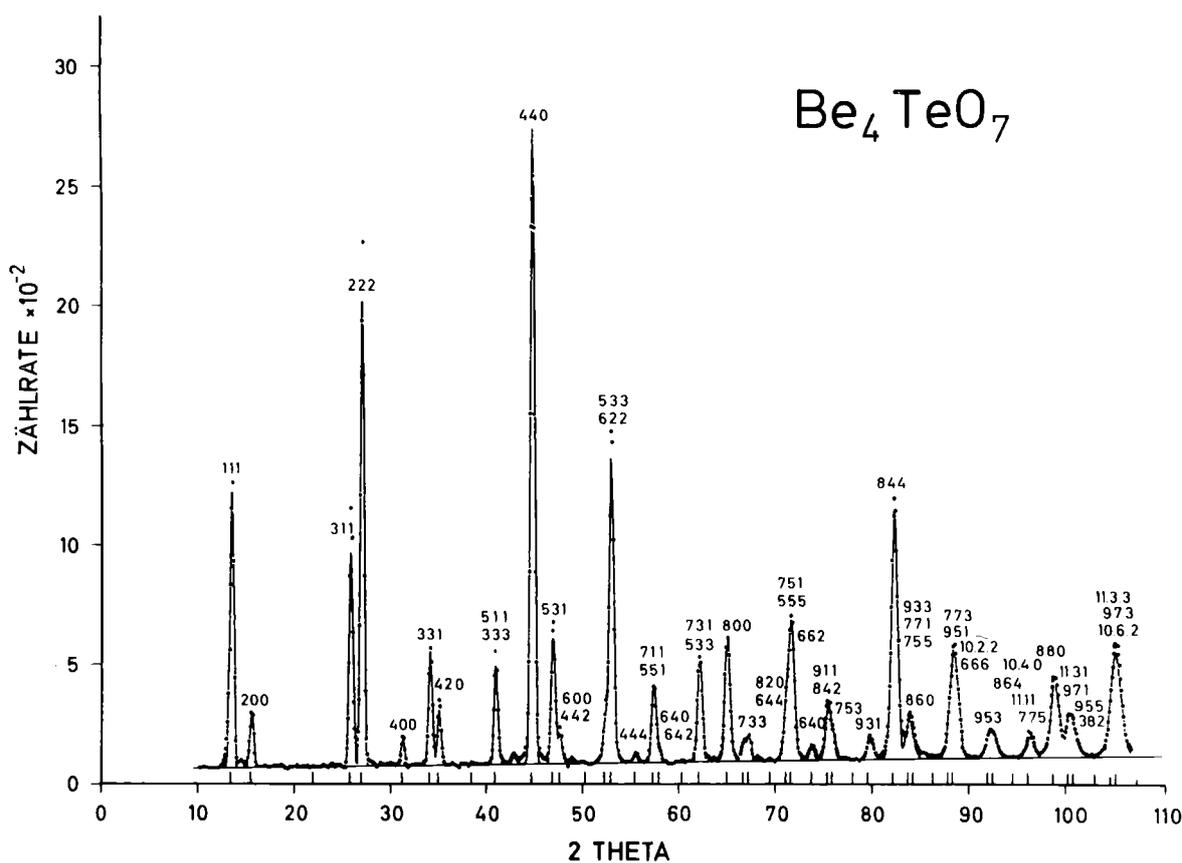
18. Kristallstruktur von  $\text{Be}_4\text{TeO}_7$

M. Trömel<sup>a</sup>, J. Maetz<sup>b</sup>, M. Müllner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main

<sup>b</sup> Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

Die Kristallstruktur dieser Verbindung konnte definitiv erst aus den Neutronenbeugungsdaten ermittelt werden, die wir am Pulverdiffraktometer ND3 gemessen haben. Durch kombinierte Auswertung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten erhielten wir folgendes Strukturmodell: die Verbindung kristallisiert kubisch flächenzentriert, Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , mit  $a = 7.577(4)$  Å. Atomlagen, Bindungsabstände und -winkel sowie isotrope Temperaturfaktoren sind in der Publikation /1/ aufgeführt. Die hochsymmetrische Struktur, die formal wie eine Zinkblendestruktur mit  $\text{Be}_4\text{O}$ - und  $\text{TeO}_6$ -Baueinheiten aufgefaßt werden kann, ist wegen der Verknüpfungsart von tetraedrischen und oktaedrischen Koordinationspolyedern von einigem kristallchemischen Interesse.



Referenzen

/1/ M. Trömel, J. Maetz, M. Müllner, Acta Cryst. B 33, 3959 (1977)

19. Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$

M. Trömel<sup>a</sup>, J. Maetz<sup>b</sup>, M. Müllner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main

<sup>b</sup> Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

Für diese Verbindung war die Bestimmung der Leichtatomlagen von Interesse, da nur Pulverpräparate verfügbar sind und die Li-Positionen bislang nicht ausreichend gesichert waren. Die Neutronenbeugungsuntersuchung mußte an einem Präparat ausgeführt werden, das noch kleine Mengen  $\text{LiO}_2$  enthielt, da  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$  frei von anderen bleihaltigen Phasen nur in Gegenwart eines kleinen Überschusses an  $\text{Li}_2\text{O}$  erhalten wurde. Das Neutronenbeugungsdiagramm von  $\text{LiO}_2$  wurde gesondert aufgenommen und von dem gemessenen  $\text{Li}_8\text{PbO}_6$ -Diagramm abgezogen. Wegen der relativ großen Elementarzelle überlagerten sich bei höheren Beugungswinkeln zahlreiche Reflexe und erschwerten die Bestimmung des Untergrundes. Die Auswertung wurde daher auf einen Winkelbereich von  $6^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$  mit 88 Reflexen beschränkt. Es resultierte folgende Struktur, welche die früheren Ergebnisse im wesentlichen bestätigt, aber zuverlässige und relativ genaue Leichtatomparameter umfaßt:

Raumgruppe  $R\bar{3} - C_{3i}^2$

Gitterkonstanten (hex. Indizierung nach Röntgenbeugungsdaten):

$$a = 5.543(6) \text{ \AA}, \quad c = 15.627(10) \text{ \AA}$$

Atom	Lage	x	y	z
Pb		0	0	0
Li(1)	(18f)	0.373(4)	0.356(4)	0.1199(7)
Li(2)	(6c)	0	0	0.350(2)
O	(18f)	0.314(2)	0.987(2)	0.0835(5)

Mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor von  $B = 1.0(1) \text{ \AA}^2$  war  $R = 0.094$  für die integralen Reflexintensitäten. Danach zeigt die Struktur ähnlich wie  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  /1/, aber in noch ausgeprägterem Maße, Abweichungen von der idealen Geometrie, die einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffatome mit Pb und Li(2) in Oktaederlücken sowie Li(1) in Tetraederlücken entspräche.

#### Referenzen

/1/ R. Hoppe, R.M. Braun, Z. anorg. allg. Chemie 433, 181 (1977)

#### 20. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OD})_6$

G. Bandel<sup>a</sup>, M. Müllner<sup>b</sup>, M. Trömel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main*

Röntgenstrukturanalysen von  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  und  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  /1/ ermöglichten keine Bestimmung der Wasserstofflagen. Wir haben daher am Pulverdiffraktometer ND3 ein Neutronenbeugungsdiagramm von  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OD})_6$  aufgenommen, das jedoch schwache Reflexe von NaCl aufweist. Zur Korrektur wurde die unter gleichen experimentellen Bedingungen erhaltene Pulveraufnahme von NaCl nach Abzug des Untergrundes und entsprechend skaliert von dem  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OD})_6$ -Diagramm abgezogen. Eine Profilanalyse im Streuwinkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$  mit 61 Reflexen ergab bei Einbeziehung der Wasserstofflagen gegenüber der Röntgenuntersuchung eine niedrigere Symmetrie:

die Raumgruppe ist nicht  $P\bar{3}1m$  /1/ sondern  $P\bar{3}$ .

Als Atomlagen erhalten wir:

Atom	Lage	x	y	z
Pt	(1a)	0	0	0
Na	(2d)	1/3	2/3	0
O	(6g)	0.296(2)	0.023(3)	0.256(4)
D	(6g)	0.346(3)	0.149(3)	0.404(3)

Damit resultieren folgende Atomabstände [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ]:

Pt - O	2.06(2), 6x
Na - O	2.35(1) bzw. 2.51(1), je 3x
O - D	0.95(2) innerhalb der Pt(OD) <sub>6</sub> -Gruppe 1.97(2) zwischen 2 in c-Richtung benachbarten Gruppen
O - O	2.88(2) bzw. 2.95(3) innerhalb einer Gruppe 2.85(3) zwischen 2 benachbarten Gruppen

Die Atomabstände des Deuteriums zeigen, daß zwischen den Pt(OD)<sub>6</sub>-Gruppen mäßig starke Wasserstoffbrücken bestehen. Dabei ist in Richtung der c-Achse jede Gruppe mit zwei benachbarten durch jeweils sechs Wasserstoffbrücken verbunden, so daß durch den gesamten Kristall Ketten von brückenverknüpften Pt(OD)<sub>6</sub>-Komplexen hindurchlaufen.

#### Referenzen

/1/ M. Trömel, E. Lupprich, Z. anorg. allg. Chemie 414, 160 (1975)

## 21. Magnetische Strukturen von REMg<sub>2</sub>-Verbindungen

M. Müllner<sup>a</sup>, A. Loidl<sup>b</sup>, K.H.J. Buschow<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Institut für Physik der Universität Mainz*

<sup>c</sup> *Philips Research Laboratories, Eindhoven*

Im Rahmen unserer Untersuchungen intermetallischer Seltener Erdverbindungen haben wir begonnen kubisch und hexagonale Laves-Phasen des Typs REMg<sub>2</sub> (RE = Pr, Nd, Ho, Er, Dy) mit elastischer Neutronenstreuung zu analysieren. Die magnetischen Ordnungstemperaturen dieser Verbindungen liegen zwischen 5 K und 70 K. Zudem haben Magnetisierungsmessungen ergeben, daß einige dieser Verbindungen keine einfachen ferromagnetischen Strukturen besitzen /1/. Mit unseren Neutronen-Diffraktionsexperimenten sollen die magnetischen Strukturen, die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und die Abweichung der Sättigungsmagnetisierung vom Wert des freien Ions bestimmt und der Einfluß des elektrischen Kristallfeldes auf die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen studiert werden.

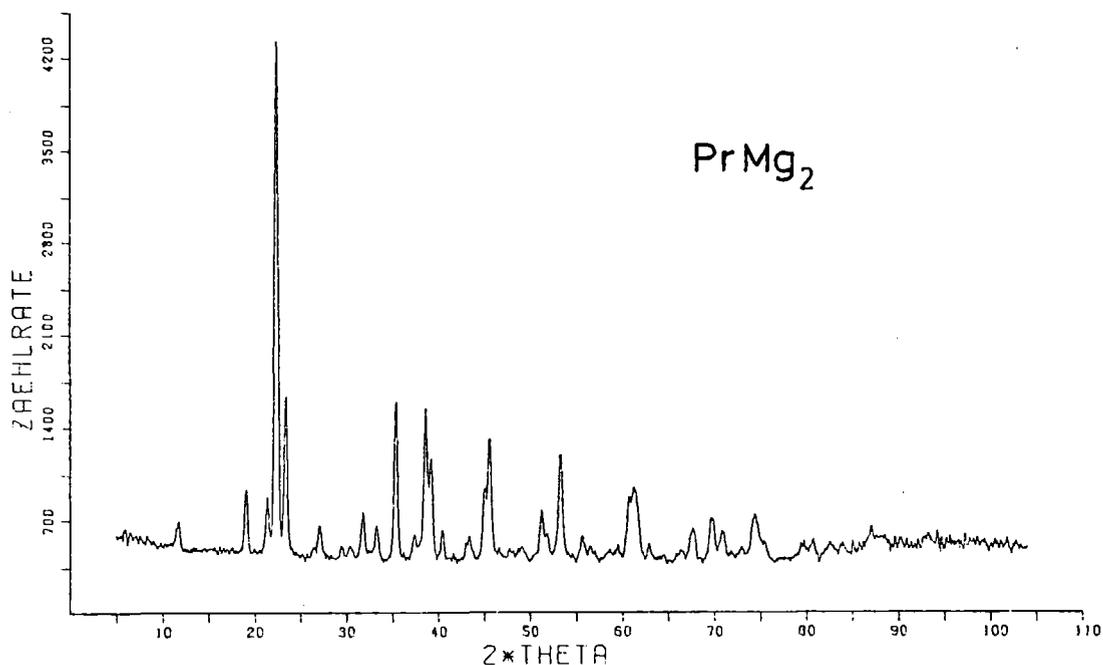


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von PrMg<sub>2</sub>

Für unsere Untersuchungen haben wir zunächst am Pulverdiffraktometer ND3 Beugungsdiagramme von HoMg<sub>2</sub>, ErMg<sub>2</sub> und PrMg<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur als Test- und Vormessungen für spätere Experimente am Hochflußreaktor in Grenoble aufgenommen. Abb. 1 zeigt als Beispiel das Diagramm von PrMg<sub>2</sub> (1 cm  $\phi$  x 5 cm) mit einer Meßzeit von 6 Tagen. In diesen Voruntersuchungen konnten wir strukturelle Störphasen in den Proben feststellen, die möglicherweise Verbindungen des Typs RE<sub>5</sub>Mg<sub>24</sub> zuzuordnen sind. Außerdem ergab sich, daß man größere Wellenlängen verwenden sollte, um bei einer Auflösung von ca. 25' bei kleinen Streuwinkeln die Bragg-Reflexe trennen und die Stör-Reflexe abziehen zu können.

Wegen der hohen Absorption der Proben wurden die Neutronenmessungen am Diffraktometer D1B des Hochflußreaktors in Grenoble mit größerer Wellenlänge und im Temperaturbereich von  $2 \leq T \leq 80$  K durchgeführt.

#### Referenzen

- /1/ K.H.J. Buschow, R.C. Sherwood, F.S.L. Hsu, K. Knorr,  
J. Appl. Phys. 49, 1510 (1978)

22. Atomparameter von  $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$  in der kubischen und tetragonalen Phase

M. Müllner<sup>a</sup>, B. Lüthi<sup>b</sup>, W. Assmus<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

<sup>b</sup> Physikalisches Institut der Universität Frankfurt am Main

Der pseudobinäre, intermetallische Supraleiter  $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$  hat einen kubisch-tetragonalen Phasenübergang bei einer Temperatur, die stark von der Konzentration  $x$  abhängt /1/. Ähnliche strukturelle Phasenübergänge zeigen A15-Verbindungen, die jedoch eine kettenförmige Anordnung der Atome besitzen. Von  $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$  liegen eine Reihe von Untersuchungsergebnissen zu den elastischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften vor. Neueste Messungen der elastischen Konstanten zeigen zum Phasenübergang hin eine starke Abnahme von  $c_{11} - c_{12}$ , die - ähnlich wie bei den martensitischen Phasenübergängen der A15-Verbindungen - durch eine strain-5d Band Deformationpotential-Kopplung interpretiert wird /2/. Röntgenbeugungsmessungen an Pulverproben zur Bestimmung der Gitterkonstanten deuten darauf hin, daß in der tetragonalen Phase Atomverschiebungen auftreten, die eventuell für soft-modes verantwortlich sind /3/. Aus Röntgendaten kann jedoch die Ag- und In-Verteilung wegen des fast gleichen Formfaktors nicht eindeutig bestimmt werden. Deshalb haben wir am Neutronendiffraktometer ND3 Beugungsdiagramme von polykristallinem  $\text{LaAg}_{.75}\text{In}_{.25}$  bei 300, 200, 100 und 50 K aufgenommen, um daraus die Lagen der Atome und ihre Schwingungsamplituden zu bestimmen. Einkristallmessungen sind wegen Domänenbildung unterhalb  $T_c$  in der Analyse der Daten vieldeutig.

Erste Ergebnisse der Gesamtprofil-Auswertungen zeigen jedoch, daß wir bei der Präparation dieser Verbindung in dem polykristallinen Stab einen Texturanteil vorliegen haben, der unsere Auswertungen erschwert. Die Messungen werden fortgesetzt.

Referenzen

- /1/ H. Ihrig, D.T. Vigen, J. Kübler, S. Methfessel,  
Phys. Rev. B 8, 4525 (1973)

- /2/ W. Assmus, R. Takke, R. Sommer, B. Lüthi,  
J. Phys. C 11 (1978)
- /3/ H. Balster, H. Ihrig, A. Kockel, S. Methfessel,  
Z. Physik B 21, 241 (1975)

### 23. Apparative Entwicklungen am Diffraktometer ND3

M. Müllner, J. Maetz, N. Becker

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

#### Auflösung und Luminosität :

Mit dem Umbau der Diffraktometer-Strahlführungen am Kanal R5 des Forschungsreaktors FR2 im August 1977 war es möglich, am 2-Achsgerät ND3 des IKF einen Reaktor-Sollerkollimator und einen Cu(311)-Monochromator in Reflexion einzusetzen. Die Divergenzen der Kollimatoren wurden mit unserem Rechenverfahren /1/ bei gleich gebliebenem take-off-Winkel des Monochromators von  $2\theta = 55.54^\circ$  und verbesserter Auflösung für maximale Luminosität des Diffraktometers optimalisiert.

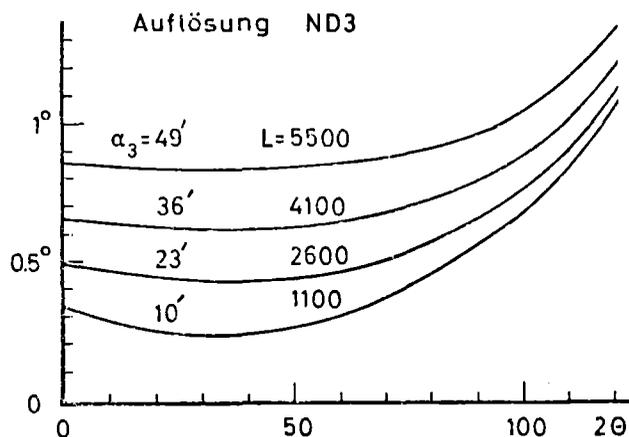


Abb. 1. zeigt das Auflösungsvermögen im  $2\theta$ -Meßbereich nach dem Umbau für die 4 einstellbaren Detektor-Kollimationen  $\alpha_3$  mit den entsprechenden Luminositäten L. Die Wellenlänge des Diffraktometers wurde aus Pulverdiagrammen von NaCl, Si, Ni und Diamant mit  $\lambda_0 = 1.0156(2) \text{ \AA}$  bestimmt. Trotz verringerter Reaktor-Strahlhöhe ergibt die erhöhte Reflektivität des Monochromators sowie die Steigerung der Luminosität des Diffraktometers in der jetzigen Anordnung

einen Meßzeitgewinn um den Faktor 2. Typische Meßzeiten eines Pulverdiagrammes für den gesamten Meßbereich von  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 105^{\circ}$  und  $\alpha_3 = 23'$  betragen je nach Substanz und Probenvolumen 1 bis 3.5 Tage.

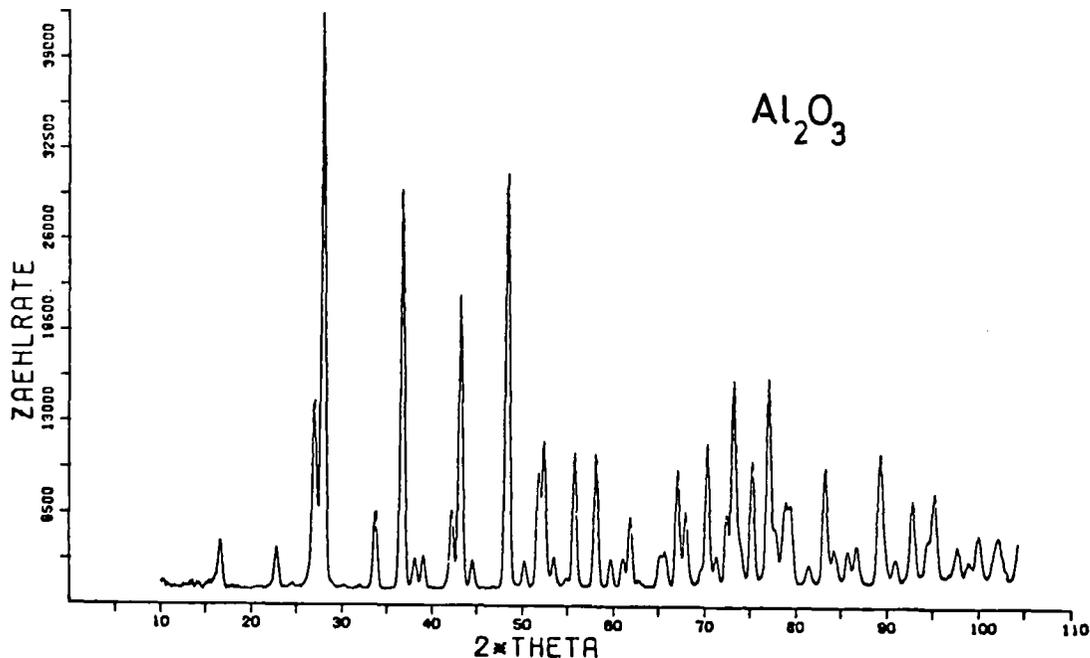


Abb. 2. zeigt ein Beugungsdiagramm einer gesinterten Standardprobe  $Al_2O_3$  (13.5 mm  $\phi$ , 16 mm hoch) mit  $\alpha_3 = 23'$  bei einer Meßzeit von 3.5 Tagen.

#### Tieftemperatureinrichtung:

Der Pulverproben-Kryostat für das Diffraktometer ND3 besteht aus einem "Displex Closed-Cycle He-Refrigeration System", Modell CSA 202, der Firma Air Products, dessen Kühlfinger in einer evakuierbaren Streukammer aus einem Aluminium-Rohr (127 mm  $\phi$  mit 0.5 mm Wandstärke im Neutronenstrahlbereich) montiert ist. In den Neutronen-Beugungsdiagrammen treten keine störenden Al-Reflexe auf. Mit dieser Anlage erreichen wir in einer Pulverprobe, die sich in einem 0.1 mm starken, zylindrischen und vakuumdichten Vanadium-Behälter mit 60 mm Höhe befindet, eine minimale Temperatur von 20 K. Tempe-

raturen  $> 20$  K werden durch Gegenheizen eingestellt. Die Stabilität der Temperaturkontrolleinheit beträgt  $\pm 0.01 - 0.05$  K. Die Homogenität der Temperatur in der Probe ist ca.  $\pm 0.5$  K. Bei Probenbehältern mit 100 mm Höhe verwenden wir zusätzlich einen "Kältebügel".

#### Referenzen

/1/ J. Maetz, M. Müllner, IKF 35, 52 (1975)

#### 24. Neutronenbeugungsmessungen an ternären Laves-Phasen vom $\text{MgCu}_2$ -Typ

*M. Ellner, B. Predel*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der Wasserstofflöslichkeit, der spezifischen Wärme, des Elastizitätsmoduls und der Gitterparameter unter hohem Druck weisen im Existenzbereich der pseudobinären Laves-Phasen vom  $\text{MgCu}_2$ -Typ in den Systemen  $\text{MgCu}_{2-x}\text{Zn}_x$ ,  $\text{MgCu}_{2-x}\text{Ni}_x$  und  $\text{MgNi}_{2-x}\text{Zn}_x$  bei bestimmten Valenzelektronenkonzentrationen auf Lokalextreme der jeweiligen physikalischen Größe hin. Eine Messung der Bildungsenthalpien zeigte, daß eine Erniedrigung der Stabilität des Mischkristalls  $\text{MgCu}_{2-x}\text{Zn}_x$  bei bestimmten ganzzahligen Stöchiometrien auftritt /1/. Dabei ergab sich die Frage, ob bei den betreffenden Stöchiometrien eine geordnete Verteilung von Cu- und Zn-Atomen im Cu-Teilgitter vorliegt, ob also eine Fernordnung mit Überstrukturbildung im Existenzbereich des Mischkristalls vorhanden ist, oder ob der Effekt elektronischer Natur ist. Da Nickel, Kupfer und Zink ähnliche Atomformfaktoren für Röntgenbeugung haben, kann die Frage nach einer Fernordnung in diesen Phasen nur durch Neutronenbeugungsuntersuchungen geklärt werden.

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden an gegossenen und pulverisierten warmbehandelten zylindrischen Proben folgender Zusammensetzung durchgeführt:  $Mg_8Cu_{15}Zn_1$ ,  $Mg_8Cu_{14}Zn_2$ ,  $Mg_8Cu_{12}Zn_4$ ,  $Mg_8Cu_{10}Zn_6$ ,  $Mg_8Cu_8Zn_8$ ,  $Mg_8Cu_{12}Ni_4$ ,  $Mg_8Ni_8Zn_8$  und  $Mg_8Ni_6Zn_{10}$ . Für die Messungen stand das Pulver-Diffraktometer P14 (Wellenlänge  $\lambda = 1.100 \text{ \AA}$ , Schrittweite  $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$  bzw.  $0.25^\circ$ ) zur Verfügung. Die im Bereich der Winkel  $\theta$  zwischen  $1.5^\circ$  und  $41.5^\circ$  aufgenommenen Reflexe konnten alle dem  $MgCu_2$ -Strukturtyp zugeordnet werden. Es wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet, die Anlaß zur Annahme einer Überstruktur geben könnten.

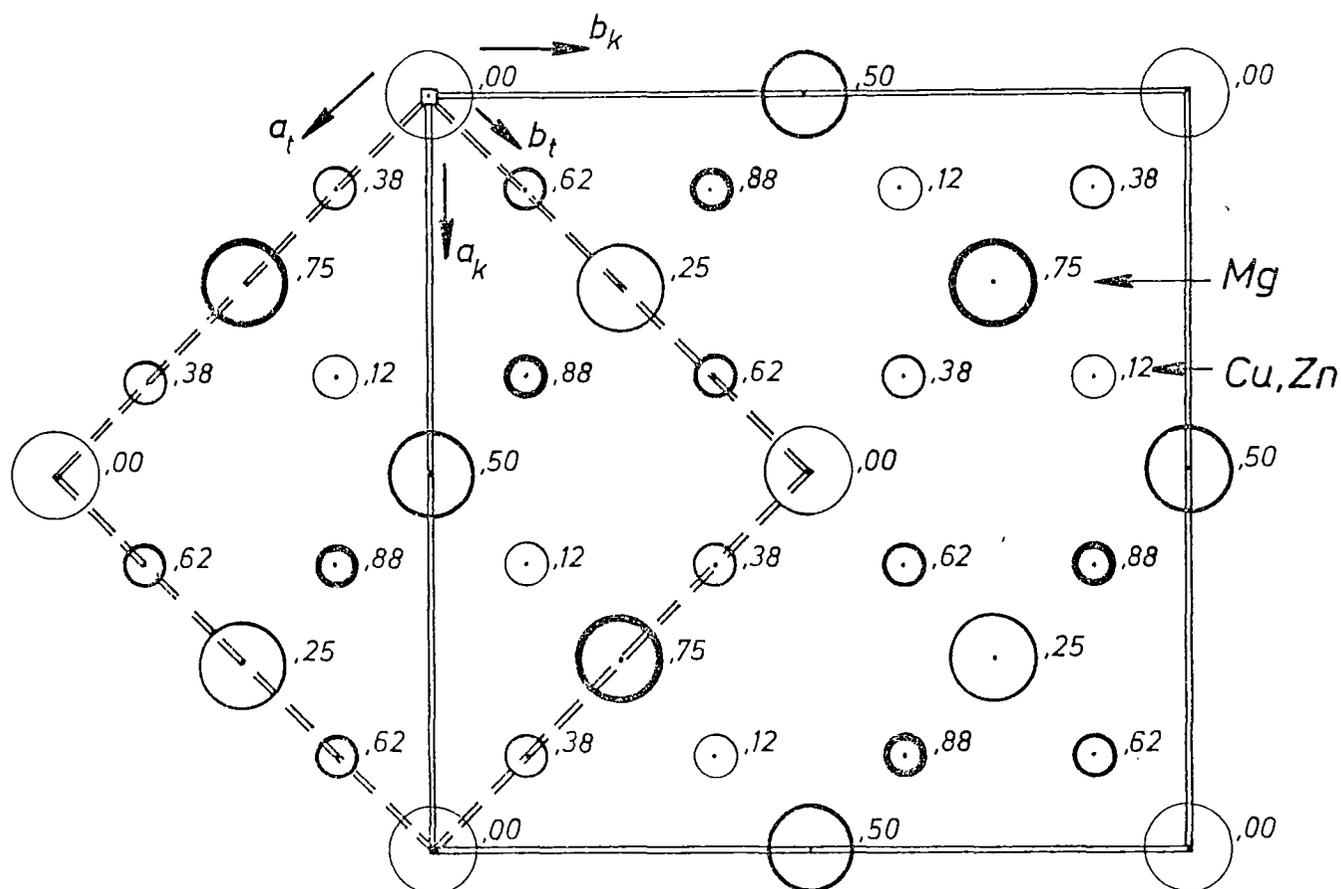


Abb. 1.

Um zu entscheiden, ob eine Überstrukturbildung in den Mischkristallen bestimmter Stöchiometrie überhaupt durch Neutronenbeugung beobachtet werden kann, wurden einige Strukturvorschläge für geordnete Verteilung von Cu- und Zn-, bzw. Ni- und Zn-Atomen im Cu-Teilgitter durchgerechnet. Dabei wurde die kleinste orthogonale Elementarzelle für den  $MgCu_2$ -Typ gewählt. Aus Abb. 1. ist ersichtlich, daß die kubische F-Elementarzelle ( $O_h$ -Fd3m:  $8Mg(a) \text{ } 0,0,0$ ;  $16Cu(d) \text{ } ,625,625,625$ ) zu der tetragonalen I-Elementarzelle halbiert werden kann ( $D_{4h}^{19}$ -I4<sub>1</sub>/amd:  $4Mg(a) \text{ } 0,0,0$ ;  $8Cu(d) \text{ } 0,25,625$ ). Diese tetragonale

Elementarzelle (t) hängt mit der kubischen Elementarzelle (k) durch folgende Matrix zusammen:

$$(a_t, b_t, c_t) = (a_k, b_k, c_k) \begin{pmatrix} 1/2, 0, -1/2 \\ -1/2, 1/2, 0 \\ 0, 0, 1 \end{pmatrix}.$$

Anhand der Strukturvorschläge konnte errechnet werden, daß bei Vorliegen einer Überstruktur so intensive Überstrukturreflexe zu erwarten sind, daß diese bei den durchgeführten Beugungsexperimenten hätten beobachtet werden können, falls eine Fernordnung in den Laves-Phasen vom  $MgCu_2$ -Typ vorhanden wäre. Da bei den Neutronenbeugungsmessungen jedoch keine zusätzlichen Reflexe nachgewiesen werden konnten, muß davon ausgegangen werden, daß eine Fernordnung mit Überstrukturbildung nicht als Ursache für die Änderung der physikalischen Eigenschaften in Frage kommt /2/.

#### Referenzen

- /1/ B. Predel, H. Bencker, W. Vogelbein und M. Ellner,  
J. Solid State Chem., im Druck
- /2/ M. Ellner und B. Predel,  
J. Solid State Chem., eingereicht

#### 25. Strukturuntersuchungen an geschmolzenen und glasig erstarrten Legierungen

*S. Steeb*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Bei der Untersuchung der atomaren Anordnung in Schmelzen und Gläsern werden Beugungsexperimente mit verschiedenen Strahlenarten (Elektronen, Röntgen, Neutronen) durchgeführt und dadurch experimentelle Intensitätskurven erhalten, die nach entsprechender Korrektur und Normierung die sogenannten totalen Interferenzfunktionen ergeben. Aus diesen folgen nach Fourier-Transformation Paarkorrelationsfunktionen und Atomverteilungskurven, denen die Anzahl und die Abstände nächster Nachbarn zu entnehmen sind.

Mit Hilfe dieser Informationen können Aussagen über die Abweichung der Atomanordnung von derjenigen des statistischen Falles gemacht, also Hinweise auf Entmischungstendenzen oder Verbindungstendenzen in den betreffenden Proben erhalten werden.

Die spezielle Bedeutung der Neutronen für diese Untersuchungen liegt in folgenden Punkten begründet.

- 1) Es gibt Fälle, bei denen die Röntgenbeugungsmethode nicht anwendbar ist, sei es, daß die Absorptionsverhältnisse ungünstig sind, sei es, daß die Differenz in den Streulängen der Atome der beiden Atomsorten zu groß oder aber auch zu klein ist.
- 2) Die Kombination von mit beiden Strahlenarten durchgeführten Experimenten bringt Vorteile mit sich, weil dadurch die sogenannten partiellen Interferenzfunktionen ermittelt werden können.
- 3) Stehen genügend Isotopensorten zur Substitution zur Verfügung, dann können allein mittels Neutronenbeugung die partiellen Funktionen ermittelt werden.
- 4) Ist eine der beteiligten Atomsorten ferromagnetisch, dann wird zur Ermittlung von deren Verteilung, bzw. zur Ermittlung partieller Interferenzfunktionen die magnetische Neutronenstreuung eingesetzt.
- 5) Speziell für Streuexperimente im Bereich kleiner  $q$ -Werte sind kalte Neutronen hervorragend geeignet. Über die Methode der Neutronenspektroskopie folgen dabei Aussagen über die Größe der Konzentrationsschwankungen in den betreffenden Schmelzen sowie die kritischen Koeffizienten.

26. Neutronenbeugungsuntersuchungen an geschmolzenen Aluminium-Silizium-Legierungen

*J.P. Gabathuler, S. Steeb*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Um über die atomare Anordnung in Al-Si-Schmelzen Aufschluß zu erhalten, wurden diese mittels Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. Vorliegender Bericht handelt von den am Projekt 14 mit Neutronen der Wellenlänge  $1,04 \text{ \AA}$  durchgeführten Untersuchungen.

Abb. 1. zeigt die an zehn Schmelzen verschiedener Konzentration erhaltenen Intensitätskurven, die bereits korrigiert und normiert sind /1,2/. Durch Fouriertransformation wurden die Intensitätskurven in Paarkorrelationsfunktionen und Atomverteilungsfunktionen überführt und daraus Abstände und zugehörige Koordinationszahlen (vgl. Abb. 2.) ermittelt.

Weder bei den Intensitäts- noch bei den Atomverteilungsfunktionen waren Besonderheiten festzustellen, insbesondere keine Hinweise auf starke Nahordnungs- bzw. Entmischungseffekte.

Bei der Diskussion der Abb. 2., in welcher die gemessenen Koordinationszahlen  $N_I$  für die erste Koordinationssphäre in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt ist, muß beachtet werden, daß das Element Al sich in der Schmelze wie ein Metall, das Element Si dagegen sich wie ein Halbmetall verhält (vgl. /3/). Für eine rein statische Verteilung der Atome beider Sorten untereinander wäre der in Abb. 2. strichpunktiert eingetragene Verlauf zu erwarten. Für den Fall, daß beide Spezies sich wie Metalle in der Schmelze verhalten würden und außerdem noch vollständig entmischt wären, käme die punktierte Kurve in Betracht. Die Diskussion des gemessenen Verlaufs führt schließlich zu dem Ergebnis, daß auf der Al-reichen Seite dieses Systems die Schmelzen metallischen Charakter mit einer gewissen Verbindungstendenz aufweisen und daß auf der Si-reichen Seite der halbmetallische Charakter des Siliziums mit seinen eingelagerten Si-Agglomerationen überwiegt.

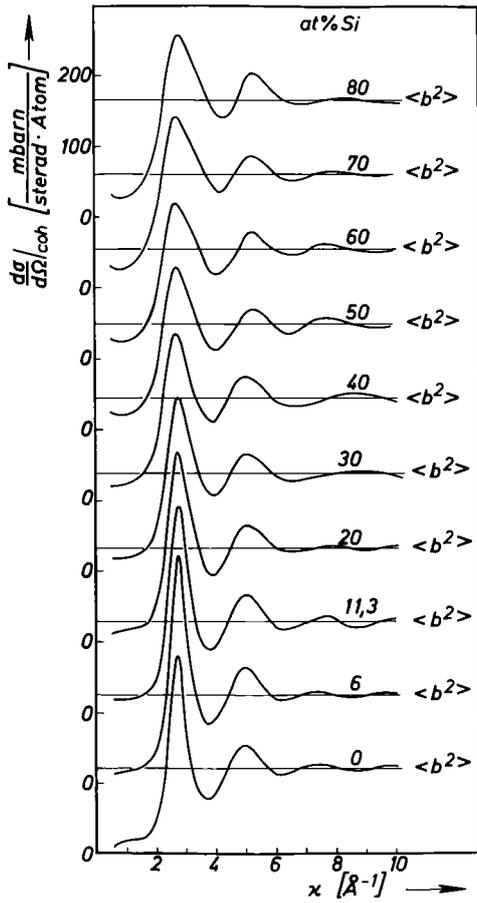


Abb. 1. Al-Si-Schmelzen:  
Kohärent gestreute Intensität

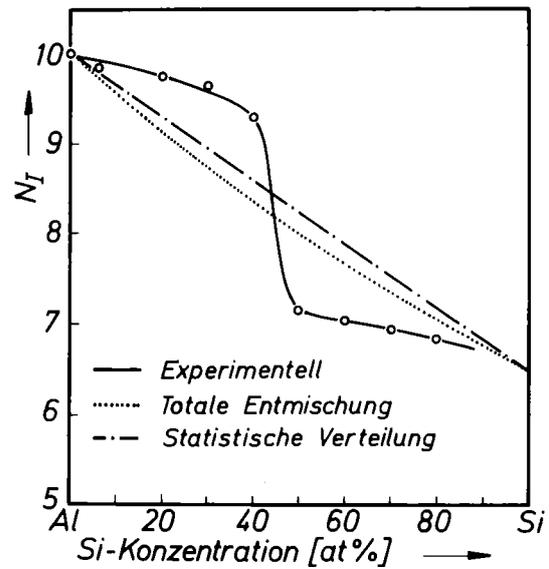


Abb. 2. Al-Si-Schmelzen:  
Koordinationszahlen

#### Referenzen

- /1/ M. Weber, S. Steeb, Nahordnung in Fe-C-Schmelzen mittels Neutronenstreuung, Z. Naturforschung 33a, (1978)
- /2/ J.P. Gabathuler, Teil der im Herbst 1978 erscheinenden Doktorarbeit (Univ. Stuttgart)
- /3/ P. Lamparter, W. Knoll und S. Steeb, Struktur von Schmelzen aus dem System Wismut-Antimon mittels Neutronenbeugung, Z. Naturforschg. 31a, 90 (1976)

## 27. Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{PbS-PbCl}_2$ -Schmelzen

*G. Hermann, S. Steeb*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Das System  $\text{PbS-PbCl}_2$  ist ein eutektisches System, beim Abschrecken einer überhitzten Schmelze ungefähr eutektischer Zusammensetzung kristallisiert jedoch eine inkongruent schmelzende Verbindung der Bruttoformel  $\text{Pb}_4\text{SCl}_6$  aus /1/. Die Fragestellung, ob diese Verbindung bereits in der Schmelze nachzuweisen sei, war Anlaß für die Untersuchung der Struktur der Schmelzen des Systems  $\text{PbS-PbCl}_2$ .

Die mittels thermischer Neutronenbeugung gemessenen Intensitätskurven wurden korrigiert und normiert. Aus den auf diese Weise erhaltenen Strukturdaten wurden durch Fouriertransformationen die Paarkorrelations- bzw. Atomverteilungsfunktionen gewonnen, die in Abb. 1. dargestellt sind. Aus diesen wurden die Atomabstände und Koordinationszahlen entnommen (vgl. Ref. /2/).

Zur Deutung der Struktur der Randkomponenten  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbS}$  wurden verschiedene Modelle herangezogen, die mit den gemessenen Strukturdaten bzw. Paarkorrelationsfunktionen und Atomabständen verglichen wurden. Neben dem Modell quasikristalliner Nahordnung, das sowohl für  $\text{PbCl}_2$  wie für  $\text{PbS}$  angewandt wurde, wurde im Falle des Bleichlorid der Strukturfaktor für ein Modell unkorrelierter  $\text{PbCl}_2$ -Moleküle mit einem dem Wassermolekül ähnlichen Aufbau berechnet. Im Falle des Bleisulfid wurde weiterhin der Strukturfaktor für das Harte-Kugel-Modell, also ein System statistisch verteilter harter Kugeln mit den Radien der freien  $\text{Pb-}$  bzw.  $\text{S-}$  Ionen berechnet. Die experimentellen Befunde lassen sich jeweils mit einer Kombination der verschiedenen Modellvorstellungen erklären.

Aus dem Konzentrationsgang der Strukturdaten im gesamten System  $\text{PbS-PbCl}_2$  ergaben sich mit verschiedenen Interpretationsmethoden keine Hinweise auf eine Abweichung der Struktur dieser Schmelzen von einer statistischen Verteilung der Randkomponenten bzw. auf das Vorliegen einer Verbindung  $\text{Pb}_4\text{SCl}_6$  in den Schmelzen in der Nähe des Eutektikums.

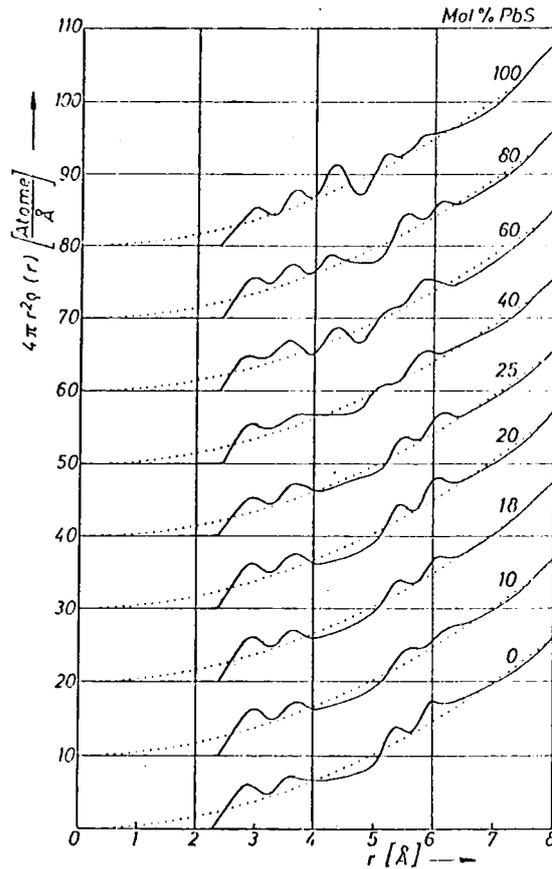


Abb. 1. System PbS-PbCl<sub>2</sub>: Atomverteilungskurven

#### Referenzen

- /1/ A. Rabenau, H. Rau, "Über Sulfidhalogenide des Bleis und das Pb<sub>4</sub>SeBr<sub>6</sub>",  
Z. Anorg. Allg. Chemie 369, 295 (1969)
- /2/ G. Hermann, Untersuchung der Struktur in Schmelzen aus dem System  
PbS-PbCl<sub>2</sub> mittels Beugung thermischer Neutronen, Diplomarbeit,  
Universität Stuttgart, 1975

28. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Te-Br-Schmelzen

*G. Hermann, S. Steeb*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Das peritektische System Te-TeBr<sub>4</sub>, dessen Zustandsdiagramm u.a. in /1/ erarbeitet wurde, erschien, erweitert um die reine Komponente Br, aus verschiedenen Gründen interessant:

- 1) Die Struktur der flüssigen reinen Komponenten Br und Te konnte in verschiedenen Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt werden, und es erscheint wünschenswert, den gesamten Konzentrationsbereich von Te bis Br im schmelzflüssigen Zustand zu untersuchen, um auch aus dem Konzentrationsgang der erhaltenen Daten unter Umständen zu weiteren Aussagen, vor allem über die reine Komponente Te, zu gelangen.
- 2) Die Tellurbromide sollten im geschmolzenen Zustand untersucht werden.
- 3) Die in Ref. /2/ mitgeteilte Tendenz zur Glasbildung beim Erstarren von Tellurhalogeniden sollte dazu benutzt werden, solche Gläser herzustellen und auf ihre Struktur hin zu untersuchen.

Um die Fragestellungen bezüglich der Te-Br-Schmelzen anzugehen, wurden am Projekt 14 sechs Schmelzen aus dem System Te-Br untersucht. Abb. 1. zeigt die erhaltenen totalen Struktur faktoren, aus denen auch die Paarkorrelationsfunktionen berechnet wurden. Die Interpretation der Ergebnisse ist noch im Gange. Die bisher erhaltenen Informationen deuten darauf hin, daß die Schmelzen der Tellurbromide Te<sub>2</sub>Br, TeBr, TeBr<sub>2</sub> und TeBr<sub>4</sub> weitgehend ähnlich aufgebaut sein müssen, wobei offenbar eine Kettenstruktur zugrunde liegt (Koordinationszahl etwa zwei).

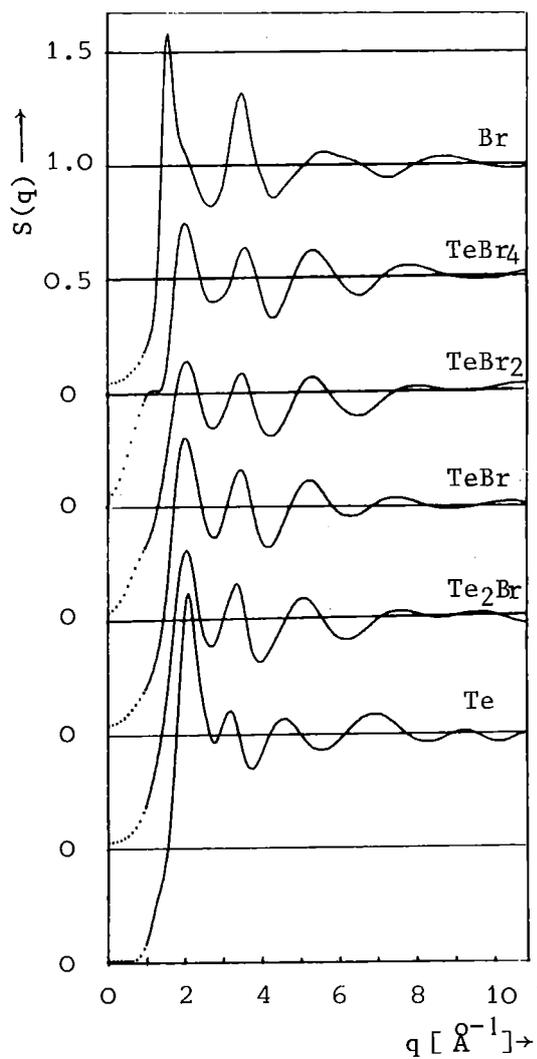


Abb. 1. System Te-Br. Totaler Strukturfaktor  $S(q)$ .

#### Referenzen

- /1/ A. Rabenau, H. Rau, "Über die Systeme Te- $\text{TeCl}_4$  und Te- $\text{TeBr}_4$ "  
Z. anorg. allg. Chem. 395, 273-279 (1973)
- /2/ N.J. Shevchik, R. Kniep, J. Chem. Phys. 60, 3011 (1974)

## 29. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Al-Mg-Schmelzen

W. Martin, S. Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für  
Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

In einer früheren Arbeit /1/ war mittels Röntgenbeugung die Struktur von Al-Mg-Schmelzen untersucht worden und zwar mit dem Ergebnis, daß in diesen Schmelzen die Atome der verschiedenen Sorten statistisch verteilt seien. Die Elemente Al und Mg sind im Periodensystem benachbart und weisen daher nahezu dieselbe Streulänge auf, sodaß der gemessene totale Strukturfaktor identisch ist mit dem partiellen Bhatia-Thornton-Faktor  $S_{NN}$ , welcher den Streubeitrag herrührend allein von Dichteschwankungen beschreibt.

Da die Streulängen  $b_{Al} = 0,35 \cdot 10^{-12}$  cm und  $b_{Mg} = 0,52 \cdot 10^{-12}$  cm für Neutronen sich beträchtlich unterscheiden, wurden Al-Mg-Schmelzen mit neun verschiedenen Konzentrationen am Projekt 14 untersucht. Die Auswertung der Messungen ist zur Zeit im Gang. In Abb. 1. wird als Beispiel eine radiale Atomverteilungsfunktion gezeigt. Das Ziel der Arbeit besteht darin, die gemessenen Abstände  $r^I$  nächster Nachbarn zu ermitteln und aus deren Konzentrationsabhängigkeit Schlüsse auf den Strukturtyp dieser Schmelzen zu ziehen. Insbesondere wird es interessant sein, zu sehen, ob die aus Viskositätsmessungen /2/ im Konzentrationsbereich um 40 At.% Mg gefolgerte Verbindungstendenz sich auch aus den Beugungsdaten bestätigen läßt.

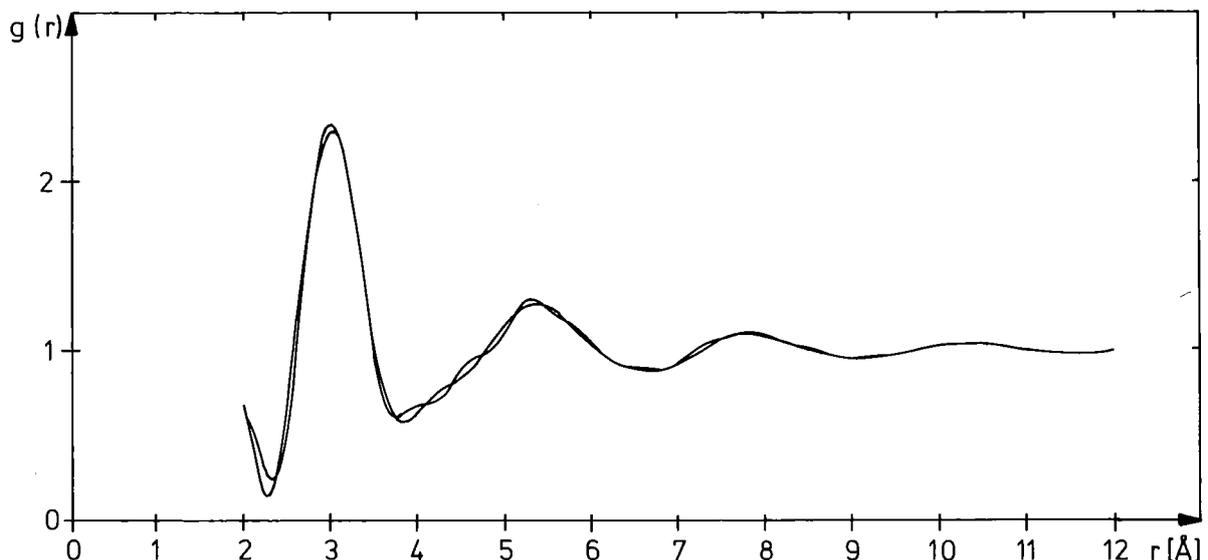


Abb. 1.  $g(r)$ -Kurve für eine Al-Mg-Schmelze mit 40 At.-% Al.

Referenzen

- /1/ S. Steeb, S. Woerner, "Atomverteilung sowie physikalische Eigenschaften von geschmolzenen Aluminium-Magnesium-Legierungen", Z. Metallkunde 56, 771 (1965)
- /2/ E. Gebhardt, K. Detering, Z. Metallkde. 50, 379 (1959)

30. Neutronenbeugungsuntersuchungen an geschmolzenen Magnesium-Wismuth-Legierungen

*M. Weber, S. Steeb*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Um über die atomare Anordnung in Mg-Bi-Schmelzen Aufschluß zu erhalten, wurden an 3 Schmelzen Röntgenbeugungsintensitäten (vgl. Abb. 1.) und an 9 Schmelzen Neutronenbeugungsintensitäten (Projekt 14, vgl. Abb. 2.) ermittelt. Aus diesen Kurven wurden die Paarkorrelationsfunktionen und die Atomverteilungskurven berechnet, die schließlich zu den gemessenen Abständen  $r^I$  nächster Nachbarn (Abb. 3.) und den gemessenen Koordinationszahlen  $N^I$  (Abb. 4.) führen.

Folgende Aussagen können diesen Ergebnissen entnommen werden (vgl. /1/):

- 1) Aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $r^I$  und  $N^I$  folgt ein Überwiegen von Mg-Bi-Paaren in den Mg-Bi-Schmelzen. D.h. diese Schmelzen gehören dem Verbindungstyp an und dies bedeutet, daß neben Mg- und Bi-Atomen in statistischer Verteilung noch naheordnete Bereiche existieren.
- 2) Bei  $q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$  tritt in den Röntgenintensitätskurven der Abb. 1. ein deutlich ausgeprägtes, sogenanntes "Vormaximum" auf, das in den Neutronenintensitätskurven der Abb. 2. nur angedeutet ist. Jedoch kann durch Kombination beider Experimente gezeigt werden, daß derartige Vormaxima durch den Effekt der Modulation der monotonen Laue-Streuung gedeutet werden können. Aus der Lage der Vormaxima folgt als Abstand nächster ungleicher Nachbarn  $2,82 \text{ \AA}$ .

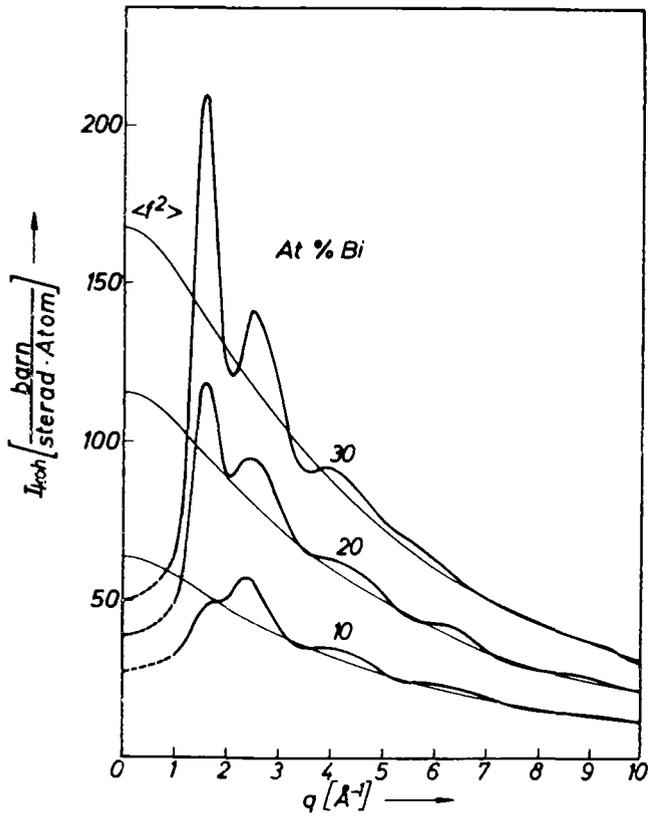


Abb. 1. Mg-Bi-Schmelzen:  
Röntgenbeugungs-  
Intensitäten

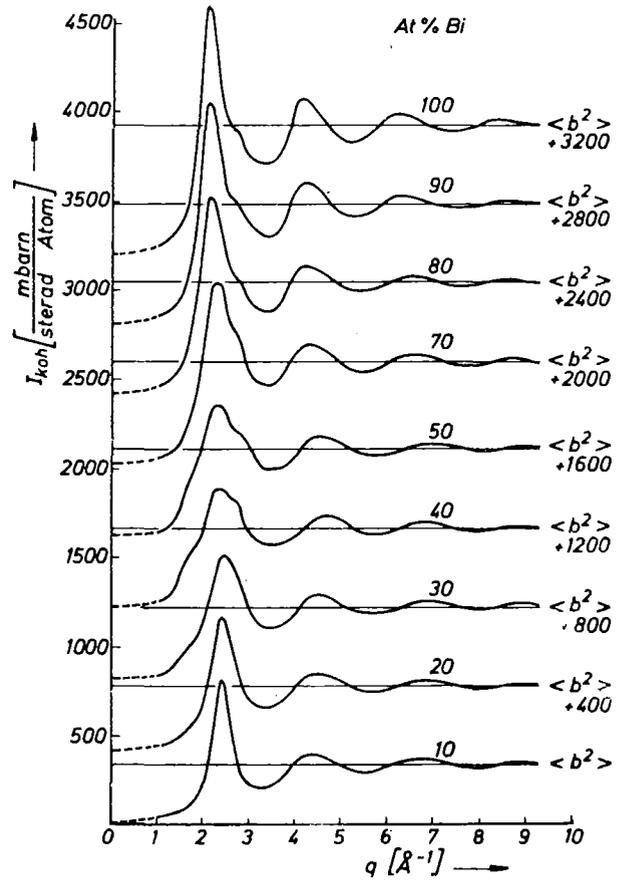


Abb. 2. Mg-Bi-Schmelzen:  
Neutronenbeugungs-  
Intensitäten

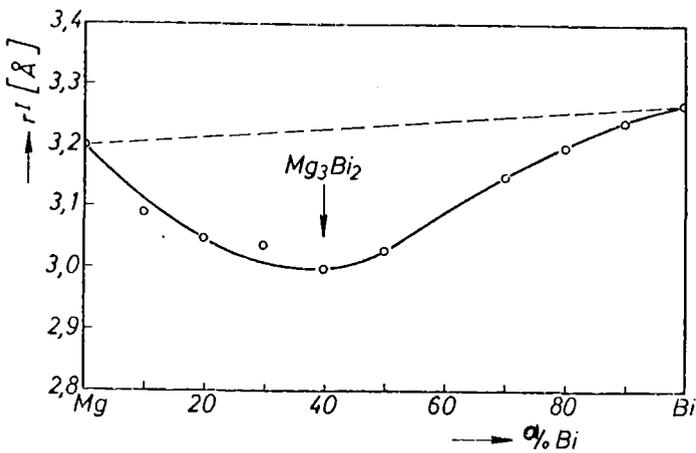


Abb. 3. Mg-Bi-Schmelzen:  
Gemessener Abstand  
nächster Nachbarn  
(aus Neutronenbeugungsdaten)

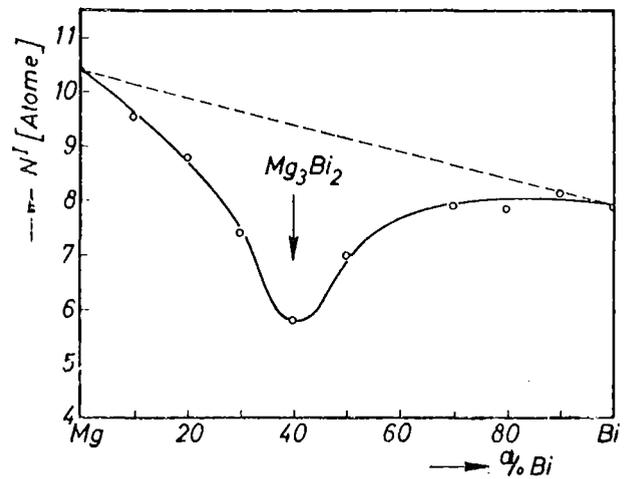


Abb. 4. Mg-Bi-Schmelzen:  
Gemessene Anzahl  
nächster Nachbarn  
(aus Neutronenbeugungsdaten)

- 3) Auf der rechten Flanke des ersten Maximums der Intensitätskurven der Schmelzen mit 40 bis 70 at.% Bi erkennt man eine Schulter, die ebenfalls den Mg-Bi-Paaren in den nahgeordneten Bereichen zuzuschreiben ist und einen Abstand von  $2.84 \text{ \AA}$  liefert.
- 4) Aus dem Verlauf der modulierten Lauestreuung folgt quantitativ die Größe des Nahordnungsparameters /2/.
- 5) Es kann gezeigt werden, daß mit den Ergebnissen der an Mg-Bi-Schmelzen durchgeführten Beugungsexperimente sowohl die Annahme von ionischer als auch diejenige von homöopolarer Bindung in den nahgeordneten Bereichen kompatibel ist.

#### Referenzen

- /1/ M. Weber, S. Steeb, "Structure of Mg-Bi-melts by means of X-ray and neutron diffraction", eingereicht bei Z. Naturforschung
- /2/ A. Boos, S. Steeb, "Short range order for a molten Mg-Bi-alloy with 30 at.% Bi", Phys. Letters 63A, 333 (1977)

31. Zur Bestimmung von zuverlässigen Atomparametern für die Berechnung von Elektronendichteverteilungen: Neutronenbeugungsuntersuchungen von Harnstoff

*D. Mullen, E. Hellner, W. Treutmann, C. Scheringer, S. Klein,  
G. Heger<sup>a</sup>*

*Sonderforschungsbereich 127 und Fachbereich Geowissenschaften der  
Universität Marburg*

*<sup>a</sup>Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Angewandte  
Kernphysik I*

Insbesondere für die experimentelle Bestimmung von Elektronendichten ist es unbedingt erforderlich die Qualität und Zuverlässigkeit von Atomparametern aus Beugungsanalysen zu optimieren. Dabei müssen alle Bereiche von Messung und Auswertung berücksichtigt werden. Für Neutroneneinkristalluntersuchungen wurde der folgende Katalog wichtiger Punkte, die beachtet werden müssen, erarbeitet und am Modellbeispiel Harnstoff verifiziert:

a) Probenpräparation und Charakterisierung

Mit Hilfe von Linienformanalyse wird der Realbau eines Probenkristalls untersucht. Die Abschätzung der Mosaikstruktur gibt wichtige Hinweise auf mögliche Extinktionseffekte. Gegebenenfalls wird durch Temperaturbehandlung (z.B. Abschrecken in flüssigem N<sub>2</sub>) versucht, diese Extinktionseffekte wesentlich zu reduzieren.

Durch Abschirmung des Probenkristalls, z.B. Einbau in eine geschlossene Al-Kapsel, wird eine Zersetzung vermieden.

b) Berücksichtigung von Absorption und inkohärenter Streuung

Ein Probenkristall wird sorgfältig vermessen; die Indizierung seiner Begrenzungsflächen wird ermittelt. Der effektive lineare Schwächungskoeffizient - insbesondere bei starken inkohärenten Streuanteilen - wird experimentell bestimmt. Durch systematische Messung einiger starker Reflexe ( $\psi$ -SCAN Technik) wird die Korrektur von Absorptionseffekten überprüft.

c) Durchführung von (relativen) Intensitätsmessungen

Im Minimum müssen alle Reflexe im Bereich  $\sin\theta/\lambda \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  zwei- bis dreifach symmetrisch äquivalent vermessen werden. Dabei muß sichergestellt sein, daß keine systematischen Fehler - z.B. Abschneidefehler der Intensitäten bei großen Beugungswinkeln - auftreten. Die  $\omega$ -SCAN Technik ermöglicht sowohl eine zuverlässige Korrektur des Untergrundes als auch von nicht zu großen thermodiffusen Streubeiträgen.

d) Beurteilung der Intensitätsdaten

Nach durchgeführter Absorptionskorrektur sollten die Intensitäten eines Datensatzes einen Zuverlässigkeitesfaktor  $R_I \leq 4 \%$  ( $R_I = \Sigma |I_O - \bar{I}| / \Sigma I_O$ ) aufweisen. Aufgrund von Erfahrungswerten müssen realistische Meßfehler für die einzelnen Reflexintensitäten ermittelt werden, die nicht nur die Nettointensität sondern auch den Untergrund, die Homogenität von Probenkristall und Strahlverteilung sowie die Langzeitstabilität der Anlage berücksichtigen.

e) Auswertung

Durch eine stufenweise Auswertung unter Berücksichtigung von Reflexen aus verschiedenen  $\sin\theta/\lambda$ -Bereichen wird überprüft, ob systematische Fehler die Meßdaten verfälschen oder eine ( $\sin\theta/\lambda$ -abhängige) Extinktionskorrektur sinnvoll durchgeführt werden kann. Durch Extrapolation zu großen  $\sin\theta/\lambda$ -Werten können verbesserte Atomparameter bestimmt werden, wobei Abbrucheffekte weitgehend wegfallen.

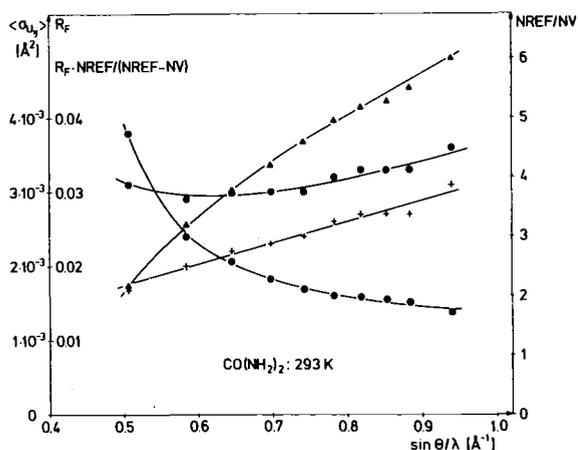


Abb. 1. Gütefaktoren zur Beurteilung der Strukturverfeinerung von Harnstoff (RG:P42<sub>1m</sub>) bei 293 K in verschiedenen  $\sin\theta/\lambda$ -Bereichen:

- +  $R_F$
- ⊕  $R_F \cdot NREF / (NREF - NV)$
- ▲ NREF/NV
- $\langle \sigma_{U_{ij}} \rangle$

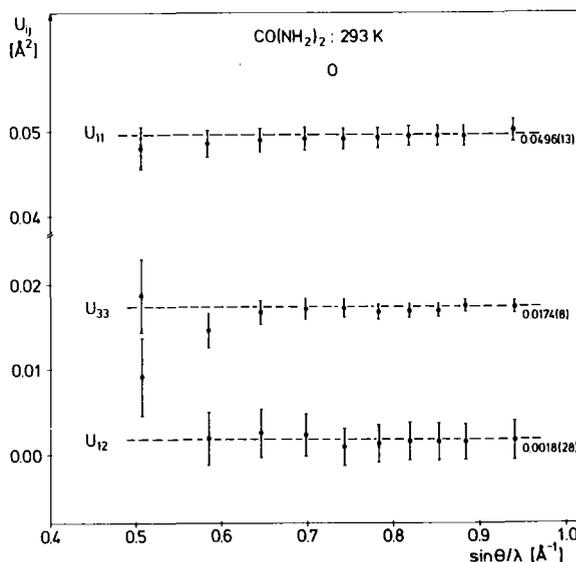


Abb. 2. Temperaturfaktoren von O ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ : 293 K)

An Harnstoff (O=C(N)N)-Einkristallen wurden zwei neue Messungen bei 60 K und

293 K durchgeführt. Die Auswertungen sind abgeschlossen. Einige Angaben - bezogen auf 293 K - sollen unser Auswerteverfahren (Punkt (e)) erläutern. Dabei wurde die obere Grenze der verwendeten  $\sin\theta/\lambda$ -Bereiche zwischen  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.94 \text{ \AA}^{-1}$  variiert. In Abb. 1 ist neben dem konventionellen Zuverlässigkeitsfaktor  $R_F = \frac{\sum |F_O| - |F_C|}{\sum |F_O|}$  noch ein Faktor  $R_F \cdot \text{NREF} / (\text{NREF} - \text{NV})$  angegeben, wobei NREF die Anzahl der bei der Verfeinerung berücksichtigten Observablen und NV die Anzahl der Variablen ist. Während  $R_F$  mit wachsender  $\sin\theta/\lambda$ -Grenze ansteigt, bleibt der abgeleitete Wert nahezu konstant. Die Genauigkeit der Parameter nimmt dabei zu. So zeigt z.B. der Mittelwert der Standardabweichungen der Temperaturfaktoren  $\langle \sigma_{U_{ij}} \rangle$  eine starke Abnahme. Für die Temperaturfaktoren von O ist dies im Detail aus Abb. 2 zu ersehen. Die gestrichelten Geraden ergeben verbesserte extrapolierte Werte. Ihr horizontaler Verlauf zeigt an, daß keine  $\sin\theta/\lambda$ -abhängigen systematischen Fehler vorliegen. Die großen Schwankungen unterhalb von etwa  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  haben zu dem geforderten Meßbereich in Punkt (c) geführt. In Abb. 3 sind sämtliche Lageparameter von CO(NH2)2 bei 293 K aufgeführt. Diese Werte sind relativ unempfindlich gegenüber systematischen Fehlern und Meßbereichen.

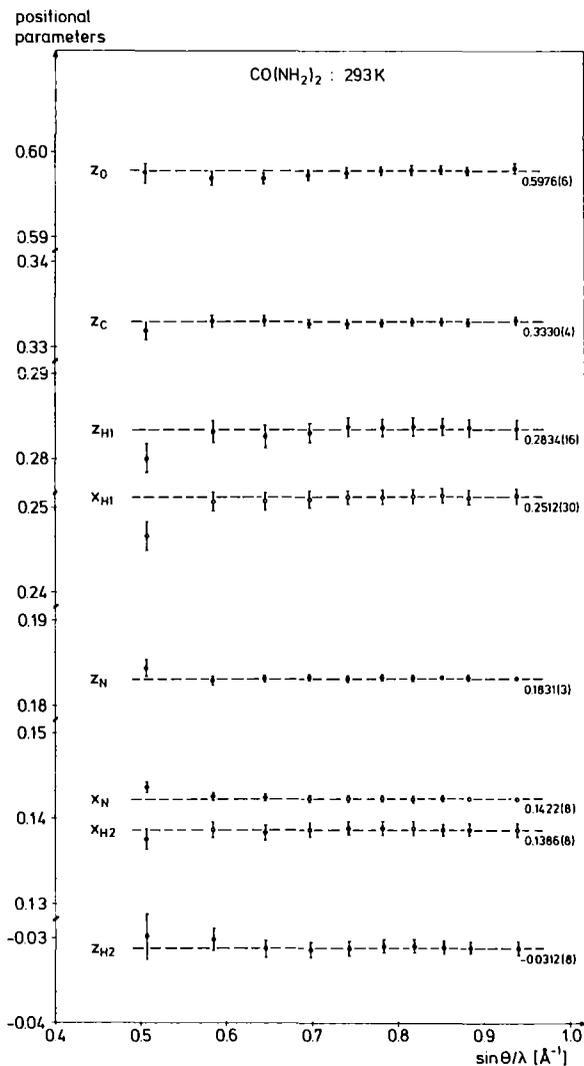


Abb. 3. Lage-Parameter von Harnstoff bei 293 K  
( $a = 5.645(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 4.704(3) \text{ \AA}$ )

32. Strukturdaten von  $K_2SnCl_6$  und  $(NH_4)_2SnCl_6$

K. Vogt

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

$(NH_4)_2SnCl_6$  und  $K_2SnCl_6$  besitzen bei Zimmertemperatur dieselbe Raumgruppe ( $Fm\bar{3}m-O_h^5$ ). 1/8 der Einheitszelle zeigt Abb. 1. Während  $K_2SnCl_6$  bei  $T_{c1} = 261$  K und  $T_{c2} = 255$  K zwei Phasenübergänge zeigt, bleibt die Struktur des  $(NH_4)_2SnCl_6$  bis 5.7 K stabil, wie durch Doppelbrechungsmessungen festgestellt wurde.

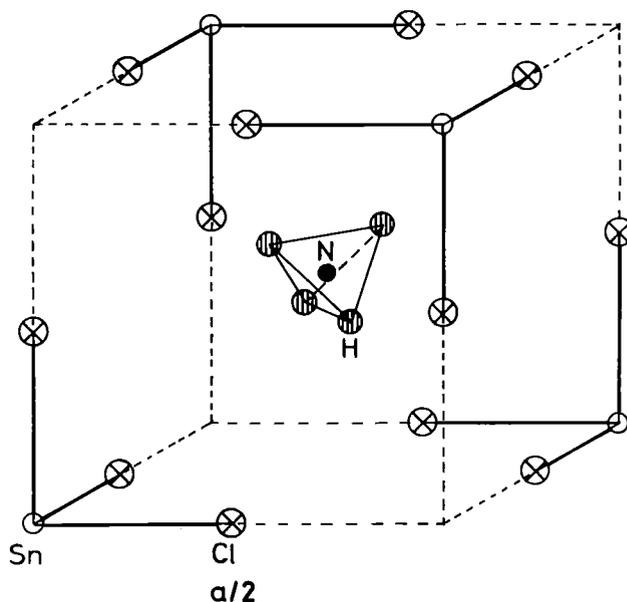


Abb. 1. 1/8 der Einheitszelle von  $(NH_4)_2SnCl_6$

Zur Gewinnung genauer Strukturdaten wurden integrale Intensitäten an Einkristallen von  $K_2SnCl_6$  (ILL, Instrument D10) bei 295 K und  $T_{c1} + 2$  K und  $(NH_4)_2SnCl_6$  (FR2, P110) bei 295 K und 30 K gemessen.

Die Daten wurden mit dem Programmsystem SHELX ausgewertet. Eine Absorptionskorrektur, vor allem beim  $(NH_4)_2SnCl_6$ , und eine Extinktionskorrektur erwiesen sich als notwendig, letztere nach

$$F_c^+ = F_c (1 - 0.0001 \times F_c^2 / \sin \theta),$$

wobei  $x$  verfeinert wurde zu 0.7 - 0.8. Mit der Gewichtung  $w = k/\sigma^2(F)$  ergaben sich für  $R_w = \sum Vw |F_o - F_c| / \sum Vw F_o$  Werte zwischen 6.5%  $\{(NH_4)_2SnCl_6\}$  und 9.5%  $\{K_2SnCl_6\}$ .

Beim  $K_2SnCl_6$  konnte gezeigt werden, daß der Übergang bei  $T_{c1}$  entgegen den bisherigen Vermutungen nicht durch die  $A_{2h}$ -Mode, die das beobachtete Streaksystem hervorruft, getrieben wird.

Für die Orientierung des  $NH_4$ -Moleküls wurden 2 geordnete und 2 ungeordnete Modelle gerechnet, wonach das geordnete mit H in (xxx) und  $x = 0.3$  die beste Anpassung liefert (N liegt in  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ). Für die Werte  $x(H)$  und  $x(Cl)$  bei 295 K muß wegen der stark anisotropen Temperaturbewegung noch eine Librationskorrektur vorgenommen werden.

Tabelle I. Ergebnisse für  $(NH_4)_2SnCl_6$  und Vergleich mit  $K_2SnCl_6$

	$K_2SnCl_6$	$K_2SnCl_6$	$(NH_4)_2SnCl_6$	$(NH_4)_2SnCl_6$
Temperatur [K]	295	263	295	30
$\lambda$ [Å]	1.428	1.428	0.9219	0.9219
$a_o$ [Å]	10.013	10.013	10.05	9.942
Zahl der verwendeten Reflexe	228	232	426	256
Unabhängige Reflexe	95	95	237	96
$x(H)$	--	--	0.2992 (8)	0.3068 (18)
$x(Cl)$	0.2405 (3)	0.2404 (4)	0.2391 (3)	0.2420 (13)
$u_{11}(K)$	0.0648 (38)	0.0660 (44)	--	--
$u_{11}(N)$	--	--	0.0261 (13)	0.0098 (43)
$u'_{11}(H)$	--	--	0.088	0.0330 (79)
$u'_{22}(H)$	--	--	0.155	--
$u'_{11}(Sn)$	0.0315 (19)	0.0269 (22)	0.0096 (12)	0.0001 (30)
$u'_{11}(Cl)$	0.0300 (16)	0.0245 (18)	0.0141 (15)	0.0079 (26)
$u'_{22}(Cl)$	0.0882 (21)	0.0855 (26)	0.0393 (13)	--

$u'_{ii}$  sind auf Hauptachsen transformierte Temperaturparameter.

Die Temperaturparameter von H und Cl bei 30 K anisotrop zu verfeinern bringt keine signifikante Änderung. Eine Unordnung der H um die 3-zählige (wie beim  $(NH_4)_2SiF_6$  /1/) beziehungsweise der Cl um die 4-zählige Achse liegt also bei 30 K nicht vor.

### Referenzen

/1/ E.O. Schlemper, W.C. Hamilton, J.J. Rush, J. Chem. Phys. 44, 2499 (1966)

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

### 33. Messung thermisch diffuser Streuung

*D. Hohlwein*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

In der Nähe von Braggreflexen wird die thermisch diffuse Streuung (TDS) im wesentlichen von akustischen Ein-Phononen-Prozessen hervorgerufen. Für Neutronen mit genügend großer Wellenlänge (Geschwindigkeit des Neutrons größer als die Schallgeschwindigkeiten im untersuchten Kristall) kann die TDS nahe einem Braggreflex direkt gemessen werden (mit einem Diffraktometer), im Gegensatz zum Fall der Röntgenstrahlen, wo eine Trennung von TDS und Bragg-peak nur rechnerisch oder mit Hilfe des Mößbauereffekts möglich ist.

Ein reziproker Gitterpunkt, der nicht auf der Ewaldkugel liegt, gibt Anlaß zu Phononenanregungen mit  $q$ -Vektoren, die auf einer Ellipsoidoberfläche enden mit dem Gitterpunkt in einem Brennpunkt. Die Abbildung dieser Ellipsoide auf einem Film wurde gezeigt /1/. Die Durchmesser der projizierten Ellipsoide geben Auskunft über die Energie der angeregten Phononen und erlauben eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten beziehungsweise der elastischen Konstanten /1/.

Die Messungen auf dem Diffraktometer P110 verfolgen zwei Ziele:

- 1) Genaue Messung der TDS-Intensität. Vergleich mit der Theorie.  
Entwicklung einer Strategie für die Bestimmung der TDS-Korrektur bei Messung von Braggreflexen.
- 2) Bestimmung der elastischen Konstanten aus den Ellipsendurchmessern.

Als Testkristall wurde Aluminium gewählt, da hierüber genaue elastische und inelastische Messungen vorliegen und schon entsprechende Filmarbeiten durchgeführt wurden.

Erste Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von  $0.92 \text{ \AA}$  mit einem  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  großen Kristall. Das Peak zu Untergrundverhältnis war jedoch so schlecht, daß die Phononenringe nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Messungen bei der Wellenlänge  $2.43 \text{ \AA}$  waren dagegen erfolgreich. Die Abb. 1. zeigt einen  $2\theta$ -Scan mit einer Zählrohrapertur von 30 mm Höhe und 5mm Breite. Der Kristall ist stationär, die  $[011]$ -Achse steht senkrecht und die Abweichung des 200-Reflexes von der Bragg-Stellung beträgt  $4^\circ$ . Auf der Abbildung ist die theoretische Rechteckverteilung der Intensität des Phononenellipsoids zu erkennen. Zusätzlich sieht man zwei (200)-Braggreflexe, der eine rührt von der schlechten Mosaikverteilung des Kristalls her, der andere ist auf ein sehr großes  $\Delta\lambda$  im einfallenden Strahl zurückzuführen.

Die Breite des TDS-Plateaus ergibt die ungefähre Schallgeschwindigkeit der transversalen Phononen von 3.2 km/sec. Die Peakhöhen von Braggpeak zu TDS-Intensitätsverteilung verhalten sich wie  $6 \cdot 10^3$  zu 1!

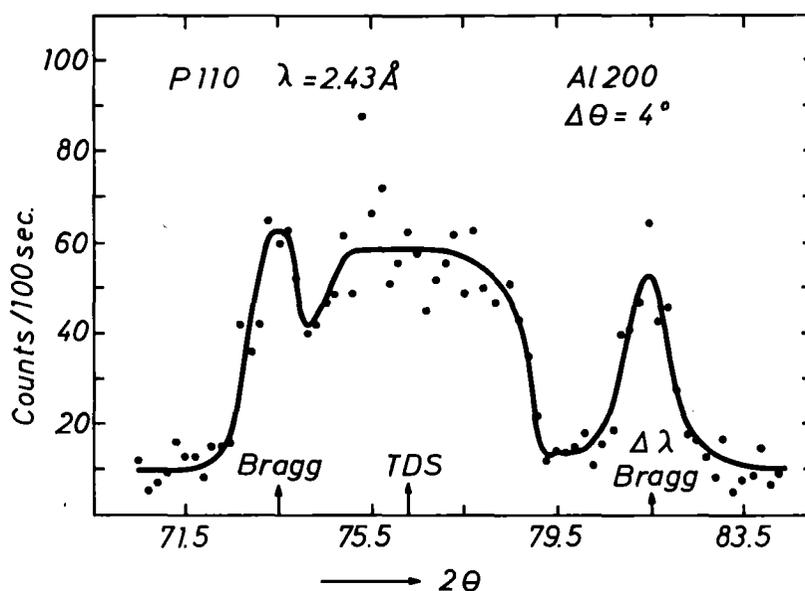


Abb. 1.  $2\theta$ -Scan des TDS-Ellipsoids eines Aluminium 200-Reflexes bei einer Abweichung von  $4^\circ$  von der Braggstellung

#### Referenzen

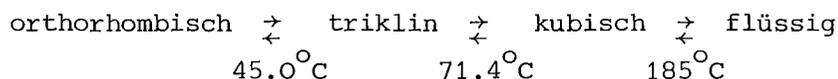
- /1/ D. Hohlwein, Observation of Phonon Scattering Surfaces by Neutron Film Methods, Neutron Inelastic Scattering 1977, Vol. I, p.197, IAEA 1978

34. Phasen und Phasenumwandlungen in  $\text{CBr}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$

*D. Hohlwein, P. Gerlach, W. Nägele, W. Prandl*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

Die Molekülkristalle  $\text{CBr}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  zeigen mehrere Phasenübergänge mit jeweils einer plastischen Hochtemperaturform. Brom- und Chloratome bilden nahezu unverzerrte Tetraeder beziehungsweise Oktaeder. Einkristall- und Pulvermessungen wurden bisher vorwiegend am  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  durchgeführt. Die Phasen und Umwandlungstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur sind für  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ :



Einkristallmessungen in der orthorhombischen Phase erfolgten auf dem 4-Kreis Diffraktometer P110. Bei einer Wellenlänge von  $0.92 \text{ \AA}$  wurden 1100 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen. Die Gitterkonstanten sind  $a = 11.54 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.18 \text{ \AA}$  und  $c = 6.42 \text{ \AA}$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle und der Raumgruppe Pnma. Die Kristallgröße betrug  $4 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ . Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  wurde experimentell zu  $0.90 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt und die Daten entsprechend korrigiert. Die Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem  $R(F) = 0.10$ . Um die starken Librationen der oktaedrischen Moleküle zu berücksichtigen, werden spezielle (anharmonische) Temperaturfaktoren im Verfeinerungsprozess erprobt.

Die auf dem Diffraktometer P14 durchgeführten Pulvermessungen zeigen schon bei Zimmertemperatur einen diffusen Untergrund, der einem Flüssigkeitsspektrum gleicht (Abb. 1.). Aus Berechnungen folgt, daß der Untergrund nicht durch frei rotierende Moleküle hervorgerufen wird.

An einzelnen Reflexen wurde der Phasenübergang orthorhombisch  $\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \end{array}$  triklin und triklin  $\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \end{array}$  kubisch verfolgt. In beiden Fällen wurde eine starke Hysterese festgestellt.

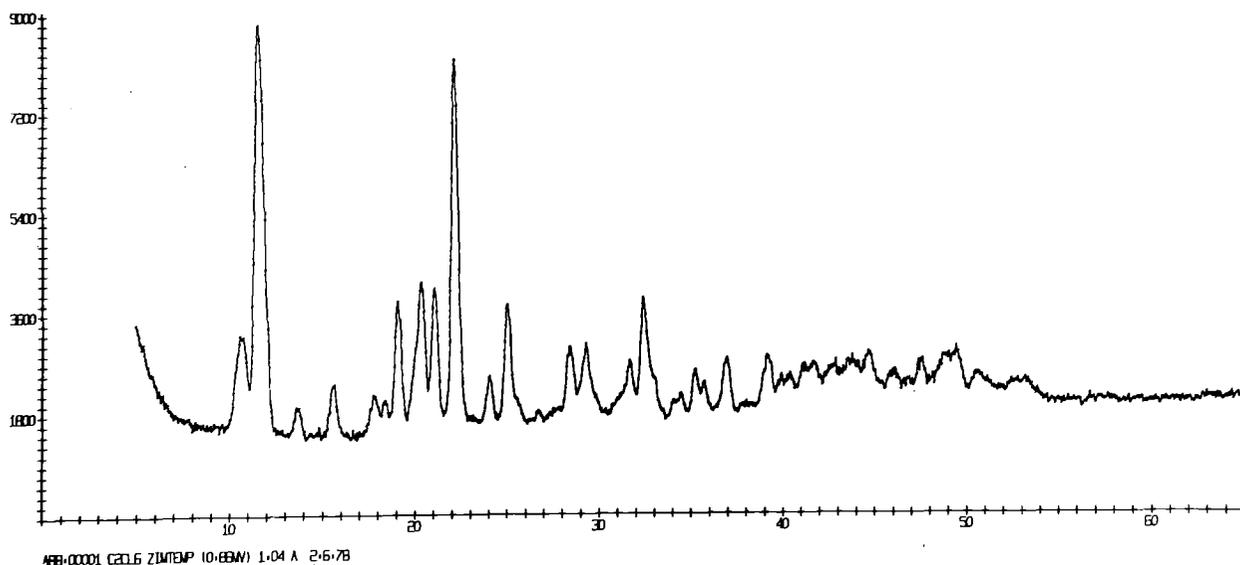


Abb.  $C_2Cl_6$  Pulverspektrum bei Zimmertemperatur  
Diffraktometer P14, Wellenlänge  $\lambda = 1.03 \text{ \AA}$

### 35. Spinkorrelationen in amorphen Spingläsern

*W. Nägele, K. Knorr, W. Prandl*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

Aluminosilikatgläser, die paramagnetische Ionen enthalten, zeigen interessante magnetische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Die makroskopischen magnetischen Eigenschaften erinnern sehr stark an "Spingläser". Jedoch treten die Spinglaseigenschaften der Aluminosilikatgläser noch im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 20 at % auf, so daß die zugrundeliegenden Spinstrukturen gut mit Neutronenbeugungsmethoden untersucht werden können /1/.

Zur Untersuchung der Spinkorrelationen wurden an Gläsern verschiedener Zusammensetzung Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt. Folgende Proben wurden hergestellt:

- a) ein diamagnetisches Glas der Grossularzusammensetzung  $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$

- b) ein Glas der Spessartinzusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- c) ein Mn-Glas mit höherem Mn-Gehalt (50 mol % MnO)
- d) ein Co-Glas analog der Spessartinzusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- e) ein Ho-Glas mit 20 mol %  $\text{Ho}_2\text{O}_3$

Der differentielle Streuquerschnitt des Grossularglases zeigt dabei keine beobachtbare Temperaturabhängigkeit, eine wesentliche Voraussetzung für die Interpretation der Spektren der paramagnetischen Gläser. An dem Spessartinglas sind jedoch wesentliche Änderungen im Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, die als Modulation des Strukturfaktors beschrieben werden können (Abb. 1.)

Die gestreute Intensität besteht aus 3 Beiträgen: der Untergrundstreuung  $I_B$ , der nuklearen Streuung  $I_N$  und der magnetischen Streuung  $I_M$ . Die Differenzspektren (Abb. 2.) sind unter folgenden Annahmen zu interpretieren:

- (i) Bei der höchsten Temperatur ist  $I_M$  rein paramagnetischer Natur
- (ii)  $I_N$  hängt von der Temperatur höchstens über einen phänomenologischen Debye-Waller-Faktor ab
- (iii)  $I_B$  ist temperaturunabhängig

Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Differenz ( $T_0 = 700 \text{ K}$ )

$$\Delta I(T) = I(T) - I(T_0) \propto f_m^2 K(T) \quad (1)$$

wobei  $f_m$  der magnetische Strukturfaktor ist und  $K(T)$  die magnetischen Korrelationen beschreibt. Die Funktion  $K(T)$  wurde von Blech + Averbach /2/ berechnet

$$K(T) \propto \sum_{i=1}^N c_i \left\{ \left\langle \begin{matrix} S^Y & S^Y \\ -O & -i \end{matrix} \right\rangle_i \frac{\sin qr_i}{q r_i} + \left( 2 \left\langle \begin{matrix} S^X & S^X \\ -O & -i \end{matrix} \right\rangle_i - \left\langle \begin{matrix} S^Y & S^Y \\ -O & -i \end{matrix} \right\rangle_i \right) \cdot \left( \frac{\sin qr_i}{3 q r_i} - \frac{\cos qr_i}{2 q r_i} \right) \right\} \quad (2)$$

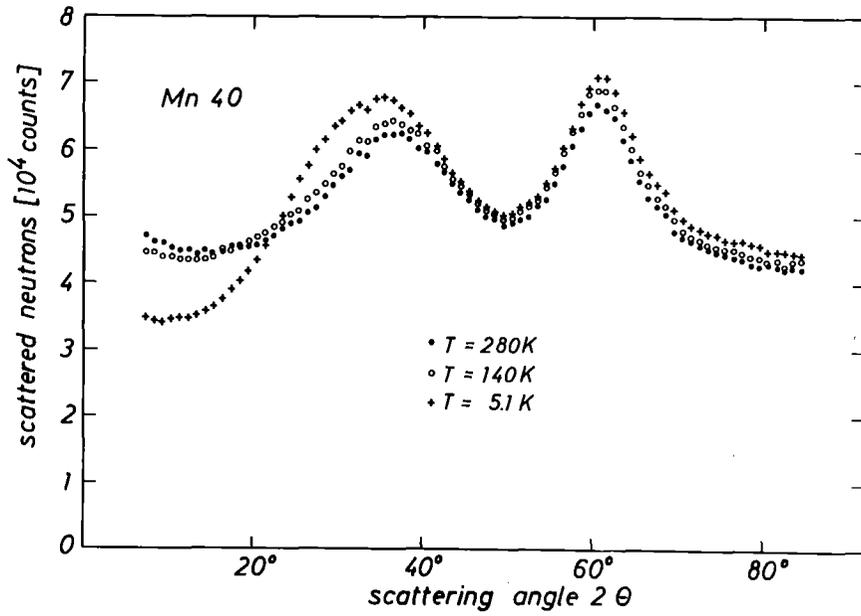


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von amorphem  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$

$$\lambda_N = 2.4 \text{ \AA}$$

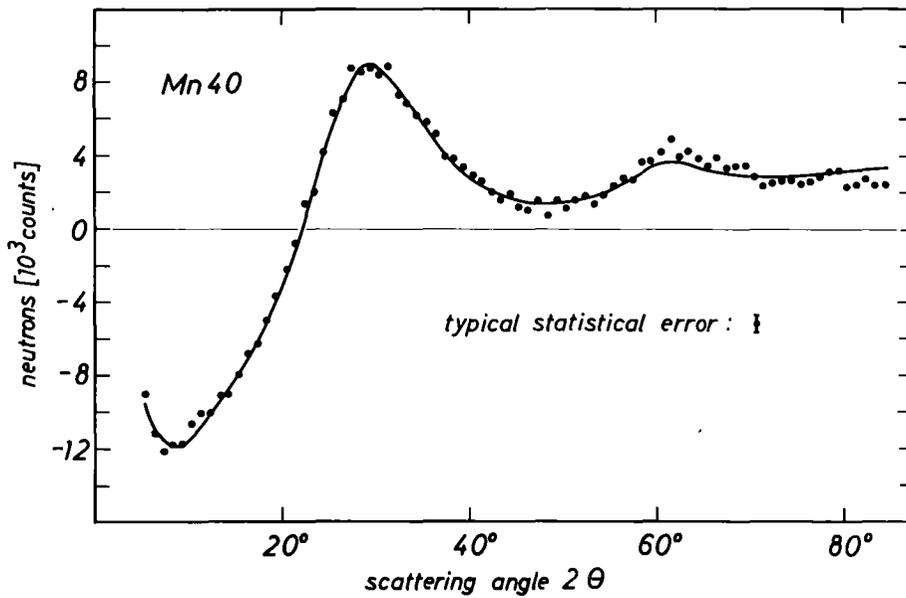


Abb. 2. Differenz der Neutronenbeugungsdiagramme von amorphen  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  bei 5.1 und 280 K

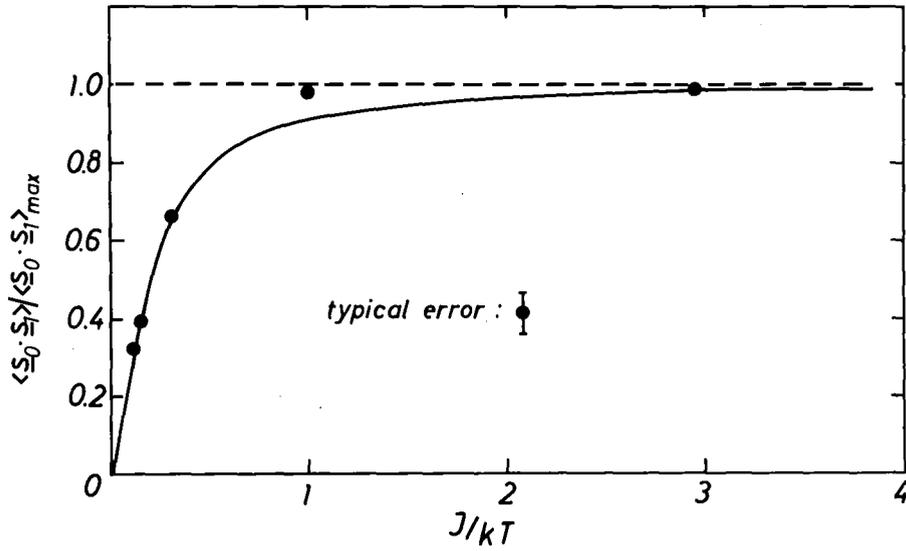


Abb. 3. Totale Spinkorrelation der ersten Schale gegen reziproke Temperatur (— = Anpassung mit  $J = 15$  K)

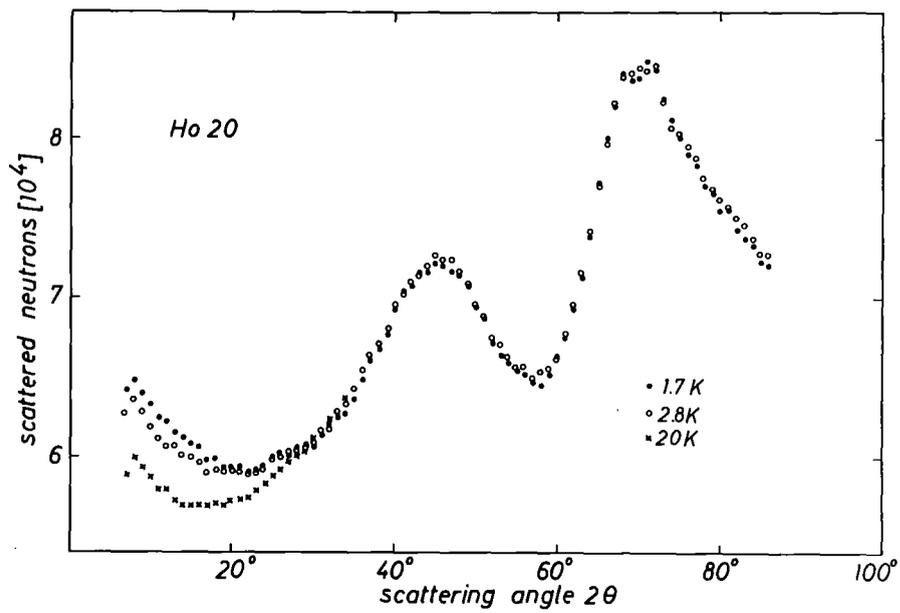


Abb. 4. Neutronenbeugungsdiagramm von Ho-aluminosilikat ( $\lambda_N = 2.4 \text{ \AA}$ )

Dabei liegt ein Modell zugrunde, bei dem das magnetische Aufion mit Spin  $\underline{S}_0$  mit N umgebenden magnetischen Schalen vom Radius  $r_i$  korreliert ist.  $c_i$  ist die Anzahl der Spins in der i-ten Schale, und die Klammern  $\langle \dots \rangle_i$  bezeichnen die Erwartungswerte der Spinkorrelation parallel (x) und senkrecht (y) zum Abstandsvektor  $r_i$ .

Unter der Voraussetzung, daß die quasistatische Näherung gilt, kann  $K(T)$  aus Gl. (2) an die beobachtete Differenz  $\Delta I(T)$  angepaßt werden. Abb. 2. zeigt eine Anpassung der 5.1 K-Daten mit 3 Korrelationssphären als durchgezogene Linie. Die Korrelation zwischen nächsten Nachbarn ist dabei antiferromagnetisch. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen kann mit einem Heisenberg-Spinhamiltonoperator

$$H = -J \underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2$$

recht gut beschrieben werden, wenn man für das Austauschintegral einen geeigneten Wert wählt (Abb. 3.).

Zusätzlich zu den Spinkorrelationen können mit dieser Methode noch die Mn-Mn-Atomabstände als Fitparameter bestimmt werden.

Qualitativ gleiche Effekte sind an dem Mn-Glas mit 50 mol % MnO und an dem Co-Glas zu beobachten. Auch hier liefert eine Anpassung mit dem Schalenmodell antiferromagnetische Paarkorrelationen. Das Ho-Glas dagegen zeigt mit sinkender Temperatur einen Anstieg der Streuung in Vorwärtsrichtung (Abb. 4.), was auf ferromagnetische Paarkorrelationen hinweist. Eine Anpassung an das Schalenmodell bestätigt diesen Zusammenhang.

#### Referenzen

- /1/ W. Nägele, K. Knorr, W. Prandl, P. Convert and J.L. Buevoz, J. Phys. C 11, 3295 (1978)
- /2/ J.A. Blech and B.L. Averbach, Physics 1, 31 (1964)

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

### 36. Spindynamik amorpher Spingläser

W. Nägele<sup>a</sup>, P. v. Blanckenhagen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

<sup>b</sup> Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

Mangan-Aluminosilikatgläser vom Spessartintyp  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  zeigen bei tiefen Temperaturen Spinglaseigenschaften /1, 2, 3/. Diese Eigenschaften sind wegen der hohen Mn-Konzentration auf direkte Austausch- und Superaustauschwechselwirkung zurückzuführen. Aufgrund dieser Wechselwirkungen ist in diesen Granatgläsern magnetische Nahordnung schon bei relativ hohen Temperaturen zu beobachten /4/. Der magnetische Strukturfaktor bei verschiedenen Temperaturen kann dabei mit einem Schalenmodell interpretiert werden, bei dem ein Aufion an zwei oder drei Nachbarschalen gekoppelt ist.

Um Information über die Spindynamik zu erhalten, haben wir inelastische Neutronenstreuexperimente am MAG2-Spektrometer (kalte Neutronen mit  $E_0 = 3.55$  meV) durchgeführt. Wir beobachteten quasielastische Streuung unter der elastischen Linie (Abb. 1.), jedoch im Gegensatz zu amorphen Ferromagneten /5/ keine kollektiven magnetischen Anregungen. Das Streugesetz  $S(Q, \omega)$  bei konstantem  $Q$  läßt sich beschreiben durch eine elastische Gausslinie (kohärente Streuung aufgrund statischer nuklearer und magnetischer Korrelationen und inkohärent-elastische Kernstreuung) und eine Lorentzlinie, die auf Spinrelaxationsprozesse hinweist. Diese Lorentzverteilung

$$f(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}$$

beinhaltet die Relaxationszeit  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$ . Bei der Erniedrigung der Temperatur von 295 K auf 5.8 K ist eine Zunahme der Relaxationszeit gemäß  $\tau = \tau_0 \cdot e^{E_a/kT}$  zu beobachten (Abb. 2.), wobei  $E_a/k = 20$  K gut übereinstimmt mit dem Wert des Austauschintegrals  $J/k = 15$  K, der aus der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Strukturfaktors abgeleitet wurde /4/.

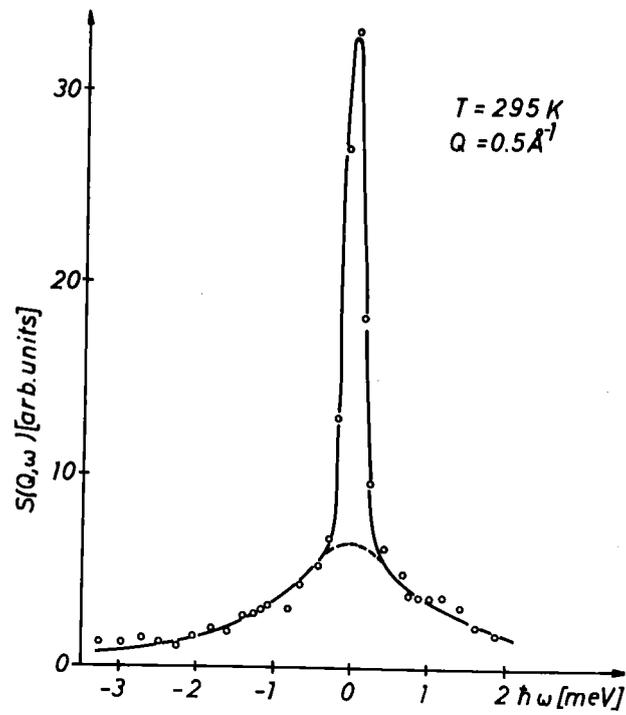


Abb. 1. Constant-Q-Scan (durchgezogene Linien sind Fitergebnisse)

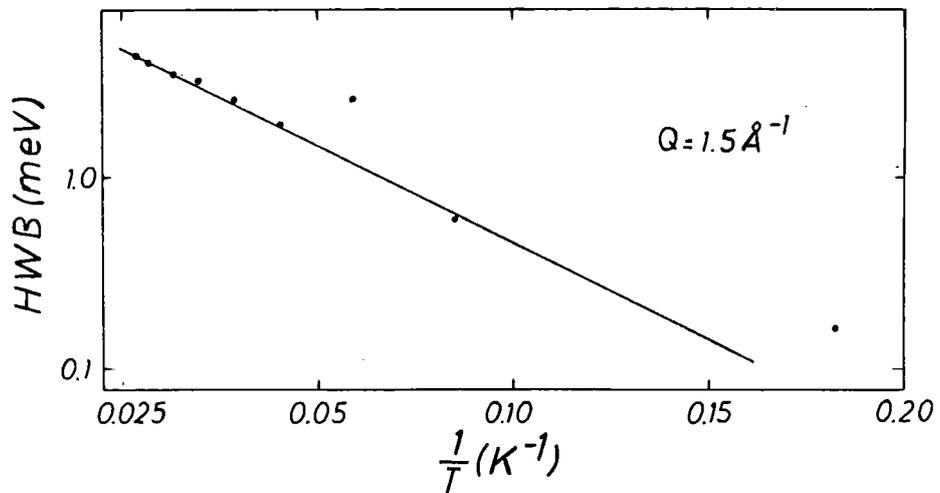


Abb. 2. Linienbreite der quasielastischen Streuung

Bei hohen Temperaturen ist Spindiffusion zu beobachten. Dies ist ein Austauschprozeß, bei dem ein Atom von einem angeregten Spinquantenzustand in den nächst niedrigeren übergeht und ein Spinquant auf das Nachbaratom übertragen wird, das seinerseits in einen angeregten Zustand übergeht usw.. Im Unterschied zu Spinwellen ist der Weg dieses Spinquants statistisch, und die Halbwertbreite ist für hinreichend kleine  $Q$  (mit der Diffusionskonstanten  $\Lambda$ ) gegeben durch

$$\Gamma = \Lambda Q^2,$$

was recht gut aus Abb. 3. hervorgeht. Bei tiefen Temperaturen zeigen die Linienbreiten keine signifikante  $Q$ -Abhängigkeit mehr.

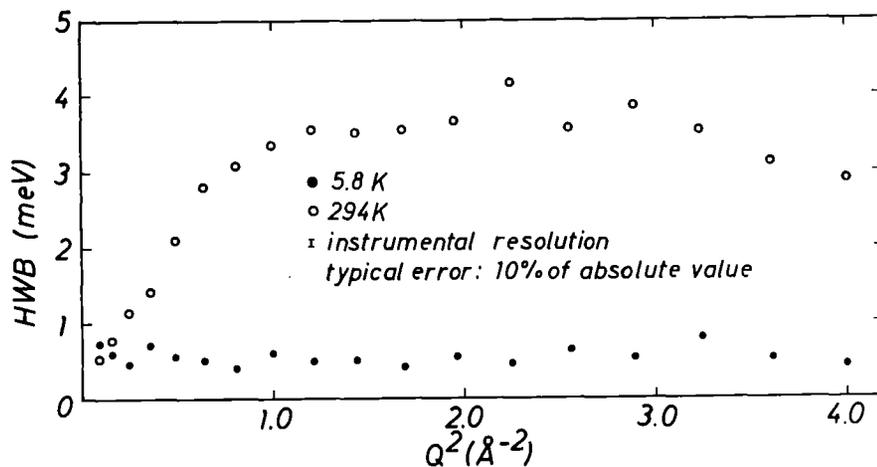


Abb. 3.  $Q$ -Abhängigkeit der Linienbreite

#### Referenzen

- /1/ R.A. Verhelst, R.W. Kline, A.M. de Graaf, and H.O. Hooper, Phys. Rev. B 11, 4427 (1975)
- /2/ R.W. Kline, A.M. de Graaf, L.E. Wenger, and P.H. Keesan, AIP Conference Proceedings Vol. 29, 169 (1975)
- /3/ J.P. Renard, J. Pommier, J. Ferré, K. Knorr, wird veröffentlicht

- /4/ W. Nägele, K. Knorr, W. Prandl, P. Convert, and J.L. Buevoz,  
J. Phys. C. 11, 3295 (1978)
- /5/ H.A. Mook, N. Wakabayashi, and D. Pan,  
Phys. Rev. Lett. 34, 1029 (1975)

Wir danken Herrn Dr. K. Knorr, Tübingen, für die Bereitstellung der Probe.  
Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

### 37. Magnetische Struktur von Mischkristallen

*J. Merkel*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind kristallographisch isomorph. Beide besitzen die orthorhombische Symmetrie Pcca mit 4 Formeleinheiten in der Zelle, die beim Bromid etwas größer ist auf Grund des größeren Ionenradius des  $\text{Br}^-$ -Ions gegenüber dem  $\text{Cl}^-$ -Ion /1, 2/. In a-Richtung bilden sich Mn-Cl-Mn beziehungsweise Mn-Br-Mn-Ketten aus, entlang derer eine antiferromagnetische Kopplung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen auftritt. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten ist wesentlich schwächer. Dies bewirkt eine eindimensionale Spinordnung innerhalb der Ketten, die sich in einem breiten Maximum der Suszeptibilität bei ca. 30 K bemerkbar macht /3/. Für den Übergang zur dreidimensionalen magnetischen Ordnung ergeben sich Néel-Temperaturen von

$$\begin{aligned} T_N &= 5.75 \text{ K bei } \text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad /2/ \\ T_N &= 4.88 \text{ K bei } \text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad /4/ \end{aligned}$$

Die dabei auftretenden magnetischen Strukturen sind jedoch verschieden (Abb. 1.). Während beim Chlorid wegen einer in b-Richtung auftretenden antiferromagnetischen Wechselwirkung eine Zellverdoppelung eintritt, ist beim Bromid die magnetische Zelle der kristallographischen gleich.

Zur Untersuchung der magnetischen Struktur von Mischkristallen mit oben beschriebenen Eckgliedern wurde an Pulverproben das Spektrum der Bragg-Reflexe im  $2\theta$ -Bereich von  $2^\circ$  bis  $70^\circ$  aufgenommen. Da die  $H_2O$ -haltigen Kristalle einen hohen inkohärenten Untergrund ergeben, wurden deuterierte Proben verwendet. Das Mischsystem  $CsMn(Cl_x Br_{1-x})_3 \cdot 2D_2O$  stand in den Konzentrationen  $x = 0.8; 0.5; 0.4; 0.2$ ; zur Verfügung. Von jeder Konzentration wurde das Spektrum bei ca. 2 K und ca. 294 K aufgenommen. Bei 2 K treten magnetische Reflexe auf. Es deutet darauf hin, daß bei  $x = 0.8$  noch die magnetische Struktur des  $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$  vorliegt. Die übrigen Konzentrationen lassen vermuten, daß magnetische Ordnung vom Typ des  $CsMnBr_3 \cdot 2H_2O$  eintritt. Eine numerische Auswertung mit Hilfe des RIETVELD-Programms ist am Rechenzentrum der Universität Tübingen in Arbeit.

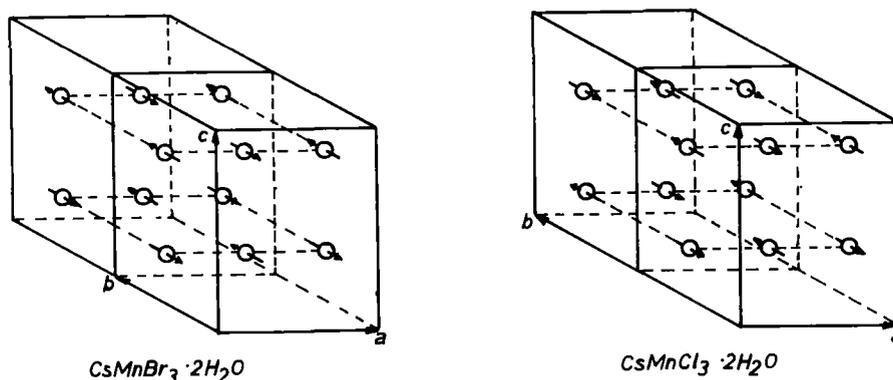


Abb. 1. Magnetische Struktur von  $CsMnBr_3 \cdot 2H_2O$  und  $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$

#### Referenzen

- /1/ S.J. Jensen, P. Andersen, S.E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 16, 1890 (1962)
- /2/ C.H.W. Swüste, W.J.M. DeJenge, J.A.G.W. VanMeijel, Physica 76, 21 (1974)
- /3/ T. Smith, S.A. Friedberg, Phys. Rev. 176, 660 (1968)
- /4/ G.J. Butterworth, J.A. Woollam, Phys. Lett. 2917 (1969)

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

38. Wasserstoff in binären Legierungen

K. Knorr<sup>a</sup>, W. Nägele<sup>a</sup>, H. Buchner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

<sup>b</sup> *Techn. Physik/Forschung Daimler-Benz AG, Stuttgart*

Die intermetallischen Phasen FeTi und Mg<sub>2</sub>Ni sind bekannt geworden als Wasserstoffspeicher für technische Zwecke etwa zum Antrieb von Kraftfahrzeugen. Pulvermessungen am P14 bei Raumtemperatur bestätigten die in der Literatur angegebenen Strukturen der unbeladenen Substanzen. Abkühlung auf T = 2.0 K führte zu keiner Strukturänderung, magnetische Ordnungseffekte traten nicht auf. Auch die wasserstoffbeladenen Substanzen TiFeH<sub>0.4</sub> und Mg<sub>2</sub>NiH<sub>2</sub> zeigten bis zu T = 2.0 K keinerlei magnetische Effekte im Beugungsdiagramm. Die Struktur vom Mg<sub>2</sub>NiH<sub>2</sub> ist im wesentlichen in der Zelle der unbeladenen Substanz interpretierbar, die Zelle ist leicht vergrößert. Eine Strukturverfeinerung mit dem Rietveld-Programm zeigte, daß das Beugungsdiagramm nicht allein mit der Annahme, der Wasserstoff gehe in die größten Lücken der Mg<sub>2</sub>Ni-Struktur, interpretiert werden kann. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

39. Steuer- und Auswerteprogramme für das Zweikreis-Diffraktometer P14

W. Nägele, H. Guth<sup>a</sup>

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

<sup>a</sup> *Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK*

Das Zweikreis-Diffraktometer P14 ist mit einem Nova-Rechner ausgestattet, mit dem über ein Interface die vorhandene Steuer- und Zähllektronik angesteuert werden kann. Zum Betrieb wurde ein in Basic implementiertes Meßprogramm entwickelt, mit dem bis zu 10 Stepscans vorprogrammiert werden können.

So ist es möglich, den Vorteil des Mehrfachnachweises durch vier Zählrohre voll auszunutzen, da für einen Meßbereich  $0^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  nur zwei Scans über je  $15^\circ$  erforderlich sind. Die Datenausgabe erfolgt mittels eines "Silent" - Datenterminals auf Magnetbandkassette, die an einem externen Rechner auf ein Standard-Magnetband umkopiert wird.

Zur Auswertung der Daten steht auf einer Magnetbanddatei an der IBM-Rechenanlage des KfK ein umfangreiches Programmpaket zur Verfügung. Das Fortran-Programm COMPRES ermittelt zunächst aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standardmessung durch Anpassung von Gausskurven die Nullpunkte und Empfindlichkeiten der vier Zählrohre und die Wellenlänge der Neutronen. Mit diesen Geräteparametern werden die Teilspektren der vier Zählrohre zu einem vollständigen Spektrum zusammengesetzt. Als Archivierungsmöglichkeiten für das komplette Spektrum sind Magnetband (EBCDIC-Code), Lochkarten, Computerliste und Plot vorhanden.

Für Strukturverfeinerungen wurde das Rietveld-Programm in der Version von Hewat /1/ implementiert. Durch Verfeinerung eines Testdatensatzes von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $R = 1.4\%$ ) konnte gezeigt werden, daß die Ausnutzung des Mehrfachnachweises die Genauigkeit der Strukturanalyse nicht beeinflußt.

#### Referenzen

/1/ A.W. Hewat, ILL-Report (April 1974), unveröffentlicht

#### 40. Projekt P111: Filmmethoden

*D. Hohlwein*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

Filmmethoden für die Neutronenstreuung wurden erst in letzter Zeit weiter entwickelt /1/. Unter anderem wurde gezeigt, daß die klassischen Filmmethoden der Röntgenbeugung auch mit Neutronen durchgeführt werden können und zwar mit vergleichbaren Belichtungszeiten trotz eines ca.  $10^4$  mal geringeren Flusses am Probenort. Die Vorteile eines Multidetektors - ein  $10 \times 10$  cm großer Film hat ca.  $10^6$  Detektorelemente! - können damit genutzt werden.

Am Kanal D2 West/FR2 wurde ein Meßplatz für Laue Aufnahmen (direkter Strahl) sowie ein zweiter Platz für Drehkristallaufnahmen (monochromatischer Strahl) installiert. Eine Schemazeichnung zeigt die Abb. 1.

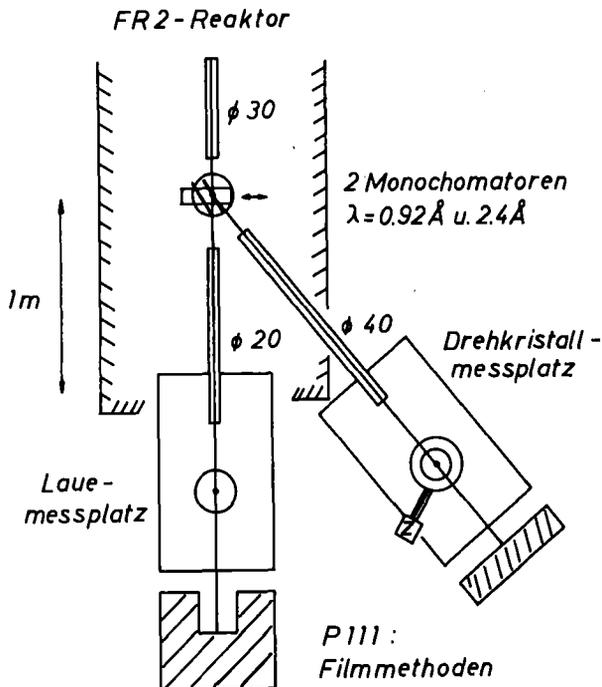


Abb. 1. Projekt 111:  
Filmmethoden am  
Kanal D2 West

Für die Laue Aufnahmen steht ein von Hand verstellbarer Drehtisch zur Verfügung. Der maximale Strahldurchmesser beträgt 20 mm.

Die Drehkristallaufnahmen erfolgen mit einem Step-Motor getriebenen Drehtisch. Mittels eines motorisierten Monochromatorschlittens können zwei Wellenlängen gewählt werden:

$$\lambda = 0,92 \text{ \AA} \text{ (Cu 220) und } \lambda = 2,4 \text{ \AA} \text{ (Graphit 002)}.$$

Eine Translation der Kamera (Weissenbergmethode) ist für später geplant. Ein zweiter Drehtisch für ein Zählrohr erlaubt u.a. eine genaue Justierung von Kristallen und die Aufnahme von Reflexprofilen.

Der Grundaufbau der Meßplätze ist abgeschlossen. Erste Aufnahmen sollen im August erfolgen.

Beispiele für Anwendungsbereiche sind:

Laue - Kamera:

- Kristallorientierung
- Mosaikverteilung (Topographie /2/)
- Symmetrieuntersuchungen
- Zwillingsbildungen und magnetische Domänen /3/
- Diffuse Streuung

Drehkristall - Kamera:

- Überstrukturen, Satellitenreflexe /4/
- statische oder dynamische Korrelationen  
diffuse Stäbe oder Ebenen
- Energiebestimmungen der diffusen Steuung /5/

Wir danken Herrn Dr. W. Reichardt, dem IAK und dem RBT für die erwiesene Unterstützung und die zur Verfügung gestellten Geräte. Für den großen Einsatz beim Aufbau des Projekts danken wir besonders Herrn Massing (IAK).

Referenzen

- /1/ D. Hohlwein, 11. Int. Congress of Crystallogr. Warschau 1978
- /2/ J.Cl. Marmeggi, J. Baruchel, M. Schlenker, E.F. Bertaut,  
Coll. Abstr. 4. Europ. Cryst. Meeting, Oxford, Vol.B, 597 (1977)
- /3/ J.C. Marmeggi, D. Hohlwein, E.F. Bertaut, Phys. Stat. Sol (a), 39,  
57 (1977)
- /4/ D. Hohlwein, W. Joswig, J. Appl. Cryst. 9, 130 (1976)
- /5/ D. Hohlwein, "Neutron Inelastic Scattering 1977",  
Vol I, p. 197, IAEA 1978

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

41. Kristall- und magnetische Strukturen von  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ - und verwandten Strukturen

41.1 Teil I: Kristallstrukturverfeinerungen von Wolframiten und Columbiten /1/

*H. Weitzel*

*Fachgebiet Strukturforchung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Aus Neutronenbeugungspulverdiagrammen wurden mit dem von uns entwickelten Programm PERNOD die Kristallstrukturparameter einer Reihe von Wolframittypverbindungen  $\text{MeWO}_4$  (Me=Mn, Co, Ni) und Columbittypverbindungen  $\text{MeNb}_2\text{O}_6$  (Me=Fe, Co, Ni, Mn) und  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  verfeinert. Eine eingehende Diskussion von Ionenabständen und Bindungswinkeln ergibt zusammen mit einem Vergleich mit Literaturdaten eine überzeugende Bestätigung unserer Auswertmethoden. Im einzelnen zeigt sich, daß die Me-Oktaeder mit zunehmendem Me-Ionenradius verzerrter werden. Bei den Columbiten besitzt  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  ein deutlich weniger verzerrtes Mn-Oktaeder als  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ , was die Sonderstellung des  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  bezüglich seiner Kristall- und magnetischen Struktur bestätigt.

Referenzen

/1/ H. Weitzel, Z. Kristallogr. 144, 238-258 (1976) [1977]

41.2 Teil II: Verfeinerung der Momentrichtungen in den magnetischen Strukturen von  $\text{NiWO}_4$  und  $\text{CoWO}_4$  /1/

*H. Weitzel, H. Langhof*

*Fachgebiet Strukturforchung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Die von uns entwickelten neuen Auswertmethoden für Pulverdiagramme ermöglichen eine genaue Bestimmung der Richtungen der magnetischen Momente in den magnetischen Strukturen der Wolframite  $\text{MeWO}_4$  (Me=Ni, Co, Fe, Cu) sowie

$\text{FeNbO}_4$ . Die Arbeit enthält weiter ausführliche Überlegungen zur Frage der Austauschwechselwirkungen in diesen Substanzen sowie in den Columbiten  $\text{MeNb}_2\text{O}_6$ .

#### Referenzen

/1/ H. Weitzel und H. Langhof, *J. Magnetism and Magn. Mater.* 4, 265-274 (1977)

#### 41.3 Teil III: Kationenverteilung und magnetische Ordnung in den Rutilen $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$ und $(\text{Fe}_{0.451}\text{Nb}_{0.530})\text{O}_2$

*H. Langhof, H. Weitzel, E. Wölfel, W. Scharf*

*Fachgebiet Strukturforchung im Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt*

Eine ältere Untersuchung /1/ an der Niobverbindung wurde wieder aufgegriffen und zu Ende geführt. Die Kationenverteilung in diesen Rutilen wurde durch Verwendung von Neutronen- und Röntgenpulveraufnahmen bestimmt. Die Profilanalyse ergab eindeutig eine statistische Kationenverteilung (Abb. 1.). Dies bestätigen insbesondere Vergleichsmessungen an dem Trirutil  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  mit geordneter Kationenverteilung (Abb. 2.). Bei tiefen Temperaturen besitzen die Substanzen nur magnetische Nahordnung, die zu diffuser Streuung führt. Diese Lorentzstreuung wurde mit von uns entwickelten Programmen genau analysiert, um Korrelationslängen zu bestimmen (Abb. 3.). Die magnetische Ordnung verläuft in der Ta-Verbindung nach dem  $\text{MnF}_2$ -Typ, in der Nb-Verbindung nach dem B.E.Y.-Typ; bei ersterer ist die magnetische Elementarzelle gleich der chemischen, bei letzterer dagegen in jeder Richtung verdoppelt. Dies überrascht, da die an sich diamagnetischen Ionen eigentlich die magnetischen Ionen in derselben Art verdünnen sollten.

#### Referenzen

/1/ H. Weitzel, *Solid State Comm.* 11, 313-317 (1972)

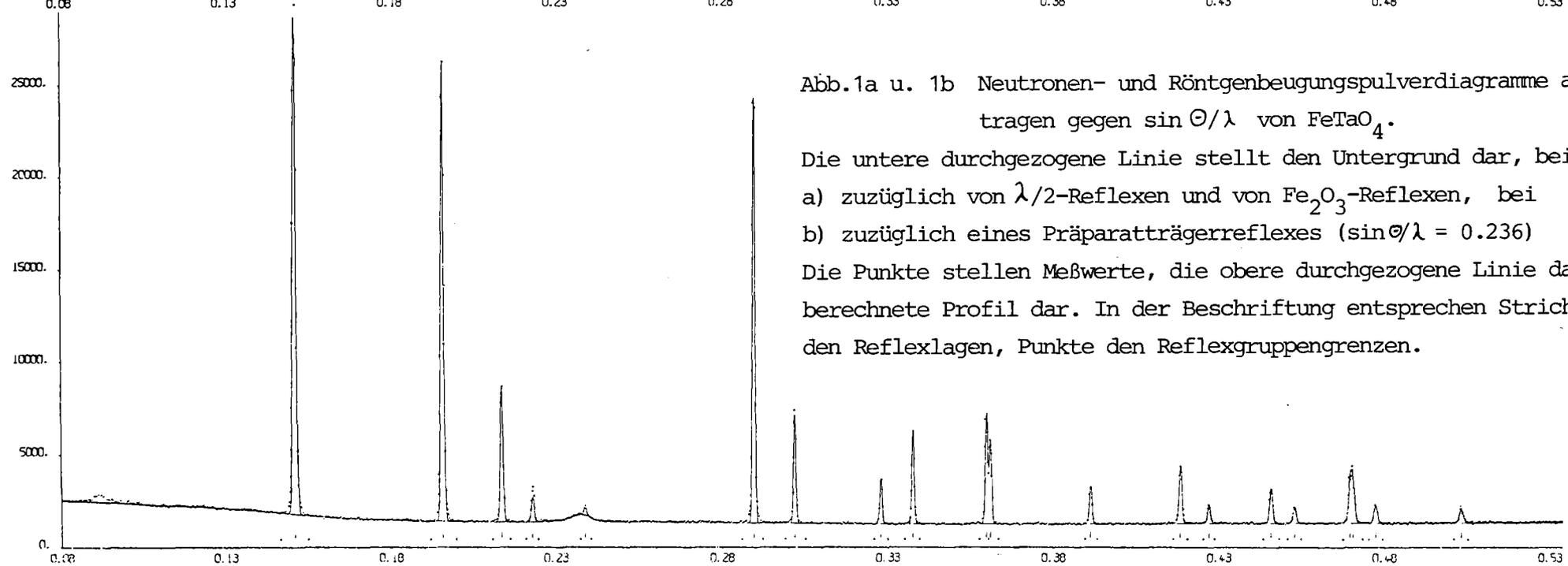
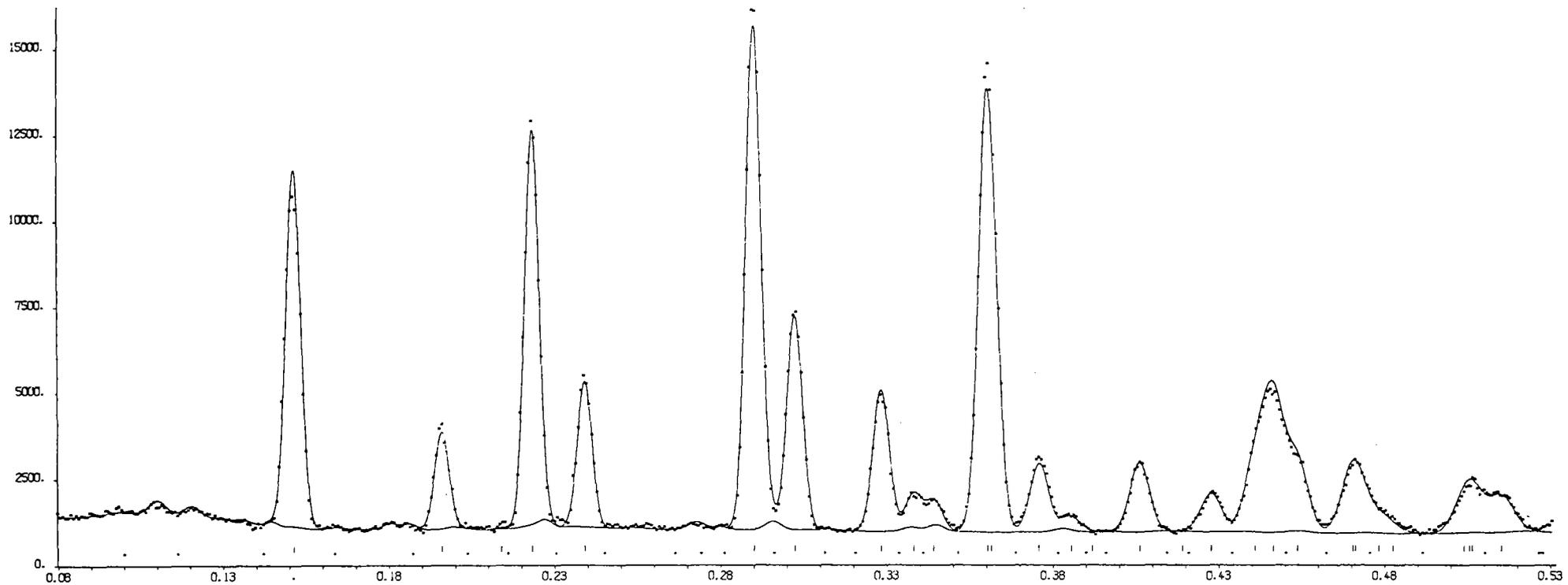


Abb.1a u. 1b Neutronen- und Röntgenbeugungspulverdiagramme aufgetragen gegen  $\sin \Theta/\lambda$  von  $\text{FeTaO}_4$ .

Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund dar, bei a) zuzüglich von  $\lambda/2$ -Reflexen und von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexen, bei b) zuzüglich eines Präparatträgerreflexes ( $\sin \Theta/\lambda = 0.236$ )

Die Punkte stellen Meßwerte, die obere durchgezogene Linie das berechnete Profil dar. In der Beschriftung entsprechen Striche den Reflexlagen, Punkte den Reflexgruppengrenzen.

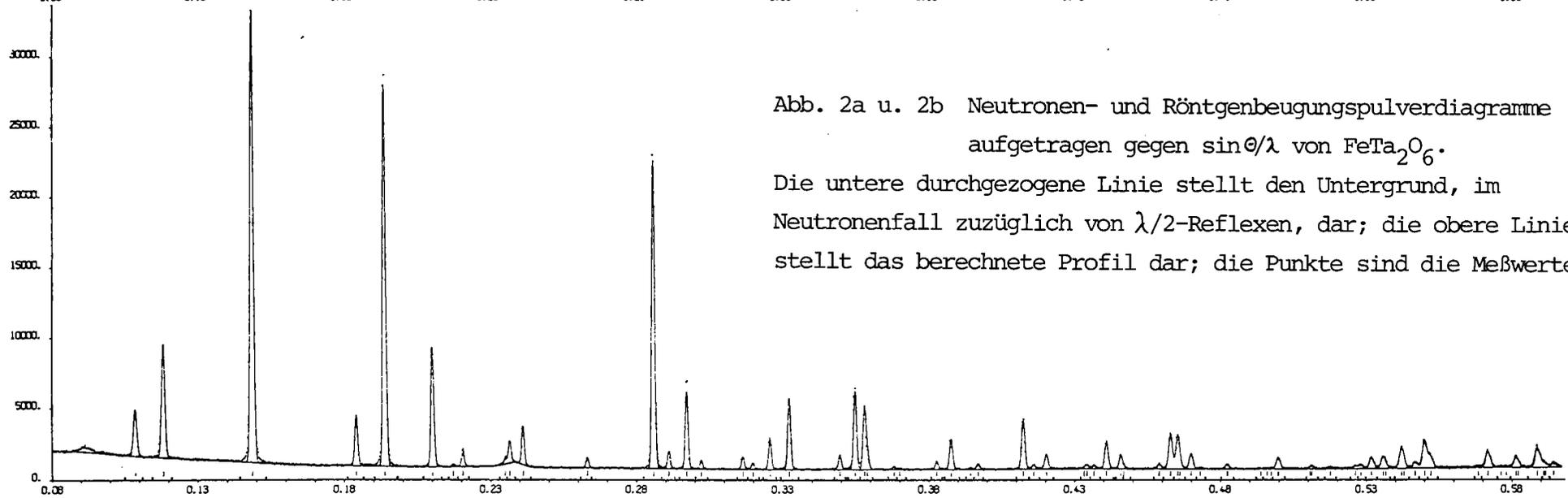
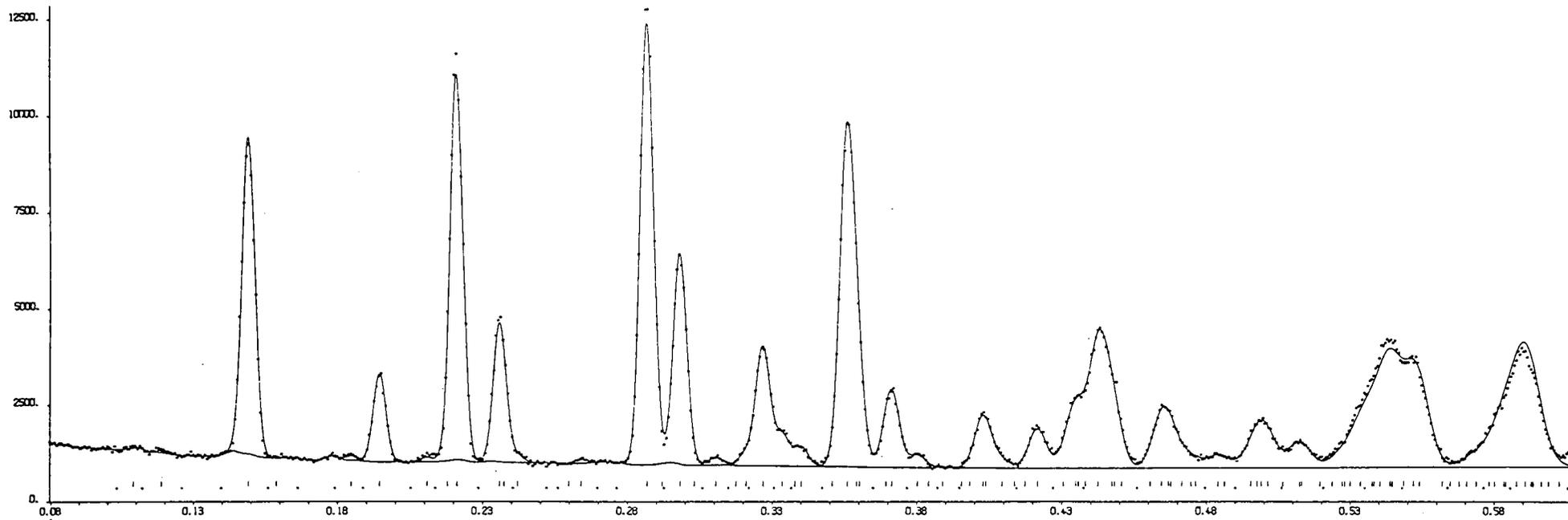


Abb. 2a u. 2b Neutronen- und Röntgenbeugungspulverdiagramme  
aufgetragen gegen  $\sin\theta/\lambda$  von  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund, im  
Neutronenfall zuzüglich von  $\lambda/2$ -Reflexen, dar; die obere Linie  
stellt das berechnete Profil dar; die Punkte sind die Meßwerte.

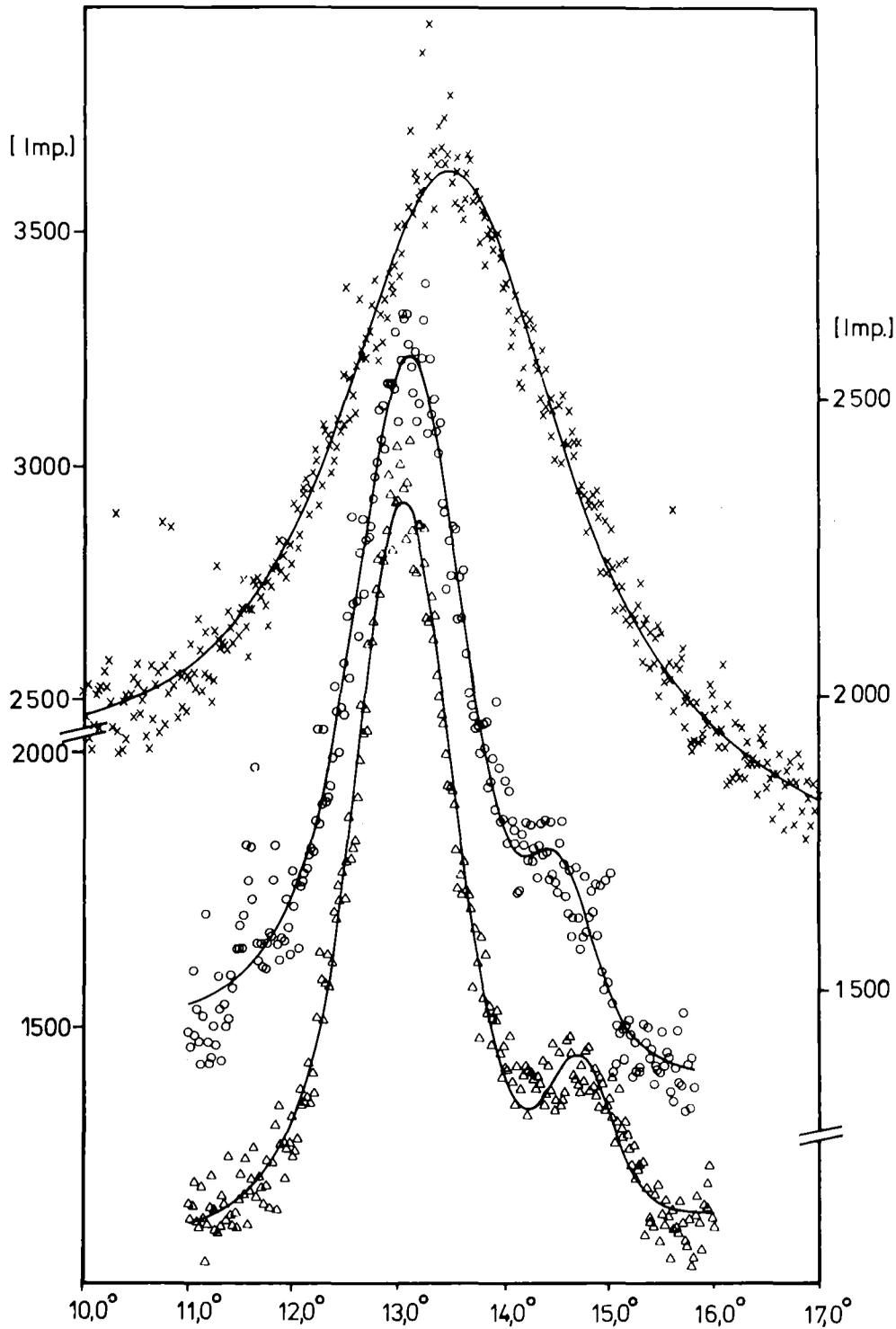


Abb. 3. Magnetische Reflexe  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  von  $(\text{Fe}_{0.45}\text{Nb}_{0.53})\text{O}_2$  (oben),  
100 von  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.15}\text{Ta}_{0.35})\text{O}_2$  (mitte) und 100 von  
 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$  (unten), jeweils bei 4.2 K; die Linien  
sind das Ergebnis von Least-squares-fits.

41.4 Teil IV: Untersuchungen im System Fe-W-O /1/

R. Geller<sup>a</sup>, G. Kostakis<sup>b</sup>, A. Trumm<sup>b</sup>, H. Weitzel<sup>c</sup>, H. Schröcke<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

<sup>b</sup>*Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München*

<sup>c</sup>*Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Neben Mößbaueruntersuchungen hat die Neutronenbeugung entscheidend dazu beigetragen, den Homogenitätsbereich einer nicht-stöchiometrischen Wolframitphase in der Nähe der Verbindung  $\text{FeWo}_4$  einzuengen, und zwar wesentlich genauer als dies Dichtemessungen und Röntgenbeugung vermochten.

Referenzen

/1/ R. Geller, G. Kostakis, A. Trumm, H. Weitzel, H. Schröcke,  
N. Jahrb. Mineral. Abh. 129, 211-231 (1977)

42. Multikritische Phänomene in Verbindungen mit magnetfeldinduzierten, magnetischen Phasenübergängen

*H. Weitzel, W. Scharf*

*Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Bei magnetfeld-induzierten, magnetischen Phasenübergängen treten sogenannte multikritische Phänomene auf, für die es sonst in der Natur keine Beispiele gibt. Hierzu sind in den letzten Jahren Renormalisierungstheorien entwickelt worden. Da diese Theorien unter anderem sehr genaue Zahlenwerte für die kritischen Exponenten und den speziellen Verlauf physikalischer Zustandsgrößen bei bi- und trikritischen Punkten liefern, kommt Experimenten hierzu große Bedeutung zu. Diese haben wir parallel zur Entwicklung solcher Theorien 1970

aufgenommen. Neben den zweistufigen, metamagnetischen Systemen  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  /1/ wurde das Spin-Flop-System  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$  untersucht /2,3/. Die letzte Verbindung kristallisiert in der Columbitstruktur; die magnetische Struktur besteht aus vier Untergittern.

#### Referenzen

- /1/ W. Schneider, H. Weitzel, Solid State Commun. 13, 303-306 (1973);  
14, 1025-1027 (1974); 18, 995-997 (1976) and Acta Crystallogr. A32,  
32-37 (1976)
- /2/ S. Klein, H. Weitzel, Acta Crystallogr. A32, 587-591 (1976)
- /3/ W. Scharf, H. Weitzel, Solid State Commun. 18, 249-252 (1976)

#### 42.1 Teil I: Kritische Exponenten des nicht-uniaxialen Spin-Flop-Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ /1/

*W. Scharf, H. Weitzel*

*Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt*

In dieser Arbeit wurden die Phasengrenzen genau festgelegt, die die magnetischen Strukturen  $G_x A_x z$ ,  $A_x G_x z$ ,  $G_y$  und  $G_x G_x y$  in Magnetfeldern parallel zur x-, y- bzw. z-Achse des Kristalles voneinander abgrenzen.

Erstmals konnte in dieser Arbeit eine Magnetfeldabhängigkeit eines kritischen Exponenten nachgewiesen werden, und zwar die des kritischen Exponenten  $\beta$  der Untergittermagnetisierung, der über die Braggstreuung mit Neutronenbeugung gewonnen wurde (Abb. 1.).

#### Referenzen

- /1/ W. Scharf, H. Weitzel, J. Magn. Mater. 4, 275-279 (1977)

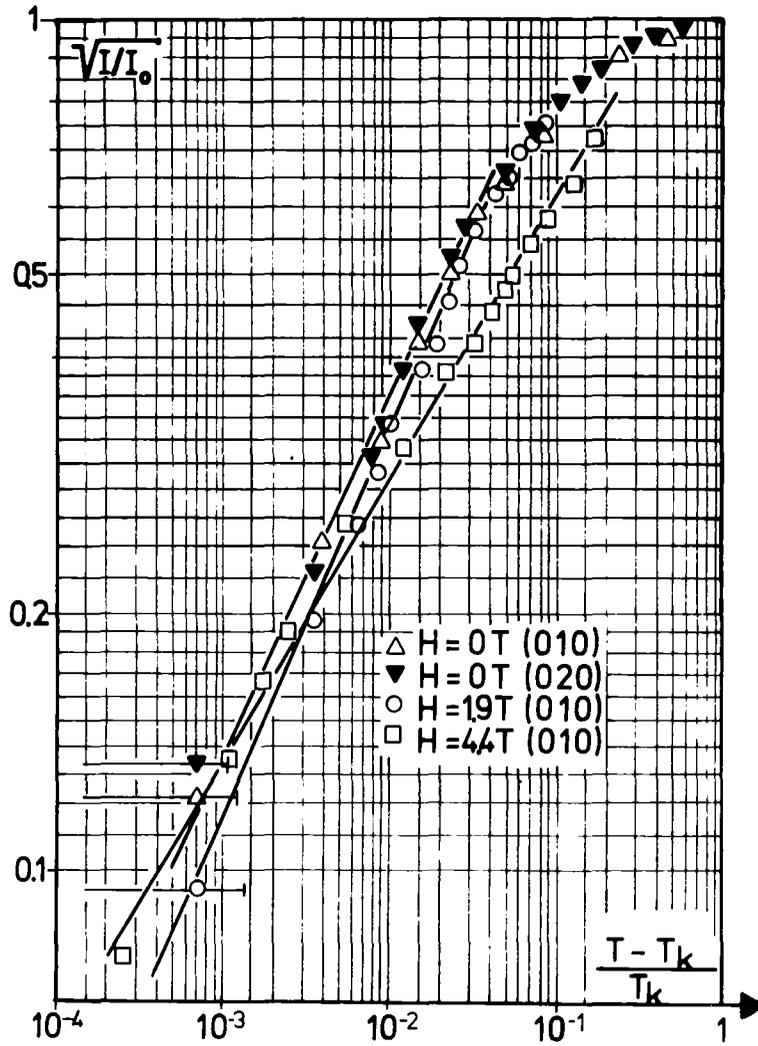


Abb. 1. Abhängigkeit des kritischen Exponenten  $\beta$  der Untergittermagnetisierung von einem externen Magnetfeld  $H$  parallel zur  $x$ -Achse des Kristalles für die Reflexe 010 und 020.

42.2 Teil II: Bikritische Linien und Crossover im nicht-uniaxialen Spin-Flop-Magneten  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$  /1/

W. Scharf<sup>a</sup>, H. Weitzel<sup>a</sup>, O.V. Nielsen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fachgebiet Strukturforchung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

<sup>b</sup> Department of Electrophysics, Technical University of Lyngby, Dänemark

Magnetisierungsmessungen im  $(H_x, H_z, T)$ -Raum ergaben multikritische Phänomene, die bislang von keiner zweiten Substanz bekannt sind und denen daher hohe Bedeutung für die Theorie zukommt: von den zwei bekannten bikritischen Punkten der  $(H_x, T)$ -Fläche und dem einen der  $(H_z, T)$ -Fläche /2,3/ gehen drei bikritische Linien aus, die sich in einem tribikritischen Punkt treffen (Abb. 1.).

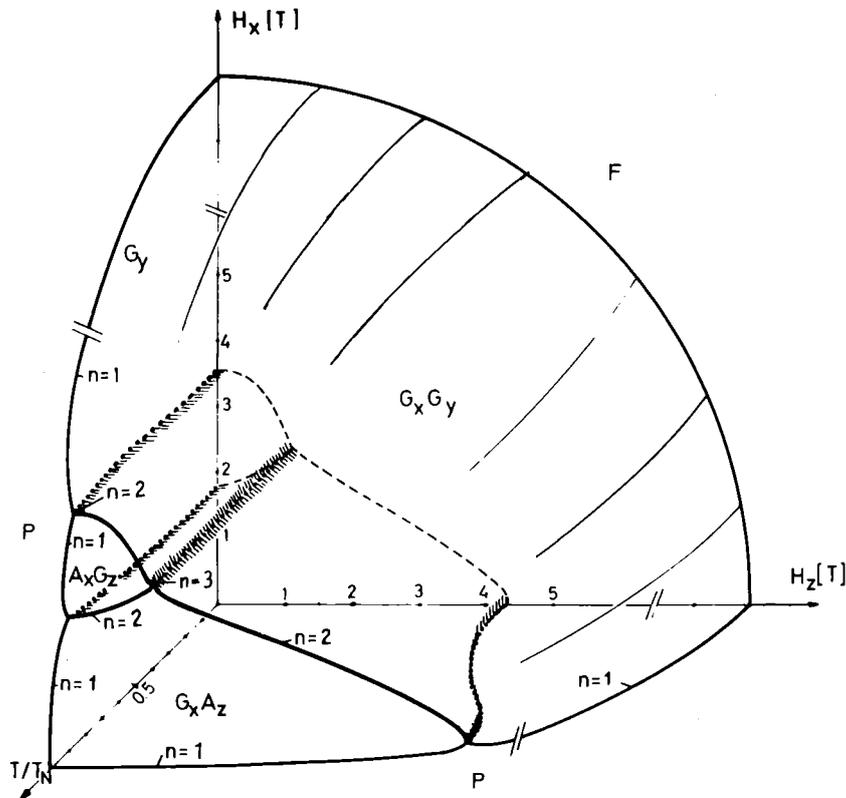


Abb. 1.  $H_x$ - $H_z$ - $T$ -Phasendiagramm; eingetragen sind die Werte für die Dimension  $n$  des Untergitterfreiheitsgrades auf den kritischen Flächen und Linien sowie am tribikritischen Punkt.

Referenzen

- /1/ W. Scharf, H. Weitzel, O.V. Nielsen, J. Magn. Magn. Mater. 6, 273-278 (1977)  
/2/ W. Scharf, H. Weitzel, Solid State Commun. 18, 249-252 (1976)  
/3/ W. Scharf, H. Weitzel, J. Magn. Magn. Mater. 4, 275-279 (1977)

42.3 Teil III: Kritische Streuung des Random- und Spin-Flop-Magneten  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$  /1/

W. Scharf<sup>a</sup>, H. Weitzel<sup>a</sup>, O.V. Nielsen<sup>b</sup>, B.M. Wanklyn<sup>c</sup>, V. Wagner<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

<sup>b</sup> Department of Electrophysics, Technical University of Lyngby, Dänemark

<sup>c</sup> Clarendon Laboratory, University of Oxford, England

<sup>d</sup> Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich

In Fortsetzung obiger Messungen wurden in der  $(H_x, T)$ -Ebene feldabhängig folgende kritische Exponenten bestimmt:  $\tilde{\beta}$  aus dem Sprung in der Magnetisierung bei den beiden bikritischen Punkten und mit Neutronenstreuung in Grenoble  $\beta$  (Braggstreuung),  $\gamma$  (Spitzenintensität  $I_{\text{krit}}$  der kritischen Streuung) und  $\nu$  (Halbwertsbreite  $h_{\text{krit}}$  der kritischen Streuung) (Abb. 1.).

$$\text{Es gilt: } M = \sqrt{I_{\text{Bragg}}} \sim (-\epsilon)^{\beta} \quad (T < T_c); \quad \epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

$$I_{\text{krit}} \sim \epsilon^{-\gamma}$$

$$h_{\text{krit}} \sim \epsilon^{\nu}$$

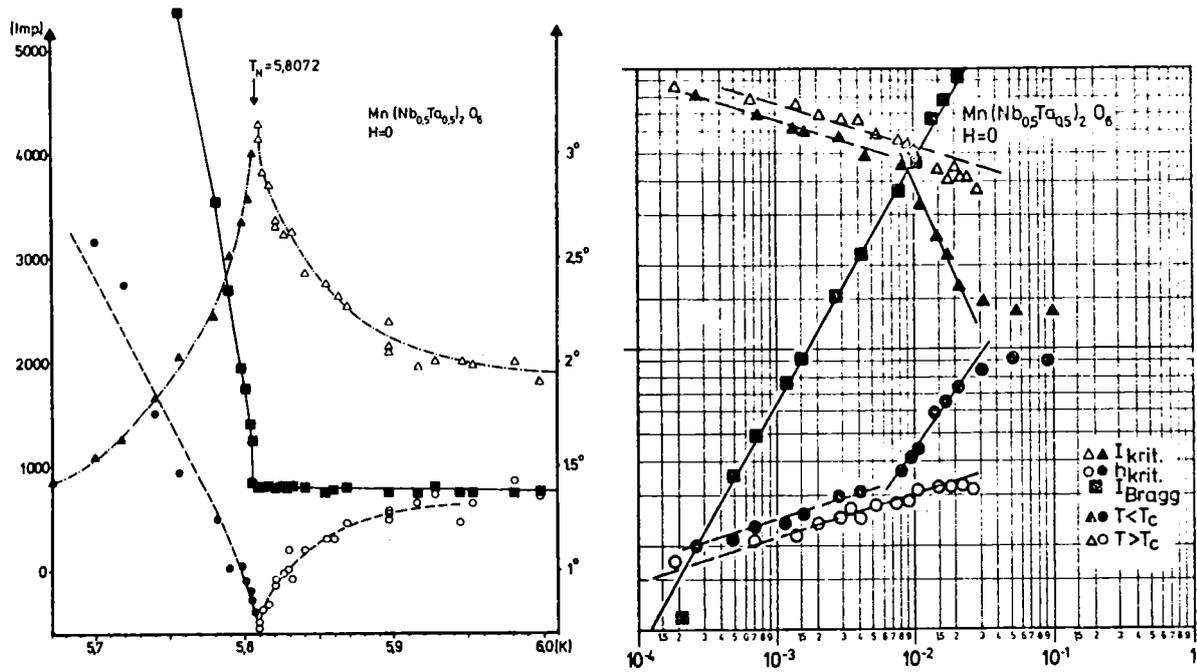


Abb. 1. Braggstreuung, Spitzenintensität und Halbwertsbreite der kritischen Streuung bei  $H=0$   $T$  in normaler (links) und doppelt-logarithmischer Darstellung (rechts).

Aus den Exponenten konnte ein experimenteller crossover Exponent  $\phi = 2\beta + \gamma - \beta' = 1.25$  bzw.  $1.20$  ermittelt werden, der gut mit theoretischen Werten übereinstimmt. Weiterhin konnte die Feldabhängigkeit des kritischen Exponenten  $\beta$  mit größerer Genauigkeit reproduziert werden. Die hohen Zahlenwerte für  $\beta$  (Abb. 2.) und ihr Absinken auf normale Werte in der  $G_y$ -Phase in hohen Magnetfeldern können durch in der  $(x, z)$ -Ebene statistisch verteilte Schwankungen der Anisotropie erklärt werden; diese Schwankungen beschränken sich auf die  $(x, z)$ -Ebene und sind durch die Nb, Ta-Verteilung bedingt. Vergleichsmessungen im Nullfeld am  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  mit derselben magnetischen Struktur aber etwas anderen Momentrichtungen /2/ bestätigen diese Deutung; diese Verbindung besitzt normale nicht-random kritische Exponenten.

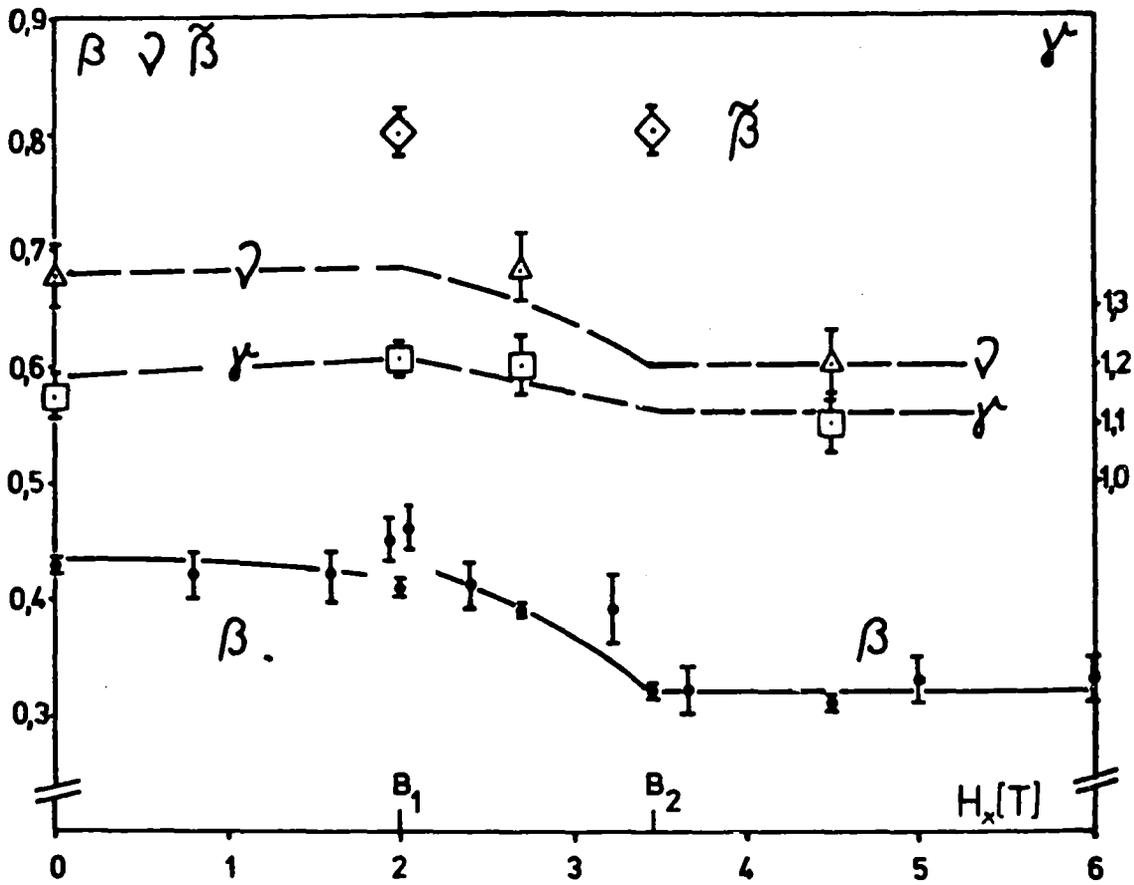


Abb. 2. Abhängigkeit der kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\gamma$  und  $\nu$  von einem externen Feld parallel zur x-Achse.

Referenzen

- /1/ W. Scharf, H. Weitzel, O.V. Nielsen, B.M. Wanklyn, V. Wagner, J. Magn. Magn. Mater., im Druck
- /2/ S. Klein und H. Weitzel, Acta Crystallogr. A32, 587-591 (1976)

42.4 Teil IV: Vierdimensionales Phasendiagramm und multikritische Phänomene im Spin-Flop-Magneten  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$

W. Scharf<sup>a</sup>, H. Weitzel<sup>a</sup>, O.V. Nielsen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

<sup>b</sup> Department of Electrophysics, Technical University of Lyngby, Dänemark

Magnetisierungsmessungen im  $(H_x, H_y, T)$ -Raum ergaben zwei, zu den beiden Spin-Flop-Übergängen der  $(H_x, T)$ -Fläche gehörende Schelfe (Abb. 1.); ein drittes Schelf existiert im  $(H_y, H_z, T)$ -Raum, wie man der Darstellung der Phasenübergänge im  $(H_x, H_y, H_z)$ -Raum entnehmen kann (Abb. 2.). Die Ränder der Schelfe sind kritische Linien, deren temperaturabhängige kritische Winkel bestimmt wurden (Abb. 1.).

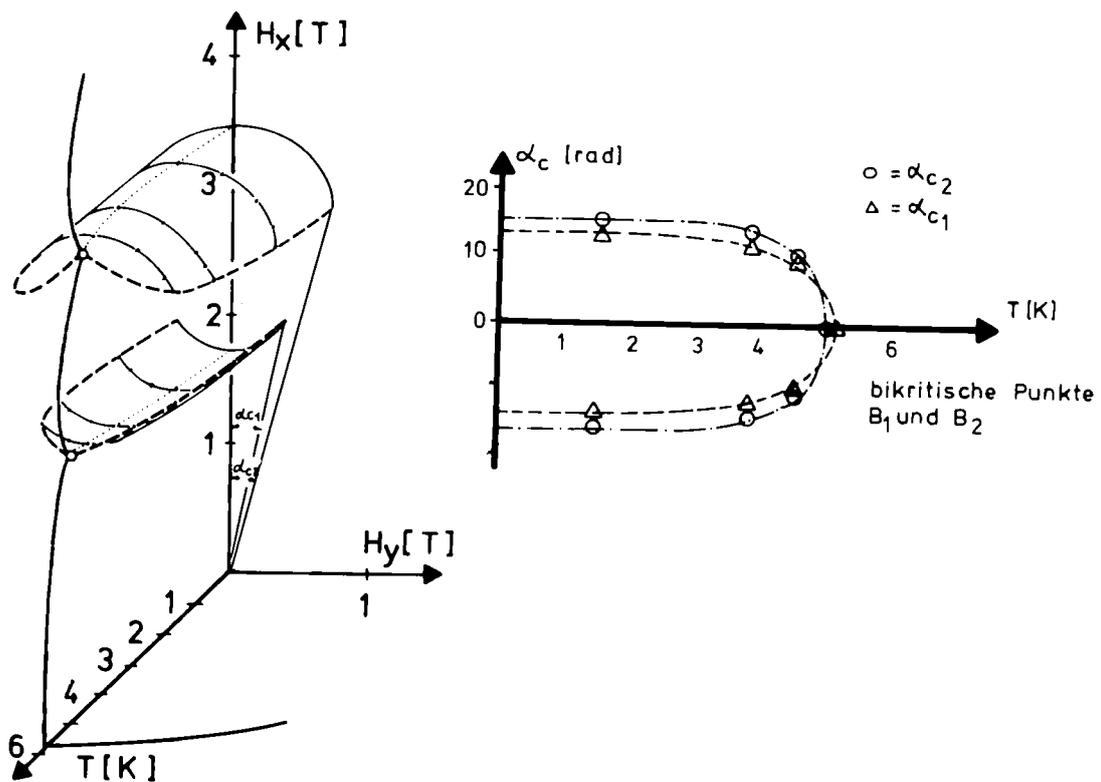


Abb. 1.  $H_x$ - $H_y$ - $T$ -Phasendiagramm und Temperaturabhängigkeit der kritischen Winkel  $\alpha_{c1}$  und  $\alpha_{c2}$  der Schelfe.

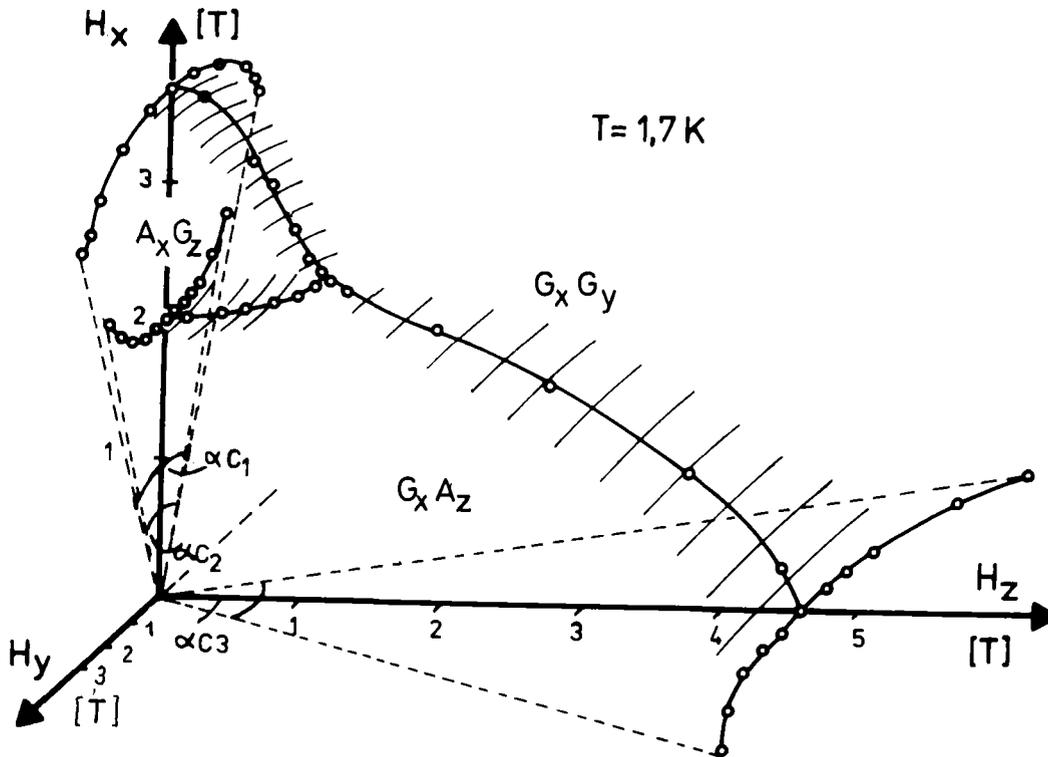


Abb. 2.  $H_x$ - $H_y$ - $H_z$ -Phasendiagramm bei  $T = 1.7 \pm 0.15$  K. Kreise entsprechen Phasenübergängen erster Ordnung.

43.  $Mo_4O_{10}(OH)_2$  - Eine Verbindung nicht-ganzzahliger Stöchiometrie:  $MoO_{3-x}(OH)_x$  /1/

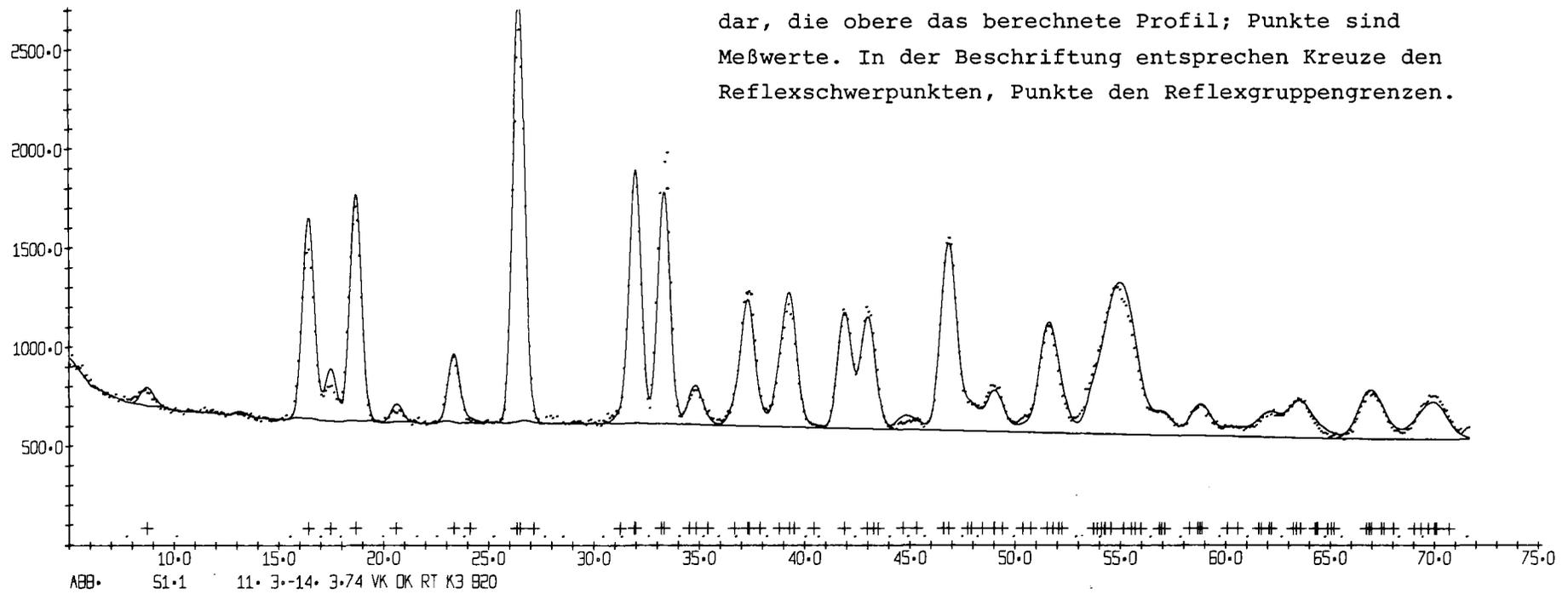
F.A. Schröder<sup>a</sup>, H. Weitzel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt am Main*

<sup>b</sup> *Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Aus einem Neutronenbeugungspulverdiagramm (Abb. 1.) konnten die bislang unbekanntenen Lageparameter des Wasserstoffions bestimmt werden.

Abb.1. Neutronenbeugungs-Pulverdiagramm von  $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x$ ,  
 gemessen bei Raumtemperatur. Die untere durchgezogene  
 Linie stellt den Untergrund zuzüglich von  $\lambda/2$ -Reflexen  
 dar, die obere das berechnete Profil; Punkte sind  
 Meßwerte. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den  
 Reflexschwerpunkten, Punkte den Reflexgruppengrenzen.



Referenzen

/1/ F.A. Schröder, H. Weitzel, Z. anorg. allgem. Chem. 435, 247-256 (1977)

44. Eine Verfeinerung der  $\text{Ba}_2\text{CuF}_6$ -Struktur; Neutronenbeugungs-  
untersuchung am Kristallpulver /1/

D. Reinen<sup>a</sup>, H. Weitzel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Fachbereich Chemie der Universität Marburg*

<sup>b</sup> *Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt*

Eine Röntgenbeugungsuntersuchung an Einkristallen ergab tetragonal gestauchte  $\text{CuF}_6$ -Oktaeder, eine spätere Röntgenuntersuchung korrigierte dieses Ergebnis jedoch zu tetragonal geweiteten Oktaedern. EPR-spektroskopische Untersuchungen widersprachen allerdings auch diesem verbesserten Strukturvorschlag, da sie eine deutliche orthorhombische Komponente verlangten. Hier konnte die Neutronenbeugung erfolgreich eingesetzt werden; die unbefriedigenden Röntgenbeugungsergebnisse konnten verbessert und in völligen Einklang mit den EPR-Resultaten gebracht werden.

Referenzen

/1/ D. Reinen, H. Weitzel, Z. Naturforsch. 32b, 476-478 (1977)

45. Ratio of Creation Probabilities for Diamagnetic and Paramagnetic Defects after a Low Energy Recoil of  $^{20}\text{F}$  in  $\text{CaF}_2$  Crystals

*D. Dubbers, M. Grupp, H. Grupp, H.-J. Stöckmann, H. Ackermann  
B. Bader, W. Buttler, K. Dörr, F. Fujara, P. Heitjans, G. Kiese,  
A. Körblein, H. Lauter*

*Physikalisches Institut der Universität Heidelberg und  
Institut Laue-Langevin Grenoble*

Nuclei capturing thermal neutrons become displaced with an energy of some 100 eV due to the recoil momenta of the prompt capture -  $\gamma$  rays. By this process some point defects in the vicinity of the activated nuclei may be produced. In a preceding NMR experiment on activated  $^{20}\text{F}$  nuclei in  $\text{CaF}_2$  we observed below 70 K an interstitial  $^{19}\text{F}$  ion near the  $^{20}\text{F}$  probes. The  $^{19}\text{F}$  interstitial ion represents a diamagnetic defect which was detected by quadrupolar interaction  $e^2qQ/h = 1.9$  MHz with its electric field gradient. If the mechanical recoil produces paramagnetic nearby defects, e.g. F-centres, the coupling strengths are stronger, namely about  $A/h \approx 1$  GHz.

In this experiment the  $^{20}\text{F}$  probes were polarized due to capture of polarized neutrons. The  $\beta$ -decay asymmetry  $a_\beta$  of the decay  $^{20}\text{F} \rightarrow ^{20}\text{Ne}$  served to measure the spin polarization of the  $^{20}\text{F}$  nuclei. In the absence of an external induction B, the polarization of the  $^{20}\text{F}$  nuclei is destroyed by their coupling to neighbored diamagnetic or paramagnetic defects. This interaction can be decoupled by an external B, provided the coupling to B is large compared to the interactions with the defects. Since the coupling constants with the diamagnetic and paramagnetic defects differ by a factor of about 1000, it is possible to deduce the ratio of the number of diamagnetic to paramagnetic defects from the B dependence of the nuclear polarization, i.e.  $a_\beta$ . Fig. 1. shows this ratio in dependence on temperature.

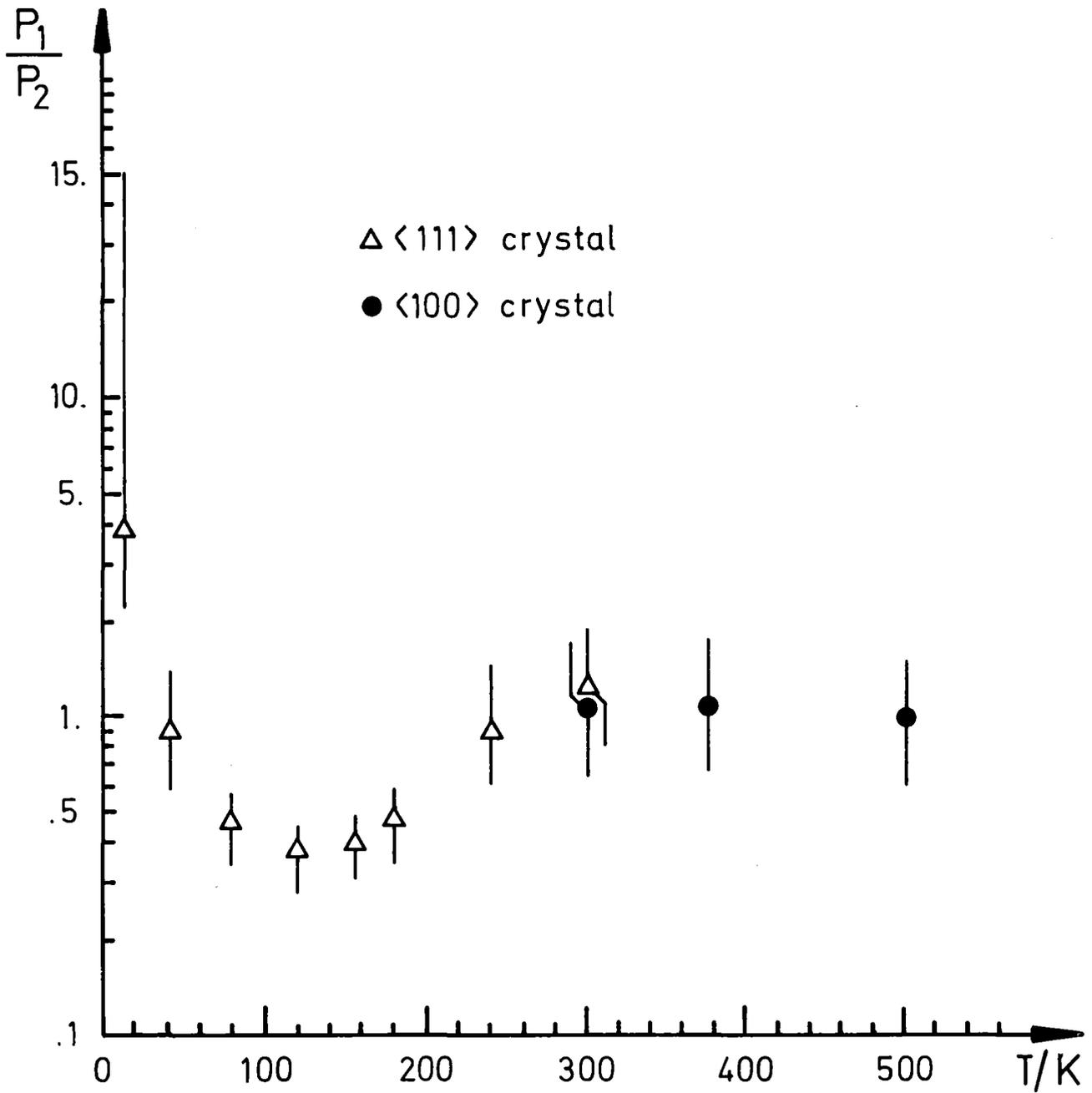


Fig. 1. Ratio of diamagnetic to paramagnetic defect creation versus temperature for low energy recoiled  $^{20}\text{F}$  in  $\text{CaF}_2$ .

46. Spin-Lattice Relaxation of  $^8\text{Li}$  Nuclei in  $^7\text{LiNbO}_3$   
Single Crystals

*G. Kiese, F. Fujara, H. Grupp, H.-J. Stöckmann, H. Ackermann,  
B. Bader, W. Buttler, K. Dörr, P. Heitjans, A. Körblein, H. Lauter  
Physikalisches Institut der Universität Heidelberg und  
Institut Laue-Langevin Grenoble*

Spin-polarized  $^8\text{Li}$  nuclei ( $I=2$ ,  $T_{1/2}=0.84\text{s}$ ) were produced in  $^7\text{LiNbO}_3$  single crystals by capture of polarized thermal neutrons. The nuclear polarization and its decrease due to spin-lattice relaxation processes were measured via the asymmetric  $\beta$  radiation of  $^8\text{Li}$  at magnetic inductions  $B = 0 - 0.5$  Tesla and temperatures  $T = 300 - 1000$  K. Two contributions to the spin-lattice relaxation rate were observed:

(i) Cross-Relaxation. This relaxation mechanism is due to flip-flop transitions of the spins of  $^8\text{Li}$  and  $^{93}\text{Nb}$ . This flip-flop process is energetically allowed only at certain  $B$  values where the transition frequencies in the  $^8\text{Li}$  and  $^{93}\text{Nb}$  system coincide. In this case the polarization flows from the  $^8\text{Li}$  to the  $^{93}\text{Nb}$  system, the  $\beta$  decay asymmetry is reduced, and dips occur (see Fig. 1.). From the  $T$ -dependence of the dip positions the  $T$ -dependence of the crystal electric field gradient was deduced.

(ii) Diffusional Relaxation. Thermal diffusion of Li nuclei creates fluctuating magnetic dipolar couplings  $^8\text{Li} - ^7\text{Li}$  which cause depolarization of  $^8\text{Li}$ . It can be shown that the diffusion induced spin-lattice relaxation rate  $1/T_{1d}$  is proportional to the diffusion constant  $D$  at sufficiently low temperatures. Fig. 2. shows that there exist two temperature regions where  $1/T_{1d}$  (and thus also  $D$ ) obeys an Arrhenius relation  $1/T_{1d} \propto \exp(-E_A/kT)$  ( $E_A$  = activation energy). From the slopes of the two branches shown in Fig. 2. one reads  $E_A^{(1)} = 0.20(3)$  eV and  $E_A^{(2)} = 0.30(4)$  eV for two diffusion mechanisms.

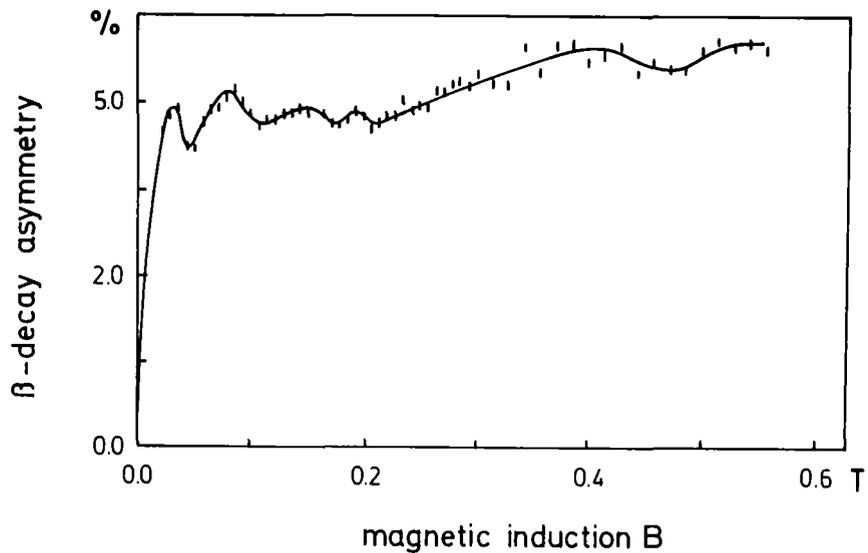


Fig. 1. Polarization of  $^8\text{Li}$  versus  $B$ . The dips occur if cross relaxation between  $^8\text{Li}$  and  $^{93}\text{Nb}$  is energetically allowed.

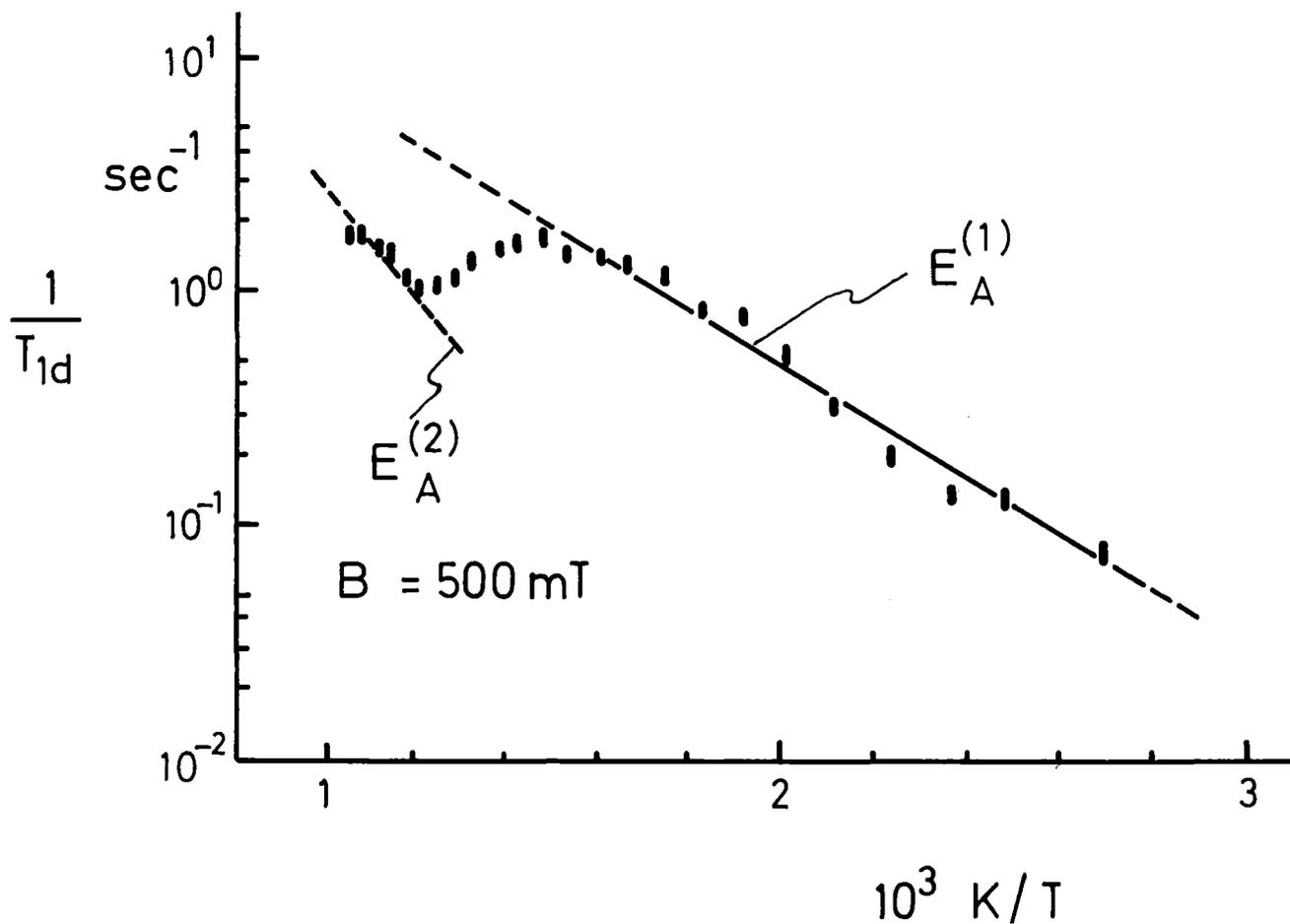


Fig. 2. Diffusion induced spin-lattice relaxation rate of  $^8\text{Li}$  versus temperature.

47. Untersuchungen zur Strahlenschädigung von Metallen bei tiefen Temperaturen am Karlsruher Forschungsreaktor FR2

*J. Diehl, W. Decker*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Das Energiespektrum der Neutronen im Kern eines moderierten Reaktors vom Typ FR2 reicht aus dem meV-Bereich kontinuierlich bis hin zu einigen MeV. Diese Neutronen können in Festkörper mit einer Reichweite von einigen cm eindringen und entsprechend ihrer Energie entweder mit den Atomkernen Kernreaktionen eingehen oder durch elastische Stöße Energie auf die Atome des Gitters übertragen. Während der Rückstoßimpuls der nach der Kernreaktion wegfliegenden Teilchen vielfach das Wirtsatom von seinem Gitterplatz verlagern kann und damit einzelne dispers verteilte Gitter-Eigenfehlstellen (Frenkel-Paare) zu erzeugen in der Lage ist, beträgt die übertragene Stoßenergie hochenergetischer Neutronen im Mittel einige keV und ist damit so groß, daß durch aufeinanderfolgende Stöße Defektkaskaden ausgelöst werden, die ausgedehnte geschädigte Bereiche im Gitter (Zonen) zur Folge haben.

Diese so erzeugten Gitterfehler sind die Ursache zahlreicher Eigenschaftsänderungen, so auch der meist nachteiligen Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Reaktormaterialien unter Bestrahlung.

Nicht nur aus diesem Grund sondern auch zum allgemeinen Verständnis von Eigenschaften fester Körper, die mit Störungen des Gitters verknüpft sind, sind Untersuchungen über das Entstehen und Verhalten solcher Fehlstellen von Interesse.

Da die Aktivierungsenergie für das Ausheilen bzw. anderer "Folgereaktionen", wie freie Wanderung, Agglomeration usw. für einige der entstehenden Fehlstellen so klein ist, daß diese bei Reaktortemperatur ablaufen, ist es für die Durchführung grundlegender Untersuchungen notwendig, die Bestrahlung bei tiefen Temperaturen, im allgemeinen bei  $T < 20$  K durchzuführen, um möglichst alle Fehlstellen in statu nascendi einzufrieren und damit zu erfassen. Ihr weiteres

Verhalten kann dann mit Hilfe von Anlaßexperimenten und dem damit ausgelösten Beweglichwerden bei höheren Temperaturen studiert werden.

Aus diesem Grund wird am Forschungsreaktor FR2 eine Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage betrieben, die es ermöglicht, Versuchsproben bei Temperaturen  $T \geq 18$  K im Reaktorkern in einem schnellen Neutronenfluß ( $E > 0,1$  MeV) von  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und einem thermischen Fluß von  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  zu bestrahlen und diese während der Bestrahlung oder mit einem anschließenden Anlaßprogramm bei Temperaturen zwischen 18 K und 700 K zu untersuchen.

Die zur Erforschung der umrissenen Erscheinungen in Metallen derzeit verwendeten Untersuchungsmethoden umfassen Messungen des elektrischen Widerstandes, der Thermokraft, der inneren Reibung, der ferro-magnetischen Nachwirkung (MNW), der Positronenannihilation sowie der mechanischen Eigenschaften (insbesondere der kritischen Schubspannung von Einkristallen). Während der elektrische Widerstand die Gesamtheit der vorhandenen Gitterfehler umfaßt, sind die anderen Eigenschaften so ausgewählt, daß sie bevorzugt auf einzelne Fehlstellenarten (z.B. Positronenannihilation auf Leerstellen), auf spezifische Fehlstelleneigenschaften (z.B. innere Reibung und MNW auf Anisotropie und Umorientierung; Thermokraft auf elektronische und phononische Streueigenschaften) ansprechen. Besonderes Gewicht wird seit langem den Untersuchungen zur plastischen Verformbarkeit zugemessen. Die für sie maßgebende Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Gitterfehlern wird meist im wesentlichen von den räumlich ausgedehnteren Fehlstellenzonen bestimmt, wie sie typisch für Neutronenbestrahlung sind.

Während sich die Arbeiten des MPI für Metallforschung anfänglich auf möglichst einfache und möglichst reine Metalle konzentrierten (Kupfer, Aluminium, Einkristalle), bilden heute Fragen der Wechselwirkung von neutroneninduzierten Gitterfehlern während der Erzeugung und des Ausheilens mit zulegierten Fremdatomen einen gewissen Schwerpunkt der Forschungsarbeit. Dies gilt in Sonderheit für die kubisch-raumzentrierten Metalle wie  $\alpha$ -Eisen und Nb, in denen interstitielle Fremdatome in praxi fast unvermeidlich sind und das Werkstoffverhalten maßgeblich beeinflussen. In den folgenden Beiträgen wird über neuere Ergebnisse laufender Arbeiten berichtet. Nicht aufgeführt sind dabei Arbeiten, die praktisch vollständig in anderen Laboratorien vorgenommen werden und wobei lediglich die Bestrahlung in der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage des FR2 erfolgt (z.B. Untersuchung der Myonen-Spin-Relaxation an fehlgeordneten Metallen).

48. Bestrahlungsverfestigung von verformten Kupfereinkristallen

*D. Brunner, J. Diehl*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung,*

*Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

In die kritische Fließspannung ( $\tau_b$ ) durch Kaltverformung verfestigter Cu-Einkristalle gehen nach der Bestrahlung mit schnellen Neutronen drei Beiträge ein, die sich aus der Wechselwirkung gleitender Versetzungen mit verschiedenen Versetzungshindernissen ergeben: (1) Einfluß der durch vorhandene Versetzungen hervorgerufenen weitreichenden Spannungsfelder ( $\tau_G$ ), (2) Schneidprozesse sich überkreuzender Versetzungen ( $\tau_d^*$ ) und (3) Hinderniswirkung der bestrahlungsinduzierten Fehlstellen bzw. deren Agglomerate ( $\tau_b^*$ ). Bei (1) handelt es sich um einen athermischen Prozeß, die Prozesse (2) und (3) sind thermisch aktiviert.

Die Frage, wie sich diese drei unterschiedlichen Schubspannungsanteile überlagern, führt auf das allgemeinere Problem der Überlagerung verschiedener Verfestigungsmechanismen (hier Bestrahlungs- und Verformungsverfestigung). Gleichzeitig können aus der Untersuchung dieser Frage Beiträge zum grundlegenden Verständnis der Bestrahlungsverfestigung erwartet werden.

Bei der Untersuchung der kritischen Fließspannung in Abhängigkeit von der Fluenz bei variierender Vorverfestigung  $\tau_v$  ändert man sämtliche Schubspannungsanteile in gezielter Weise. Danach ergibt sich aus Abb.1., daß im gesamten untersuchten Fluenzbereich die jeweilige Differenz entsprechender Fließspannungswerte für die vorverfestigten und nicht vorverfestigten Kristalle kleiner ist als die jeweilige Vorverfestigung  $\tau_v$ . Daraus ist zu folgern, daß sich die drei voneinander unabhängigen Fließspannungsanteile nicht additiv überlagern.

Der Abb.1. ist weiterhin zu entnehmen, daß bei höheren Fluenzen die Vorverfestigung keinen Einfluß auf die weitere Zunahme der Fließspannung hat. Da in diesem Bereich  $\tau_d^* \ll \tau_b^*$  ist, deutet dies darauf hin, daß eine additive Überlagerung der Beiträge  $\tau_G$  und  $\tau_b^*$  auftreten könnte. Um dies nachzuprüfen, ist es notwendig, für eine feste Fluenz (hier  $\phi t = 1,1 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>) die Versuchstemperaturen zu variieren. Bei den vorliegenden Messungen wurden als Bestrahlungstemperaturen 20 K, 200 K und 420 K ausgewählt und unter Vermeidung von Ausheil-

effekten  $\tau_b$  bei 20 K und 200 K als Funktion der Vorverfestigung gemessen (Abb.2.). Bei allen Versuchstemperaturen nimmt die bestrahlungsinduzierte Zunahme der Fließspannung (Abstand der Kurven von der gestrichelten Linie) mit steigender Vorverfestigung ab. Da diese Abnahme bei der tieferen Verformungstemperatur (20 K) ausgeprägter ist als bei der höheren (200 K), ist auch eine additive Superposition zwischen  $\tau_G$  und  $\tau_b^*$  auszuschließen. Da sich  $\tau_b^*$  weder der gesamten Vorverfestigung  $\tau_v = \tau_G + \tau_d^*$  noch deren athermischer Komponente  $\tau_G$  additiv überlagert, ist anzunehmen, daß durch die Verformungsverfestigung der bestrahlungsinduzierte Beitrag  $\tau_b^*$  verändert wird.

Nach Neutronenbestrahlung entstehen bestrahlungsinduzierte Hindernisse unterschiedlicher Größe. Eine Untersuchung der für die Versetzungsbewegung maßgebenden Hindernisstruktur kann durch Messung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Fließspannung sowie des Aktivierungsvolumens erfolgen. Im Rahmen der Theorie der thermisch aktivierten Versetzungsbewegung bei Vorliegen einer Größenverteilung der Hindernisse läßt sich qualitativ zeigen, daß nur ein gewisser Teil der Hindernisse die Versetzungsbewegung effektiv behindert /1/. Nach den vorliegenden Messungen ist offenbar dieses effektive, von der Bestrahlung herführende Hindernisspektrum durch eine Vorverfestigung in der Weise beeinflusst, daß - bei gleicher Fluenz - im Mittel weniger und größere Hindernisse die Fließspannung bestimmen.

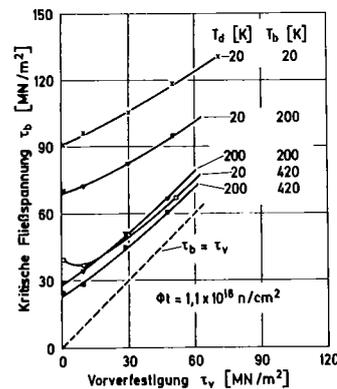
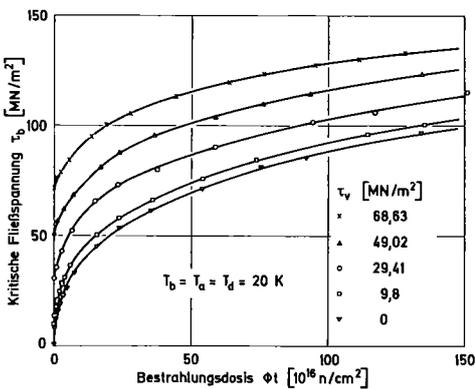


Abb.1. Kritische Fließspannung in Abhängigkeit von der Fluenz bei variierender Vorverfestigung ( $T_b$ =Bestrahlungs-,  $T_a$ =Anlaß-,  $T_d$ =Verformungstemperatur).

Abb.2. Kritische Fließspannung nach Bestrahlung mit  $\phi t = 1,1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> gegen Vorverfestigung für variierende Versuchstemperaturen.

/1/ D. Brunner, J. Diehl, Proc. 4th Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, p. 794. E.N.S.M.I.M., Nancy, France (1976)

49. Stromtragfähigkeit von  $V_3Ga$ -Supraleitern nach Neutronen- und Deuteronenbestrahlung

E. Seibt<sup>a</sup>, P. Maier<sup>a</sup>,  
W. Decker<sup>b</sup>, J. Diehl<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut für Technische Physik, KFZ Karlsruhe

<sup>b</sup>Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Die Funktion und der Betrieb geplanter Fusionsreaktoren kann nur mit Hilfe von supraleitenden Magnetfeldspulen realisiert werden. Das Supraleitungsmaterial wird einer Strahlenschädigung durch die 14 MeV-Fusionsneutronen ausgesetzt sein, die die Supraleitungseigenschaften und die Funktionsfähigkeit der Spulen beeinflussen können, siehe z.B. /1/.

Bisher durchgeführte Simulationsuntersuchungen an technischen Supraleitern mit 50 MeV-Deuteronen /2/ wurden durch Messungen der kritischen Stromtragfähigkeit nach Neutronenbestrahlung an einem  $V_3Ga$ -Mehrkernleiter ergänzt, um die Möglichkeit für eine Abschätzung der Schädigungswirkung von 14 MeV-Neutronen zu verbessern.

Die mit Potentialdrähten kontaktierten Supraleiterproben (Drahtdurchmesser 0,25 mm, 360 Filamente) aus  $V_3Ga$ , deren Stromtragfähigkeit zuvor bestimmt worden war, wurden in der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage am FR2 bei einer Probertemperatur von 18 K mit Neutronen bis zu Fluenzen zwischen  $2 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$  und  $5 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$  [ $E > 0,1 \text{ MeV}$ ] bestrahlt und aus der Anlage am FR2 in flüssigem Stickstoff in den Meßkryostaten am Karlsruher Zyklotron überführt. Die Messung der Stromtragfähigkeit erfolgte wie an den mit Deuteronen bestrahlten Proben in flüssigem Helium in einem transversalen Magnetfeld von 1 - 7 T.

Das Ergebnis der Messungen, die auf den Wert vor der Bestrahlung bezogene kritische Stromtragfähigkeit  $j_c/j_{c0}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\phi t$ , zeigt die Abb.1.. Bis zu einer Fluenz von  $10^{21} \text{ d/m}^2$  bzw.  $10^{22} \text{ n/m}^2$  wird die Stromtragfähigkeit von der Bestrahlung nicht beeinflusst, danach setzt mit steigender Fluenz eine Degradation bis zu 75 % des ursprünglichen Wertes ein. Die beiden für die Bestrahlung mit Neutronen bzw. Deuteronen geltenden Kurven sind um

etwa den Faktor 10 in der Fluenz verschoben.

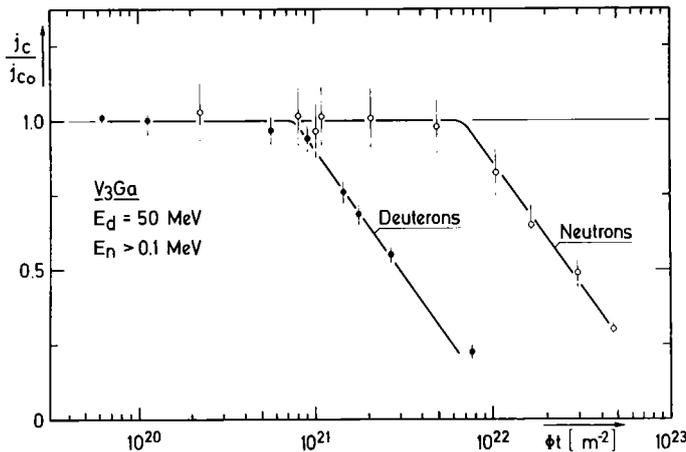


Abb. 1.

Vergleich der Neutronen- und Deuteronenbestrahlungseffekte in der kritischen Stromtragfähigkeit  $j_c/j_{co}$  eines  $V_3Ga$ -Mehrkernleiters.

Nimmt man als Maß für die Strahlenschädigung durch energiereiche Teilchen mit der Fluenz  $\phi t$  die Anzahl der Verlagerungen (Frenkeldefekte) im Gitter, die gegeben ist durch  $\bar{v} \bar{\sigma} \phi t$  ( $\bar{\sigma}$  = mittlerer Stoßquerschnitt,  $\bar{v}$  = mittlerer Verlagerungsfaktor), so führt der Vergleich der Strahlenschädigung im  $V_3Ga$  durch 50 MeV-Deuteronen und Reaktor-neutronen auf das Verhältnis  $(\bar{v} \bar{\sigma})_d / (\bar{v} \bar{\sigma})_n \sim 5$ . Dabei ist für den Neutronenstoß eine Harte-Kugel-Näherung und für die Deuteronenwechselwirkung im Gitter ein Coulomb-Potential angenommen, und es wird über die Energieabhängigkeit des Neutronenquerschnittes für das FR2-Energie-Spektrum sowie die Atommassen entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung des  $V_3Ga$  gemittelt.

Der Vergleich zeigt, daß die Strahlenschädigungswirkung der Deuteronen auf die Stromtragfähigkeit des  $V_3Ga$  im Vergleich zu der von Reaktor-neutronen stärker ist, als es die einfache Abschätzung ergibt. Dieses Ergebnis ist bei ähnlichen Extrapolationen auf die Schädigungswirkung von 14 MeV-Neutronen zu berücksichtigen.

/1/ M.A. Abdou, J. Nucl. Mat., 72, 147 (1978)

/2/ K.R. Krebs, P. Maier, E. Seibt, KFK 1996 (1974)

50. Thermokraft von neutronenbestrahltem Kupfer im Kondo-Temperaturgebiet

*W. Decker*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Die Untersuchung des Einflusses von bestrahlungsinduzierten Gitterfehlern auf die Thermokraft von Metallen führt u.a. auf die in vielen realen Fällen wichtige Frage nach dem Einfluß von Gitterfehlern auf die Spin-Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen eines Metalls und den d-Elektronen von im Gitter gelösten Fremdatomen (Kondo-Effekt). Diese Frage ist theoretisch behandelt und experimentell an einer Reihe von Systemen, meist mit Widerstandsmessungen, mit unterschiedlichem Ergebnis untersucht worden /1 - 3/.

Da der Kondo-Effekt beim System Cu Fe in der Thermokraft mit einem Minimum bei ca. 20 K stark ausgeprägt ist /4/, wurden Thermokraftmessungen bei tiefen Temperaturen während und nach Neutronenbestrahlung an Kupfer mit geringen Eisenverunreinigungen (etwa 5 atppm) zu dieser Fragestellung durchgeführt.

Drähte aus 5N-Asarco-Kupfer (99,999 %) mit einem Durchmesser von 0,5 mm und Restwiderstandsverhältnissen RR zwischen 50 und 200, die in einem Vakuum von  $5 \times 10^{-6}$  Torr und bei 900 °C vorbehandelt worden waren, wurden in der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage am FR2 bei 20 K bis zu Fluenzen von maximal  $2 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> [ $E > 0,1$  MeV] bestrahlt. Anschließend an die Bestrahlungen wurden ohne zwischenzeitliches Aufwärmen in entsprechenden Meßeinsätzen der Bestrahlungsanlage wechselseitig der elektrische Widerstand nach der konventionellen Vierpunktmethode oder die Thermokraft nach der Differentialmethode bei 19 K gemessen.

Die Abb. 1. zeigt das Verhalten der Thermokraft von drei Proben mit unterschiedlichem RR bei Neutronenbestrahlung mit zunehmender Fluenz. Aufgetragen ist die Thermokraft  $S$  gegen den Kehrwert des zugehörigen spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho$  (Northeim-Gorter-Auftragung) nach Bestrahlung mit verschiedenen Fluenzen. Abb. 2. zeigt die entsprechende Auftragung nach einer Bestrahlung mit einer Fluenz von  $2 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> und anschließendem Tempern auf Temperaturen  $T_A$  zwischen 20 K und 280 K. Es ergeben sich in beiden Fällen Geraden unterschiedlicher Steigung mit einem extrapolierten Ordinatenabschnitt von etwa + 0,6  $\mu$ V/K.

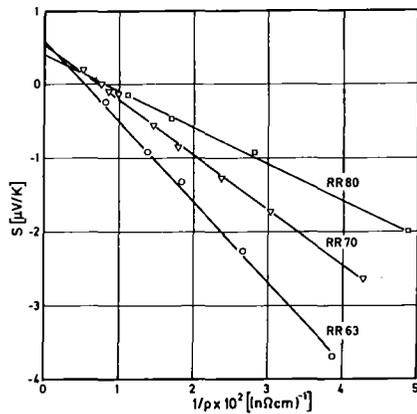


Abb. 1.

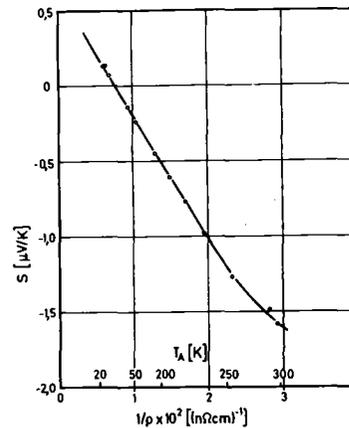


Abb. 2.

Northeim-Gorter-Auftragung für das System Cu Fe, Abb. 1. bei Neutronenbestrahlung bei 20 K, Abb.2. bei anschließendem Tempern auf die Temperaturen  $T_A$ .

Eine lineare Abhängigkeit dieser Art zwischen  $S$  und  $1/\rho$  (Northeim-Gorter-Regel) gilt für die Thermokraft eines Materials beim "Zumischen" von Gitterfehlstellen (neutroneninduzierte Gitterfehler) dann, wenn keine Wechselwirkung zwischen ihnen und den schon zuvor vorhandenen Streuzentren für Elektronen (Eisenatome) auftritt, und kann hier beschrieben werden durch den Ausdruck

$$S = S_0 + \frac{\rho_{\text{Fe}} (S_{\text{Fe}} - S_0)}{\rho}$$

Aus Ordinatenabschnitt und Steigung der Geraden lassen sich die charakteristische Thermokraft der neutroneninduzierten Gitterfehler mit  $S_0 = + 0,6 \mu\text{V/K}$  und mit Kenntnis von  $S_{\text{Fe}} / 4 /$  der Widerstandsbeitrag des Eisen  $\rho_{\text{Fe}}$  und damit die Eisenkonzentrationen bestimmen. Für Letztere erhält man etwa 3; 4,5 und 6 atppm in Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer Aktivierungsanalyse.

Die gefundene Linearität bedeutet offensichtlich, daß weder die bei der Bestrahlung eingeführten, unbeweglichen Gitterfehler (Leerstellen, Zwischengitteratome bzw. Frenkelpaare) noch die beim Anlassen bis auf Temperaturen von 230 K frei beweglich werdenden Gitterfehler vom Zwischengitteratom-Typ den Kondo-Effekt, soweit dies im Verhalten der Thermokraft zum Ausdruck kommt, beeinflussen.

Dieses Ergebnis ist im Modell weitreichender Wechselwirkungskräfte für den Kondo-Effekt schlecht verständlich, während die Beschreibung durch mehr lokale

s-d-Wechselwirkungen das Ergebnis erklären kann /1/, sofern ein Mindestabstand zwischen Eisenatomen und Gitterfehlern eingehalten wird.

Die Untersuchungen werden im Hinblick auf den Phonon-Anteil der Thermokraft fortgesetzt.

- /1/ K.P. Bohnen, K. Fischer, Z. Phys. 248, 220 (1971)
- /2/ H.V. Everts, J. Keller, Z. Phys. 240, 281 (1970)
- /3/ G. Wehr, G. Sieber, K. Böning, J. Phys. F6, 2133 (1976)
- /4/ R.J. Böhm, Dissertation, Universität Stuttgart, 1973

51. Magnetische Nachwirkung in  $\alpha$ -Eisen nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung

*W. Mensch, J. Diehl*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung*

*Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Die magnetische Nachwirkung (MNW) ist eine Meßmethode, die, ähnlich wie die innere Reibung /1/, selektiv auf anisotrope Gitterfehler anspricht. Sie beruht auf der Wechselwirkung dieser Gitterfehler mit Blochwänden. Gemessen wird nach Entmagnetisierung der Probe die Zeitabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität, die ein Maß für die Beweglichkeit der Blochwände ist; sie nimmt durch Umorientierung der anisotropen Gitterfehler ab. Üblicherweise geht man von der Suszeptibilität auf die Reluktivität  $r(t) = 1/\chi(t)$  über, berechnet aus den Isothermen  $r(t)$  für bestimmte Meßzeiten  $t_1$  und  $t_2$   $\Delta r(t_1, t_2) = r(t_2) - r(t_1)$  und trägt diese Größe in Abhängigkeit von der Meßtemperatur auf. Die so erhaltenen Nachwirkungsisochronen zeigen Maxima für umorientierungsfähige Fehlstellen, d.h. eine Anzahl von Maxima bei verschiedenen Temperaturen oder ein "Spektrum", wenn verschiedene Arten anisotroper Gitterfehler vorliegen.

Abb.1. Nachwirkungsspektrum  
 von gereinigtem Eisen nach  
 Bestrahlung bei  $T \leq 20$  K  
 mit  $3 \times 10^{17} \text{ ncm}^{-2}$   
 ( $E > 0,1 \text{ MeV}$ )

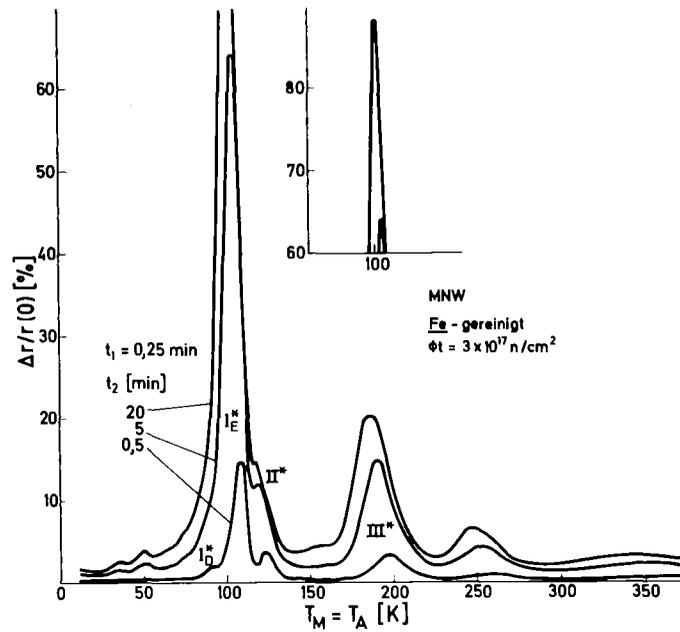


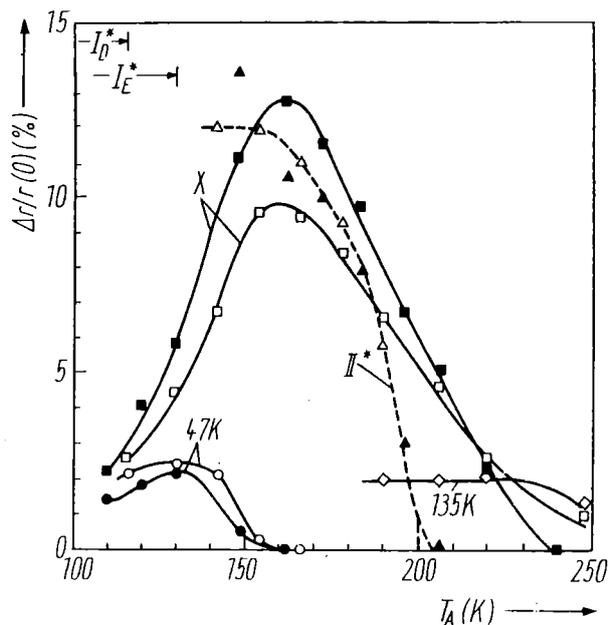
Abb. 1. zeigt das Nachwirkungsspektrum (für  $t_1 = 15$  s und drei verschiedene  $t_2$ -Werte) von gereinigtem Eisen (Restwiderstandsverhältnis  $R_{273}/R_{4,2} \text{ K} \sim 1600$ ) nach Bestrahlung in der Tieftemperaturbestrahlungsanlage am FR2 bei  $T \leq 20$  K /2/. Die Proben wurden in dem Umschleuskryostaten FARUK /3/ bei  $T \leq 25$  K in die Meßapparatur transferiert. Dort wurde die Nachwirkung von 12 bis über 350 K bei stufenweise ansteigender Temperatur (ca. 2 K/30 min) gemessen /4/.

Die für Eisen typischen Nachwirkungsmaxima  $I_D^*$  (90 K),  $I_E^*$  (103 K),  $II^*$  (120 K) und  $III^*$  (190 K) sind gekennzeichnet. Ein weiteres Maximum tritt bei 250 K auf.

Zur Untersuchung des Ausheilverhaltens dieser Maxima wurde die MNW mit steigender Temperatur bis zu bestimmten Anlaßtemperaturen  $T_A$  gemessen, anschließend abgekühlt und von tiefen Temperaturen her erneut und bis zur nächst höheren Anlaßtemperatur gemessen.

Abb. 2. zeigt die Höhe der Nachwirkungsmaxima in Abhängigkeit von  $T_A$  für gereinigtes und mit 140 atppm Kohlenstoff dotiertes Eisen.  $I_D^*$  und  $I_E^*$  heilen hier in einem engen Temperaturbereich bis 116 K bzw. 130 K,  $II^*$  in einem breiten Bereich zwischen 150 K und 200 K aus. Beim Ausheilen von  $I_E^*$  (und  $I_D^*$ ) treten zwei neue Nachwirkungsmaxima bei 47 K und 82 K (mit X bezeichnet) auf, die bei weiterem Anlassen zunächst zunehmen und dann ausheilen. Ein weiteres Maximum bei 135 K tritt für  $T_A > 190$  K auf.

Abb.2. Die Höhe der Nachwirkungsmaxima ( $t_1 = 15$  s,  $t_2 = 600$  s) als Funktion der Anlaßtemperatur. Leere Symbole: reines Fe. Volle Symbole: Fe dotiert mit 140 atppm C



Die Tatsache, daß in dotiertem und gereinigtem Eisen ein ähnliches Anlaßverhalten auftritt, läßt darauf schließen, daß die Maxima von intrinsischen Gitterfehlern herrühren. Da Leerstellen in Eisen bis 500 K unbeweglich sind /5/, werden die vorliegenden Maxima der Umorientierung von Eigenzwischengitteratomen bzw. Agglomeraten aus diesen zugeordnet. Das Auftreten mehrerer Folgemaxima (47 K, X) beim Ausheilen des  $I_E^*$ -Maximums, dem die Relaxation einer einfachen Zwischengitteratom-Konfiguration zugrunde gelegt wird, wird mit der Bildung verschiedener Konfigurationen von Mehrfach-Zwischengitteratomen erklärt.

/1/ M. Weller, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 52

/2/ W. Decker, J. Diehl, K. Hain, H. Katheder, Ch. Leitz, Kerntechn. 8, 257 (1966)

/3/ KFK-Hausmitteilungen 16, 5/73, 8 (1973)

/4/ W. Mensch, J. Diehl, phys.stat.sol. (a) 43, K 175 (1977)

/5/ M. Weller, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 54

52. Innere Reibung von  $\alpha$ -Eisen nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung

*M. Weller, J. Diehl*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung*

*Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Mit dem Meßverfahren der inneren Reibung lassen sich, ähnlich wie mit der magnetischen Nachwirkung /1/, anisotrope Gitterfehler untersuchen, die bei elastischen Schwingungen durch Umorientierung zu einer Dämpfung führen.

Die Eisenproben wurden in der Tieftemperaturbestrahlungsanlage bei  $T \leq 20$  K bestrahlt, anschließend bei  $T \sim 80$  K ausgeschleust und für die Messungen der inneren Reibung in ein umgekehrtes Torsionspendel ( $\sim 1,4$  Hz) umgesetzt. Die Dämpfung  $Q^{-1}$  wurde ab 80 K mit steigender Meßtemperatur (2K/min) bis 300 K gemessen. Abb.1. zeigt das so erhaltene Dämpfungsspektrum von gereinigtem Eisen ( $R_{273}/R_{4,2\text{ K}} = 1200$ ) für die Fluenz von  $10^{17}$   $\text{ncm}^{-2}$  mit den für neutronenbestrahltes Eisen typischen Maxima  $I_D^*$  (108 K),  $I_E^*$  (128 K),  $II^*$  ( $\sim 150$  K) und  $III^*$  (240 K) /2, 3, 4/, die den gleich bezeichneten Maxima im Spektrum der magnetischen Nachwirkung /1/ entsprechen. Eine detaillierte Analyse zeigt, daß  $II^*$  aus zwei Maxima  $II_1^*$  und  $II_2^*$  zusammengesetzt ist /4/, und weitere Dämpfungsmaxima oberhalb  $\sim 170$  K.

Um weitere Aufschlüsse über Art und Eigenschaften der dem Dämpfungsspektrum zugrundeliegenden Gitterfehler zu erhalten, wurden zwei spezielle Untersuchungsverfahren angewendet:

1) Anlaßexperimente

Hierzu wurde die innere Reibung ab 80 K jeweils bis zu einer bestimmten Anlaßtemperatur  $T_A$  gemessen, gefolgt von Wiederabkühlen und Messen bis zu einer nächst höheren Anlaßtemperatur usw. In Abb. 2a. ist die so bestimmte Höhe der Relaxationsmaxima bei isochronem Anlassen in Abhängigkeit von  $T_A$  aufgetragen. Bemerkenswert ist, daß sich nach Ausheilen von  $I_E^*$  (und  $I_D^*$ ) oberhalb  $T_A \sim 140$  K wie bei Messungen der magnetischen Nachwirkung, ein neues Maximum X, im vorliegenden Fall bei 100 K aufbaut.

2) Dotierungsexperimente

Vor der Bestrahlung wurde gereinigtes Eisen mit 160 atppm Kohlenstoff dotiert. Anlaßexperimente wie bei 1) ergaben folgenden Einfluß der Kohlenstoffdotierung (vgl. Abb. 2b. mit 2a.).

a) Das Maximum  $I_E^*$  ist im dotierten Eisen kleiner als im gereinigten, d.h., daß das Maximum  $I_E^*$ , das mit der Relaxation und Wanderung von Eigenzwischengitteratomen interpretiert wird /2, 3/, durch Kohlenstoff abgeschwächt wird.

b) Oberhalb  $T_A = 200$  K treten in dotiertem Eisen zusätzliche Dämpfungsmaxima bei 133 K und 186 K auf, die offensichtlich durch Anlagern von beweglich werdenden Gitterfehlern an Kohlenstoff zustande kommen. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um die Wechselwirkung von frei wandernden Eigenzwischengitteratomen mit Kohlenstoff handelt (vgl. /6, 7/).

Untersuchungen der inneren Reibung an Eisen-Einkristallen unterschiedlicher Orientierung sind im Gange, um detaillierte Aussagen über die Symmetrie und damit die atomare Konfiguration der den verschiedenen Relaxationsprozessen in neutronenbestrahltem Eisen zugrunde liegenden Gitterfehlern zu erhalten.

- /1/ W. Mensch, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 51
- /2/ M. Weller, J. Diehl, Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Proc. ICIFUAS-6, p. 425, University of Tokyo Press 1978
- /3/ U. Hivert, P. Pichon, M. Bilger, P. Bichon, J. Verdone, D. Dautreppe, P. Moser, J. Phys. Chem. Solids 31, 1843 (1970)
- /4/ M. Weller, J. Diehl, 5th ICIFUAS, Vol. I, p. 342, Springer (1975)
- /5/ P. Moser in /2/ p. 63
- /6/ H.E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, J. Diehl, Scripta Met. 11, 803, (1977)  
J. Diehl, U. Merbold, M. Weller, Scripta Met. 11, 811 (1977)
- /7/ M. Weller, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 54

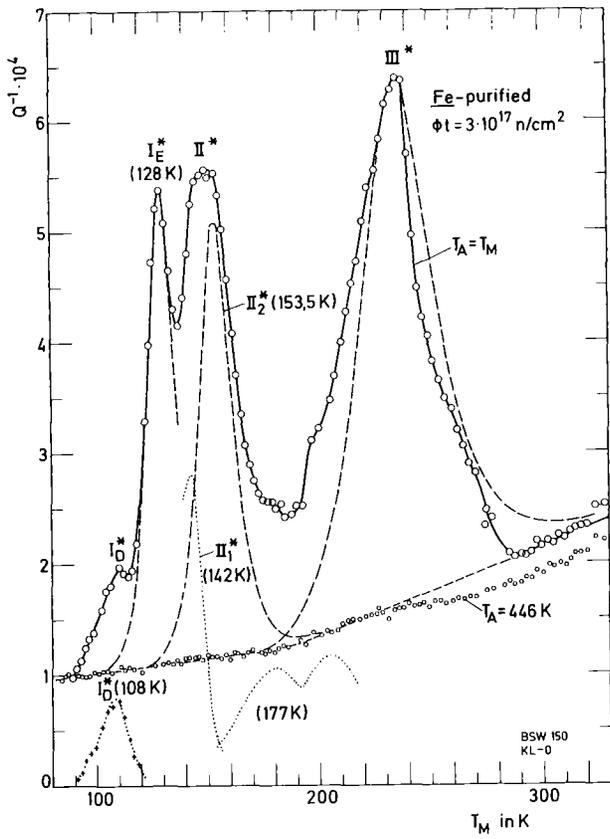


Abb.1. Innere Reibung von gereinigtem Eisen nach Neutronenbestrahlung bei  $T \leq 20$  K und nach Anlassen auf 446 K.

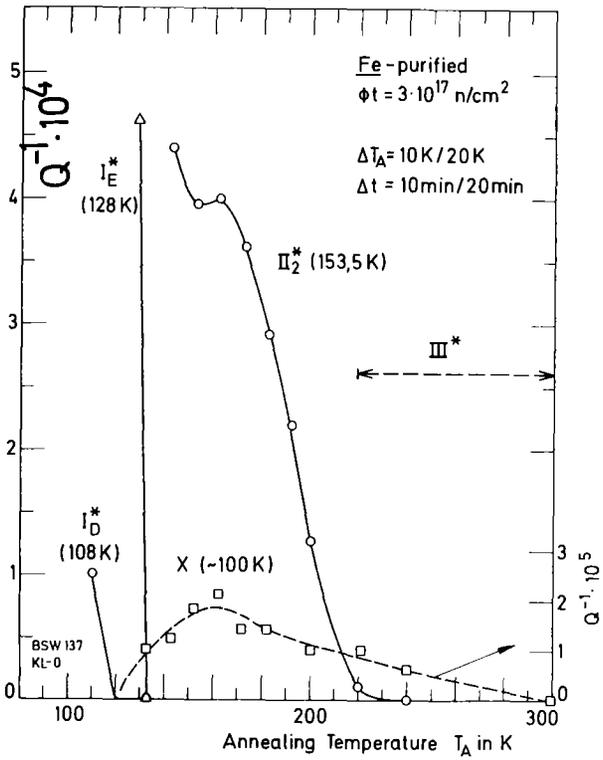


Abb. 2a.

Anlaßverhalten der inneren Reibung in gereinigtem (a) und mit 160 atppm (b) dotiertem Eisen.

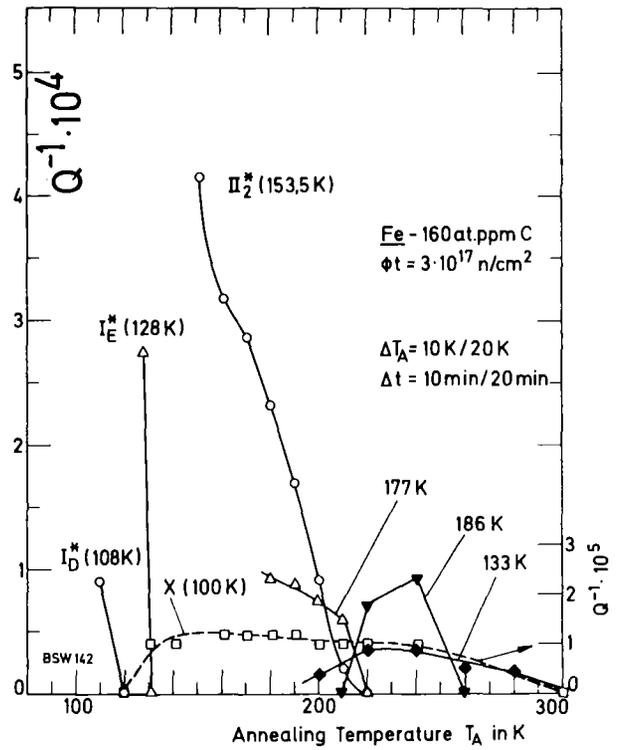


Abb. 2b.

53. Korrelation zwischen der magnetischen Nachwirkung und der inneren Reibung in  $\alpha$ -Eisen

*J. Diehl, W. Mensch, M. Weller*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung*

*Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Ein Vergleich der Ergebnisse von Messungen der magnetischen Nachwirkung (MNW) /1/ und der inneren Reibung (IR) /2/, wie sie in den vorhergehenden Berichten /3/ und /4/ beschrieben wurden, ergibt zusätzliche Informationen über das Relaxationsverhalten der durch Tieftemperaturbestrahlung erzeugten Gitterfehler.

Die Spektren der MNW (s. Abb. 1 in /3/) und der IR (s. Abb.1 in /4/) zeigen eine ähnliche Aufeinanderfolge von Maxima, die mit  $I_D^*$ ,  $I_E^*$ ,  $II^*$  und  $III^*$  bezeichnet wurden. Die Korrelation einander zugehöriger Maxima in der MNW und der IR wird mit Hilfe der beiden folgenden Kriterien untersucht:

- 1) Wenn entsprechenden Maxima der gleiche Relaxationsprozeß zugrundeliegt, gilt für die Relaxationszeiten  $\tau$  bei beiden Messungen eine Arrheniusgleichung  $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$  mit gleichen Werten von  $H$  und  $\tau_0$ . Die Relaxationszeiten  $\tau$  bei der Temperatur  $T_p$  eines Maximums ergeben sich aus der MNW zu  $\tau = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1)$  aus den zu den Nachwirkungsisochronen gehörenden Meßzeiten  $t_1$  und  $t_2$ , bei der IR zu  $\tau = (2\pi\nu)^{-1}$  aus der Meßfrequenz  $\nu$ .

In Abb. 1. sind die so erhaltenen Werte von  $\tau$  für gereinigtes Eisen über  $1/T_p$  aufgetragen /5/. Für die Maxima X,  $I_D^*$  und  $I_E^*$  ergeben sich Geraden durch alle Punkte. Da  $\tau$  bei diesen Messungen um mehr als den Faktor  $10^3$  variiert, können die Werte für  $H$  und  $\tau_0$ , wie in Abb. 1. angegeben, sehr genau bestimmt werden.

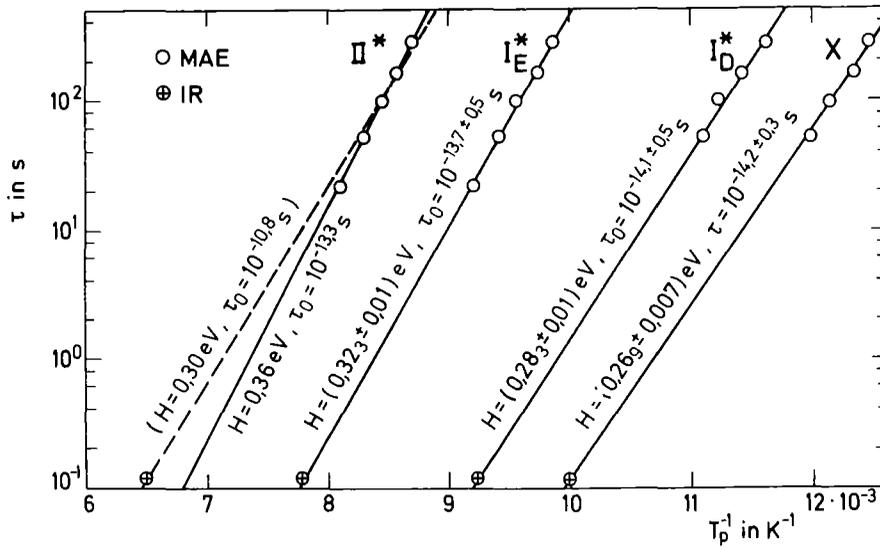


Abb. 1. Arrheniusdiagramm für einige MNW- und IR-Maxima in gereinigtem Eisen nach n-Bestrahlung bei  $T \leq 20\text{ K}$  mit  $3 \times 10^{17}\text{ ncm}^{-2}$  ( $E > 0,1\text{ MeV}$ ).

2) Wenn entsprechende Maxima der MNW und der IR von denselben Gitterfehlern erzeugt werden, müssen sie bei beiden Meßverfahren gleiches Aufbau- und Ausheilverhalten als Funktion der Anlaßtemperatur zeigen.

In Abb. 2. sind als Beispiel dafür die normierten Höhen der Maxima  $II_2^*$  (MNW) bzw.  $II_2^*$  (IR) und X über  $T_A$  aufgetragen. Beide stimmen in dieser Darstellung gut überein; ähnliches gilt für  $I_D^*$  und  $I_E^*$ , die wenig oberhalb  $T_p$  ausheilen.

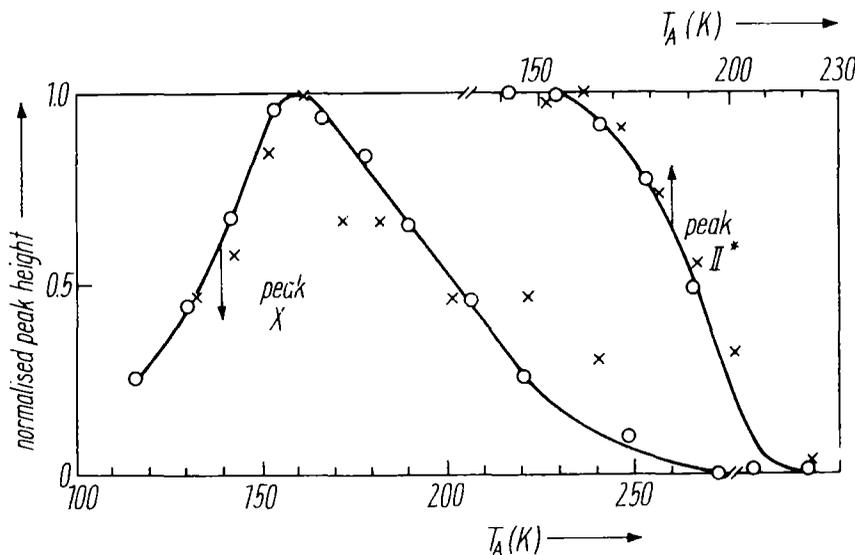


Abb. 2. Variation der Höhe der MNW-Maxima X und  $II_2^*$  (○) und der IR-Maxima X und  $II_2^*$  (x) mit der Anlaßtemperatur  $T_A$  für gereinigtes Eisen.

Aus den in Abb. 1. und Abb. 2. dargestellten Ergebnisse können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

- a) Da die Maxima  $X$ ,  $I_D^*$ ,  $I_E^*$  und  $II^*$  das Kriterium 2) gut erfüllen, folgt, daß bei der MNW und der IR dieselben (intrinsischen) Gitterfehler relaxieren.
- b) Für die Maxima  $X$ ,  $I_D^*$  und  $I_E^*$  ist auch 1) gut erfüllt. Es ergeben sich Geraden mit  $\tau \sim 10^{-14}$  s. Das weist auf die Umorientierung einfacher Gitterfehler hin. Diffusionsnachwirkung kann ausgeschlossen werden, da sie keinen Effekt in der IR verursacht.
- c) Beim Maximum  $II^*$ , bei dem zwar gleiches Anlaßverhalten in der MNW und der IR, aber Abweichungen von der Geraden im Arrheniusdiagramm (Abb. 1.) auftreten, ist anzunehmen, daß diesem die Relaxation einer komplizierter aufgebauten Fehlstellenkonfiguration zugrundeliegt (z.B. größere Agglomerate aus Eigenzwischengitteratomen), deren Relaxationsparameter vom lokalen Spannungsfeld abhängen, das bei der MNW und der IR verschieden ist.

/1/ W. Mensch, J. Diehl, phys. stat. sol (a) 43, K 175 (1977)

/2/ M. Weller, J. Diehl, Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Proc. ICIFUAS-6, p. 425, University of Tokyo Press 1978

/3/ W. Mensch, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 51

/4/ M. Weller, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 52

/5/ J. Diehl, W. Mensch, M. Weller, phys. stat. sol. (a) 43, K 179 (1977)

54. Informationen über Leerstellen in  $\alpha$ -Eisen

*M. Weller, J. Diehl*

*Max-Planck-Institut für Metallforschung,  
Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

Für ein Verständnis des Ausheilverhaltens von Gitterfehlern nach Tieftemperaturbestrahlung wie auch für ein allgemeines Verständnis des Fehlstellenverhaltens und der damit verknüpften Eigenschaften ist die Kenntnis darüber wichtig, in welchem Temperaturbereich Leerstellen beweglich werden. Aus Experimenten an im FR2 neutronenbestrahlten, gereinigten und mit Stickstoff oder Kohlenstoff dotierten Eisenproben lassen sich hierzu wesentliche Aufschlüsse gewinnen /1/. Dazu dienen vor allem korrelierte Messungen der inneren Reibung und der Positronenzerstrahlung an Proben, die nach Tieftemperaturbestrahlung ( $\sim 20$  K) im Reaktor FR2 bei  $\sim 80$  K ausgeschleust und in die Meßapparaturen für die innere Reibung (umgekehrtes Torsionspendel) bzw. die Positronenzerstrahlung ( $2\gamma$ -Winkelkorrelation, KFA Jülich) umgesetzt wurden.

Im Zusammenhang mit Leerstellen interessiert (wie man inzwischen weiß) nur der Teil der Anlaßexperimente oberhalb RT; die Tieftemperatureffekte sind an anderer Stelle beschrieben /2, 3/. Oberhalb RT werden die N- und C-Atome in Eisen durch interstitielle Diffusion beweglich. Dieser Prozeß führt in der inneren Reibung zu einem Dämpfungsmaximum bei  $25^\circ\text{C}$  bzw.  $40^\circ\text{C}$  (1 Hz), dem sog. Snoek-Effekt, dessen Höhe zur Konzentration an interstitiell gelösten Fremdatomen proportional ist. In bestrahltem Eisen können die C- bzw. N-Atome beim Anlassen mit Gitterfehlern reagieren, was sich in einer entsprechenden Abnahme des Snoek-Maximums äußert.

Abb. 1. zeigt das Anlaßverhalten des Snoek-Maximums für Eisen mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten mit und ohne Neutronenbestrahlung /4/. Im bestrahlten Eisen nimmt das Snoek-Maximum zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  stark ab, was damit zu erklären ist, daß C-Atome an Gitterfehler angelagert werden. Dabei werden Komplexe gebildet, die bei höheren Temperaturen wieder zerfallen. (Die Abnahme des Snoek-Maximums in unbestrahltem Eisen oberhalb  $200^\circ\text{C}$  wird durch Karbidbildung verursacht.)

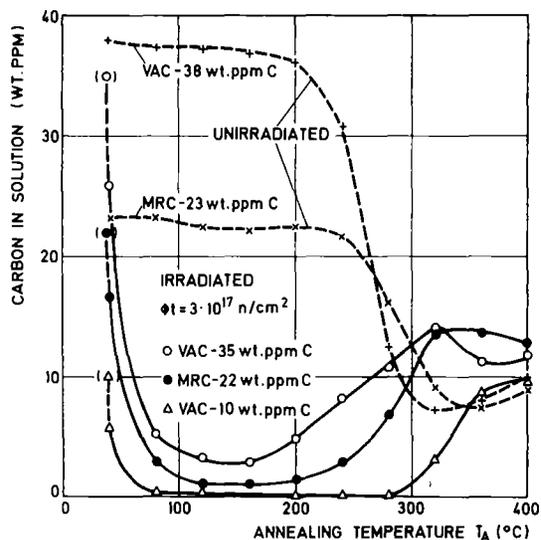


Abb. 1.

Anlaßverhalten des Snoek-Maximums von Eisen mit Kohlenstoff vor und nach Neutronenbestrahlung ( $T_B \sim 20 \text{ K}$ ).

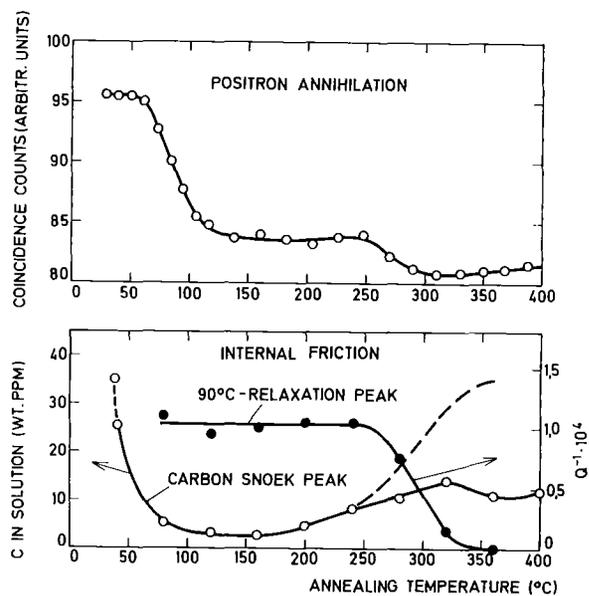


Abb. 2.

Anlaßverhalten der inneren Reibung und der Winkelkorrelation bei der Positronenzerstrahlung in Eisen mit 160 atppm C nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung.

Obere Kurve: Koinzidenzzählrate im Maximum der Winkelkorrelationskurve.

Untere Kurven: Kohlenstoff-Snoek-Maximum ( $38^\circ\text{C}$ , 1 Hz) und Relaxationsmaximum von Komplexen ( $90^\circ\text{C}$ , 1 Hz).

Abb. 2. (unten) zeigt das Anlaßverhalten der inneren Reibung für eine Probe mit 160 at (35 Gew.) ppm C. Gleichzeitig mit der Abnahme des Snoek-maximums ( $50^{\circ}\text{C} \dots 100^{\circ}\text{C}$ ) tritt ein neues Dämpfungsmaximum bei  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  auf, das der Relaxation von Komplexen aus Kohlenstoff mit Gitterfehlern zugeordnet wird. Bei höheren Anlaßtemperaturen (Wiederanstieg des Snoek-Maximums) dissoziieren diese Komplexe wieder, das Komplex-Maximum verschwindet. Aufgrund einer detaillierten Analyse des Relaxations- und Ausheilverhaltens dieser Komplexe /4/ ist anzunehmen, daß es sich um Kohlenstoff (Stickstoff) -Leerstellenkomplexe handelt. Das bestätigen die Messungen der Positronenzerstrahlung /2/ beim Anlassen an einer gleichen Probe (Abb. 2. oben). Aufgetragen ist die Koinzidenzzählrate im Maximum der  $2\gamma$ -Winkelkorrelation, die jeweils bei 80 K nach isochronem Anlassen gemessen wurde. Diese Zählrate stellt eine auf Leerstellen selektiv empfindliche Meßgröße dar. Sie nimmt im gleichen Temperaturbereich ab, in dem sich C an Gitterfehler anlagert. Demnach werden also Kohlenstoff-Leerstellen-Komplexe gebildet. (Entsprechendes wurde auch für Stickstoff gefunden.)

Aus der Bildung dieser C(N)-Leerstellen-Komplexe und deren Dissoziationsverhalten kann darüber hinaus für die Wanderungsenergie  $H_W$  von Leerstellen in  $\alpha$ -Eisen  $0,8 \text{ eV} < H_W < 1,4 \text{ eV}$  abgeleitet werden, was einem Temperaturbereich für das Ausheilen von 300 K bis 490 K entspricht. Das stimmt gut mit neueren Untersuchungen an Eisen im thermischen Gleichgewicht überein, die  $H_W \sim 1,3 \text{ eV}$  ergaben /5/.

/1/ J. Diehl, U. Merbold, M. Weller, Scripta Met. 11, 811 (1977)

/2/ M. Weller, J. Diehl, W. Trifthäuser, Solid State Communic. 17, 1223 (1975)

/3/ M. Weller, J. Diehl, dieser Bericht, Beitrag Nr. 52

/4/ M. Weller, J. Diehl, Scripta Met. 10, 101 (1976)

/5/ G. Hettich, H. Mehrer, K. Maier, Scripta Met. 11, 795 (1977)

H.E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, J. Diehl, Scripta Met. 11, 803 (1977)