

KfK 3381  
August 1982

**Nukleare Festkörperforschung  
am FR 2:  
Ergebnisbericht 1980/81  
der externen Arbeitsgruppen**

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3381

Nukleare Festkörperforschung am FR2:

Ergebnisbericht 1980/81 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

## G E L E I T W O R T

Die Nutzung des FR2 durch Neutronenstreugruppen deutscher Hochschulen und anderer Forschungsorganisationen wurde bis zu seinem letzten Betriebstag, dem 21.12.1981, fortgeführt. Allen Beteiligten soll dafür gedankt werden und insbesondere den Herren Dr. Weitzel und Dr. Heger, die mit dem vorliegenden Bericht für eine angemessene Dokumentation der gerade in der Schlußphase besonders vielfältigen und erfolgreichen Arbeiten gesorgt haben.

Die schon 1975 in Betracht gezogene und 1977 beschlossene Stilllegung des FR2 führte ab 1975 mit zu dem Bemühen um eine neue nationale Neutronenquelle, wobei als Alternativen ein Mittelflußreaktor (Neubau oder Umbau von FR2 bzw. FRJ2) und eine Spallationsneutronenquelle - ausgewiesen durch jeweilige Projektstudien - diskutiert wurden. Endgültige Beschlüsse liegen auch heute noch nicht vor. In diesem Zusammenhang sollte betont werden, daß es durch die gemeinsamen Anstrengungen der Mitarbeiter des KfK und der externen Arbeitsgruppen sowie durch die Unterstützung des KfK, der Projektträgerschaft NUKLEARE FESTKÖRPERFORSCHUNG und der Kollegen an anderen Reaktoren gelang - parallel zu den Bemühungen um eine neue Quelle - einen Teil der Neutronenspektrometer und - diffraktometer an die französischen Reaktoren ORPHEE, SILOE und MELUSINE sowie an den FRJ2 in Jülich und den BERII in Berlin auszulagern und ihren Weiterbetrieb für die nächsten Jahre - wenn auch unter erschwerten Bedingungen - zu sichern. Es bleibt zu hoffen, daß durch den Weiterbetrieb der übrigen deutschen Reaktoren, die Ertüchtigung des BERII und durch einen gesicherten Beschluß für eine neue, fortschrittliche Neutronenquelle auch langfristig für die Weiterführung und Fortentwicklung der Neutronenstreuaktivitäten gesorgt wird.

KfK, den 16. Juli 1982



(Prof. Dr. W. Schmatz)

## V O R W O R T

Es hätte zu einer Tradition werden können, daß die externen Nutzer des FR2 auf dem Gebiet der Nuklearen Festkörperforschung jährliche Ergebnisberichte vorlegen. Doch der FR2 wurde am 21.12.1981 stillgelegt, und so wird dieser Ergebnisbericht nach den Berichten KfK 2719 vom November 1978 und KfK 2911 vom Dezember 1979 der letzte bleiben. Er ist diesmal daher vor allem als Dank der externen Nutzer des FR2 an die Betriebsmannschaft des FR2 und die Mitarbeiter des IAK I und sonstiger Einrichtungen des KfK zu verstehen, die unsere Arbeiten seit dem Beginn des Experimentierbetriebes am FR2 gefördert haben.

Wie in den Vorjahren sind in dem Bericht im wesentlichen wieder die Arbeiten auf dem Gebiet der Neutronenbeugung aufgenommen; bezüglich Arbeiten auf dem Sektor der inelastischen Neutronenstreuung sei wieder auf die Progress Reports des IAK I verwiesen (für 1979/80 KfK 3051).

In den letzten zwei Betriebsjahren des FR2 hat sich sein Benutzerkreis nicht mehr geändert. Es ist dieselbe große Zahl von Hochschulgruppen und Mitarbeitern von Max-Planck-Instituten wie in den Vorjahren am FR2 tätig gewesen. Dies war so unbeeinflusst davon, daß seit Anfang 1981 einhergehend mit den Umzugsvorbereitungen der einzelnen Gruppen die halbjährlichen Benutzertreffen mit den "großen Meßzeitvergabediskussionen" nicht mehr stattgefunden haben. Wenn auch Anfang 1981 der Weggang einzelner Mitarbeiter begann, so sind dennoch alle Gruppen bis zum Schluß dem FR2 treu geblieben. Eine vollständige Nutzung aller Spektrometer des FR2 fand also auch noch 1981 statt. Das mag als Dokumentation des nicht nachlassenden Bedarfs an Neutronenquellen in den kommenden Jahren angesehen werden. Wie auch gesagt werden muß, daß die Stilllegung des FR2 durchweg keine Beendigung der Neutronenstreuaktivitäten der einzelnen Gruppen bedeutet. Die Tübinger Gruppe wird ihre Arbeiten am BERII in Berlin fortsetzen, die Frankfurter Kristallographie schwerpunktmäßig am Siloé in Grenoble. Die Marburger Gruppe wird vornehmlich am Orphée in Saclay arbeiten und die Darmstädter Gruppe am DIDO in Jülich. Daß diese Umzüge möglich waren, verdanken die Karlsruher Gruppen einmal den Kollegen an den erwähnten Reaktoren, die alle etwas enger zu-

sammengerückt sind, und dem KfK, das die Meßmöglichkeiten an den französischen Reaktoren vertraglich sichert, aber auch dem BMFT mit seinem Gutachterausschuß für Nukleare Festkörperforschung, der diese Maßnahmen finanziell unterstützt. Klar ist aber auch allen Beteiligten, daß dieses "Überwintern" oder "auf Sparflamme kochen" langfristig keinen Weg darstellt, international konkurrenzfähig zu bleiben. Erst eine neue Neutronenquelle kann die Kapazitäten schaffen, die mit der Schließung des FR2 verloren gehen.

Den externen Gruppen standen für ihre Arbeiten am FR2 die vier Strahlrohre D2-Ost, R2, R5 und C2 mit sieben Diffraktometern und das Strahlrohr D2-West für Filmmethoden (Projekt 111) zur Verfügung:

- |                            |   |
|----------------------------|---|
| 4 Vierkreis-Diffraktometer | (interne Projektnummern P3, P32, P49V und P110)       |
| 3 Zweikreis-Diffraktometer | (interne Projektnummern P14, P49Z und P78<br>(= ND3)) |

Das Vierkreisdiffraktometer P32 wurde im Frühjahr 1981 abgebaut und als erstes Gerät nach Frankreich ausgelagert, und zwar an den Reaktor Siloé in Grenoble. Das Vierkreisdiffraktometer P110 wird ab Mitte 1982 am Orphée in Saclay betrieben. Am DIDO in Jülich werden 1982 am Strahlrohr 2TAN zwei Diffraktometer aufgebaut, die die Diffraktometer P3 der Frankfurter Kristallographie und P49 der Darmstädter Gruppe ersetzen werden. Das Projekt P111 "Filmmethoden" schließlich wird ab 1982 am BERII in Berlin betrieben.

Im vorliegenden Bericht sind die Einzelbeiträge, wie schon früher gehandhabt, nach den einzelnen Arbeitsgruppen gegliedert, nicht nach dem Inhalt. Da den einzelnen Forschungsgruppen keinerlei Richtlinien bezüglich der Gestaltung ihrer Berichte gegeben wurden, fällt die Breite, mit der die einzelnen Gruppen über ihre Tätigkeit berichten, unterschiedlich aus.

Erstmals erfüllt wurde die Bitte der Herausgeber, den Berichten der Gruppen Publikationslisten über die Arbeiten am FR2 beizufügen. Es erging dabei der ausdrückliche Wunsch, nur solche Arbeiten in die Listen aufzunehmen, in denen über Experimente am FR2 berichtet wird. Von der Auflistung von "abstracts" von Tagungsvorträgen und Kurzberichten für Jahresberichte der Institute baten wir Abstand zu nehmen, da solche Zitate einem Leser keinen Ansatzpunkt für

sein Literaturstudium bieten können. Ausnahmsweise sollten solche Zitate dem Leserinteresse entsprechend jedoch dann in die Listen aufgenommen werden, wenn eine Publikation in einer Zeitschrift noch nicht erfolgt ist. Die Herausgeber haben die Listen so belassen, wie sie eingegangen sind. Dementsprechend sind diese nach Instituten gegliedert. Daß manch eine Arbeit mit mehreren Autoren daher doppelt erscheint, mag den Herausgebern nachgesehen werden. Ebenso, daß manche Autoren sich gar nicht oder nur unter einem fremden Institut wiederfinden. Letzteres liegt daran, daß uns von solchen Autoren, bzw. ihren Instituten selbst keine Listen zugegangen waren, wohl aber vom Institut eines der Koautoren, wo demzufolge die Arbeit dann auch aufgelistet ist.

KfK, den 18. Juni 1982



(H. Weitzel)



(G. Heger)

## INHALTSVERZEICHNIS

|   | Seite |
|---|-------|
| 1. Wasserbeweglichkeit in natürlichen Zeolithen<br><i>B.P. Schweiss, H. Fuess (Frankfurt)</i><br><i>F. Pechar (Praha, CSSR)</i>   | 1     |
| 2. Gitterdynamik von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )<br><i>B.P. Schweiss, W. Dyck, H. Fuess (Frankfurt)</i>  | 2     |
| 3. Wasserstoffbrücken in Nickelselenat $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br><i>H. Erfany, W. Joswig, H. Fuess (Frankfurt)</i>  | 4     |
| 4. Sehr kurze Wasserstoffbrücke in $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$<br><i>W. Joswig, H. Fuess (Frankfurt)</i><br><i>G. Ferraris (Torino, Italien)</i>   | 6     |
| 5. Wasserstoffbrücken und Elektronendichte in<br>Magnesium Thiosulfat Hexahydrat<br><i>Y. Elerman, H. Fuess, W. Joswig, J.W. Bats (Frankfurt)</i>   | 7     |
| 6. Elektronendichteverteilung in $\text{KClO}_4$<br><i>J.W. Bats, H. Fuess (Frankfurt)</i>  | 10    |
| 7. Kationenverteilung in den Granaten Pyrop und<br>Hessonit<br><i>G. Pieper, H. Fuess (Frankfurt)</i><br><i>G. Amthauer (Marburg)</i>   | 11    |
| 8. Gitterdynamik von Aniliniumbromid<br><i>B.P. Schweiss, H. Fuess (Frankfurt)</i>  | 13    |
| 9. Kristallstruktur der monoklinen Tieftemperaturphase<br>des Aniliniumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$<br><i>G. Fecher, A. Weiss (Frankfurt)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i> | 16    |

- |        |   |    |
|--------|---|----|
| 10.    | Struktur und Phasentransformation von Anilinium-<br>d <sub>5</sub> -Jodid, C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> I <sup>⊖</sup> : Neutronenbeugungsunter-<br>suchungen der Hoch- und Tieftemperaturphase<br><i>G. Fecher, A. Weiss (Darmstadt)</i> | 19 |
| 11.    | Temperature Dependent Structural Studies on<br>α-P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> : Neutron Diffraction Investigation at 309 K<br><i>T. Chattopadhyay, H.G. v. Schnering (Stuttgart)</i><br><i>H. Guth (Karlsruhe)</i>   | 23 |
| 12.    | Neutron Diffraction Study of the Temperature<br>Dependence of the Crystal Structure of SiP <sub>2</sub><br><i>T. Chattopadhyay, H.G. v. Schnering (Stuttgart)</i><br><i>H. Guth (Karlsruhe)</i>   | 29 |
| 13.    | Elektronendichten in einfachen Molekülkristallen  | 36 |
| 13.1   | Cyanverbindungen<br><i>H. Guth, U. Drück, W. Treutmann (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>   | 36 |
| 13.1.1 | A New Refinement of Monoclinic Tetracyanoethy-<br>lene (TCNE) from X-ray- and Neutron Data<br><i>U. Drück, H. Guth (Marburg)</i>  | 36 |
| 13.1.2 | Neutron diffraction study of the structure of<br>p-benzenedicarbonitrile<br><i>H. Guth, U. Drück (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>   | 37 |
| 13.2   | Pyridinderivate<br><i>U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann, A. Kutoglu, C. Scheringer</i><br><i>(Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 37 |
| 13.2.1 | 4-Methylpyridin<br><i>U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>   | 38 |

|   | Seite |
|---|-------|
| 13.2.2 3-Hydroxypyridin<br><i>H. Guth und U. Ohms (Marburg)</i>   | 42    |
| 13.2.3. $\alpha$ -Pyridon<br><i>U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann (Marburg)</i>  | 45    |
| 13.2.4 $\alpha$ -Thiopyridone: X-ray and neutron diffraction study<br><i>U. Ohms, H. Guth, A. Kutoglu, C. Scheringer (Marburg)</i>  | 49    |
| 14. Strukturuntersuchung der kubischen Phase von Rubidiumcyanid<br><i>K.-D. Ehrhardt (Jülich)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 49    |
| 15. Strukturuntersuchung des eindimensionalen Ionenleiters $\beta$ -Eukryptit mit Neutronen<br><i>G. Steinmann, G. Heger, H. Wondratschek (Karlsruhe)</i>                     | 52    |
| 16. Kristallstruktur und Zwillingsbildung von $\text{LiCsSO}_4$<br><i>B.O. Hildmann, Th. Hahn (Aachen)</i><br><i>G. Heger, H. Guth (Karlsruhe)</i>                            | 55    |
| 17. Die Struktur von $\text{FePO}_4$ bei 294 und 20 K<br><i>H. Arnold, W. Brüggemann (Aachen)</i><br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i>  | 64    |
| 18. Über den $\text{AlPO}_4$ Cristobalit und Pseudocristobalit<br><i>H. Arnold, W. Brüggemann (Aachen)</i><br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i>                                   | 65    |
| 19. Domänenbildung in $\text{KMnF}_3$ durch Analyse der Überstrukturreliefex nach dem kubisch-tetragonalen Phasenübergang<br><i>M. Müllner, H. Jex, H. Tietze (Frankfurt)</i> | 68    |
| 20. Untersuchung des kubisch-tetragonalen Phasenüberganges von $\text{KMnF}_3$ mit Neutronenbeugung<br><i>H.P. Feuerbaum, M. Müllner (Frankfurt)</i>                          | 69    |

|  | Seite |
|--|-------|
| 21. Para-ferroelastischer Phasenübergang in $\text{As}_2\text{O}_5$<br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i><br><i>M. Jansen (Gießen)</i>  | 71    |
| 22. Gitterverzerrungen durch Leerstellen in NbN<br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i><br><i>W. Reichardt (Karlsruhe)</i><br><i>A.N. Christensen (Aarhus, Denmark)</i>                             | 72    |
| 23. Martensitischer Phasenübergang unter Druck vom<br>Supraleiter $\text{Nb}_3\text{Sn}$ in Cu-Sn-Matrix<br><i>R. Flükiger, L. Pintschovius (Karlsruhe)</i><br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i> | 73    |
| 24. Hochdruckzelle für Neutronenstreuung bei tiefen<br>Temperaturen<br><i>W. Dultz (Regensburg)</i><br><i>M. Müllner (Frankfurt)</i>   | 75    |
| 25. 4 kbar Druckzelle für Neutronenbeugung und Hoch-<br>druck-Phasendiagramm von $\text{C}_2\text{Cl}_6$<br><i>K. Knorr (Tübingen)</i>   | 76    |
| 26. Die plastische Phase von $\text{C}_2\text{Cl}_6$<br><i>P. Gerlach, D. Hohlwein, W. Prandl, F.W. Schulz (Tübingen)</i>  | 79    |
| 27. Das Rotationspotential des Ammonium-Moleküls in<br>$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$<br><i>K. Vogt, W. Prandl, D. Hohlwein (Tübingen)</i>   | 81    |
| 28. Strukturelle und magnetische Phasenumwandlungen<br>in $\text{TbPO}_4$<br><i>W. Nägele, D. Hohlwein (Tübingen)</i><br><i>G. Domann (Karlsruhe)</i>  | 83    |
| 29. Magnetische Struktur von $\text{CsCuCl}_3$<br><i>D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl (Tübingen)</i>  | 85    |

|  | Seite |
|--|-------|
| 30. (Fe,Cr) - Mischkristalle<br><i>B. Frick, W. Prandl (Tübingen)</i>  | 85    |
| 31. Projekt P111: Photographische Methoden<br><i>D. Hohlwein (Tübingen)</i>  | 87    |
| 31.1 Geräte für tiefe Temperaturen   | 87    |
| 31.2 Weissenbergspektrometer mit Energie-Analyse   | 87    |
| 32. Magnetische Eigenschaften von intermetallischen<br>Phasen (Mn,Cr,Fe) Sb mit NiAs-Struktur<br><i>W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, G. Munninghoff (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i><br><i>P.J. Brown (Grenoble, Frankreich)</i>                    | 89    |
| 32.1 Magnetic Phase Diagram of the System $Mn_{1-x}Cr_xSb$<br>( $0 \leq x \leq 1$ )<br><i>W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 89    |
| 32.2 Polarized Neutron Diffraction Study of $Mn_{1.09}Sb$<br><i>W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann (Marburg)</i><br><i>P.J. Brown (Grenoble, Frankreich)</i>   | 90    |
| 32.3 Preliminary Studies of $Mn_{0.98}Fe_{0.11}Sb$<br><i>W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, G. Munninghoff (Marburg)</i>  | 90    |
| 33. Untersuchungen am quasi-zweidimensionalen magnetischen<br>System $Rb_2CrCl_4 - Rb_2MnCl_4$<br><i>G. Munninghoff, W. Treutmann, E. Hellner, D. Reinen, W. Kurtz</i><br><i>(Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i><br><i>N. Lehner (Grenoble, Frankreich)</i> | 91    |

|   | Seite |
|---|-------|
| 33.1 Structure and Jahn-Teller Effect in Mixed Crystals<br>Rb <sub>2</sub> Cr <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Cl <sub>4</sub> - a Single Crystal Neutron Diffraction Study and Spectroscopic Results<br><i>G. Münnhoff, W. Treutmann, E. Hellner, D. Reinen (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i> | 92    |
| 33.2 Structure and Magnetic Order of Cr-rich Rb <sub>2</sub> Cr <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Cl <sub>4</sub> Crystals<br><i>G. Münnhoff, W. Kurtz, W. Treutmann, E. Hellner, D. Reinen (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i><br><i>N. Lehner (Grenoble, Frankreich)</i>                        | 92    |
| 33.3 Magnetic Phase Diagram of Rb <sub>2</sub> Cr <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Cl <sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1)<br><i>G. Münnhoff, E. Hellner, W. Treutmann (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i><br><i>N. Lehner (Grenoble, Frankreich)</i>  | 93    |
| 34. Magnetische Nahordnungsstreuung von CsNiFeF <sub>6</sub><br><i>W. Kurtz, D. Babel (Marburg)</i>   | 93    |
| 35. Zum Diamagnetismus des Cs <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub><br><i>W. Kurtz, M. Hitchman, H.W. Mayer, H. Wächter, W. Treutmann (Marburg)</i>  | 95    |
| 36. Kooperative Jahn-Teller-Effekte und Phasenübergänge in festen Übergangsmetallverbindungen<br><i>H.W. Mayer, D. Reinen, H. Wächter, S. Kremer, S. Krause (Marburg)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 96    |
| 36.1 Cu <sup>2+</sup> -Komplexe   | 96    |
| 36.2 Cs <sub>2</sub> KTiCl <sub>6</sub> und Rb <sub>2</sub> NaTiCl <sub>6</sub> : Beispiele für Ti <sup>3+</sup> -Verbindungen  | 99    |
| 36.3 Die Verbindungsklasse M <sup>II</sup> Me <sup>IV</sup> F <sub>6</sub>  | 102   |
| 36.4 K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>  | 104   |

|   | Seite |
|---|-------|
| 37. Bestimmung der Wasserstoff-Lagen in einem OH-reichen Topas mit Hilfe von Neutronenbeugung<br><i>J. Zemann, E. Zobetz (Wien, Österreich)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 105   |
| 38. Strukturverfeinerung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit Neutronenbeugung<br><i>H. Nowotny (Wien, Österreich)</i><br><i>G. Heger (Karlsruhe)</i>  | 107   |
| 39. Neutronen- und Röntgenbeugungsergebnisse an amorphen Übergangsmetall-Bor-Legierungen (Fe-B, Co-B, Ni-B).<br><i>P. Lamparter, E. Nold, G. Rainer-Harbach, E. Grallath, S. Steeb (Stuttgart)</i>  | 108   |
| 40. Neutronenuntersuchungen an Cu-Pb-Schmelzen<br><i>P. Lamparter, S. Steeb</i>   | 110   |
| 41. Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{NaNO}_3$<br><i>H. Weitzel, S. Göttlicher (Darmstadt)</i>   | 111   |
| 42. Die Kristallstruktur von $\text{CuNb}_2\text{O}_6$<br><i>H. Weitzel (Darmstadt)</i>   | 114   |
| 43. Magnetisches Phasendiagramm von $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für Feldrichtungen außerhalb der leichten Richtung<br><i>J. Hirte, H. Weitzel (Darmstadt)</i>   | 118   |
| 44. Magnetisches Verhalten von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für Feldrichtungen außerhalb der leichten Richtung<br><i>J. Hirte, H. Weitzel (Darmstadt)</i>  | 122   |
| 45. Lokale magnetische Anregungen in sauerstoffverbrückten Vierkernkomplexen des Kupfer(II)-ions, Untersuchungen an $(\text{CuEtNCO})_4$ und $(\text{CuEtCl})_4$ mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung<br><i>P. v. Blanckenhagen (Karlsruhe)</i><br><i>H. Astheimer, H. Weitzel, W. Haase (Darmstadt)</i> | 124   |

|   | Seite |
|---|-------|
| 46. Neutronen-Vierkreisdiffraktometer für den Reaktor<br>DIDO der KFA Jülich<br><i>H. Bartl (Frankfurt)</i>                         | 131   |
| PUBLIKATIONSLISTE VON ARBEITEN EXTERNER GRUPPEN ÜBER<br>EXPERIMENTE AM FR2/KFK, AUF DEM GEBIET DER NUKLEAREN<br>FESTKÖRPERFORSCHUNG |       |
| Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hoch-<br>schule Darmstadt, Fachgebiet Strukturforschung                           | 134   |
| Institut für Physikalische Chemie der Technischen<br>Hochschule Darmstadt, Physikalische Chemie III                                 | 139   |
| Institut für Kristallographie und Mineralogie der<br>Universität Frankfurt am Main  | 139   |
| Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am<br>Main, Nukleare Festkörperphysik   | 143   |
| Institut für Kristallographie der Universität Tübingen  | 146   |
| Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,<br>Gruppe Steeb   | 151   |
| Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  | 152   |
| Robert-Bosch GmbH, Stuttgart, Abt. FCW1   | 152   |
| Fachbereich Physik der Universität Konstanz   | 152   |
| Fachbereich Chemie der Universität Konstanz   | 153   |
| Physikalisches Institut der Universität Würzburg  | 153   |

|   | Seite |
|---|-------|
| Physikalisches Institut der Universität Bayreuth<br>Lehrstuhl für Experimentalphysik I  | 153   |
| Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule<br>Aachen  | 154   |
| Institut für Mineralogie, Kristallographie und Struktur-<br>chemie der Technischen Universität Wien   | 154   |
| Institut für Mineralogie und Kristallographie der<br>Universität Wien   | 154   |
| Institut für Kristallographie der Universität Freiburg  | 155   |
| Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe   | 155   |
| Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie<br>und Sonderforschungsbereich 127: "Kristallstruktur und<br>Chemische Bindung" der Universität Marburg | 156   |
| Fachbereich Chemie und Sonderforschungsbereich 127:<br>"Kristallstruktur und Chemische Bindung" der Universität<br>Marburg  | 157   |

# 1. Wasserbeweglichkeit in natürlichen Zeolithen

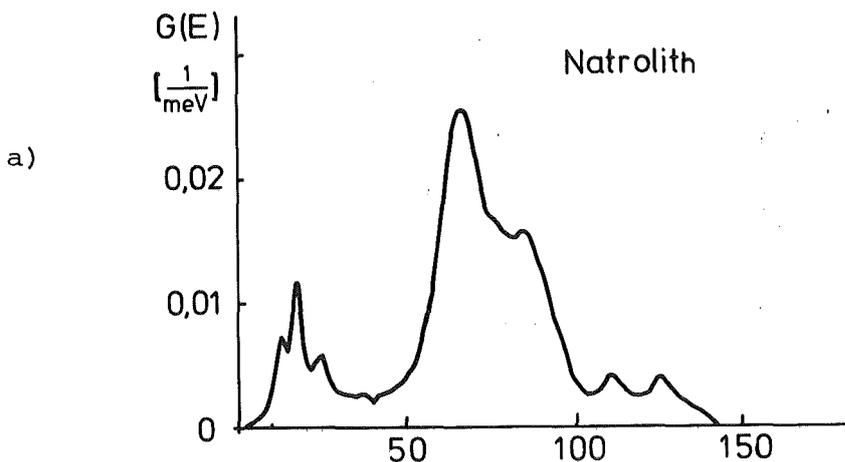
B.P. Schweiss, H. Fuess, F. Pechar<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität  
Frankfurt am Main

<sup>a</sup> Institute of Geology and Geotechnics, Czechoslovak Academy  
of Sciences, Praha, CSSR

Natürliche Zeolithe haben in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung als Ionenaustauscher und als Molekularsiebe erhalten. Dazu kam in jüngster Zeit noch die Anwendung als mögliche Speicher radioaktiver Abfälle. Der Struktur der Zeolithe, die Gerüstsilikate sind, sind große Hohlräume gemeinsam, in denen Wassermoleküle und Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  eingelagert sind. Die Anzahl und die Art der chemischen Bindung der Wassermoleküle an das Silikatgerüst variieren dagegen stark für die verschiedenen Untergruppen der natürlichen (und der synthetischen) Zeolithe.

Inelastische inkohärente Neutronenstreuung stellt eine geeignete Methode dar, die Beweglichkeit von Wassermolekülen in den Hohlräumen der Zeolithe zu untersuchen. Wir haben Flugzeitspektren an den Zeolithen Natrolith (Fig. 1a), Chabassit und Desmin aufgenommen. Das Spektrum von Natrolith zeigt zwei gut aufgelöste Linien bei 68 und 87 meV, die auf eine Lokalisierung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls im Gitter hinweisen. Gleichzeitig läßt sich dadurch eine Cluster-Bildung von Wassermolekülen ausschließen, da sonst das inelastische Spektrum dem des Wassers gleichen müßte. Das Spektrum von Wasser und Eis ist in Fig. 1b dargestellt /1/. Die Messungen an Chabassit und Desmin sind noch nicht vollständig ausgewertet, allerdings deutet das Vorliegen nur eines breiten Maximums eher auf eine geringere Ordnung der Wassermoleküle in diesen Zeolithen hin.



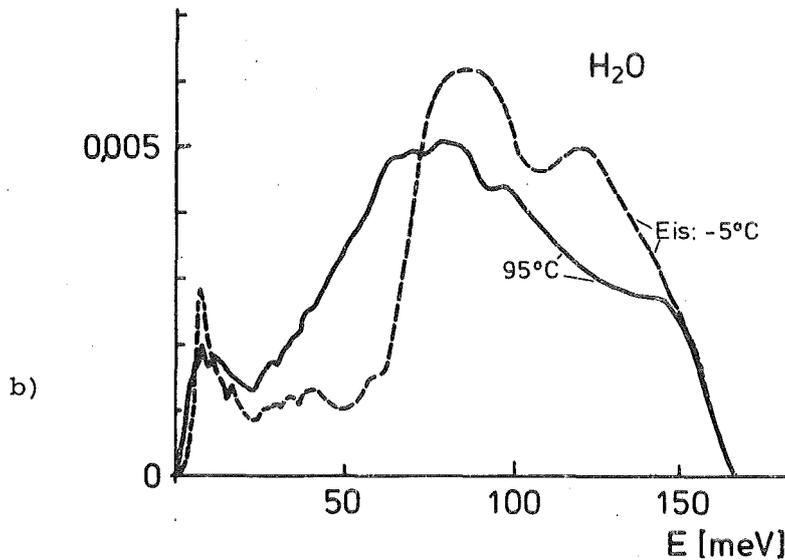


Fig. 1. Neutronenzustandsdichten von Wasser

- a) im natürlichen Zeolith Natrolith
- b) in Wasser und Eis /1/

#### Referenzen

/1/ P. v. Blanckenhagen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 881-903 (1972)

## 2. Gitterdynamik von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )

*B.P. Schweiss, W. Dyck, H. Fuess*

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

Die Phononendispersion ionischer Kristalle mit einfacher Struktur wurde schon an vielen Beispielen untersucht. Erst in den letzten Jahren wurden umfassende gitterdynamische Untersuchungen an Molekulkristallen durchgeführt. Eine Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten hat gezeigt, daß hierbei die Näherung starrer Moleküle für die Berechnung der externen Dispersionszweige zu befriedigenden Ergebnissen führt. Wir untersuchen die Gitterdynamik von Salzen mit komplexen Anionen, die als starre molekulare Gruppen aufgefaßt werden können. Neben der relativ niedrigen Symmetrie treten

in diesen Kristallen - im Gegensatz zu reinen Molekülkristallen - nicht vernachlässigbare langreichweitige Coulombkräfte als zusätzliche Komplikation auf.

Voraussetzung für die Anwendung der Näherung starrer Gruppen ist eine hinreichend deutliche Frequenzlücke zwischen externen und internen Moden. IR- und Raman-Messungen haben ergeben, daß diese Lücke im  $\text{CaSO}_4$  nur relativ schmal ist ( $\approx 9.5 \text{ meV}$ ), so daß es sinnvoll erschien, der Berechnung der Phononendispersion ein ionisches Modell zugrundezulegen.

Messungen an einem Dreiachsenspektrometer des FR2 an einem natürlichen Anhydrit-Kristall erlaubten es uns, einige Phononenzweige in  $[100]$ -,  $[010]$ -,  $[001]$ - und  $[101]$ -Richtung zu lokalisieren (Fig. 1). Bei den Messungen am FR2 konnten wir die antisymmetrische Librationsmode der  $\text{SO}_4^{--}$ -Gruppe um die c-Achse (Symmetrie  $A_u$ ), die für IR und Raman inaktiv ist, nicht lokalisieren. Weiterführende Messungen, die im September 1981 am Spektrometer IN3 des ILL in Grenoble durchgeführt wurden, haben diese Mode inzwischen gezeigt.

Die Messungen ergaben Anhaltspunkte für eine Verbesserung unseres Modells. Die Ergebnisse der Rechnungen mit dem verbesserten Modell zeigt die Fig. 2. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist nicht überall befriedigend.

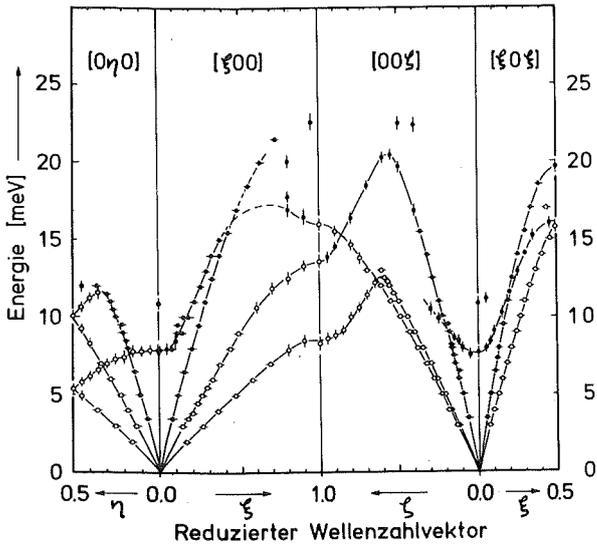


Fig. 1. Experimentelle Bestimmung der Phononendispersion an Anhydrit. Die Figur zeigt die Messergebnisse, die am FR2 erhalten wurden.

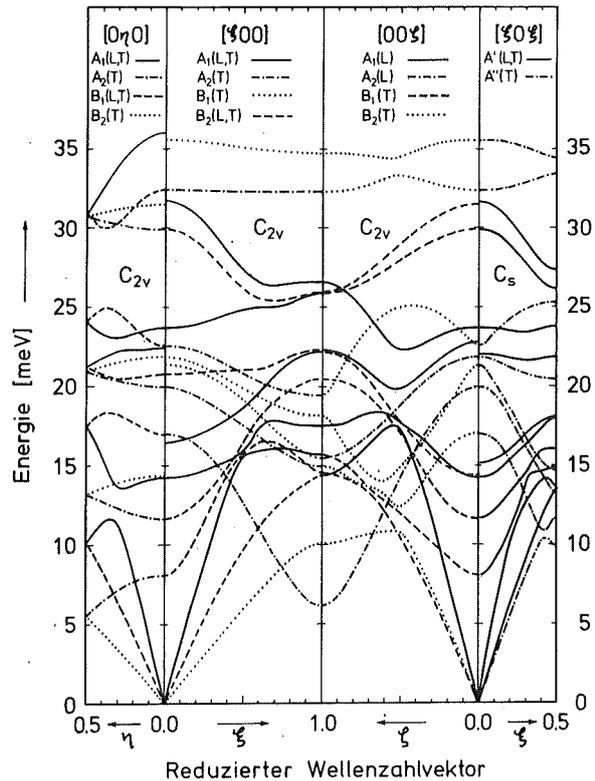


Fig. 2. Theoretische Berechnung der Phononendispersion in Anhydrit.

### 3. Wasserstoffbrücken in Nickelselenat $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

H. Erfany, W. Joswig, H. Fuess

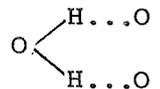
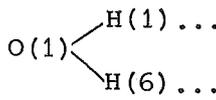
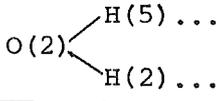
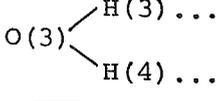
Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

Nickelselenat Hexahydrat ist isotyp mit dem entsprechenden Hydrat des Nickelsulfats /1,2/ und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P 4_1 2_1 2$  (oder der enantiomorphen Gruppe  $P 4_3 2_1 2$ ). Umsetzen eines Überschusses von warmer Selensäure mit  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$  ergibt beim Abkühlen gut ausgebildete Kristalle in Form von abgestumpften Doppelpyramiden, die (001) als Spaltflächen haben.

Am Vierkreisdiffraktometer P32 wurden 1532 Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 0.69 \text{ \AA}^{-1}$  an einem Kristall mit den Dimensionen  $5.2 \times 6.1 \times 6 \text{ mm}^3$  vermessen. Nach Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe verblieb ein Satz von 788 Beobachtungen. Die Strukturverfeinerung unter Einschluß eines isotropen Extinktionskoeffizienten und anisotroper Temperaturparameter ergab  $R_w(F) = 0.036$ .

Die Struktur besteht aus  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaedern und  $\text{SeO}_4^{2-}$ -Tetraedern. Der mittlere Ni-O Abstand beträgt  $2.05 \text{ \AA}$ , wobei die Bindungswinkel zwischen  $88^\circ$  und  $93.5^\circ$  variieren. Sie Se-O Abstände von  $1.637 \text{ \AA}$  und die Tetraederwinkel zwischen  $108.6^\circ$  und  $110.3^\circ$  ergeben ein nur geringfügig deformiertes Tetraeder.

Tabelle I. Abstände [ $\text{Å}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] innerhalb der Wassermoleküle und Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

|      | O—H      | H...O    | O...O    | *O—H...O | †H—O—H   |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(1)  | 0.969(4) | 1.762(4) | 2.726(3) | 172.4(4) | 110.8(3) |
|   | 0.960(4) | 1.824(4) | 2.778(3) | 171.4(4) |          |
| O(2)  | 0.965(4) | 1.870(4) | 2.769(3) | 153.8(4) | 110.1(3) |
|   | 0.975(4) | 1.796(4) | 2.768(3) | 173.8(2) |          |
| O(3)  | 0.980(4) | 1.869(4) | 2.792(3) | 155.7(3) | 109.1(3) |
|   | 0.984(4) | 1.766(4) | 2.736(3) | 167.6(3) |          |
| Mittelwert  | 0.972    | 1.814    | 2.762    |          | 109.73   |

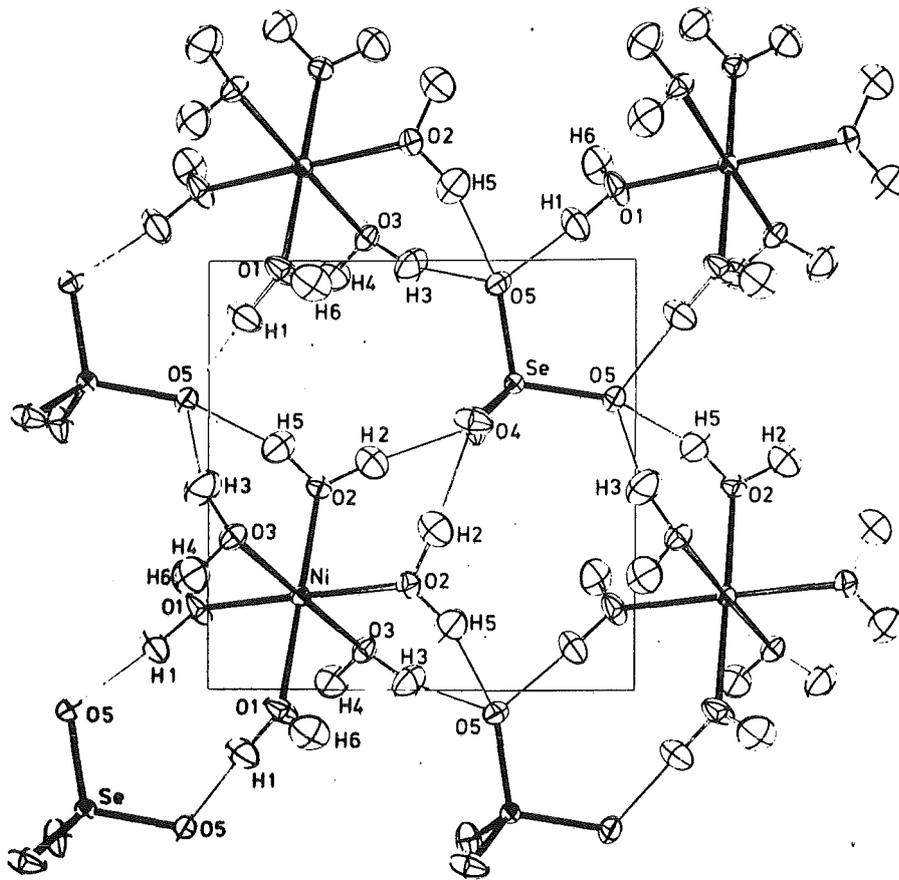


Fig. 1. Kristallstruktur von  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Eine Projektion der Struktur in die a,b-Ebene zeigt Fig. 1. Hier erkennt man die Verknüpfung von Oktaedern und Tetraedern über Wasserstoffbrücken innerhalb der Schicht, die parallel zur Spaltfläche liegt. Alle Wassermoleküle sind an Wasserstoffbrücken beteiligt (Tab. I). Innerhalb dieser Schichten fungiert jedes Wassermolekül als Donator, während zwei Sauerstoffe, die zu verschiedenen  $\text{SeO}_4$ -Tetraedern gehören, als Akzeptor auftreten.

#### Referenzen

- /1/ B.H. O'Connor, D.H. Dale, Acta Cryst. 21, 705 (1966)
- /2/ H. Fuess, anorg. allg. Chem. 379, 204 (1970)

4. Sehr kurze Wasserstoffbrücke in  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

W, Joswig, H. Fuess, G. Ferraris<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

<sup>a</sup>Instituto di Mineralogia, Università di Torino, Italien

Die Röntgenstrukturbestimmung von  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  zeigte einen extrem kurzen O...O Abstand von  $2.434(4) \text{ \AA}$  /1/, dessen genaue Geometrie durch Neutronenbeugung untersucht werden sollte. Ein Satz von 2193 Reflexen wurde am Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 vermessen. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome und einem isotropen Extinktionsparameter ergab  $R(F) = 0.049$ .

Die Wasserstoffbrücke, die zwei  $\text{SO}_4$ -Tetraeder verbindet, gehört zu den kürzesten, die bisher beobachtet wurden. Der O-H...O-Winkel von  $179.0(2)^\circ$  ist nahezu linear, und das Wasserstoffatom ist in einer asymmetrischen Position (Tab. I). Ishikawa /2/ hat die Kurve in Fig. 1 für die Beziehung der

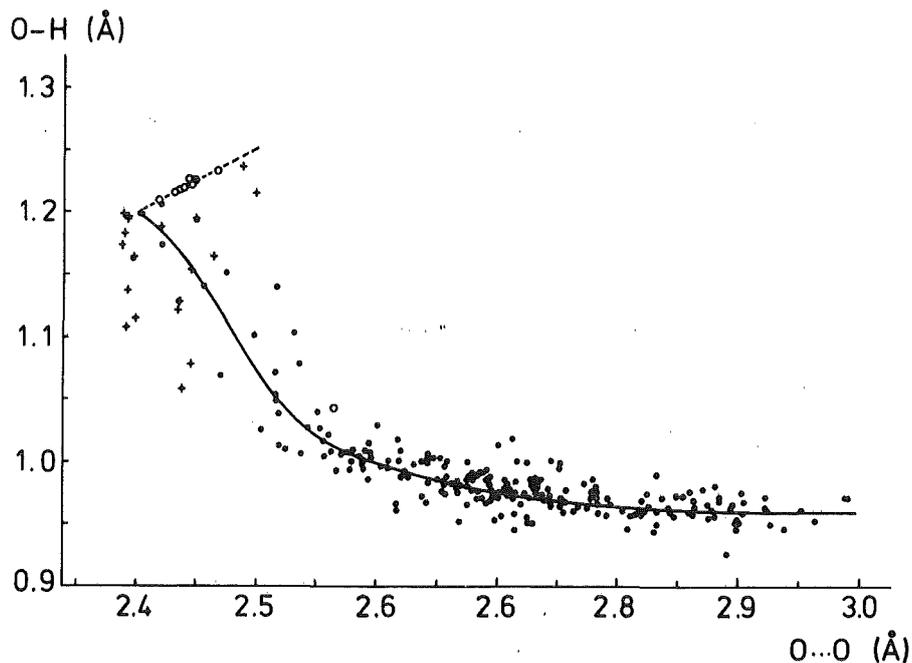


Fig. 1. Korrelation zwischen O-H Bindungslängen und O...O Abständen. + Neutronenbeugungsuntersuchungen sehr kurzer H-Brücken. Offene Kreise: symmetrische Bindung, geschlossene Kreise: asymmetrische Bindung, nach /2/.

O-H zu den O...O Abständen angegeben. Wir haben Ergebnisse aus über 18 Neutronenbeugungsbestimmungen sehr kurzer Wasserstoffbrücken ( $O...O < 2.450 \text{ \AA}$ ) in das Diagramm von Ishikawa zusätzlich eingezeichnet und finden, daß fast alle O-H-Abstände auf einer Seite der Kurve von Ishikawa liegen. Dies bedeutet, daß eine Reihe von O-H Abständen für die gleiche O...O Länge existieren können. So werden für O...O Abstände von  $2.39 - 2.40 \text{ \AA}$  acht O-H-Längen zwischen  $1.108$  und  $1.199 \text{ \AA}$  angegeben.

Tabelle I Wasserstoffbrücke: Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] Vergleich der Ergebnisse von Röntgen- (X) und Neutronenbeugungsuntersuchungen (N)

| O—H...O         | O...O    | O—H      | H...O    | $\angle$ O—H...O |
|-----------------|----------|----------|----------|------------------|
| O(3)—H...O(6) X | 2.434(4) | 1.03(6)  | 1.40(6)  | 177(4)           |
| N               | 2.433(2) | 1.156(3) | 1.278(3) | 179.0(2)         |

#### Referenzen

- /1/ M. Catti, G. Ferraris, G. Ivaldi, Acta Cryst. B 35, 525 - 529 (1979)
- /2/ M. Ishikawa, Acta Cryst. B 34, 2074 - 2080 (1978)

#### 5. Wasserstoffbrücken und Elektronendichte in Magnesium Thiosulfat Hexahydrat

*Y. Elerman, H. Fuess, W. Joswig, J.W. Bats*

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

Die Neutronenbeugungsuntersuchung an  $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$  ist Teil unserer Elektronendichtearbeiten an nichtplanaren Anionen, wie  $ClO_3$ ,  $ClO_4$ ,  $SiO_4$  und  $S_2O_3$ . Darüberhinaus läßt sich an dieser Substanz noch Aufschluß über die Elektronendichte in Wasserstoffbrücken und Hydratwasser gewinnen.

Am Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 wurden 706 Reflexe bei 120 K gemessen und zu einem  $R(F) = 0.056$  verfeinert. Die Verfeinerung schloß in den letzten Zyklen Parameter für anisotrope Extinktion ein. Die Kristallstruktur läßt sich durch Schichten senkrecht zur  $b$ -Richtung beschreiben, die abwechselnd von  $Mg(H_2O)_6^{++}$ -Oktaedern und  $S_2O_3^-$ -Tetraedern gebildet werden (Fig. 1). Die Mg-O-Abstände zwischen 2.035 und 2.115 Å (120 K) zeigen ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die drei unabhängigen Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrücken aus, wobei sowohl Sauerstoff als auch Schwefel der Thiosulfatgruppen als Akzeptor fungieren. Die O...S Abstände von 3.242 und 3.237 Å sind verhältnismäßig kurz und deuten auf eine relativ starke O—H...S Wasserstoffbrücke hin. Fig. 2 gibt die Elektronendichteverteilung in einer der Wasserstoffbrücken. Sie zeigt ein Maximum der Elektronendichte auf dem Akzeptoratom, ein ausgeprägtes Minimum zwischen Wasserstoff und Akzeptor und keine Elektronendichte am Ort des H-Atoms.

Die Elektronendichte in der Umgebung des Mg-Ions ist in Fig. 3 dargestellt. In Richtung zum Mg-Ion hin haben alle Sauerstoffatome ausgeprägte Dichtemaxima.

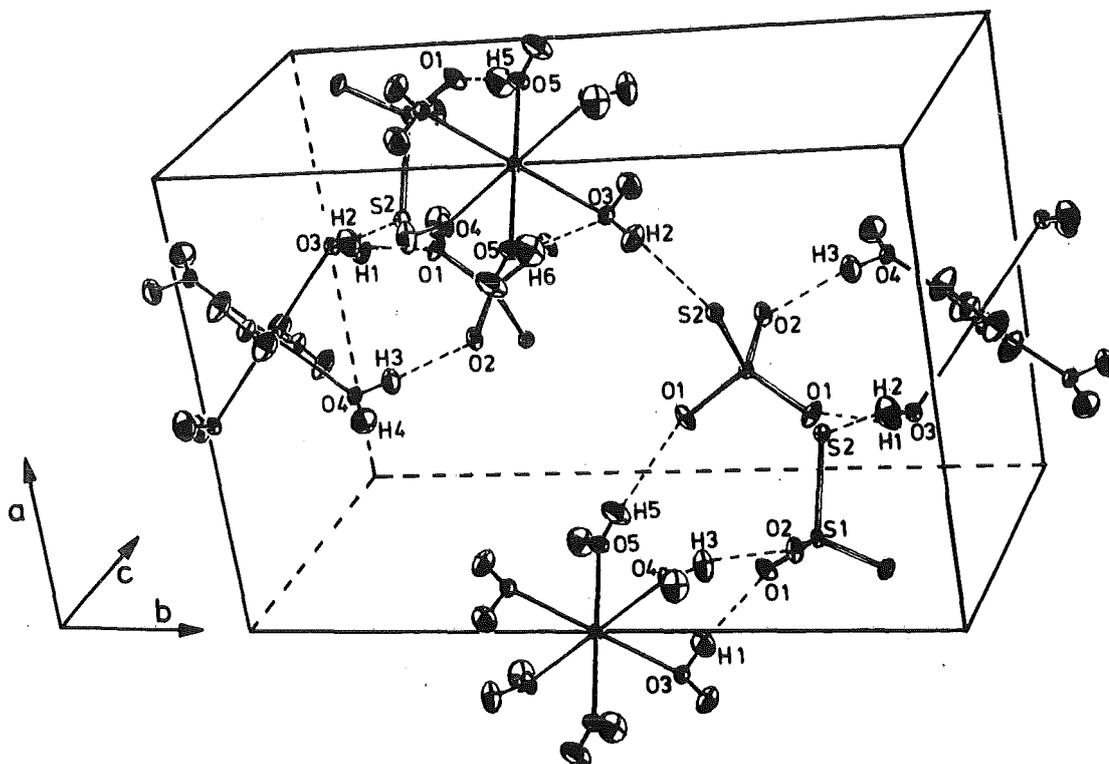


Fig. 1. Die Wasserstoffbrücken in  $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$

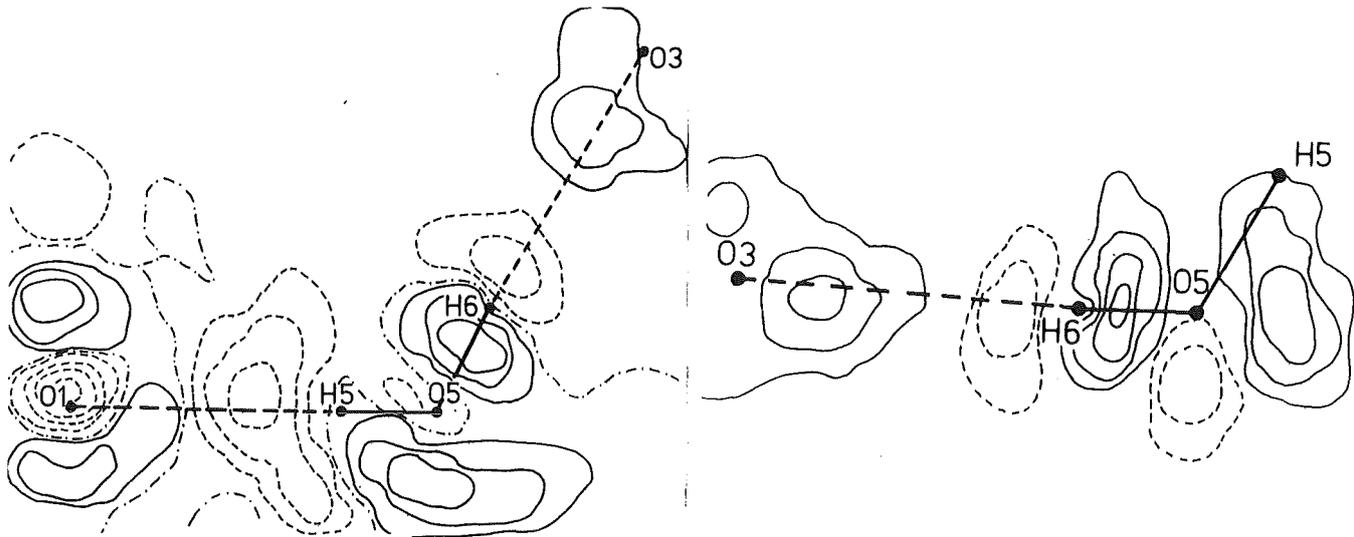


Fig. 2. Die Elektronendichteverteilung in den O5...O3- und O5...O1-Wasserstoffbrücken; Linienabstand:  $0.1 \text{ eA}^{-3}$ . Negative Dichten sind gestrichelt wiedergegeben, die Nulllinie ist strich-punktiert.

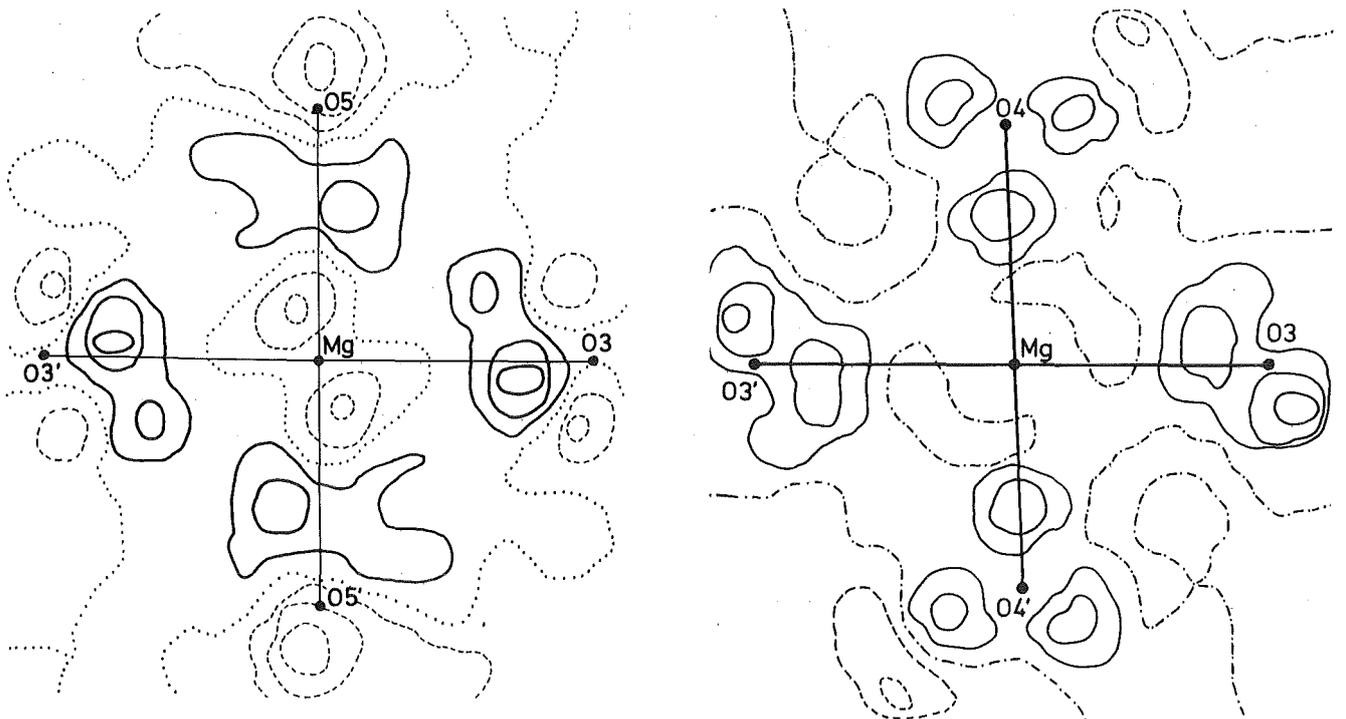


Fig. 3. Die Elektronendichte in der Umgebung des Mg-Ions

## 6. Elektronendichteverteilung in $\text{KClO}_4$

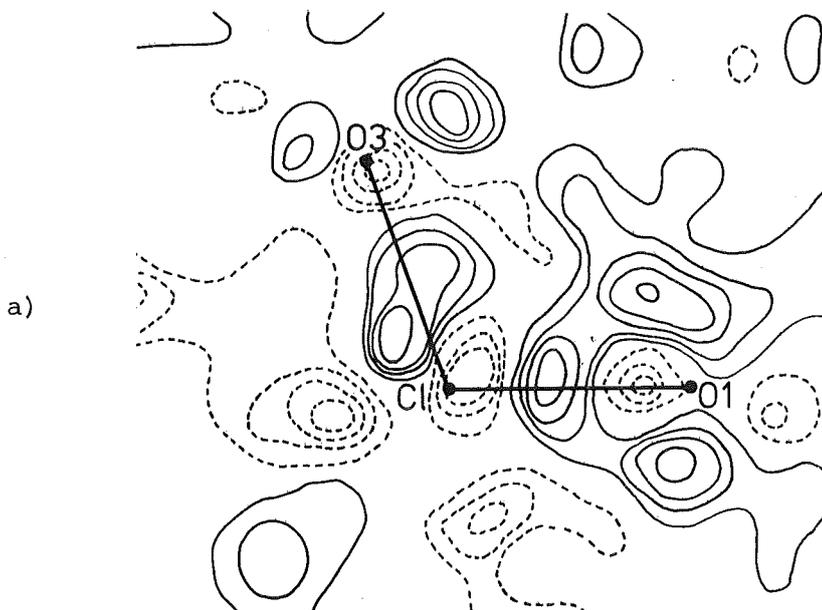
J.W. Bats, H. Fuess

Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

Die Kristallstruktur von  $\text{KClO}_4$  wurde erstmals von Johansson und Lindquist /1/ verfeinert.

Am Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 haben wir 2367 Reflexe in  $\omega$ -scan Technik bei 120 K gemessen. Nach Mittelung ergab sich daraus ein Satz von 831 Reflexen, die mit einem Röntgendatensatz bis zu  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$  kombiniert wurden. Die Auswertung erfolgte auf verschiedene Weise. Die X-N Dichte ist in Fig. 1a für den Schnitt in der Ebene O3 - Cl - O1 dargestellt. In den X-N Deformationsdichten treten Dichteschwankungen an Stellen auf, die relativ weit von den Atompositionen entfernt liegen. Diese Dichteschwankungen ließen sich durch Multipolentwicklungen erheblich reduzieren (Fig. 1b).

Dichten bis zu  $0.35 \text{ e\AA}^{-3}$  wurden in den Cl-O Bindungen gefunden. Die Dichten in den einsamen Elektronenpaaren bei allen Sauerstoffatomen haben Maxima zwischen  $0.2$  und  $0.3 \text{ e\AA}^{-3}$ , wobei Winkel zwischen  $95^\circ$  und  $100^\circ$  mit den Cl-O Richtungen gebildet werden.



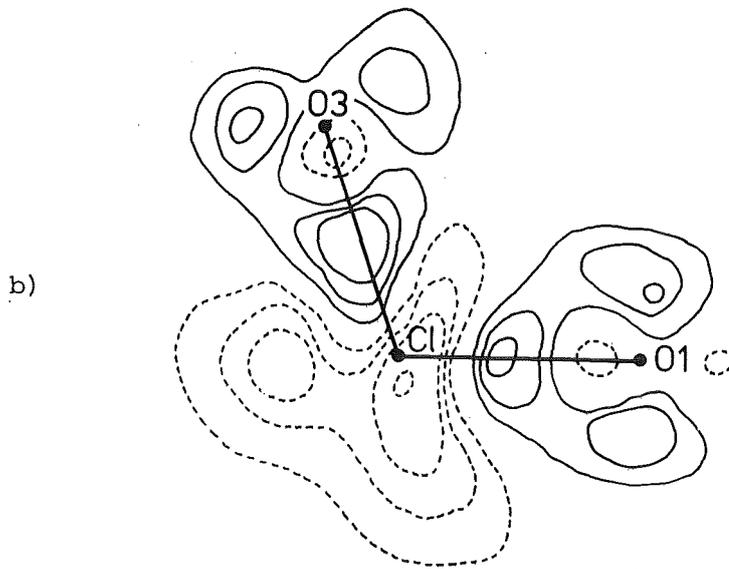


Fig. 1 Deformationsdichte in der O3 - Cl - O1 Ebene von  $\text{KClO}_4$   
a) X-N Dichte b) Multipolentwicklung  
Linienabstand:  $0.1 \text{ e\AA}^{-3}$ . Negative Dichten sind gestrichelt wiedergegeben, die Nulllinie ist strich-punktiert.

#### Referenzen

- /1/ G.B. Johansson, O. Lindquist, Acta Cryst. B 33, 2918-2929 (1977)

## 7. Kationenverteilung in den Granaten Pyrop und Hessonit

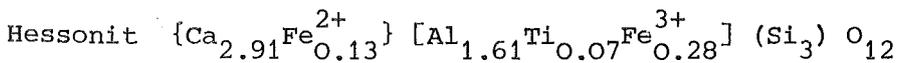
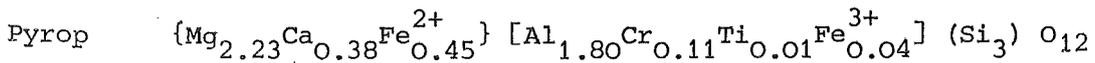
G. Pieper, H. Fuess, G. Amthauer<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

<sup>a</sup> Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie der Universität Marburg

Granate der Formel  $\{\text{Me}_1\}_3 [\text{Me}_2] (\text{Si}_3) \text{O}_{12}$  kristallisieren in der kubischen Raumgruppe Ia3d mit acht Formeleinheiten pro Zelle. Neutronenpulverspektren ( $\lambda = 1.056 \text{ \AA}$ ) von Pyrop und Hessonit wurden am P78/FR2 auf-

genommen. Mit der Methode der Profilanalyse wurden die Parameter der Kristallstruktur, insbesondere die Streulängen von Me1 und Me2, verfeinert, daneben die des Linienprofils. Die chemische Zusammensetzung der Probe wurde durch energiedispersive Analyse mit einem Elektronenmikroskop bestimmt. Ein Vergleich von verfeinerten Streulängen und Analysenergebnissen ergab die Formel



Zur Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  wurde ein Mößbauerspektrum herangezogen. Die Übereinstimmung zwischen den verfeinerten Besetzungszahlen und den aufgrund der Analyse berechneten ist befriedigend. Die

| kohärente Streulängen<br>[10 <sup>-15</sup> m] | Pyrop |       | Hessonit |       |
|--|-------|-------|----------|-------|
|  | {Me1} | {Me2} | {Me1}    | {Me2} |
| aus Verfeinerung                               | 5.77  | 3.43  | 4.88     | 4.09  |
| aus Analyse berechnet                          | 5.87  | 3.54  | 5.13     | 3.91  |
| Differenz                                      | 0.10  | 0.11  | 0.25     | 0.18  |

Ergebnisse der Verfeinerung führten zu einer guten Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Neutronenbeugungsdiagramme. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, daß die Pulvermethode für Spezialfälle Werte für anisotrope Temperaturfaktoren liefert, die den aus Einkristalldaten bestimmten entsprechen.



Der Peak bei 6 meV, unempfindlich gegen Deuterierung an der  $\text{NH}_3$ -Gruppe und stark reduziert für Deuterierung am Ring, enthält vorwiegend Schwingungszustände des Ringes.

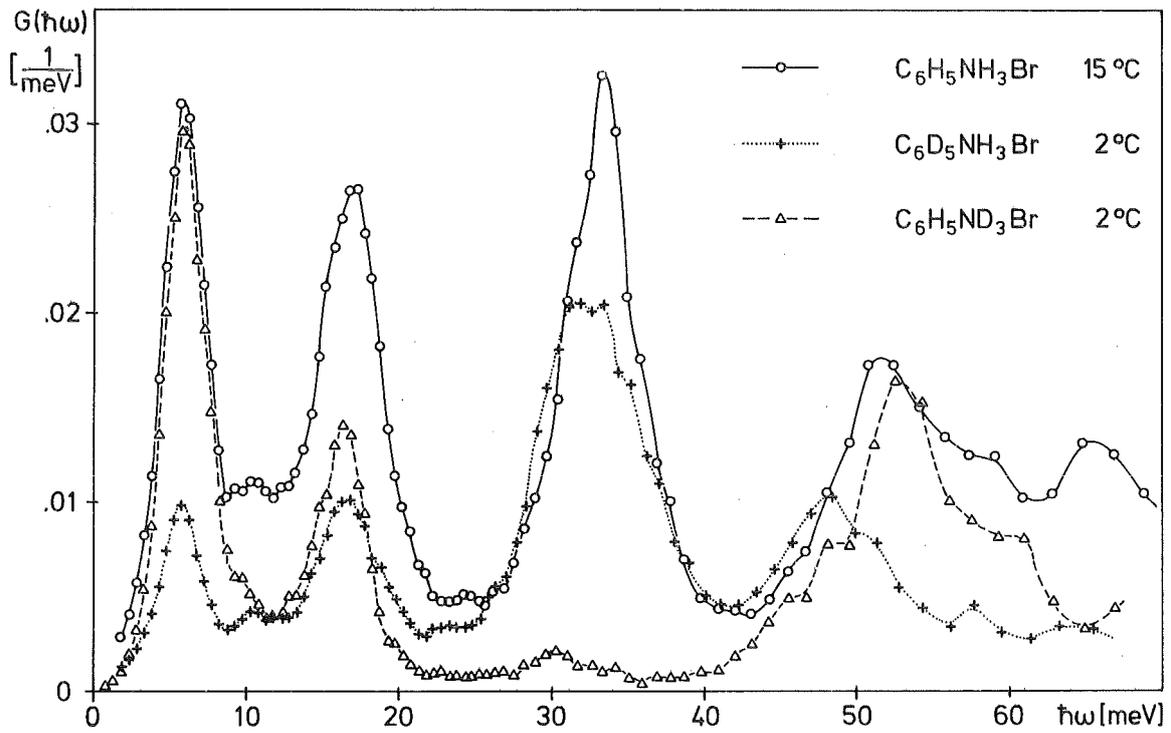


Abb. 2

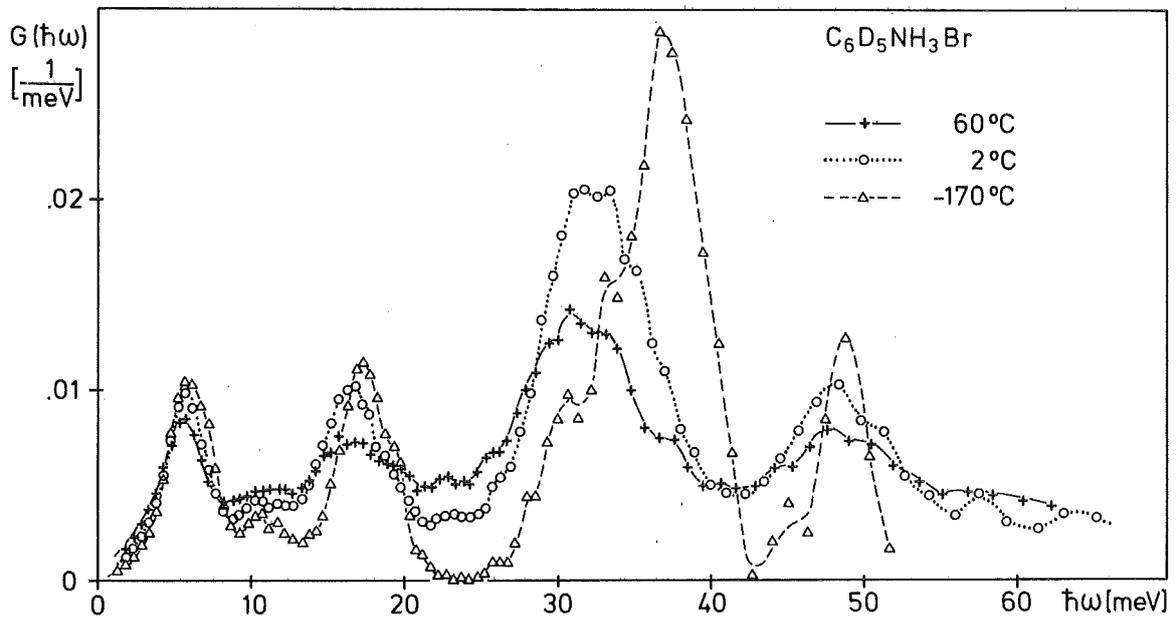


Abb. 3

Zum Peak bei 17 meV tragen Amino- und Ringschwingungen bei, zum Peak bei 33 meV ausschließlich Schwingungen der Aminogruppe, die im Zusammenhang mit dem Phasenübergang interessieren. In Abb. 3 werden die Zustandsdichten von monoklinem ( $-170^{\circ}\text{C}$  und  $2^{\circ}\text{C}$ ) und orthorhombischen ( $60^{\circ}\text{C}$ )  $\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3\text{Br}$  verglichen. Generell wird mit steigender Temperatur eine Linienverbreiterung (Zunahme der Anharmonizität der molekularen Bewegungen) beobachtet. Die  $\text{NH}_3$ -Schwingungsfrequenz ist stark temperaturabhängig (schwächere Kopplung in der

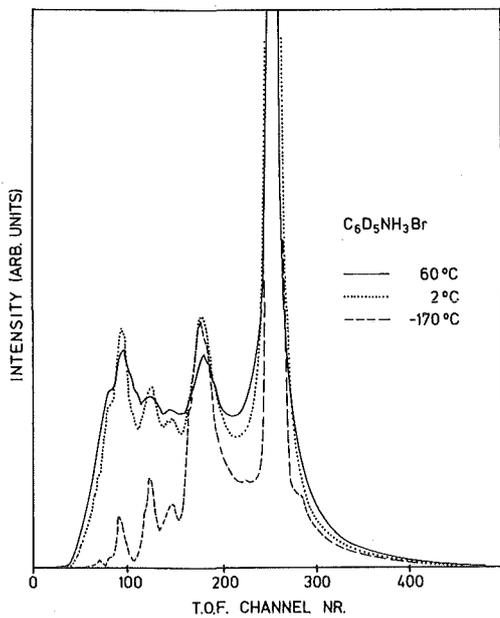


Abb. 4

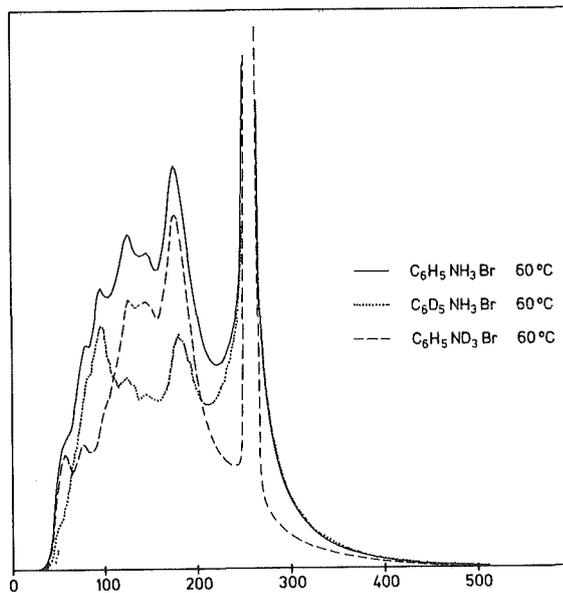


Abb. 5

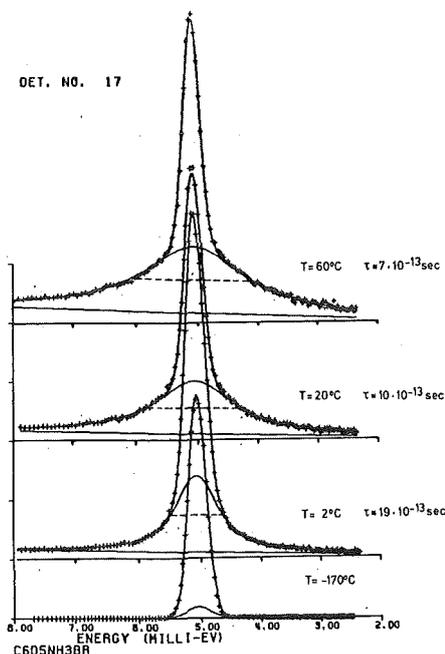


Abb. 6

orthorhombischen Phase); die Streuintensität nimmt mit steigender Temperatur ab.

Eine gleichzeitige Zunahme quasielastischer Streuung (siehe Vergleich der Flugzeitspektren für verschiedene Temperaturen in Abb. 4), die nicht beobachtet wird für partielle Deuterierung der Aminogruppe (Abb. 5), läßt auf eine Zunahme von Diffusions-sprüngen der  $\text{NH}_3$ -Gruppe zwischen den beiden möglichen Lagen und eine Abnahme der Verweilzeit in einer ihrer möglichen Lagen schließen.

Eine Analyse der quasielastischen Verbreiterung mit einer Faltung aus Lorentz- und Gaußkurven führt zu den für die verschiedenen Meßtemperaturen in Abb. 6 angegebenen Verweilzeiten. Die Abhängigkeit der Verweilzeit von der Temperatur läßt einen engen Zusammenhang mit dem noch zu definierenden Ordnungsparameter des Phasenüberganges vermuten.

#### Referenzen

/1/ G. Fecher, A. Weiss, W. Joswig, H. Fuess, Z. Naturforsch. 36a, 956 (1981)

#### 9. Kristallstruktur der monoklinen Tieftemperaturphase des Aniliniumbromid, $C_6H_5NH_3^{\oplus} Br^{\ominus}$

G. Fecher, A. Weiss, G. Heger<sup>a</sup>

*Institut für Physikalische Chemie, Physikalische Chemie III,  
der Technischen Hochschule Darmstadt*

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

Zum Verständnis des mikroskopischen Mechanismus des ferroelastischen Phasenübergangs des Aniliniumbromid bei 296.9 K (z.B. /1,2/) ist eine zuverlässige Kenntnis über die Geometrie der  $-NH_3^{\oplus}$ -Gruppe und der Wasserstoffbrücken N-H...Br im Gitter notwendig. Die Kristallstruktur der orthorhombischen Hochtemperaturphase I mit ihrer Fehlordnung des Kations  $C_6H_5NH_3^{\oplus}$  haben wir unter Einbeziehung aller Wasserstofflagen schon früher beschrieben /3,4/. Hier berichten wir über Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Struktur der monoklinen Tieftemperaturphase II ( $C_{2h}^5 - P2_1/a$ , Z = 4) bei 100 K /5/.

Experimentelle Einzelheiten zur Messung an dem verzwilligten Kristall finden sich in Tab. I. Die Gitterkonstanten sind  $a = 1676.0(10)$ ,  $b = 600.5(5)$ ,  $c = 680.9(5)$  pm,  $\beta = 91.32(2)^{\circ}$ . Neben anisotropen Temperaturfaktoren wurde ein isotroper Extinktionskoeffizient verfeinert (Shelx 76). Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle längs [010], intramolekulare Bindungslängen und -winkel finden sich in Abb. 2. die Koordination des Stickstoffatoms, d.h. das Wasserstoffbrückenbindungssystem N-H...Br, ist in Abb. 3 wiedergegeben,

und Abb. 4 zeigt schließlich das Aniliniumion und die benachbarten  $\text{Br}^{\ominus}$  Ionen in einer Projektion längs [100].

Tabelle I. Experimentelle Daten

|   |  |
|---|--|
| Kristallform und -größe                                   | prismatisch, $(2.7 \cdot 4.3 \cdot 1.6) \text{mm}^3$   |
| charakteristisch  | Zwillingsstruktur  |
| Diffraktometer  | 4-Kreis, P32/FR2 Kernforschungszentrum<br>Karlsruhe  |
| Wellenlänge, $\lambda/\text{pm}$                          | 102.01   |
| Temperatur, T/K   | 100(2), Displex closed cycle refrigerator  |
| linearer Absorptions-<br>koeffizient, $\mu/\text{m}^{-1}$ | 176 (exp.)   |
| Meßmethode  | Paare von aufgespaltenen Reflexen in einem<br>scan mittels einer "orthorhombischen" Orientierungsmatrix gemessen |
| scan ( $\phi$ -Achse    [010])                            | $\phi$ für (hkl) Reflexe, $l = 0$<br>$\omega$ für (hk0) Reflexe  |
| Lorentz-Faktor, $L_{\phi}^{-1}$<br>$L_{\omega}^{-1}$      | $\sin 2 \theta \cos \chi$<br>$\sin 2 \theta$   |
| $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} / \text{pm}^{-1}$   | 0.0045   |
| gemessene Reflexe   | 607  |
| symm. unabh. Refl.  | 527  |
| berücksicht. Refl.  | 527 (inkl. 50 mit $F \approx 0$ )  |
| freie Parameter   | 131  |
| Wichtungsschema   | $1/[\sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2]$   |
| R(F)  | 0.040  |
| $R_w(F)$  | 0.031  |

Die Scherung des monoklinen Winkels  $\beta$  von  $90^{\circ}$  in Phase I auf  $91.32^{\circ}$  in Phase II ( $T = 100 \text{ K}$ ) wird von einer gegensinnigen Verkipfung der molekularen Achse  $\text{N-C}(1) \cdots \text{C}(4)\text{-H}(4)$  begleitet. Während die  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe in Phase I eine dynamische Fehlordnung mit zwei Orientierungen gleichen Gewichtes aufweist, ist die  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe in Phase II über drei etwa gleich starke Wasserstoffbrücken auf eine dieser beiden Positionen fixiert (zumindest weit unterhalb des Umwandlungspunktes  $T_{\text{I,II}}$ ).

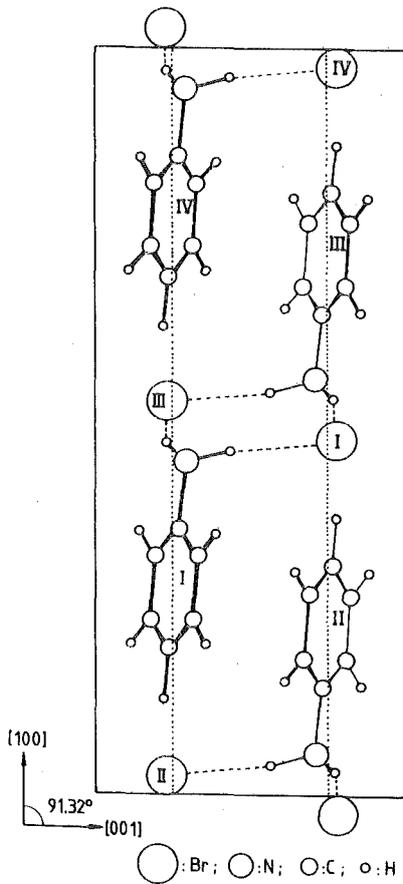


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von Aniliniumbromid, Phase II, längs [010]. --- Wasserstoffbrückenbindungen.

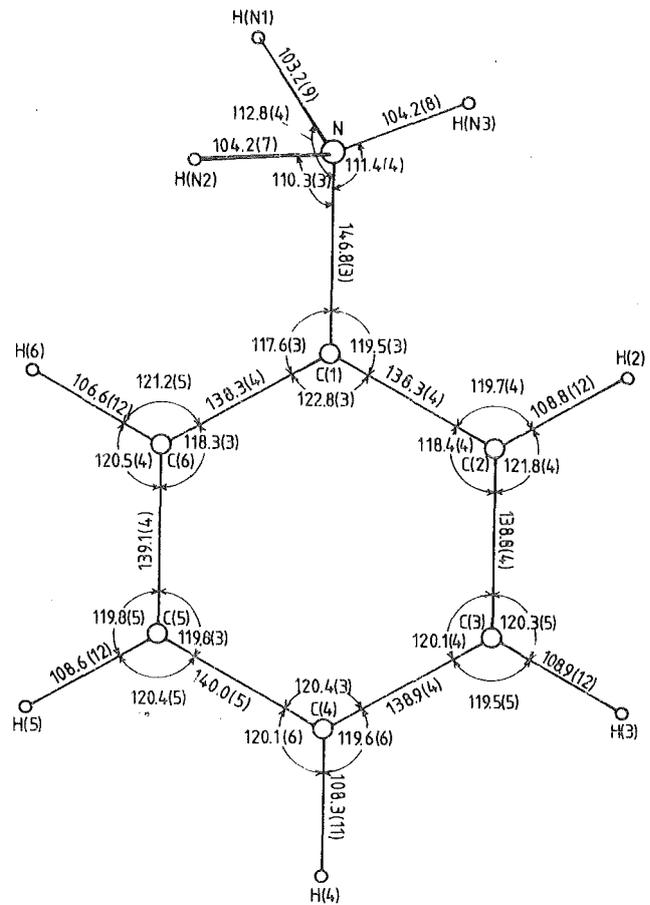


Abb. 2. Intramolekulare Bindungslängen (in pm) und -winkel (in Grad) für das Aniliniumion  $C_6H_5NH_3^{\oplus}$

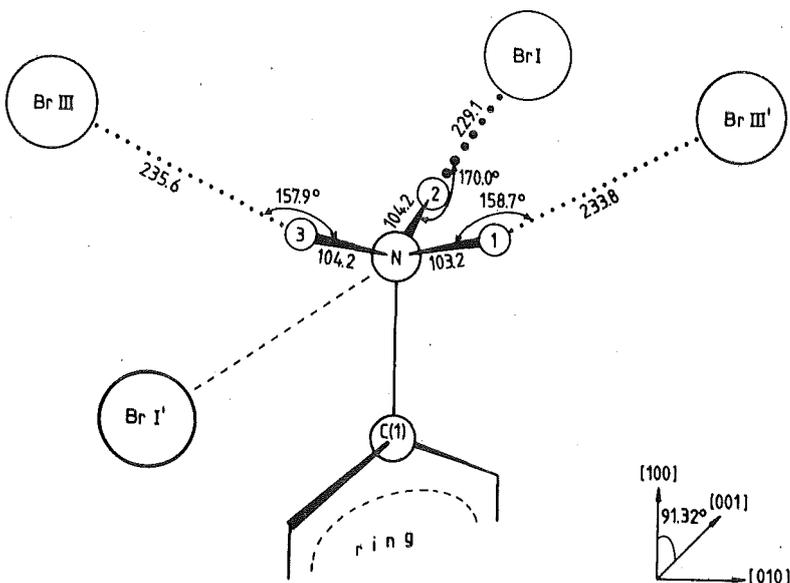


Abb. 3. Koordination des Stickstoffatoms. ... H-Brücken. Abstände in pm. Zum Vergleich:  $d(N---Br_{III}')=332.2$  pm,  $d(N---Br_I)=332.2$  pm,  $d(N---Br_{III})=334.4$  pm,  $d(N---Br_{I'})=356.7$  pm

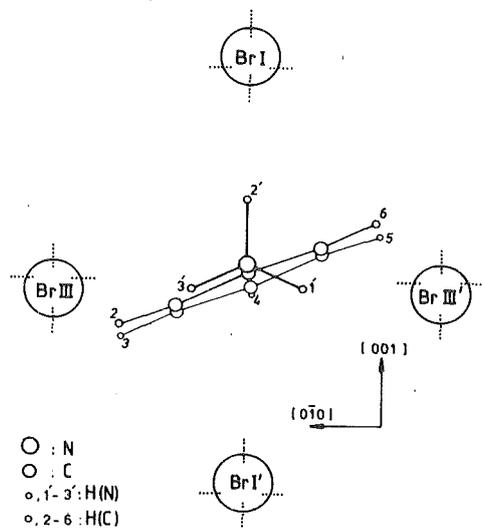


Abb. 4. Aniliniumion und benachbarte  $Br^-$ -Ionen, Projektion längs [100]

Beim Abkühlen von Aniliniumbromid unter  $T_{I,II} = 296.9$  K wird eine der beiden Orientierungen der Hochtemperaturphase leicht bevorzugt, d.h. sie erhält eine höhere Besetzungszahl. Der Unterschied in den Besetzungszahlen nimmt mit wachsendem  $(T_{I,II} - T)$  zu, und weit unterhalb  $T_{I,II}$  wird nur noch eine Orientierung eingenommen. Die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die beiden Orientierungen nimmt kontinuierlich von 0 auf 1 zu und kann als Ordnungsparameter des Phasenübergangs definiert werden.

#### Referenzen

- /1/ W. Pies, A. Weiss, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 1051 (1978)
- /2/ H. Terauchi, T. Sakai, Y. Yamada, J. Phys. Soc. Japan 48, 177 (1980)
- /3/ G. Fecher, H. Fuess, W. Joswig, A. Weiss, Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1978/79 der externen Arbeitsgruppen, KfK 2911, 11, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1979)
- /4/ G. Fecher, A. Weiss, W. Joswig, H. Fuess, Z. Naturforsch. 36a, 956 (1981)
- /5/ G. Fecher, A. Weiss, G. Heger, Z. Naturforsch. 36a, 967 (1981)

#### 10. Struktur und Phasentransformation von Anilinium-d<sub>5</sub>-Jodid, $C_6D_5NH_3^{\oplus}I^{\ominus}$ : Neutronenbeugungsuntersuchungen der Hoch- und Tieftemperaturphase

G. Fecher, A. Weiss

*Institut für Physikalische Chemie, Physikalische Chemie III,  
der Technischen Hochschule Darmstadt*

Aniliniumjodid,  $C_6H_5NH_3^{\oplus}I^{\ominus}$ , zeigt bei 241 K einen reversiblen fest-fest Phasenübergang /1/, welcher demjenigen im Aniliniumbromid bei 296.9 K sehr ähnlich ist /2,3/. Analog zum Bromid besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Phasenumwandlung und der Dynamik der Wasserstoffbrücken N-H...I. Wie für das Aniliniumbromid /4,5/ wurden an beiden Phasen des Jodids Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt, um Informationen über die Anordnung der  $-NH_3^{\oplus}$ -Gruppe im Gitter zu erhalten.

Die Messungen wurden am selben  $C_6D_5NH_3^{\oplus}I^{\ominus}$ -Einkristall (prismatisch,  $(3.9 \cdot 3.8 \cdot 2.4) \text{ mm}^3$ ) auf dem 4-Kreis-Diffraktometer P110/FR2 ( $\lambda = 92.03 \text{ pm}$ ) bei 295 K (Phase I) und 140 K (Phase II) durchgeführt. Beim Abkühlen unterhalb  $T_{I,II}$  geht Aniliniumjodid von der orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation I ( $D_{2h}^{10} - Pnaa$ ,  $Z = 4$ ) in die monokline Tieftemperaturphase II ( $C_{2h}^5 - P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ) über, wobei eine Verzwillingung des Kristalls bezüglich des monoklinen Scherwinkels  $\beta$  auftritt. Dieser Winkel  $\beta$  nimmt mit wachsender Temperaturdifferenz ( $T_{I,II} - T$ ) kontinuierlich zu und erreicht bei etwa 140 K asymptotisch den Wert  $90.79^\circ$ . Für die Tieftemperaturmessungen wurde dieselbe Methode wie beim Bromid angewandt:  $\phi$ -scan bei spezieller Orientierung des Kristalls ( $\phi$ -Achse  $\parallel [010]$ ); Messung der aufgespaltenen Reflexpaare in einem scan; orthorhombische Orientierungsmatrix /5/. Als Startwerte für die Strukturverfeinerung dienten die Punktlagen aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Phase I /3/. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\mu_{\text{exp}} = 1.11 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verfeinerung schloß neben anisotropen Temperaturfaktoren auch einen isotropen Extinktionskoeffizienten ein (Shelx 76). Einzelheiten zur Strukturanalyse und die Gitterkonstanten finden sich in Tab. I.

Tabelle I. Gitterkonstanten und Einzelheiten zur Strukturverfeinerung

|   | Phase I (T = 295 K)                 | Phase II (T = 140 K)          |
|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| Raumgruppe  | $D_{2h}^{10} - Pnaa$ (Z = 4)        | $C_{2h}^5 - P2_1/a$ (Z = 4)   |
| Gitterkonstanten                                    | a = 1737.6(10) pm                   | a = 1753.8(10) pm             |
|   | b = 634.6(5) pm                     | b = 614.2(5) pm               |
|   | c = 703.3(5) pm                     | c = 706.5(5) pm               |
|   |                                     | $\beta = 90.79(1)^\circ$      |
| $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}/\text{pm}^{-1}$ | 0.0059                              | 0.0054                        |
| gemessene Reflexe                                   | 682                                 | 1098                          |
| symm. unabh. Refl.                                  | 682                                 | 1057                          |
| berücksicht. Refl.                                  | 443 (mit $I \geq 2\sigma(I)$ )      | 869 (mit $I \geq \sigma(I)$ ) |
| freie Parameter                                     | 80                                  | 145                           |
| Wichtungsschema                                     | $1/[\sigma^2(F) + 0.001 \cdot F^2]$ | $1/\sigma^2(F)$               |
| R(F)  | 0.068                               | 0.056                         |
| $R_w(F)$  | 0.058                               | 0.042                         |

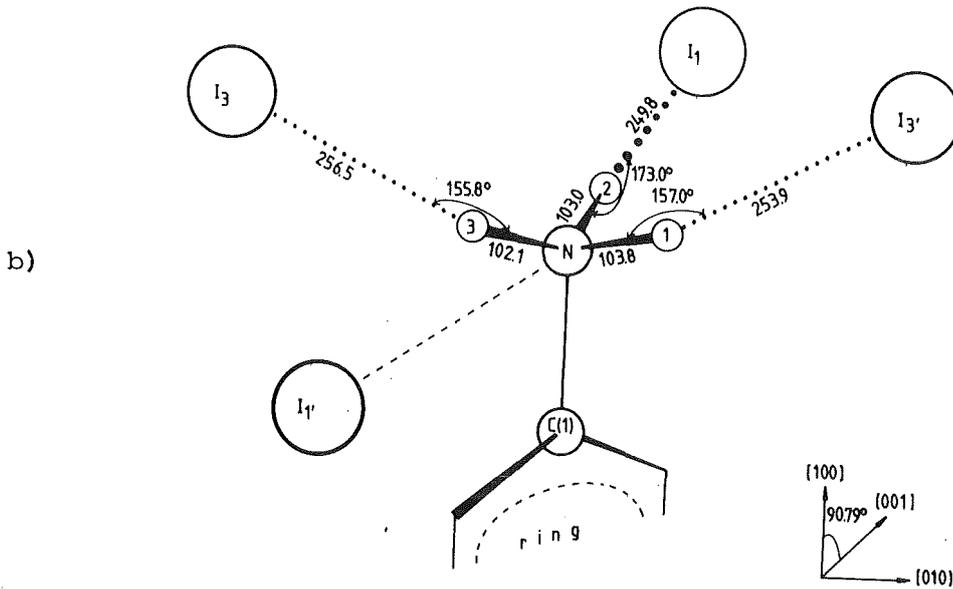
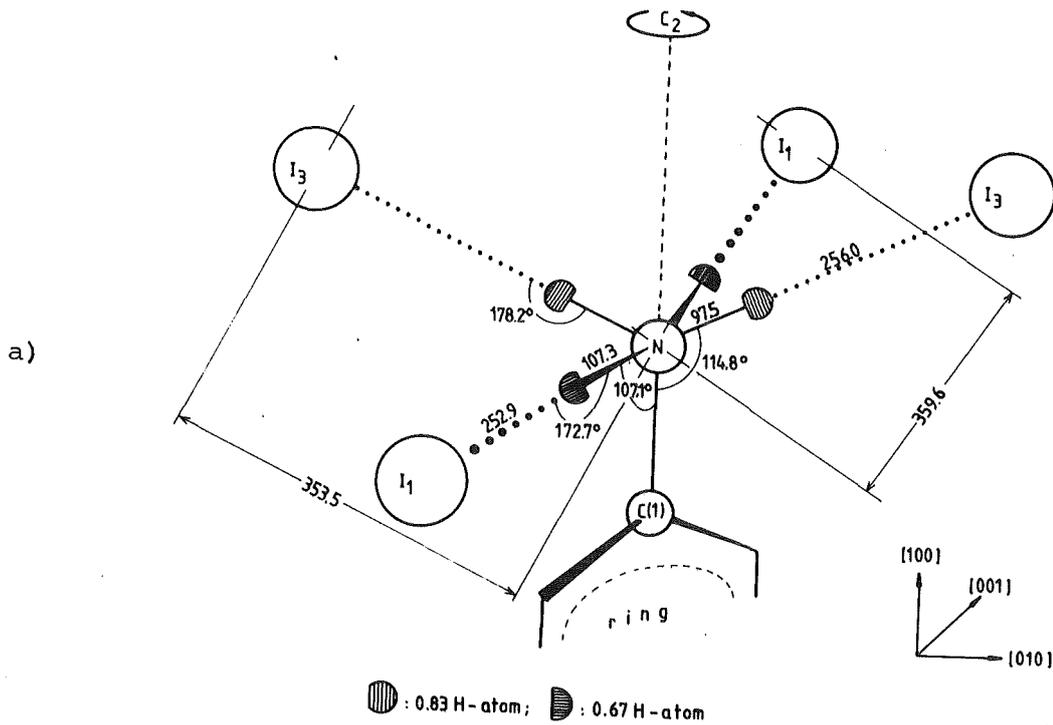


Abb. 1. Koordination des Stickstoffatoms im Aniliniumjodid,  
Abstände in pm. ···· H-Brücken.

a) Phase I

b) Phase II (zum Vergleich:  $d(\text{N} \cdots \text{I}_{3'}) = 351.8 \text{ pm}$ ,  
 $d(\text{N} \cdots \text{I}_1) = 352.3 \text{ pm}$ ,  $d(\text{N} \cdots \text{I}_3) = 352.2 \text{ pm}$ ,  $d(\text{N} \cdots \text{I}_{1'}) = 365.4 \text{ pm}$ ;  
 $\{ \text{C}(1) \text{--} \text{N} \text{--} \text{H}(\text{N}1) \} = 111.6^\circ$ ,  $\{ \text{C}(1) \text{--} \text{N} \text{--} \text{H}(\text{N}2) \} = 109.8^\circ$ ,  
 $\{ \text{C}(1) \text{--} \text{N} \text{--} \text{H}(\text{N}3) \} = 113.0^\circ$ )

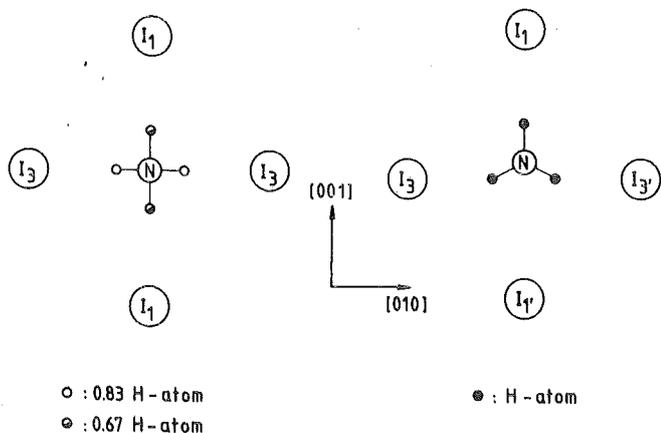


Abb. 2. Stickstoffkoordination, Projektion längs [100].  
a) Phase I  
b) Phase II

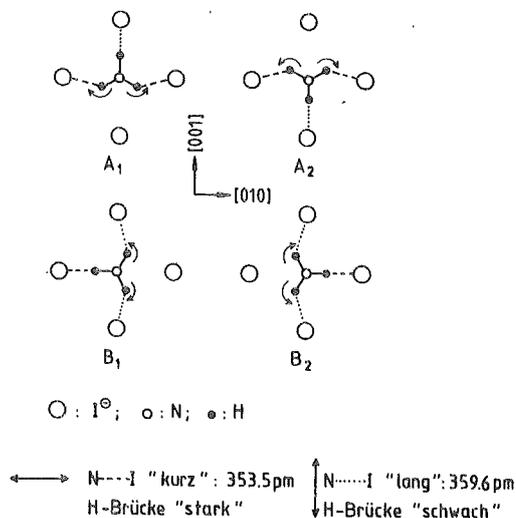


Abb. 3. Favorisierte Orientierungen der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe (Phase I)

In der Hochtemperaturphase I sind die drei Wasserstoffatome der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe wie beim Bromid auf vier Punktlagen zwischen dem N-Atom und den vier benachbarten  $\text{I}^{\ominus}$ -Ionen verteilt (paarweise äquivalent). Ihre Besetzungszahlen wurden freigegeben und konvergierten (paarweise) auf die Werte 0.83(4) und 0.67(4), entsprechend einer Gesamtzahl von drei Wasserstoffatomen. In Phase II sind der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe eindeutig drei vollbesetzte Wasserstofflagen zugeordnet. Abb. 1 zeigt die Stickstoffkoordination in beiden Phasen, Abb. 2 gibt eine entsprechende Projektion längs [100] wieder.

Die gefundene Anordnung der Aminowasserstoffe in Phase I läßt sich durch eine statistische Verteilung der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe auf vier Orientierungen (bezüglich der vier benachbarten Jodidionen) erklären, die unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$  energetisch offensichtlich bevorzugt sind (siehe Abb. 3). Wegen der paarweise leicht unterschiedlichen  $\text{N}\cdots\text{I}$ -Abstände (359.6 und 353.5 pm) kommt dabei den Orientierungen  $\text{A}_1$  und  $\text{A}_2$  ein etwas höheres Gewicht zu. Aus den gefundenen Besetzungszahlen lassen sich für  $\text{A}_{1,2}$  und  $\text{B}_{1,2}$  Besetzungswahrscheinlichkeiten von jeweils 0.33 bzw. 0.17 folgern. Beim Aniliniumbromid dagegen sind in Phase I nur  $\text{A}_1$  und  $\text{A}_2$  realisiert, jeweils mit der Wahrscheinlichkeit 0.5. Die Fehlordnung der Hochtemperaturphase ist dynamisch /6/. Beim Phasenübergang  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  wird  $\text{A}_1$  gegenüber den anderen Einstellmöglichkeiten etwas bevorzugt und ist weit unterhalb  $T_{\text{I,II}}$  schließlich die einzig eingenommene Orientierung.

Aniliniumjodid hat in der Hoch- und Tieftemperaturphase praktisch die gleichen Strukturen wie das Bromid. Die intramolekularen Bindungsverhältnisse sind nahezu identisch. Unterschiede liegen in der Verteilung der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppen in Phase I und im Ausmaß der Scherung der Elementarzelle in Phase II. Die Mechanismen der Phasenumwandlungen sind gleich.

#### Referenzen

- /1/ W. Pies, M. Schahbazi, A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 594, (1978)
- /2/ W. Pies, A. Weiss, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 1051 (1978)
- /3/ G. Fecher, A. Weiss, unveröffentlichte Messungen
- /4/ G. Fecher, A. Weiss, W. Joswig, H. Fuess, Z. Naturforsch. 36a, 956 (1981)
- /5/ G. Fecher, A. Weiss, G. Heger, Z. Naturforsch. 36a, 967 (1981)
- /6/ C.I. Ratcliffe, B.A. Dunell, Symp. Faraday Soc. 13, 142 (1978)

#### 11. Temperature Dependent Structural Studies on $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ : Neutron Diffraction Investigation at 309 K.

*T. Chattopadhyay, H.G. v. Schnering, H. Guth<sup>a</sup>*

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart*

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

Temperature dependent structural investigation is extremely useful especially in systems undergoing temperature induced transition.  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$  undergoes a crystalline to plastic phase transition at about 314 K. This phase transition has been studied with the help of different techniques: X-ray and neutron diffraction /1/, specific heat /1,2/, Raman scattering /3/ and N.M.R. /4/. In the high temperature plastic phase the centre of gravity of  $\text{P}_4\text{S}_3$  molecule is ordered but there is no orientational order. It is believed that in the plastic phase the molecules rotate almost isotropically or alternatively they execute large librations reorienting themselves continuously on several po-

tential walls always sitting on the lattice sites. Nelmes and Pawley /5/ carried out rigid body refinement of the room temperature X-ray diffraction data in order to examine whether the librational amplitude of any or both of the two symmetry independent molecules becomes anomalously large at temperatures below the phase transition temperature. Their finding was, however, negative. This might be due to the fact that the experiment was carried out at a temperature about 18 K below the phase transition temperature. We, therefore, decided to collect neutron diffraction data immediately below the phase transition temperature. We have, however, not yet carried out rigid body refinement. We have at first refined the structure with the neutron diffraction data obtained at 309 K without any constraint. In the following we describe results of this unconstrained refinement. In this connection we compare our results with that of other neutron diffraction experiments we carried out before at 120 and 293 K /6,7/.

Neutron diffraction data have been collected at 309 K with the four circle diffractometer P110/FR2. A single crystal of  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (2 x 2 x 3 mm) was used for the data collection and the temperature of the sample was maintained at 309 ± 1 K by keeping the sample inside an aluminium furnace. The temperature of the furnace was automatically controlled. 603 reflexions were collected from one octant of the reciprocal space of which 242 were systematically extinct. There were only 361 reflexions with  $I > 2\sigma(I)$ , where  $I$  is the intensity of the reflexion and  $\sigma(I)$  its standard deviation taking counter statistics only. A least square refinement was carried out with the help of X-ray 72 program system. The weight used in the refinement was  $w_i = 1/\sigma_i(F)^2$ . The agreement factor  $R(F)$  finally obtained was 0.062. No attempt has been made to correct the structure factors for absorption and extinction. A check at the observed and calculated structure factor list convinced us that the extinction does not play a large role.

Tables I, II, III and IV summarize the crystallographic data, experimental conditions, positional and thermal parameters, bond distances and bond angles and agreement factors and compare these with that of neutron diffraction experiments at 120 and 273 K.

Fig. 1 shows the variation of the average temperature factor  $\langle U \rangle$  for the basal and apical P atoms and the S atoms. The average has been taken

over the three directions of the principal axes of the thermal ellipsoid, over the two crystallographically independent molecules and also over the S atoms and basal P atoms. It is seen that the average amplitude of vibration of the apical P atom is significantly less than that of the basal P atoms whereas the average amplitude of vibration of the S atoms and the basal P atoms are of the same order of magnitude. This is also what is expected from the shape of the molecules and the atomic masses. Temperature variation of the average thermal parameters seems to be linear but experiments are to be carried out at some more intermediate temperatures in order to be able to make any definite conclusion.

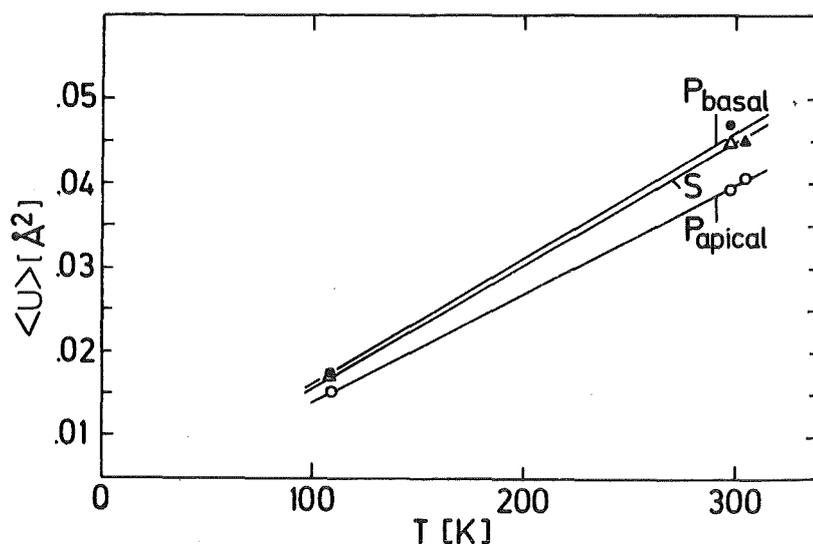


Fig. 1. Temperature dependence of the average temperature factor  $\langle U \rangle$  for the basal and apical P atoms and the S atoms of  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ .

Tabelle I. Crystallographic data of  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> and experimental conditions

Space group: Pmnb, D<sub>2h</sub><sup>16</sup>

a = 9.670(3) Å, b = 10.599(4) Å, c = 13.678(3) Å

V = 1401.8(7) Å<sup>3</sup> at 293 K

|   | Neutron<br>diffraction<br>ILL, Grenoble | Neutron<br>diffraction<br>FR2, Karlsruhe    | Neutron<br>diffraction<br>FR2, Karlsruhe    |
|---|---|---|---|
| Temperature   | 120 ± 0.5 K                             | 293 ± 1 K                                   | 309 ± 1 K                                   |
| Diffractometer  | D9                                      | P110  | P110  |
| Wavelength of neutrons  | 0.8406 Å                                | 0.9211 Å                                    | 0.9205 Å                                    |
| Monochromator   | Copper                                  | Copper                                      | Copper                                      |
| Scan mode   | ω-2θ                                    | ω   | ω   |
| Background  | determined by<br>σ(I)/I<br>minimization | measured on<br>both sides of<br>the profile | measured on<br>both sides of<br>the profile |
| (sinθ/λ) <sub>max.</sub>  | 0.7323 Å <sup>-1</sup>                  | 0.4386 Å <sup>-1</sup>                      | 0.4337 Å <sup>-1</sup>                      |
| Crystal size  | 2.5 x 2 x 4 mm                          | 5 x 3 x 8 mm                                | 2 x 2 x 3 mm                                |
| Absorption coefficient  | .00749 cm <sup>-1</sup>                 | .00749 cm <sup>-1</sup>                     | .00749 cm <sup>-1</sup>                     |
| Number of reflexions<br>measured excluding<br>standard reflexions | 2917                                    | 540   | 582   |
| Number of symmetry<br>independent re-<br>flexions                 | 2580                                    | 540   | 582   |

Tabelle II. Temperature dependence of the positional and thermal parameters of  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$  obtained from neutron diffraction data.  
 $U_{ij}$  are in  $\text{Å}^2$ .

|                        | 120 K     | 293 K     | 309 K      |                        | 120 K     | 293 K     | 309 K      |
|------------------------|-----------|-----------|------------|------------------------|-----------|-----------|------------|
| Scale factor           | 0.1422(6) | 0.98(1)   | 0.61(1)    | Scale factor           |           |           |            |
| Atom P <sub>11</sub> : |           |           |            | Atom P <sub>21</sub> : |           |           |            |
| x                      | 0.1327(2) | 0.1345(4) | 0.1359(7)  | x                      | 0.1330(2) | 0.1349(3) | 0.1350(6)  |
| y                      | 0.7335(1) | 0.7310(3) | 0.7310(5)  | y                      | 0.0507(2) | 0.0535(4) | 0.0537(6)  |
| z                      | 0.6624(1) | 0.6619(3) | 0.6622(4)  | z                      | 0.2527(1) | 0.2539(2) | 0.2538(4)  |
| U <sub>11</sub>        | 0.015(1)  | 0.034(3)  | 0.041(5)   | U <sub>11</sub>        | 0.013(1)  | 0.028(3)  | 0.040(5)   |
| U <sub>22</sub>        | 0.015(1)  | 0.047(2)  | 0.039(4)   | U <sub>22</sub>        | 0.025(1)  | 0.074(2)  | 0.063(4)   |
| U <sub>33</sub>        | 0.020(1)  | 0.059(2)  | 0.046(4)   | U <sub>33</sub>        | 0.013(1)  | 0.039(2)  | 0.038(4)   |
| U <sub>12</sub>        | 0.001(1)  | 0.005(2)  | 0.004(3)   | U <sub>12</sub>        | 0.000(1)  | -0.001(2) | -0.000(4)  |
| U <sub>13</sub>        | 0.001(1)  | 0.008(2)  | 0.001(3)   | U <sub>13</sub>        | -0.002(1) | -0.007(2) | -0.008(3)  |
| U <sub>23</sub>        | -0.006(1) | -0.014(2) | -0.014(3)  | U <sub>23</sub>        | 0.001(1)  | -0.001(2) | -0.003(3)  |
| Atom P <sub>12</sub> : |           |           |            | Atom P <sub>22</sub> : |           |           |            |
| x                      | 0.25(0)   | 0.25(0)   | 0.25(0)    | x                      | 0.025(0)  | 0.25(0)   | 0.25(0)    |
| y                      | 0.5799(2) | 0.5816(5) | 0.5809(9)  | y                      | 0.2142(2) | 0.2134(4) | 0.2145(8)  |
| z                      | 0.7422(1) | 0.7410(3) | 0.7413(6)  | z                      | 0.3205(2) | 0.3224(4) | 0.3221(6)  |
| U <sub>11</sub>        | 0.021(1)  | 0.064(4)  | 0.051(6)   | U <sub>11</sub>        | 0.021(1)  | 0.052(4)  | 0.042(6)   |
| U <sub>22</sub>        | 0.022(1)  | 0.063(3)  | 0.064(6)   | U <sub>22</sub>        | 0.013(1)  | 0.034(3)  | 0.027(5)   |
| U <sub>33</sub>        | 0.010(1)  | 0.031(3)  | 0.031(5)   | U <sub>33</sub>        | 0.021(1)  | 0.060(3)  | 0.060(6)   |
| U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>23</sub>        | 0.001(1)  | 0.001(3)  | 0.011(5)   | U <sub>23</sub>        | 0.003(1)  | 0.015(3)  | 0.005(5)   |
| Atom P <sub>13</sub> : |           |           |            | Atom P <sub>23</sub> : |           |           |            |
| x                      | 0.25(0)   | 0.25(0)   | 0.25(0)    | x                      | 0.25(0)   | 0.25(0)   | 0.25(0)    |
| y                      | 0.5200(2) | 0.5211(4) | 0.5222(8)  | y                      | 0.9667(2) | 0.9695(4) | 0.9691(8)  |
| z                      | 0.5057(1) | 0.5067(3) | 0.5083(5)  | z                      | 0.4696(1) | 0.4685(3) | 0.4693(6)  |
| U <sub>11</sub>        | 0.019(1)  | 0.049(3)  | 0.044(6)   | U <sub>11</sub>        | 0.021(1)  | 0.054(4)  | 0.061(7)   |
| U <sub>22</sub>        | 0.015(1)  | 0.033(2)  | 0.036(5)   | U <sub>22</sub>        | 0.013(1)  | 0.041(3)  | 0.040(6)   |
| U <sub>33</sub>        | 0.011(1)  | 0.036(3)  | 0.025(5)   | U <sub>33</sub>        | 0.013(1)  | 0.037(3)  | 0.038(5)   |
| U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>23</sub>        | -0.002(1) | -0.004(2) | -0.007(4)  | U <sub>23</sub>        | 0.000(1)  | 0.005(2)  | 0.010(4)   |
| Atom S <sub>11</sub> : |           |           |            | Atom S <sub>21</sub> : |           |           |            |
| x                      | 0.0830(3) | 0.0848(7) | 0.0822(13) | x                      | 0.0818(3) | 0.0832(7) | 0.0848(12) |
| y                      | 0.6479(3) | 0.6472(5) | 0.6460(10) | y                      | 0.9347(3) | 0.9388(6) | 0.9394(11) |
| z                      | 0.5284(2) | 0.5289(5) | 0.5287(8)  | z                      | 0.3730(2) | 0.3730(4) | 0.3721(8)  |
| U <sub>11</sub>        | 0.014(1)  | 0.030(4)  | 0.054(8)   | U <sub>11</sub>        | 0.017(1)  | 0.045(4)  | 0.033(7)   |
| U <sub>22</sub>        | 0.017(1)  | 0.041(3)  | 0.050(7)   | U <sub>22</sub>        | 0.019(1)  | 0.055(4)  | 0.055(7)   |
| U <sub>33</sub>        | 0.018(1)  | 0.065(4)  | 0.048(6)   | U <sub>33</sub>        | 0.021(1)  | 0.053(4)  | 0.054(7)   |
| U <sub>12</sub>        | 0.000(1)  | 0.000(3)  | 0.002(6)   | U <sub>12</sub>        | -0.009(1) | -0.022(4) | -0.013(6)  |
| U <sub>13</sub>        | -0.005(1) | -0.016(3) | -0.021(6)  | U <sub>13</sub>        | 0.001(1)  | 0.007(4)  | -0.002(6)  |
| U <sub>23</sub>        | -0.003(1) | 0.002(3)  | -0.008(6)  | U <sub>23</sub>        | -0.001(1) | -0.006(3) | -0.010(6)  |
| Atom S <sub>12</sub> : |           |           |            | Atom S <sub>22</sub> : |           |           |            |
| x                      | 0.25(0)   | 0.25(0)   | 0.25(0)    | x                      | 0.25(0)   | 0.25(0)   | 0.25(0)    |
| y                      | 0.4275(4) | 0.4314(7) | 0.4321(14) | y                      | 0.1683(4) | 0.1675(8) | 0.1673(14) |
| z                      | 0.6430(3) | 0.6428(6) | 0.6447(11) | z                      | 0.4694(3) | 0.4712(7) | 0.4700(10) |
| U <sub>11</sub>        | 0.019(2)  | 0.062(6)  | 0.058(11)  | U <sub>11</sub>        | 0.022(2)  | 0.049(6)  | 0.040(11)  |
| U <sub>22</sub>        | 0.012(2)  | 0.021(4)  | 0.033(10)  | U <sub>22</sub>        | 0.013(2)  | 0.038(4)  | 0.037(9)   |
| U <sub>33</sub>        | 0.018(2)  | 0.044(5)  | 0.040(9)   | U <sub>33</sub>        | 0.015(2)  | 0.051(5)  | 0.038(9)   |
| U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>12</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      | U <sub>13</sub>        | 0.(0)     | 0.(0)     | 0.(0)      |
| U <sub>23</sub>        | 0.005(1)  | 0.014(4)  | 0.013(8)   | U <sub>23</sub>        | -0.004(1) | -0.011(5) | 0.001(8)   |

Tabelle III. Bond distances [ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ] and bond angles [deg] of  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$

| Atoms  | Molecule 1 |         |         | Atoms  | Molecule 2 |         |         |
|--|------------|---------|---------|--|------------|---------|---------|
|  | 120 K      | 293 K   | 309 K   |  | 120 K      | 293 K   | 309 K   |
| P <sub>11</sub> - P <sub>12</sub>                    | 2.241(3)   | 2.22(2) | 2.20(2) | P <sub>21</sub> - P <sub>22</sub>                    | 2.237(3)   | 2.20(2) | 2.23(2) |
| P <sub>11</sub> - P <sub>11'</sub>                   | 2.242(3)   | 2.18(2) | 2.17(2) | P <sub>21</sub> - P <sub>21'</sub>                   | 2.229(3)   | 2.17(2) | 2.19(2) |
| P <sub>11</sub> - S <sub>11</sub>                    | 2.090(4)   | 2.10(3) | 2.12(3) | P <sub>21</sub> - S <sub>21</sub>                    | 2.098(4)   | 2.09(3) | 2.08(3) |
| P <sub>12</sub> - S <sub>12</sub>                    | 2.098(6)   | 2.06(4) | 2.02(4) | P <sub>22</sub> - S <sub>22</sub>                    | 2.088(6)   | 2.09(5) | 2.08(4) |
| P <sub>13</sub> - S <sub>11</sub>                    | 2.109(4)   | 2.12(3) | 2.12(3) | P <sub>23</sub> - S <sub>21</sub>                    | 2.107(4)   | 2.15(3) | 2.12(3) |
| P <sub>13</sub> - S <sub>12</sub>                    | 2.104(6)   | 2.11(4) | 2.11(4) | P <sub>23</sub> - S <sub>22</sub>                    | 2.102(6)   | 2.10(4) | 2.10(4) |
| S <sub>11</sub> - P <sub>11</sub> - P <sub>12</sub>  | 103.3(1)   | 104(1)  | 104(1)  | S <sub>21</sub> - P <sub>21</sub> - P <sub>22</sub>  | 103.7(1)   | 104(1)  | 105(1)  |
| P <sub>11'</sub> - P <sub>12</sub> - P <sub>11</sub> | 60.0(1)    | 58.9(8) | 59.1(8) | P <sub>21'</sub> - P <sub>22</sub> - P <sub>21</sub> | 59.8(1)    | 59.1(8) | 58.8(7) |
| S <sub>12</sub> - P <sub>12</sub> - P <sub>11</sub>  | 103.5(2)   | 105(1)  | 105(1)  | S <sub>22</sub> - P <sub>22</sub> - P <sub>21</sub>  | 103.1(2)   | 104(1)  | 102(1)  |
| S <sub>12</sub> - P <sub>13</sub> - S <sub>11</sub>  | 99.4(2)    | 102(1)  | 100(1)  | S <sub>22</sub> - P <sub>23</sub> - S <sub>21</sub>  | 99.3(2)    | 99(1)   | 98(1)   |
| S <sub>11</sub> - P <sub>13</sub> - S <sub>11'</sub> | 98.5(2)    | 100(1)  | 102(1)  | S <sub>21</sub> - P <sub>23</sub> - S <sub>21'</sub> | 99.4(2)    | 99(1)   | 100(1)  |
| P <sub>13</sub> - S <sub>11</sub> - P <sub>11</sub>  | 103.2(2)   | 100(1)  | 99(1)   | P <sub>23</sub> - S <sub>21</sub> - P <sub>21</sub>  | 102.4(2)   | 101(1)  | 102(1)  |
| P <sub>13</sub> - S <sub>12</sub> - P <sub>12</sub>  | 102.8(3)   | 101(2)  | 102(2)  | P <sub>23</sub> - S <sub>22</sub> - P <sub>22</sub>  | 103.3(2)   | 102(2)  | 104(2)  |

Tabelle IV. Agreement factors

|   | Neutron<br>diffraction<br>ILL, Grenoble<br>120 K | Neutron<br>diffraction<br>FR2, Karlsruhe<br>293 K | Neutron<br>diffraction<br>FR2, Karlsruhe<br>309 K |
|---|--|---|---|
| Refinement based on   | F  | F   | F   |
| Minimized quantity  | $\sum w(F_o -  F_c )^2$                          | $\sum w(F_o -  F_c )^2$                           | $\sum w(F_o -  F_c )^2$                           |
| Weights used  | $w = 1/\sigma_c(F)^2$                            | $w = 1/\sigma_c(F)^2$                             | $w = 1/\sigma_c(F)^2$                             |
| Rejection criterion   | $I > 2\sigma(I)$                                 | $I > 2\sigma(I)$                                  | $I > 2\sigma(I)$                                  |
| Number of contributing reflexions, N                          | 2535   | 434   | 498   |
| Number of variables, p  | 73   | 74  | 74  |
| $R(F) = \frac{\sum  F_o -  F_c  }{\sum F_o}$                  | .066   | .034  | .062  |
| $S = \left[ \frac{\sum w (F_o - F_c)^2}{N - p} \right]^{1/2}$ | 1.96   | 0.04  | 0.10  |

References

- /1/ T. Chattopadhyay, E. Gmelin, H.G. v.Schnering, to be published
- /2/ H.L. Clever, E.F. Westrum, Jr., A.W. Cordes, J. Phys. Chem. 69, 1214 (1965)
- /3/ T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman, H.G. v.Schnering, Phys. Rev. B23, 2471 (1981)
- /4/ E.R. Andrew, W.S. Hinshaw, A. Jasinski, Chem. Phys. Letters 24, 399 (1974)
- /5/ R.J. Nelmes, G.S. Pawley, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 19, 223 (1973)
- /6/ T. Chattopadhyay, H.G. v.Schnering, M.S. Lehmann, Annex to the Annual Report, Institut Laue-Langevin, Grenoble (1979)
- /7/ T. Chattopadhyay, H.G. v.Schnering, H. Guth, Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1978/1979 der externen Arbeitsgruppen, KFK 2911, 22, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1979)

12. Neutron Diffraction Study of the Temperature Dependence of the Crystal Structure of  $\text{SiP}_2$

*T. Chattopadhyay, H.G. v.Schnering, H. Guth<sup>a</sup>*

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart*

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

$\text{SiP}_2$  is one of the few compounds without any transitional metal atom which crystallizes with pyrite structure /1/. Galvanomagnetic and optical studies show that  $\text{SiP}_2$  is semimetallic /1/. We have undertaken accurate structural studies on this compound in order to understand the nature of the chemical bonding and to examine the possible contribution of d electrons to the chemical bonding. At the same time we intend to study the equation of state of  $\text{SiP}_2$  by carrying out structural investigations as a function of temperature and pressure. In the following we report the results of neutron diffraction experiment carried out at the reactor FR2 with the four circle neutron diffractometer P32 at 293 K. We have already carried out low temperature neutron diffraction experiments on  $\text{SiP}_2$  /2/ at the high flux reactor at ILL,

Grenoble with the high resolution four circle diffractometer D9 situated on the hot source beam tube. Results of these experiments will also be summarized and compared with the present room temperature experiment.

Neutron diffraction data have been collected from a  $\text{SiP}_2$  single crystal of about 2 mm in linear dimensions at 293 K. The wavelength of the neutron beam was  $1.0202 \text{ \AA}$ . 1010 reflexions were collected from two octants of the reciprocal space ( $hk \pm l$ ) upto  $\sin\theta/\lambda = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$  and these gave rise to 138 symmetry independent reflexions. There were 130 reflexions with  $I > 2\sigma(I)$ , where  $I$  = intensity of the reflexion and  $\sigma(I)$  its standard deviation obtained from the counter statistics only. The internal agreement factor of the symmetry equivalent reflexions was  $R_{\text{int}}(I) = 0.029$ . Three reflexions (440), (044) and (404) were used as standard reflexions and were measured repeatedly at an interval of 50 reflexions to ensure the stability of the measurements. A full matrix least square refinement of the structure was carried out with the help of X-ray 72 program system. The final agreement factor  $R(F)$  obtained was 0.076. No attempt has so far been made to correct structure factors for absorption and extinction. Tables I, II and III summarize the physical and crystallographic data and experimental conditions, positional and thermal parameters, bond distances and bond angles and agreement factors and compares them with the results of the low temperature neutron diffraction measurements carried out at ILL, Grenoble.

Fig. 1 shows the variation of the lattice constant of  $\text{SiP}_2$  with temperature. The X-ray results have been taken from the reference /1/. The curve shows at least two distinct parts with different slopes, first at the low temperature region from 60 to 300 K, the second in the intermediate temperature region 300-900 K and possibly a third in the higher temperature region from 900 K to 1200 K. The linear thermal expansion coefficients in these three regions are  $1.64 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $0.816 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  and  $1.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  at 150, 600 and 1050 K respectively. Whereas the bond distances Si-Si, Si-P and P-P show distinct temperature dependence, the trigonally distorted octahedral and tetrahedral angles are not involved (Table II). The variation of the single positional parameter  $x = y = z$  for P atom with temperature is shown in fig. 2. The variation is seen to be markedly nonlinear. It is also seen that the positional parameter obtained with X-ray diffraction data at 293 K /3/ is smaller than the neutron results. If this effect is significant it should mean that the P-P bond distance obtained from the neutron experiment is smaller than that obtained from the X-ray experiment which in turn suggests

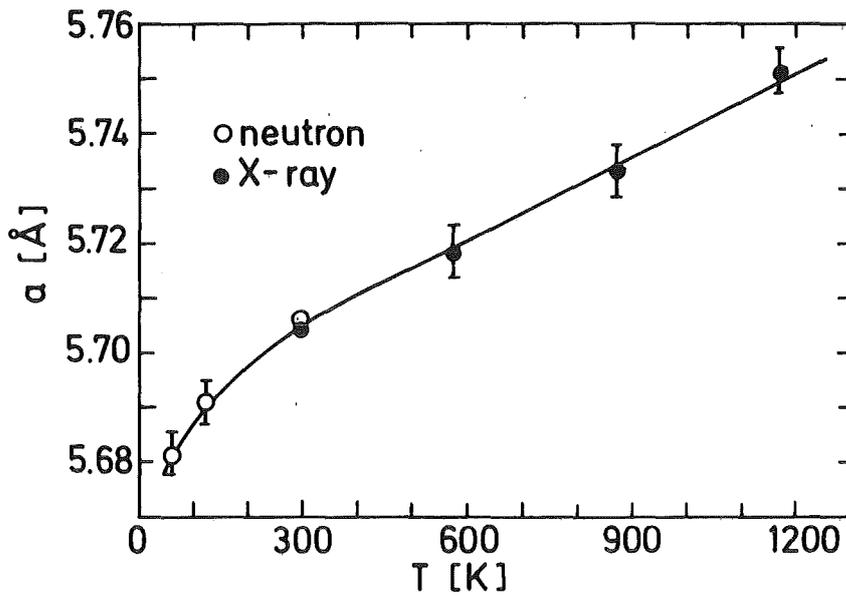


Fig. 1. Variation of the lattice constant of  $\text{SiP}_2$  with temperature. The open circles represent data obtained from single crystal neutron diffraction experiment. The full circles represent data from reference /1/ obtained by X-ray powder diffraction method.

that the centre of gravity of the charge distribution surrounding P atom is shifted towards three tetrahedrally bonded Si atoms. If this is so it should show up in the difference density  $\rho_{\text{X-N}}$  map. We have already undertaken the calculation of  $\rho_{\text{X-N}}$  and the results will be reported elsewhere. Fig. 3 shows the variation of the temperature factor U for both the Si and P atoms with temperature. It is seen that the temperature variation of U is linear. The vibration of the P atoms is smaller than that of Si atoms at higher temperature and this may be explained by the fact that the phosphorus dianions are bonded

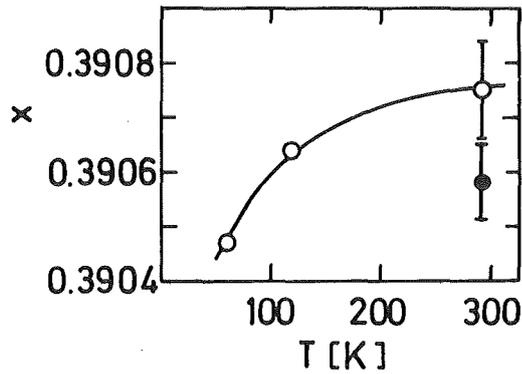


Fig. 2. Variation of the positional parameter  $x = y = z$  of the phosphorus atom in  $\text{SiP}_2$  with temperature. The open circles represent data obtained from single crystal neutron diffraction experiment whereas the full circle represent the result of the single crystal X-ray diffraction experiment /3/.

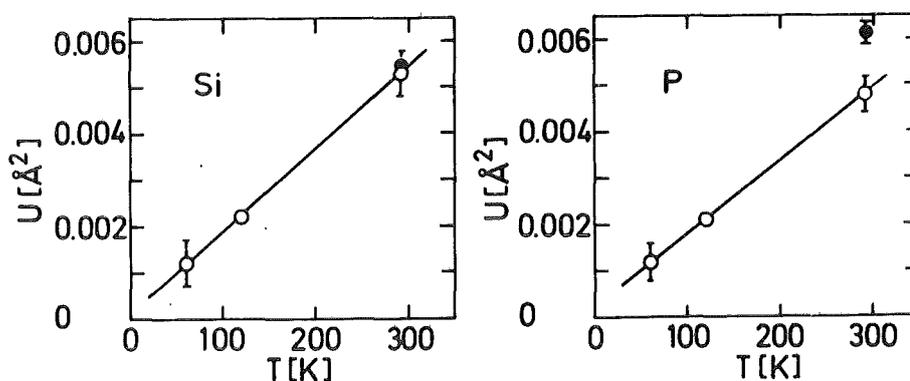


Fig. 3. Variation of the temperature factor  $U$  with temperature. The open circles represent the parameters obtained from single crystal neutron diffraction experiment and the full circles that obtained from single crystal X-ray diffraction experiment /3/.

by strong covalent forces. The temperature factor obtained from X-ray diffraction data is practically the same as the neutron results for the Si atom but significantly different for P atoms. This can be understood in the following way. In case of X-ray diffraction the charge distribution of the bonding electrons between the covalently bonded atoms becomes important. In the refinement of X-ray diffraction data this has not been included in the model and therefore this refinement leads to a different temperature factor than that obtained from neutron data. Refinement of the X-ray diffraction data with the modified model has already been undertaken by us and will be reported elsewhere.

In conclusion we may add that the present temperature dependent structural investigations have led to a consistent picture and are expected to stimulate further experimental and theoretical studies.

Table I. Crystallographic data of  $\text{SiP}_2$  and experimental conditions

Space group:  $\text{Pa}\bar{3}$ ,  $T_h^6$

$a = 5.704 \text{ \AA}$ ;  $V = 185.58 \text{ \AA}^3$  at 293 K

Number of formula units per unit cell =  $Z = 4$

|   | Neutron diffraction<br>ILL, Grenoble                  | Neutron diffraction<br>ILL, Grenoble                  | Neutron diffraction<br>FR2, Karlsruhe |
|---|---|---|---------------------------------------|
| Temperature   | $60 \pm 0.5 \text{ K}$                                | $120 \pm 0.5 \text{ K}$                               | $293 \pm 1 \text{ K}$                 |
| Diffractometer  | D9  | D9  | P32                                   |
| Neutron wavelength  | $0.5309 \text{ \AA}$                                  | $0.5309 \text{ \AA}$                                  | $1.0202 \text{ \AA}$                  |
| Monochromator   | Copper  | Copper  | Copper                                |
| Scan mode   | $\omega$ -2 $\theta$                                  | $\omega$ -2 $\theta$                                  | $\omega$                              |
| Background  | estimated by the method due to Lehmann and Larsen /4/ | estimated by the method due to Lehmann and Larsen /4/ | measured on both sides of the profile |
| $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}}$                        | 0.71  | 1.40  | 0.80                                  |
| Crystal volume  | $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$                      | $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$                      | $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$      |
| Absorption coefficient                                      | $0.0064 \text{ cm}^{-1}$                              | $0.0064 \text{ cm}^{-1}$                              | $0.0064 \text{ cm}^{-1}$              |
| Number of reflexions measured excluding standard reflexions | 272   | 2243  | 943                                   |
| Number of symmetry independent reflexions                   | 96  | 707   | 138                                   |
| Number of reflexions with $I > 2\sigma(I)$                  | 96  | 652   | 130                                   |

Table II. Temperature dependence of crystal structure of  $\text{SiP}_2$  (space group  $\text{Pa}\bar{3}$ ). Positional and thermal parameters.  $U_{ij}$  are in  $\text{\AA}^2$ .

|   | X-ray /1/<br>293 K | X-ray /3/<br>293 K | Neutron<br>293 K | Neutron<br>120 K | Neutron<br>60 K |
|---|--------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|
| $a[\text{\AA}]$                               | 5.7045(3)          | 5.704(1)           | 5.706(4)         | 5.691(4)         | 5.681(4)        |
| Scale factor                                  |                    | 1.670(8)           | 10.8(2)          | 0.322(2)         | 0.318(3)        |
| Atom Si: x                                    | 0.                 | 0.                 | 0.               | 0.               | 0.              |
| y   | 0.                 | 0.                 | 0.               | 0.               | 0.              |
| z   | 0.                 | 0.                 | 0.               | 0.               | 0.              |
| $U_{11}$                                      | 0.0115             | 0.0054(2)          | 0.0053(5)        | 0.0022(1)        | 0.0012(5)       |
| $U_{22}$                                      |                    | 0.0054(2)          | 0.0053(5)        | 0.0022(1)        | 0.0012(5)       |
| $U_{33}$                                      |                    | 0.0054(2)          | 0.0053(5)        | 0.0022(1)        | 0.0012(5)       |
| $U_{12}$                                      |                    | 0.0004(2)          | 0.0002(2)        | 0.0005(1)        | -0.0004(4)      |
| $U_{13}$                                      |                    | 0.0004(2)          | 0.0002(2)        | 0.0005(1)        | -0.0004(4)      |
| $U_{23}$                                      |                    | 0.0004(2)          | 0.0002(2)        | 0.0005(1)        | -0.0004(4)      |
| Atom P: x                                     | 0.3922(5)          | 0.39058(7)         | 0.39075(9)       | 0.39064(1)       | 0.39047(1)      |
| y   | 0.3922(5)          | 0.39058(7)         | 0.39075(9)       | 0.39064(1)       | 0.39047(1)      |
| z   | 0.3922(5)          | 0.39058(7)         | 0.39075(9)       | 0.39064(1)       | 0.39047(1)      |
| $U_{11}$                                      | 0.0124             | 0.0060(2)          | 0.0048(5)        | 0.0021(1)        | 0.0012(4)       |
| $U_{22}$                                      |                    | 0.0060(2)          | 0.0048(5)        | 0.0021(1)        | 0.0012(4)       |
| $U_{33}$                                      |                    | 0.0060(2)          | 0.0048(5)        | 0.0021(1)        | 0.0012(4)       |
| $U_{12}$                                      |                    | -0.0003(2)         | -0.0002(1)       | 0.00004(6)       | 0.0000(0)       |
| $U_{13}$                                      |                    | -0.0003(2)         | -0.0002(1)       | 0.00004(6)       | 0.0000(0)       |
| $U_{23}$                                      |                    | -0.0003(2)         | -0.0002(1)       | 0.00004(6)       | 0.0000(0)       |
| Bond distances [ $\text{\AA}$ ]               |                    |                    |                  |                  |                 |
| Si-Si   | 4.033              | 4.0333(5)          | 4.034(1)         | 4.024(1)         | 4.017(1)        |
| Si-P  | 2.400              | 2.3964(4)          | 2.397(2)         | 2.3910(2)        | 2.3864(2)       |
| P-P   | 2.13(3)            | 2.1615(5)          | 2.162(1)         | 2.1560(3)*       | 2.1555(6)*      |
| Trigonally distorted octahedral angles [deg]  |                    |                    |                  |                  |                 |
| P-Si-P  | 93.7(7)            | 93.89(1)           | 93.89(4)         | 93.885(8)        | 93.90(2)        |
| P-Si-P  | 86.2(7)            | 86.11(1)           | 86.11(3)         | 86.115(3)        | 86.10(1)        |
| Trigonally distorted tetrahedral angles [deg] |                    |                    |                  |                  |                 |
| Si-P-P  | 104.0(4)           | 103.66(2)          | 103.66(5)        | 103.67(1)        | 103.63(2)       |
| Si-P-Si                                       | 114.3(4)           | 114.61(1)          | 114.60(3)        | 114.60(1)        | 114.63(2)       |

\* Actual error may be 2 or 3 times larger

Table III. Least square refinement conditions and agreement factors

|   | Neutron<br>diffraction<br>ILL, Grenoble<br>60 K | Neutron<br>diffraction<br>ILL, Grenoble<br>120 K | Neutron<br>diffraction<br>KfK, Karlsruhe<br>293 K |
|---|---|--|---|
| Refinement based on                         | F   | F  | F   |
| Weights used, w                             | $w = 1/\sigma_c^2$                              | $w = 1/\sigma_c^2$                               | $w = 1/\sigma_c^2$                                |
| Minimized quantity                          | $\Sigma w(F_o - F_c)^2$                         | $\Sigma w(F_o - F_c)^2$                          | $\Sigma w(F_o - F_c)^2$                           |
| Rejection criterion                         | $I \leq 2\sigma(I)$                             | $I \leq 2\sigma(I)$                              | $I \leq 2\sigma(I)$                               |
| Number of observations                      | 96  | 707  | 138   |
| Number of variables                         | 6   | 6  | 6   |
| $R = \frac{\Sigma  F_o - F_c }{\Sigma F_o}$ | .044  | .060   | .076  |

#### Acknowledgement

We would like to thank Dr. W. Hönle for supplying us with crystals of  $\text{SiP}_2$  without which the present work would not materialize. We would also like to thank Dr. G. Heger for his help in the neutron diffraction measurement.

#### References

- /1/ P.C. Donohue, W.J. Siemons, J.L. Gilson, J. Phys. Chem. Solids 29, 807 (1968)
- /2/ T.K. Chattopadhyay, H.G. v.Schnering, J. Pannetier, Annex to the Annual Report, Institut Laue-Langevin, Grenoble (1980)
- /3/ W. Hönle, H.G. v.Schnering, unpublished results
- /4/ M.S. Lehmann, F.K. Larsen, Acta Cryst. A30, 580 (1974)

### 13. Elektronendichten in einfachen Molekülkristallen

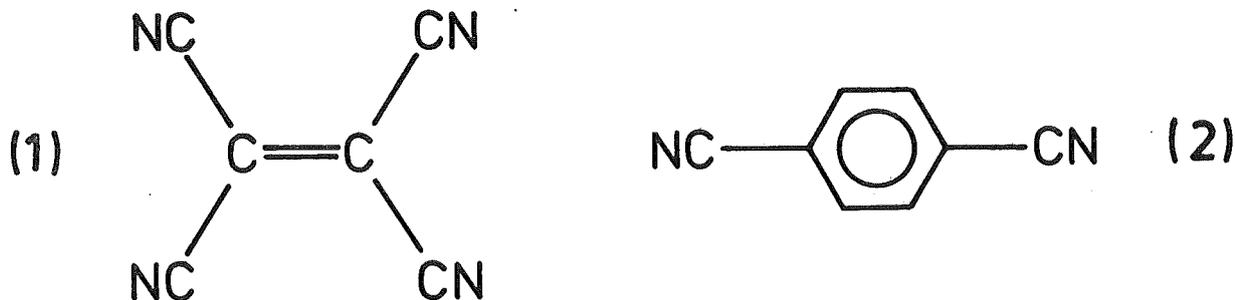
#### 13.1 Cyanverbindungen

H. Guth, U. Drück, W. Treutmann, G. Heger<sup>a</sup>

SFB 127: "Kristallstruktur und chemische Bindung" an der  
Universität Marburg

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

Die Cyangruppe ist eine der wenigen einfach gebauten Substitutionen, die durch ihren gleichgerichteten induktiven und mesomeren Effekt auf  $\pi$ -Bindungssysteme eine stark elektronenziehende Wirkung ausübt. Dieser Einfluß der  $C\equiv N$  Gruppe auf die Elektronendichteverteilung wird von uns an einfachen Verbindungen wie Tetracyanäthylen (1) und p-Dicyanbenzol (2) untersucht.



Tetracyanäthylen, von dem theoretische Dichteberechnungen vorliegen, enthält nur eine isolierte  $C=C$  Doppelbindung, p-Dicyanbenzol dagegen stellt ein aromatisches Ringsystem dar.

#### 13.1.1 A New Refinement of Monoclinic Tetracyanoethylene (TCNE) from X-ray- and Neutron Data

U. Drück, H. Guth

to be published in *Zeitschrift für Kristallographie*

##### Abstract

The monoclinic phase of TCNE ( $C_2(CN)_4$ ) was submitted to a new X-ray and

neutron diffraction analysis. Contrary to former works we found a slight disorder, such that 3.8 - 5 % of the molecules are rotated about 90 degrees in the molecular plane around the point of gravity. Additionally X-n-syntheses were calculated. The final R-values are 0.035 for the X-ray and 0.033 for the neutron data.

### 13.1.2 Neutron diffraction study of the structure of p-benzenedicarbonitrile

*H. Guth, G. Heger, U. Drück*

*Zeitschrift für Kristallographie, in press*

#### Abstract

A new structure refinement of  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$  was performed by means of neutron-diffraction-measurements at room temperature. The results are compared with former X-ray analyses by Rij & Britton and Drück & Littke. The agreement of the parameters of the non-hydrogen atoms is found to be satisfactory.

### 13.2 Pyridinderivate

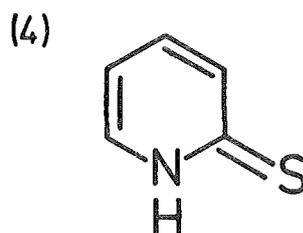
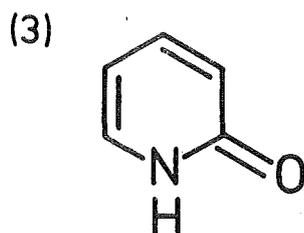
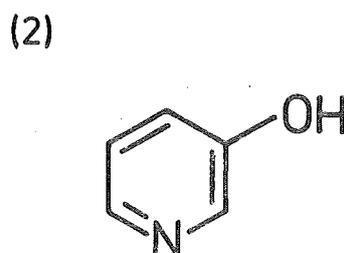
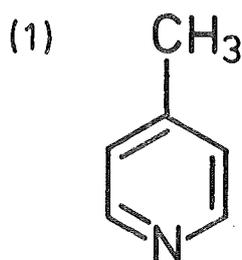
*U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann, G. Heger<sup>a</sup>, A. Kutoglu, C. Scheringer*

*SFB 127: "Kristallstruktur und chemische Bindung" an der Universität Marburg*

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

Durch Einkristalluntersuchungen an einer Reihe von ausgewählten Pyridinderivaten sollen über genaue Elektronendichtebestimmungen Aussagen zum aromatischen Verhalten von unterschiedlich substituierten Heterozyklen gewonnen werden. Im 4-Methylpyridin (1) findet sich ein benzolanaloges aromatisches System, das nur durch das Stickstoffatom im Ring beeinflusst ist. Das 3-Hydroxypyridin (2) ist ebenfalls eine aromatische Verbindung, in der jedoch die Hydroxygruppe die Elektronendichte im Ring erhöht. Dagegen liegt das 2-Hydroxypyridin (3) im kristallinen Zustand nur in der tautomeren Form als

$\alpha$ -Pyridon vor, dessen aromatischer Charakter wenig ausgeprägt ist. Auch wird durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel der Einfluß eines Substituenten auf das Ringsystem am Beispiel des  $\alpha$ -Thiopyridons (4) - das Tautomere von Pyridin-2-thiol - untersucht.



### 13.2.1 4-Methylpyridin

*U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann, G. Heger*

Der niedrige Schmelzpunkt von 4-Methylpyridin ( $\gamma$ -Picolin, m.p.: 276 K) erfordert einen besonderen Aufwand bei Zucht und Präparation von Einkristallen. Die Kristalle wurden nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren in abgeschlossenen Glasampullen hergestellt und für die jeweiligen Beugungsexperimente auf Trockeneis Schutzgas präpariert. Durch Röntgenuntersuchungen, die mit Hilfe einer Simon-Guinier-Kamera zwischen 100 und 276 K durchgeführt wurden, konnte eine Phasenumwandlung in diesem Bereich ausgeschlossen werden. Für die Neutronenbeugungsmessungen wurden spezielle Probenkapseln aus Aluminium mit großer Wärmekapazität verwendet, um den Transport der Kristalle auf Trockeneis von Marburg nach Karlsruhe und sein Einbringen in das Closed-Cycle-

Kühlsystem des P32-4-Kreis-Diffraktometers zu ermöglichen.

Die Struktur von  $\gamma$ -Picolin war bisher nicht bekannt. Die Raumgruppe und Gitterkonstanten (R.G.:  $I4_1/a$ ,  $a = 7.618 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.635 \text{ \AA}$ ,  $z = 8$ ,  $T = 120 \text{ K}$ ) wurden durch Röntgenbeugungsexperimente an einem Einkristall bestimmt. An zwei verschiedenen Probenkristallen wurden daraufhin bei 120 K Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt. Für die Raumgruppe  $I4_1/a$  gilt:  $I(hkl) \neq I(khl)$ . Für die verschiedenen Datensätze ergaben sich unterschiedliche Intensitätsverhältnisse  $I(hkl)/I(khl)$ . Daraus schlossen wir auf eine Verzwillingung der Kristalle. Dementsprechend setzt sich deren gemessene Intensität  $I_{\text{obs}}$  zusammen aus:

$$I_{\text{obs}}(hkl) = V_1 \cdot I(hkl) + V_2 \cdot I(khl),$$

wobei  $V_1$  und  $V_2$  die Volumenanteile der beiden Domänenorientierungen darstellen:  $V_1 + V_2 = 1$ .

Für den einen Röntgen- und einen Neutronen-Datensatz separierten wir die Intensitäten nach:

$$I(hkl) = \frac{(1-V_1) \cdot I_{\text{obs}}(khl) - V_2 \cdot I_{\text{obs}}(hkl)}{1 - 2V_1}$$

Für eine Reihe von definierten Volumenverhältnissen wurde mit Hilfe von direkten Methoden jeweils dasselbe Strukturmodell gefunden. Die jeweiligen Verfeinerungen mit allen Strukturparametern führten zu verschiedenen R-Werten in Abhängigkeit vom benutzten Volumenverhältnis (Abb. 1). Wir erhielten ein deutliches Minimum bei  $V_1/V_2 = 0.79/0.21$  im Röntgenfall und bei  $V_1/V_2 = 0.74/0.26$  im Neutronenfall. Diese Volumenverhältnisse wurden für die abschließenden Strukturverfeinerungen verwendet. Experimentelle Angaben sind in Tab. I zusammengefaßt.

In der Struktur von  $\gamma$ -Picolin bildet ein halbes Molekül die asymmetrische Einheit, das Stickstoffatom und die exocyclische C-C-Bindung liegen auf der zweizähligen Achse (Tab. II und Abb. 2). Ein Vergleich der Abstände und Winkel mit spektroskopisch gewonnenen Daten von Pyridin /1/ zeigt keine signifikanten Unterschiede im Rahmen der Standardabweichungen; die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe beeinflusst die Molekülgeometrie demnach nicht. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe sind fehlgeordnet. Über eine Differenzfouriersynthese konnten sechs unabhängige Wasserstoffpositionen bestimmt werden (Tab. III). In Abb. 3 ist die Packung der Moleküle dargestellt.

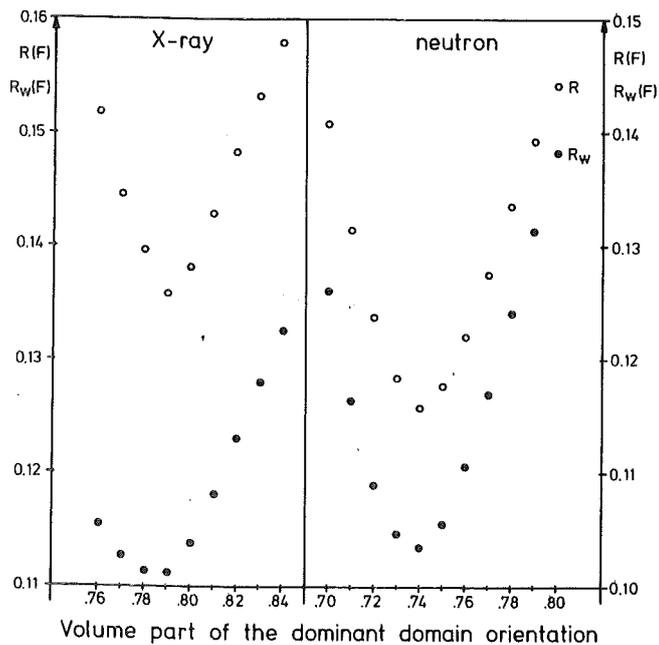


Abb. 1 R-Werte für jeweils alle Reflexe in Abhängigkeit von den benutzten Volumenverhältnissen

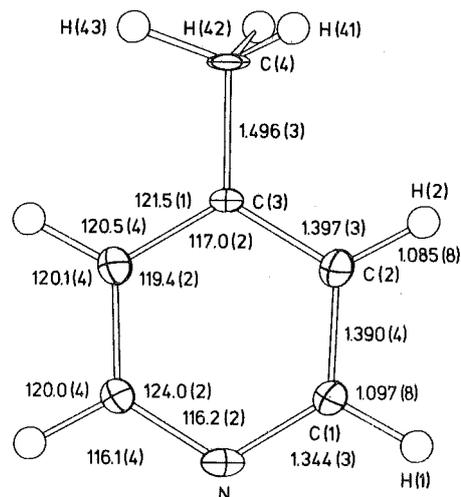


Abb. 2 Darstellung eines Moleküls von  $\gamma$ -Picolin mit Abständen und Winkeln. Die Angaben für die Methylgruppe sind Tab. III zu entnehmen.

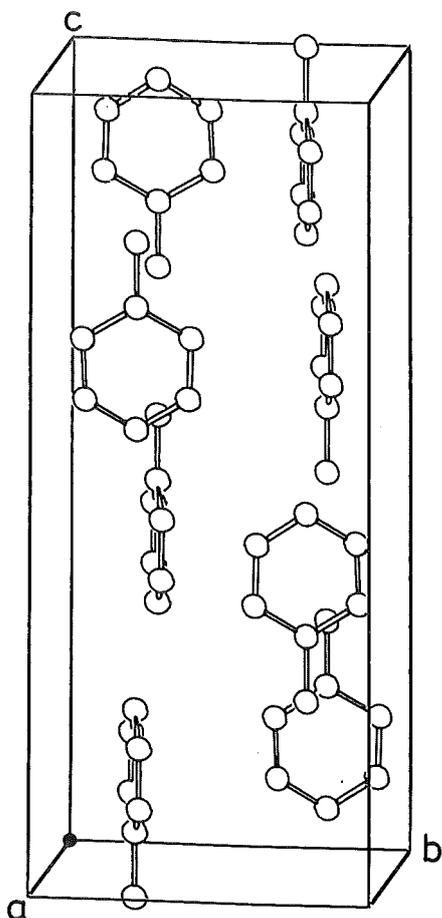


Abb. 3 Elementarzelle mit Inhalt zur Darstellung der Packung.

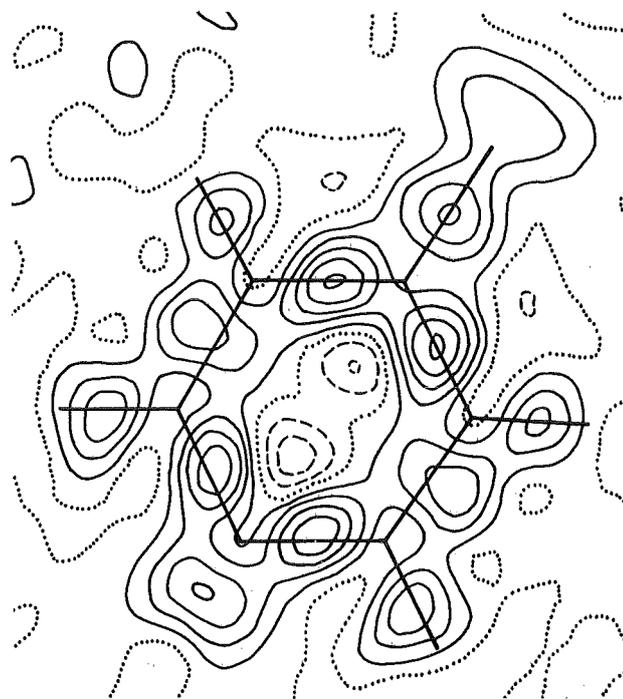


Abb. 4 Elektronendeformationsdichte von  $\gamma$ -Picolin in der Molekülebene. Linienabstand  $0.1 \text{ eA}^{-3}$ . Positive Gebiete sind ausgezogen, negative gestrichelt, die Nulllinien sind punktiert.

Tabelle II. Atomparameter von 4-Methylpyridin (x = Röntgenverfeinerung, n = Neutronenverfeinerung). Die gelisteten Koeffizienten  $U_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren sind nach der Formel  $T = \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot a_i^* \cdot a_j^* \right\}$  berechnet ( $h_1, h_2, h_3 = h, k, l$ ;  $a_1^*, a_2^*, a_3^* = a^*, b^*, c^*$ ), haben die Dimension  $\text{\AA}^2$  und sind mit dem Faktor 100 multipliziert.

| Atom   | Besetzung | x         | y         | z          | $U_{11}$  | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| N      | x         | 0.5       | 0.25      | 0.2001(1)  | 4.1(2)    | 3.2(2)   | 2.4(1)   | 0.2(2)   | 0.0      | 0.0      |
|        | n         | 0.5       | 0.25      | 0.2003(1)  | 3.4(4)    | 3.1(1)   | 1.8(1)   | 0.6(3)   | 0.0      | 0.0      |
| C(1)   | x         | 0.3544(3) | 0.2165(3) | 0.1625(1)  | 3.3(1)    | 3.4(1)   | 3.2(1)   | 0.1(1)   | 0.6(1)   | -0.2(1)  |
|        | n         | 0.3538(3) | 0.2165(3) | 0.1621(2)  | 2.5(1)    | 3.5(1)   | 2.4(1)   | -0.1(1)  | 0.3(1)   | -0.1(1)  |
| C(2)   | x         | 0.3478(3) | 0.2155(3) | 0.0876(1)  | 3.0(1)    | 3.4(1)   | 3.0(1)   | 0.0(1)   | -0.1(1)  | -0.1(1)  |
|        | n         | 0.3473(3) | 0.2151(3) | 0.0875(2)  | 2.4(1)    | 3.0(1)   | 2.4(1)   | -0.1(1)  | 0.0(1)   | -0.1(1)  |
| C(3)   | x         | 0.5       | 0.25      | 0.0487(1)  | 3.4(2)    | 2.4(2)   | 2.7(1)   | 0.2(2)   | 0.0      | 0.0      |
|        | n         | 0.5       | 0.25      | 0.0483(1)  | 2.2(4)    | 3.0(5)   | 1.9(1)   | -0.7(4)  | 0.0      | 0.0      |
| C(4)   | x         | 0.5       | 0.25      | -0.0321(1) | 4.1(2)    | 4.6(2)   | 2.5(1)   | -0.3(2)  | 0.0      | 0.0      |
|        | n         | 0.5       | 0.25      | -0.0320(1) | 4.4(3)    | 3.9(2)   | 1.9(1)   | -0.2(2)  | 0.0      | 0.0      |
| H(1)   | x         | 0.247(3)  | 0.192(3)  | 0.192(1)   | 3.5(6)    |          |          |          |          |          |
|        | n         | 0.235(1)  | 0.189(1)  | 0.1934(3)  | 4.3(3)    | 7.6(4)   | 3.9(3)   | -1.1(3)  | 1.3(2)   | -0.6(3)  |
| H(2)   | x         | 0.236(3)  | 0.189(3)  | 0.063(1)   | 3.5(6)    |          |          |          |          |          |
|        | n         | 0.224(1)  | 0.188(1)  | 0.0602(3)  | 3.5(3)    | 7.3(4)   | 4.7(3)   | -0.8(3)  | -0.5(2)  | -0.6(3)  |
| H(411) | x         | 0.5       | 0.443(7)  | 0.155(6)   | -0.057(2) | 1.2(9)   |          |          |          |          |
|        | n         | 0.25      | 0.471(8)  | 0.124(4)   | -0.056(1) | 3.4(6)   |          |          |          |          |
| H(412) | x         | 0.5       | 0.417(9)  | 0.339(9)   | -0.056(3) | 3.8(14)  |          |          |          |          |
|        | n         | 0.25      | 0.373(7)  | 0.336(6)   | -0.050(1) | 3.8(6)   |          |          |          |          |
| H(413) | x         | 0.5       | 0.619(8)  | 0.258(14)  | -0.049(3) | 5.1(14)  |          |          |          |          |
|        | n         | 0.25      | 0.614(4)  | 0.306(8)   | -0.056(1) | 3.4(6)   |          |          |          |          |
| H(421) | n         | 0.25      | 0.589(6)  | 0.367(7)   | -0.051(1) | 4.0(6)   |          |          |          |          |
| H(422) | n         | 0.25      | 0.371(5)  | 0.273(9)   | -0.054(2) | 4.6(6)   |          |          |          |          |
| H(423) | n         | 0.25      | 0.556(9)  | 0.135(4)   | -0.055(1) | 4.1(6)   |          |          |          |          |

Tabelle I. Experimentelle Daten

|   | Röntgen    | Neutronen |
|---|------------|-----------|
| a [ $\text{\AA}$ ]                            | 7.618(5)   | 7.606(5)  |
| c [ $\text{\AA}$ ]                            | 18.635(10) | 18.62(1)  |
| Raumgruppe                                    | $I4_1/a$   | $I4_1/a$  |
| z   | 8          | 8         |
| T [K]   | 120        | 120       |
| $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]                    | 0.71069    | 1.021(3)  |
| $\sin \theta / \lambda$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ] | 0.65       | 0.7       |
| Anzahl der gem. Reflexe                       | 1795       | 1743      |
| davon symmetrisch unabh.                      | 667        | 783       |
| $R_{int}$ (I)                                 | .062       | .041      |
| Absorptionskorrektur                          | -          | ja        |
| Volumenanteile $V_1/V_2$                      | .79/.21    | .74/.26   |
| Anzahl der Variablen                          | 55         | 76        |
| R(F)  | .059       | .049      |
| $R_w$ (F)                                     | .057       | .043      |

Tabelle III. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in der fehlgeordneten Methyl-Gruppe

|                       |                             |
|-----------------------|-----------------------------|
| C(4)-H(411) : 1.08(3) | C(3)-C(4)-H(411) : 114(1)   |
| C(4)-H(412) : 1.21(5) | C(3)-C(4)-H(412) : 106(1)   |
| C(4)-H(413) : 1.06(3) | C(3)-C(4)-H(413) : 115(1)   |
|                       | H(411)-C(4)-H(412) : 102(3) |
|                       | H(411)-C(4)-H(413) : 110(4) |
|                       | H(412)-C(4)-H(413) : 108(3) |
| C(4)-H(421) : 1.17(5) | C(3)-C(4)-H(421) : 107(1)   |
| C(4)-H(422) : 1.08(4) | C(3)-C(4)-H(422) : 113(2)   |
| C(4)-H(423) : 1.06(4) | C(3)-C(4)-H(423) : 113(1)   |
|                       | H(421)-C(4)-H(422) : 106(4) |
|                       | H(421)-C(4)-H(423) : 106(4) |
|                       | H(422)-C(4)-H(423) : 110(5) |

Die intermolekularen Abstände senkrecht zur c-Achse sind im Bereich der van-der-Waals-Kontakte für aromatische Systeme (N-C(2): 3.685(3)Å). Der kürzeste intermolekulare Abstand, ein C(4)-C(4)'-Abstand, liegt bei 3.462(3)Å (Summe der van-der-Waals-Radien für 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen: 4Å), während der kürzeste N-N-Abstand 4.223(3)Å beträgt (Summe der van-der-Waals-Radien: 3.0Å). Die Ursache für diese ungewöhnlich kurzen bzw. langen Abstände ist in den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu suchen, die parallel zur c-Achse auftreten.  $\gamma$ -Picolin weist ein relativ hohes Dipolmoment von 2.60 D auf, Pyridin selbst hat ein Dipolmoment von 2.21 D /2/.

Die X-N-Synthese (Abb. 4), in die die experimentellen Ergebnisse der Röntgen- und Neutronenanalysen eingehen, gibt die Elektronendichteverteilung des Moleküls wieder. Sie führt zu Aussagen über die Ladungsverteilung in den chemischen Bindungen. Bis auf die Dichteverteilung in der Methylgruppe, deren H-Atome fehlgeordnet sind, werden alle Bindungsverhältnisse gut wiedergegeben. Auch das "einsame" Elektronenpaar am N hebt sich mit 0.4 Elektronen/Å deutlich ab. Insgesamt bestätigen unsere Resultate, das  $\gamma$ -Picolin im Ring die Dichteverteilung des schwach gestörten aromatischen Pyridins wiedergibt.

Es ist bemerkenswert, daß auch mit Daten von verzwilligten Kristallen Elektronendichteverteilungen mit guter Genauigkeit untersucht werden können.

#### Referenzen

- /1/ B.Bak et. al. J. mol. spectrosc. 2, 361 (1958)
- /2/ C.W.N. Cumper, A.I. Vogel, S. Walker, J. chem. Soc., 3621 (1956)

#### 13.2.2 3-Hydroxypyridin

*H. Guth und U. Ohms*

Zur Strukturaufklärung von 3-Hydroxypyridin wurden Kristalle für Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen aus äthanolischer Lösung gezogen. Aus Simon-Guinier-Aufnahmen wurde gefunden, daß bis 100 K keine Phasenumwandlung auftritt. Für die geplante Elektronendichtebestimmung ist eine Untersuchung bei tiefen Temperaturen im Bereich von 100 K bis 120 K erforderlich.

Tabelle I. Experimentelle Daten

|                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Kristallsystem                        | monoklin              |
| Raumgruppe, Z                         | P2 <sub>1</sub> /c, 8 |
| a [Å]                                 | 7.709 (3)             |
| b [Å]                                 | 7.067 (3)             |
| c [Å]                                 | 17.989 (6)            |
| β [°]                                 | 99.5 (2)              |
| Wellenlänge λ [Å]                     | 0.71069               |
| Meßbereich sin θ/λ [Å <sup>-1</sup> ] | 0.59                  |
| Scanmethode                           | ω/2θ                  |
| gemessene Reflexe                     | 5545                  |
| unabhängige Reflexe                   | 1675                  |
| beobachtete Reflexe                   | 968                   |
| R <sub>1</sub> -Wert aus Mittelung    | 0.029                 |
| Anzahl der Parameter                  | 157                   |
| R <sub>F</sub> /R <sub>FW</sub>       | 0.046/0.059           |

Erste Messungen bei Raumtemperatur wurden am P3/FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe bzw. am Stoe-Vierkreisdiffraktometer der Universität Marburg durchgeführt (Tab. I). Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Über 'Direkte Methoden' (MULTAN80 /1/ im Röntgenfall bzw. SHELXTL /2/ im Neutronenfall) wurde die Struktur gelöst. Die Verfeinerungen ergaben folgende R-Werte: 0.089 (Neutronen), 0.046 (Röntgen). Da bisher nur eine vorläufige Auswertung der Neutronendaten (keine Absorptionskorrektur) vorliegt, werden in Tab. I und Tab. II nur die Parameter aus der abschließenden Verfeinerung der Röntgenuntersuchung gezeigt.

Tabelle II. Atomparameter von 3-Hydroxypyridin aus der Röntgenverfeinerung.

Die gelisteten Koeffizienten U<sub>ij</sub> der anisotropen Temperaturfaktoren sind nach der Formel  $T = \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot a_i^* \cdot a_j^* \right\}$  berechnet mit  $h_1, h_2, h_3 = h, k, l$ ;  $a_1^*, a_2^*, a_3^* = a^*, b^*, c^*$ , haben die Dimensionen Å<sup>2</sup> und sind mit dem Faktor 100 multipliziert.

| Atom | x           | y           | z          | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|-------------|-------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N1   | -0.0928 (3) | 0.0780 (3)  | 0.6474 (1) | 4.95 (11)       | 5.57 (14)       | 4.80 (16)       | 0.08 (09)       | -0.28 (10)      | 0.51 (09)       |
| C12  | 0.0833 (3)  | 0.0786 (3)  | 0.6567 (1) | 4.70 (11)       | 4.99 (14)       | 3.71 (15)       | -0.05 (10)      | -0.09 (11)      | 0.21 (10)       |
| C13  | 0.1872 (3)  | 0.0917 (4)  | 0.7267 (1) | 4.24 (10)       | 4.70 (14)       | 3.76 (15)       | 0.05 (10)       | 0.19 (10)       | 0.14 (10)       |
| C14  | 0.1063 (3)  | 0.1067 (3)  | 0.7898 (1) | 5.36 (12)       | 5.22 (15)       | 4.01 (16)       | -0.31 (10)      | 0.72 (10)       | -0.52 (11)      |
| C15  | -0.0746 (3) | 0.1055 (3)  | 0.7801 (1) | 5.63 (12)       | 5.88 (15)       | 5.46 (16)       | -0.10 (11)      | 2.41 (11)       | 0.29 (10)       |
| C16  | -0.1703 (3) | 0.0913 (4)  | 0.7084 (1) | 4.84 (12)       | 5.40 (15)       | 6.56 (15)       | 0.23 (10)       | 0.57 (11)       | 0.38 (11)       |
| O1   | 0.3637 (2)  | 0.0910 (3)  | 0.7303 (1) | 4.37 (10)       | 9.31 (14)       | 4.07 (14)       | -0.37 (10)      | 0.27 (10)       | 0.28 (09)       |
| N2   | 0.5429 (3)  | 0.0995 (3)  | 0.8711 (1) | 4.07 (11)       | 8.30 (15)       | 4.33 (15)       | -0.49 (10)      | 0.11 (10)       | -0.60 (10)      |
| C22  | 0.5854 (3)  | 0.2629 (4)  | 0.9067 (1) | 4.00 (11)       | 6.70 (15)       | 4.27 (16)       | 1.10 (11)       | 0.01 (11)       | 0.44 (10)       |
| C23  | 0.6985 (3)  | 0.2719 (3)  | 0.9752 (1) | 4.29 (11)       | 4.81 (14)       | 3.87 (16)       | -0.37 (11)      | 0.07 (11)       | 0.31 (11)       |
| C24  | 0.7678 (3)  | 0.1055 (3)  | 1.0073 (1) | 5.43 (11)       | 5.37 (14)       | 4.10 (15)       | 0.40 (11)       | 0.01 (11)       | 0.48 (11)       |
| C25  | 0.7207 (3)  | -0.0638 (4) | 0.9713 (1) | 6.01 (12)       | 5.54 (15)       | 5.57 (16)       | 0.24 (10)       | 0.81 (11)       | -0.56 (11)      |
| C26  | 0.6077 (3)  | 0.0613 (4)  | 0.9023 (1) | 5.16 (12)       | 6.60 (16)       | 5.70 (16)       | -0.70 (11)      | 1.14 (11)       | -1.03 (11)      |
| O2   | 0.7349 (2)  | 0.4442 (2)  | 1.0062 (1) | 7.12 (11)       | 4.76 (14)       | 5.36 (15)       | 0.16 (10)       | -0.94 (10)      | 0.25 (10)       |
| H12  | 0.142 (4)   | 0.069 (4)   | 0.610 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H14  | 0.185 (4)   | 0.124 (5)   | 0.841 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H15  | -0.135 (4)  | 0.114 (5)   | 0.827 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H16  | -0.308 (4)  | 0.086 (5)   | 0.695 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H22  | 0.535 (4)   | 0.388 (5)   | 0.884 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H24  | 0.846 (4)   | 0.114 (5)   | 1.057 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H25  | 0.771 (4)   | -0.200 (5)  | 0.990 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H26  | 0.571 (4)   | -0.194 (5)  | 0.875 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H1   | 0.435 (4)   | 0.093 (5)   | 0.785 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
| H2   | 0.782 (4)   | 0.435 (5)   | 1.062 (2)  | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |

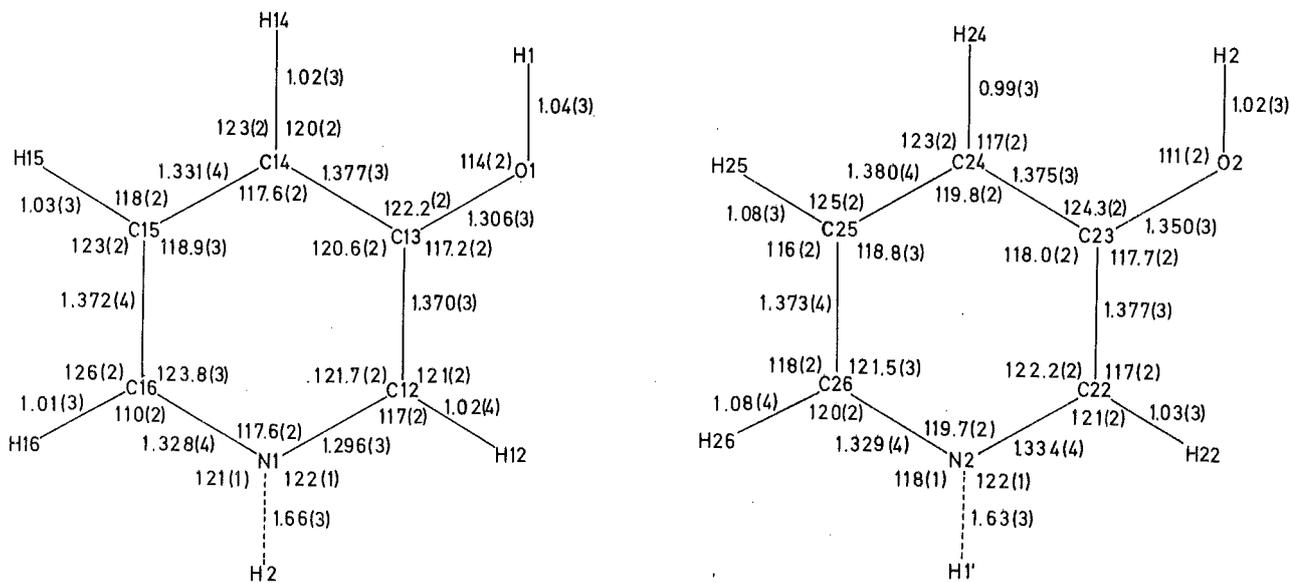


Abb. 1 Moleküle der asymmetrischen Einheit von 3-Hydroxypyridin mit Abständen und Winkeln

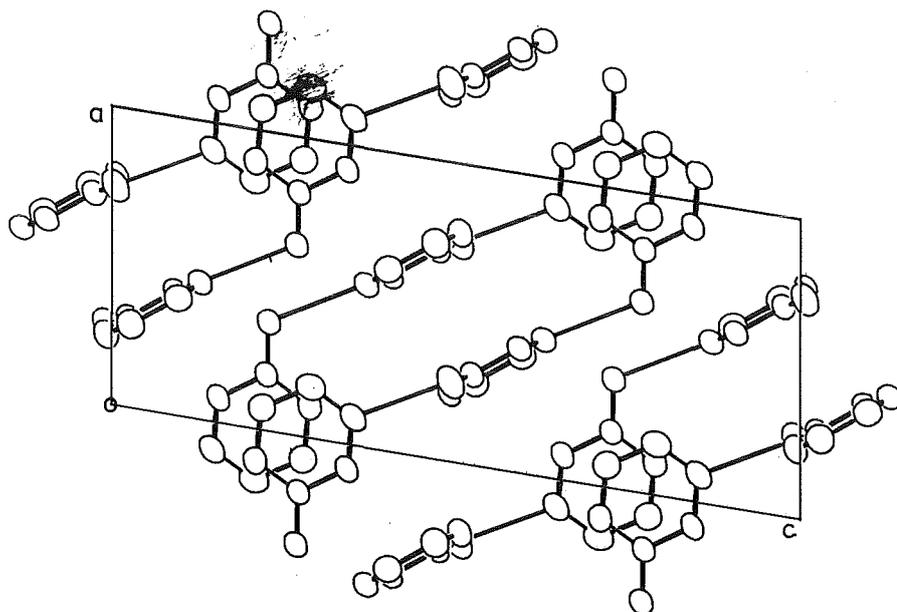


Abb. 2 Packungsplot, Darstellung der Verkettung der Moleküle

Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit sind beide aufgrund ihrer Bindungsabstände im Ring eindeutig als aromatisch anzusehen; sie unterscheiden sich jedoch in ihren C(3)-O Abständen (Abb. 1). Über Wasserstoffbrücken vom Typ N...H-O sind die beiden Moleküle verknüpft und in Ketten ausgerichtet (Abb. 2). Die Abstände N(1)-O(2) und N(2)-O(1) sind mit 2.667Å bzw. 2.669Å etwa gleich lang.

#### Referenzen

- /1/ P. Main; MULTAN80, Dept. of Physics, University of York, England (1980)
- /2/ G.M. Sheldrick; Programmsystem, priv. Mitteilung (1980)

### 13.2.3 $\alpha$ -Pyridon

*U. Ohms, H. Guth, W. Treutmann*

Die Struktur von  $\alpha$ -Pyridon wurde 1953 von B. Penfold /1/ aufgeklärt. Eine erneute Untersuchung bei Raumtemperatur sollte das Strukturmodell überprüfen und der Vorbereitung für eine Elektronendichtebestimmung bei tiefen Temperaturen dienen.

Für die Röntgenbeugungsuntersuchung wurde ein aus der Schmelze nach der Bridgeman-Methode gezogener Kristall verwendet, dessen Reflexintensitäten auf dem Philipps-PW1100-Vierkreisdiffraktometer der Universität Marburg gemessen wurden. Für das Neutronenbeugungsexperiment am P110/FR2 wurde ein aus methanolischer Lösung gezogener Kristall benutzt. Angaben zu den Experimenten sind in Tabelle I zusammengestellt.

Das von Penfold angegebene Strukturmodell wurde zwar von uns bestätigt und verbessert, es entspricht aber nicht der Standardaufstellung in der Raumgruppe  $P2_1^2 2_1^2$ , auf die wir uns beziehen. Die konventionellen Parameter (x,y,z) lassen sich wie folgt berechnen:

Tabelle I. Experimentelle Daten

|   |   |             |
|---|---|-------------|
| Kristallsystem  | orthohombisch                                     |             |
| Raumgruppe, Z   | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , 4 |             |
|   | Röntgen   | Neutronen   |
| a [Å]   | 13.657(4)   | 13.645(7)   |
| b [Å]   | 5.912(2)  | 5.900(3)    |
| c [Å]   | 5.701(2)  | 5.692(3)    |
| Wellenlänge λ [Å]   | 0.71069   | 0.9203      |
| Meßbereich sin θ/λ [Å <sup>-1</sup> ]                                 | 0.81  | 0.70        |
| Scanmethode   | ω/2θ  | ω           |
| gemessene Reflexe   | 6548  | 1810        |
| unabhängige Reflexe   | 1030  | 789         |
| beobachtete Reflexe   | 647   | 625         |
| Kriterium "x" für "beobachtet" (I <sub>Obs</sub> x <sup>*</sup> σ(i)) | 2.0   | 2.5         |
| R <sub>1</sub> -Wert aus der Mittelung                                | 0.025   | 0.056       |
| Anzahl der Parameter  | 64  | 110         |
| R <sub>F</sub> /R <sub>FW</sub>                                       | 0.034/0.036                                       | 0.041/0.039 |

Tabelle II. Atomparameter von α-Pyridon (x: Röntgen, n: Neutronen). Die gelisteten Koeffizienten U<sub>ij</sub> der anisotropen Temperaturfaktoren sind nach der Gleichung  $T = \exp \left\{ - 2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot a_i^* \cdot a_j^* \right\}$  berechnet ( $h_1, h_2, h_3 = h, k, l$ ;  $a_1^*, a_2^*, a_3^* = a^*, b^*, c^*$ ), haben die Dimensionen Å<sup>2</sup> und sind mit dem Faktor 100 multipliziert.

| Atom | x           | y          | z          | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|-------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N    | x 0.3084(1) | 0.2126(3)  | 0.6726(3)  | 3.04(6)         | 3.38(7)         | 3.70(7)         | -0.29(6)        | 0.14(7)         | 0.43(6)         |
|      | n 0.3083(1) | 0.2129(3)  | 0.6728(3)  | 2.45(7)         | 3.05(8)         | 3.45(8)         | -0.59(7)        | 0.10(7)         | 0.60(8)         |
| O    | x 0.3486(1) | 0.0506(3)  | 0.3207(3)  | 4.47(8)         | 4.53(8)         | 5.02(9)         | -0.90(8)        | -0.10(8)        | -1.13(9)        |
|      | n 0.3479(2) | 0.0510(6)  | 0.3223(6)  | 3.76(14)        | 4.31(15)        | 4.67(16)        | -0.71(14)       | -0.11(15)       | -1.27(17)       |
| C(2) | x 0.3619(1) | 0.2069(3)  | 0.4675(3)  | 3.01(7)         | 3.44(8)         | 3.44(8)         | -0.25(8)        | -0.38(8)        | 0.11(8)         |
|      | n 0.3614(2) | 0.2055(4)  | 0.4683(4)  | 2.42(9)         | 2.77(10)        | 3.13(11)        | -0.37(9)        | -0.35(10)       | 0.01(11)        |
| C(3) | x 0.4306(1) | 0.3874(3)  | 0.4389(3)  | 3.18(8)         | 4.29(10)        | 3.19(8)         | -0.77(9)        | 0.00(9)         | 0.32(9)         |
|      | n 0.4305(2) | 0.3879(5)  | 0.4389(4)  | 2.57(10)        | 3.77(13)        | 2.81(12)        | -0.97(11)       | 0.12(10)        | 0.24(11)        |
| C(4) | x 0.4380(1) | 0.5537(3)  | 0.6034(3)  | 3.57(8)         | 3.91(9)         | 3.96(9)         | -0.80(10)       | 0.34(9)         | 0.44(9)         |
|      | n 0.4381(2) | 0.5550(5)  | 0.6026(5)  | 3.01(11)        | 3.36(12)        | 3.31(13)        | -1.22(11)       | -0.15(10)       | 0.20(10)        |
| C(5) | x 0.3801(1) | 0.5526(3)  | 0.8082(4)  | 4.18(9)         | 4.15(9)         | 3.79(9)         | -0.16(9)        | -0.32(9)        | -0.52(9)        |
|      | n 0.3795(2) | 0.5533(5)  | 0.8081(5)  | 3.51(12)        | 3.54(12)        | 3.17(12)        | -0.47(11)       | -0.19(12)       | -0.44(12)       |
| C(6) | x 0.3166(1) | 0.3785(3)  | 0.8376(3)  | 3.75(9)         | 4.26(10)        | 3.28(7)         | 0.18(9)         | 0.35(9)         | 0.25(9)         |
|      | n 0.3166(2) | 0.3784(5)  | 0.8371(5)  | 2.85(10)        | 3.77(12)        | 2.92(12)        | 0.04(10)        | 0.43(10)        | 0.37(12)        |
| H(N) | x 0.2610    | 0.0864     | 0.6987     | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
|      | n 0.2572(4) | 0.0872(9)  | 0.7054(10) | 3.92(24)        | 4.25(26)        | 5.71(30)        | -1.10(24)       | 0.39(26)        | 0.76(29)        |
| H(3) | x 0.4714    | 0.3905     | 0.2938     | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
|      | n 0.4756(5) | 0.3871(13) | 0.2808(10) | 5.31(32)        | 7.70(44)        | 4.42(30)        | -2.15(34)       | 1.61(26)        | -0.06(33)       |
| H(4) | x 0.4854    | 0.6787     | 0.5771     | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
|      | n 0.4918(5) | 0.6905(11) | 0.5779(13) | 6.31(35)        | 5.96(35)        | 6.85(35)        | -3.96(34)       | 0.12(33)        | -0.16(34)       |
| H(5) | x 0.3843    | 0.6743     | 0.9287     | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
|      | n 0.3868(5) | 0.6850(12) | 0.9403(12) | 7.07(38)        | 5.86(36)        | 5.56(34)        | -0.87(34)       | 0.11(33)        | -2.18(34)       |
| H(6) | x 0.2756    | 0.3755     | 0.9824     | 6.33            |                 |                 |                 |                 |                 |
|      | n 0.2692(5) | 0.3564(13) | 0.9922(11) | 5.86(34)        | 7.67(42)        | 4.62(29)        | -0.27(33)       | 2.32(27)        | 0.17(33)        |

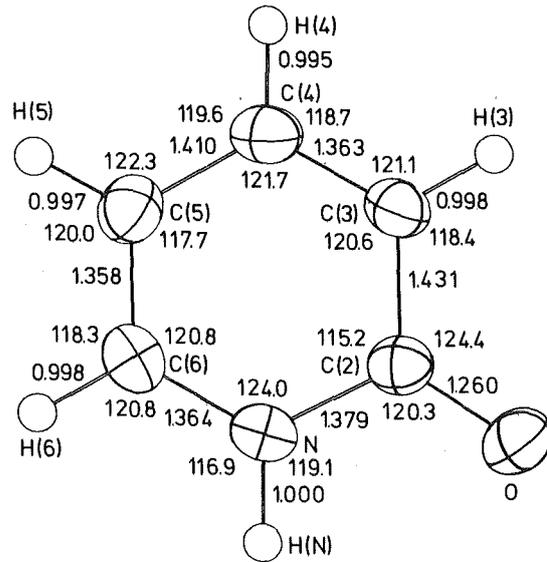


Abb. 1 Molekülplot von  $\alpha$ -Pyridon mit Abständen und Winkeln

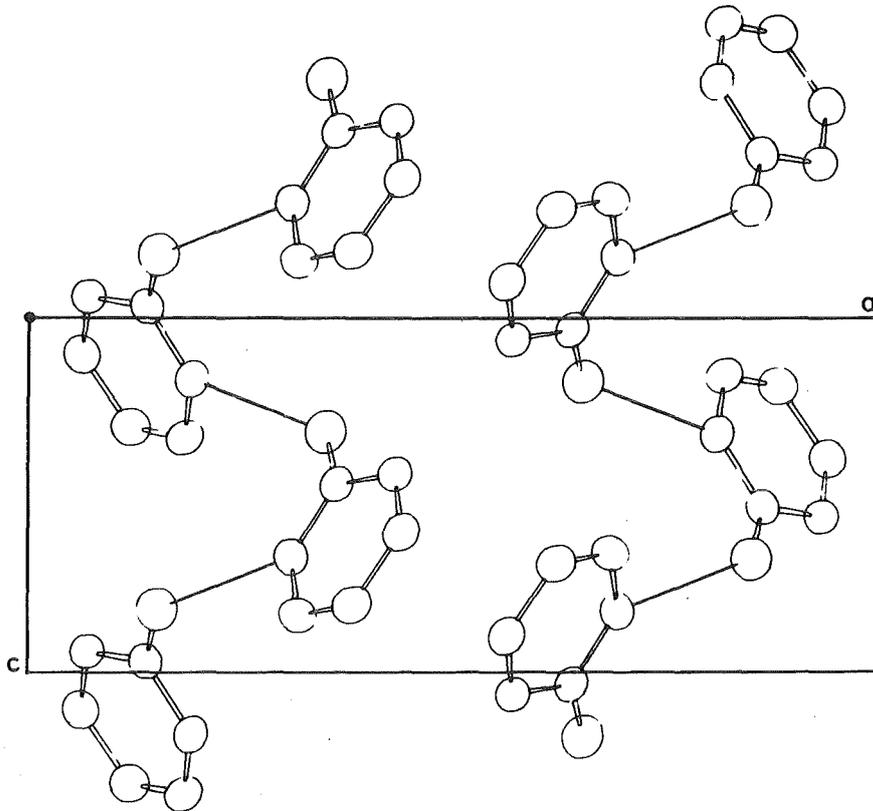


Abb. 2 Packungsplot, Darstellung der Verknüpfung der Moleküle

$$x = x_p + 1/4$$

$$y = -y_p + 1/2$$

$$z = z_p + 1/4$$

Tabelle II enthält die Lageparameter und die thermischen Parameter der abschließenden Verfeinerungen, die Wasserstofflagen wurden im Röntgenfall berechnet und festgehalten. Im Neutronenfall wurde die Struktur mit Hilfe der "direkten Methoden" des Programmsystems "SHELXTL" /2/ neu bestimmt und verfeinert. Die Wasserstoffe wurden in einer Differenzfouriersynthese gefunden und bei der Verfeinerung anisotrop freigegeben.

Das Molekül liegt im kristallinen Zustand eindeutig in der Ketoform 1 vor.



Die Bindungsabstände (Abb. 1) belegen die Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen im Ring. Am Stickstoff wurde ein Wasserstoffatom lokalisiert. Wie für protonierte Pyridinderivate erwartet /3/, ist der Winkel am N-Atom im Ring deutlich größer als  $120^\circ$ . Die Moleküle sind untereinander über "N-H...O"-Wasserstoffbrücken zu Ketten verknüpft (N...O:  $2.783(2)\text{\AA}$ , H...O:  $1.840\text{\AA}$ ,  $\angle$  NHO:  $156^\circ$ ). Abb. 2 zeigt diese Verknüpfung.

#### Referenzen

- /1/ B. Penfold; Acta Cryst. 6, 591 (1953)
- /2/ G.M. Sheldrick; Programmsystem, priv. Mitteilung (1980)
- /3/ A. Kvick, S.S. Booles; Acta Cryst. B28, 3405 (1972)

#### 13.2.4 $\alpha$ -Thiopyridone: X-ray and neutron diffraction study

*U. Ohms, H. Guth, A. Kutoglu, C. Scheringer*

*Acta Cryst., in press*

##### Abstract

$\alpha$ -Thiopyridone,  $C_5H_5NS$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.107(2)$ ,  $b = 6.325(2)$ ,  $c = 14.382(4)\text{\AA}$ ,  $\beta = 103.0(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Penfold's (1953) *Acta Cryst.* 6, 707-713, determination of the crystal structure ( $R = 0.10$ ) was confirmed. But the existence of the tautomeric thione form could now unequivocally be proved by the much higher accuracy of our parameters ( $R = 0.029$  for 884 independent X-ray data,  $R = 0.023$  for 949 independent neutron data) and by locating the H atoms.

#### 14. Strukturuntersuchung der kubischen Phase von Rubidiumcyanid

*K.-D. Ehrhardt, G. Heger<sup>a</sup>*

*Institut für Festkörperphysik der Kernforschungsanlage Jülich*

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

Bei Raumtemperatur und bis herab zu 132 K besitzt RbCN Kochsalzstruktur ( $Fm\bar{3}m - O_h^5$ ) mit einer Gitterkonstanten von  $6.84\text{\AA}$  (300 K). Diese Struktur impliziert kubische Symmetrie auch an den Plätzen der linearen  $CN^-$ -Molekülonen und somit Orientierungsunordnung. Die Molekülsymmetrie ist viel niedriger als die Punktsymmetrie, die nur im Mittel durch eine Zufallsverteilung der Molekülorientierung in verschiedene äquivalente Richtungen erfüllt sein kann. Unterhalb 132 K nimmt RbCN eine monokline Struktur mit orientierungsgeordneten  $CN^-$ -Ionen an. Es gilt als sicher, daß sich die  $CN^-$ -Gruppen in die  $[111]$ -Richtung der kubischen Phase einstellen. Dies steht im Gegensatz zu NaCN und KCN, die beide eine orthorhombische Struktur unterhalb der orientierungsungeordneten Phase mit einer Orientierung in die  $[110]$ -Richtung annehmen. Diese Phase ist bei allen drei Cyaniden bezüglich der C-N Ausrichtung "Kopf-Schwanz"-ungeordnet. Diese Unordnung wird in KCN und NaCN durch einen zweiten Phasenübergang bei tieferer Temperatur aufgehoben.

Das Hauptziel der hier beschriebenen Messung ist die Bestimmung der Orientierungswahrscheinlichkeit (orientational probability distribution function pdf) der  $\text{CN}^-$ -Ionen in der orientierungsungeordneten Phase des RbCN. Um einen gewissen Einblick in die Temperaturabhängigkeit der pdf zu bekommen, wurden die Daten bei zwei Temperaturen gemessen (150 K und RT, d.h. nahe dem Phasenübergang zur orientierungsgeordneten Phase und weit davon entfernt). Die gleichen Temperaturen wurden bei der Messung der Phonondispersion von RbCN /1/ benutzt, so daß ein direkter Vergleich der Resultate möglich ist.

Für dieses Experiment am Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 wurde ein würfelförmiger Kristall mit 3.5 mm Kantenlänge und einer Mosaikbreite von  $1/3^\circ$  benutzt. Die Messung mit einer Einfallswellenlänge von  $0.92 \text{ \AA}$  lieferte bei Raumtemperatur 160, bei 150 K 180 Reflexe, von denen je 46 nicht symmetrieäquivalent waren. Bei beiden Temperaturen wurden Reflexe bis zur 9. Ordnung (d.h. bis zu einem Streuvektorbetrag von  $9.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) beobachtet. Auffallend ist die Tatsache, daß die Intensität von ggg-Reflexen (d.h. h,k und l gerade) mit wachsendem  $Q^2$  viel schneller abfällt als dies bei uuu-Reflexen der Fall ist.

Die Auswertung der Daten wurde auf der Basis der Arbeiten /2-4/ über die Strukturanalyse bei ungeordneten Kristallen unter Verwendung der in /5/ hergeleiteten Ausdrücke durchgeführt, d.h. es wird für den Strukturfaktor F geschrieben:

$$F(\vec{Q}) = \exp(-W(\vec{Q})) \exp(i\vec{Q}\vec{X}) \sum_K F_k(\vec{Q})$$

Dabei bedeutet  $\exp(-W(\vec{Q}))$  den Debye-Waller-Faktor,  $\vec{Q}(hkl)$  den Streuvektor ausgedrückt in Gitterparametern und Miller'schen Indizes hkl; die  $F_k(\vec{Q})$  beinhalten die Einflüsse der Rotationen (der  $\text{CN}^-$ -Gruppen) und deren Kopplung an die Translationen. Die  $F_k$  werden in die kubischen Harmonischen  $K_{lm}$  entwickelt, die unter Anwendung aller Punktsymmetrieoperationen am Platz des Molekülschwerpunkts invariant sind. In der Datenanalyse wurden je 43 Reflexe berücksichtigt. Als Parameter wurden eingeführt: ein Skalenfaktor, ein Parameter für eine Korrektur der sekundären Extinktion, je ein gemittelttes Quadrat der Auslenkungen für  $\text{Rb}^+$  und  $\text{CN}^-$ , die Länge der Hantel 2d und drei Entwicklungskoeffizienten  $c_{41}^{(0)}$ ,  $c_{61}^{(0)}$ ,  $c_{81}^{(0)}$  für die kubisch Harmonischen Funktionen  $K_{41}$ ,  $K_{61}$  und  $K_{81}$ .

Bei den RT-Daten konnte auf eine Extinktionskorrektur verzichtet werden, wenn der stärkste Reflex in der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurde. Den optimalen Fit erhielt man bei festem  $c_{81}^{(0)} = 0$  mit einem  $R_w = 0.054$  und

$\chi^2 = 2.9$ . Bei 150 K wurde der optimale Fit mit Extinktionskorrektur und festem  $c_{61}^{(0)} = c_{81}^{(0)} = 0$  und einem  $R_w$ -Wert von 0.050 mit  $\chi^2 = 2.0$  erhalten. Die Ergebnisse der Datenanpassung sind in Tab. I zusammengefaßt. In beiden Fällen ergibt sich im Einklang mit Rückschlüssen aus der Phonondispersion /1/, daß die  $CN^-$ -Gruppe vorwiegend in  $[111]$ -Richtung orientiert ist; das Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt in der  $[100]$ -Richtung. Die anisotrope Aufenthaltswahrscheinlichkeit (s. Abb. 1 und 2) der  $CN^-$ -Hantel ist als Ursache für den Intensitätsunterschied zwischen  $uuu$ -Reflexen und  $ggg$ -Reflexen mit gleichem  $Q$  anzusehen. Bezüglich des Einflusses der thermisch diffusen Streuung und weiterer Diskussionen sei auf /1/ verwiesen.

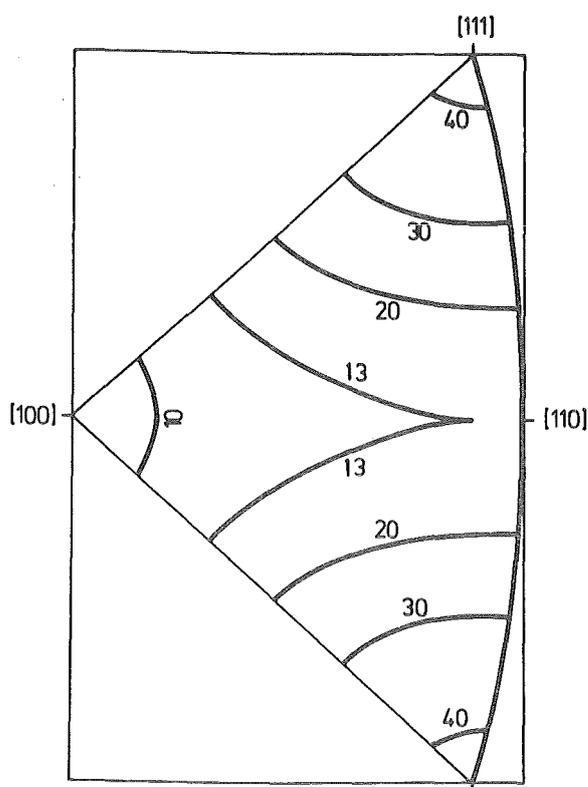


Abb. 1 Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $CN^-$ -Hantel bei 300 K (experimentell)

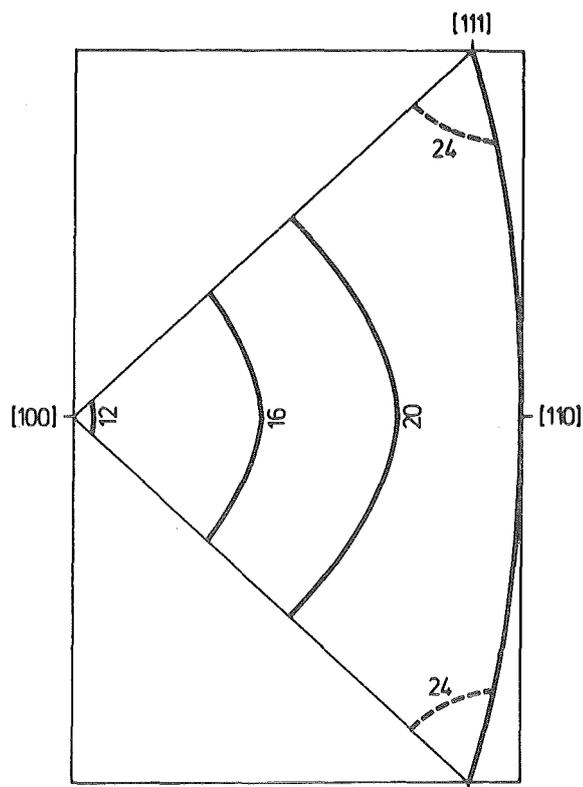


Abb. 2 Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $CN^-$ -Hantel bei 150 K (experimentell)

In den Figuren, die eine stereographische Darstellung der pdf sind, bedeuten 20 Einheiten eine isotrope Verteilung, Zahlen  $< 20$  ( $> 20$ ) eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die kleiner (größer) als im isotropen Fall ist.

Tabelle I. Resultate der Strukturverfeinerung von RbCN

|  | 150 K               | 300 K               |
|--|---------------------|---------------------|
| Skalenfaktor                                     | $28.16 \pm 0.62$    | $24.03 \pm 0.65$    |
| Extinktion                                       | $0.039 \pm 0.009$   | ---                 |
| $\langle u^2 \rangle_{\text{Rb}} [\text{\AA}^2]$ | $0.0643 \pm 0.0007$ | $0.0633 \pm 0.0008$ |
| $\langle u^2 \rangle_{\text{CN}} [\text{\AA}^2]$ | $0.0590 \pm 0.0013$ | $0.0634 \pm 0.0011$ |
| Hantellänge/2 [ $\text{\AA}$ ]                   | $0.5911 \pm 0.0015$ | $0.5854 \pm 0.0015$ |
| $c_{41}^{(0)}$                                   | $-0.151 \pm 0.024$  | $-0.350 \pm 0.027$  |
| $c_{61}^{(0)}$                                   | 0                   | $0.51 \pm 0.22$     |
| $c_{81}^{(0)}$                                   | 0                   | 0                   |
| $R_w$  | 0.050               | 0.054               |
| $\chi^2$   | 2.0                 | 2.9                 |

Referenzen

- /1/ K.-D. Ehrhardt, Dissertation Universität des Saarlandes, Jül-Report 1713 der KFA Jülich (1981)
- /2/ K. Kurki-Suonio, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A4, 241 (1967)
- /3/ R.S. Seymour, A.W. Pryor, Acta Cryst. B26, 1487 (1970)
- /4/ W. Press, A. Hüller, Acta Cryst. A29, 252 (1973)
- /5/ W. Press, H. Grimm, A. Hüller, Acta Cryst. A35, 881 (1979)

15. Strukturuntersuchung des eindimensionalen Ionenleiters  $\beta$ -Eukryptit mit Neutronen

G. Steinmann<sup>a,b</sup>, G. Heger<sup>b</sup>, H. Wondratschek<sup>a</sup>

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

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

Der  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) gehört wegen seiner hohen Li-Ionenleitfähigkeit von  $0,1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  parallel zur c-Achse bei  $600^\circ \text{C}$  /1/ zu den sogenannten schnellen Ionenleitern. Wegen seiner bedeutend geringeren Leitfähigkeit von

$2 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{cm})^{-1}$  senkrecht zur c-Achse ist  $\beta$ -Eukryptit ein typischer eindimensionaler Ionenleiter. Zur Untersuchung des Leitungsmechanismus wurde eine Strukturbestimmung bei  $770^\circ \text{C}$  mit Neutronen der Wellenlänge  $\lambda = 1.0202 \text{ \AA}$  durchgeführt, um Aussagen über die Li-Verteilung bei dieser hohen Temperatur zu erhalten.

Der verwendete  $^7\text{Li}$ -reine Kristall war am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart nach der Fluxmethode gezüchtet worden /1/. Mit demselben Kristall hatte bereits Guth /2/ eine Strukturbestimmung der Tieftemperaturmodifikation bei Raumtemperatur und der Hochtemperaturmodifikation bei  $530^\circ \text{C}$  durchgeführt.

Die Verfeinerung der Zellparameter erfolgte bei einer Temperatur von  $770,5(1)^\circ \text{C}$  mit 23 Reflexen:  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $a = b = 6.270(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.011(1) \text{ \AA}$ . Insgesamt wurden in einem Bereich  $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$  1340 Reflexintensitäten (einschließlich der Standardreflexe) mit  $-6 \leq h \leq 7$ ,  $-7 \leq k \leq 6$ ,  $0 \leq l \leq 16$  gemessen, davon 861 mit  $I > 3 \cdot \sigma(I)$ .

Durch Korrektur anisotroper Extinktionseffekte, bei der für die Winkelverteilung der Mosaikblöcke eine Lorentzverteilung angenommen wurde /4/, konnte der interne R-Wert der Mittelung von 0.086 auf 0.053 verbessert werden. Aus den elastischen Konstanten von Hochquarz bei  $600^\circ \text{C}$  /5/ wurde der TDS-Anteil 1. Ordnung an der gesamten Reflexintensität nach der Methode von Skelton und Katz /6/ ermittelt. Für den maximalen Beugungswinkel  $\theta$  von  $50^\circ$  ergab sich ein TDS-Anteil von 0.18. - Beide Korrekturen (anisotrope Extinktion und TDS) wurden mit dem Programmsystem Prometheus /7/ durchgeführt.

Bei den ebenfalls mit dem Programmsystem Prometheus durchgeführten Strukturverfeinerungen wurde der mit der reziproken Varianz  $1/\sigma^2(F_{\text{obs}})$  gewichtete R-Wert ( $R_w$ ) minimiert. Das Temperaturfaktormodell  $T(h) = \exp(-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , ( $\langle u^2 \rangle$  = mittlere quadratische Auslenkung) beschreibt eine harmonische Wärmebewegung der Atome; d.h. eine gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(u)$ . Anharmonische Effekte bei der Wärmebewegung der Atome können bei der Strukturverfeinerung durch eine modifizierte Verteilung berücksichtigt werden. Dabei wird die Verteilung als Gram-Charlier- oder Edgeworth-Reihe angesetzt, die im Grenzfall niedriger Temperatur in eine Gaußverteilung übergeht.

In der Struktur der Hochtemperaturmodifikation von  $\beta$ -Eukryptit, aufgestellt in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_222$ , sind folgende Li-Lagen zu diskutieren:

|        |            |            |                            |
|--------|------------|------------|----------------------------|
| $Li_S$ | $0,0,0;$   | $0,0,1/3;$ | $0,0,2/3;$                 |
| $Li_A$ | $0,0,1/6;$ | $0,0,1/2;$ | $0,0,5/6;$ siehe auch /3/. |

Die mittleren quadratischen Auslenkungen der Li-Lagen sind ungewöhnlich groß ( $U_{33}(Li_S) = 0,07(1)\text{\AA}^2$ ,  $U_{33}(Li_A) = 1,2(5)\text{\AA}^2$ ) und mit starken Fehlern behaftet. Zwischen den Strukturparametern der Lithiumatome treten bei der Verfeinerung starke Korrelationen auf (z.B. 86.4% bei  $PP(Li_S)$  mit  $U_{33}(Li_A)$ ). Mit den verschiedenen Reihenentwicklungen modifizierte Temperaturfaktormodelle ergaben kein signifikant besseres Strukturmodell als die Verfeinerung in harmonischer Näherung ( $R_w = 0.023$ ). Es traten starke Korrelationen zwischen den  $U_{ij}$  und den Tensorkoeffizienten höherer Ordnung auf (keine Trennung von harmonischen und anharmonischen Anteilen der Temperaturbewegung möglich).

Die auftretenden Schwierigkeiten sind wahrscheinlich auf folgende Ursachen zurückzuführen:

In den Modellen wurden nur isolierte Atome (Potentiale) berücksichtigt.

Dementsprechend können starke Delokalisierungen bzw. Überlappungen der Lithiumatome nicht mehr beschrieben werden.

Korrelationen der Lithiumatome entlang den Kanälen parallel zur c-Achse (z.B. eine Fehlordnung wie in /8/ angenommen) wurden bisher ebenfalls nicht berücksichtigt.

Ein zentrosymmetrischer Fourierschnitt  $\rho(0,y,z)$  ermöglichte bezüglich der Lithiumverteilung folgende Aussagen:

- a) Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Atomlage  $Li_S$   $0,0,0$  ist bedeutend größer als die der Atomlage  $Li_A$   $0,0,1/6$ .
- b) Es gibt keinen weiteren Ort negativer Streudichte, der sich deutlich vom Untergrund abhebt. Es gibt also keine weitere definierte Atomlage des Li.

Die abwechselnde Anordnung von Silizium- und Aluminiumatomen in Schichten senkrecht zur c-Achse ist auch bei  $770^\circ\text{C}$  noch vollkommen erhalten. Die für die Si- und Al-Atome einzeln durchgeführten Strukturverfeinerungen mit dem durch die Gram-Charlier-Reihe modifizierten Temperaturfaktormodell ergaben für die Tensorkoeffizienten höherer Ordnung Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich Null waren. Die Wärmebewegung dieser Atome wird also sehr gut durch das harmonische Modell beschrieben.

Die anharmonische Verfeinerung der Sauerstoffatome unter Verwendung der Gram-Charlier-Reihe benötigt wegen der allgemeinen Lage der O-Atome 10 zu-

sätzliche Parameter als Koeffizienten 3. Ordnung ( $C_{jkl}$ ). Man erhält einen signifikant besseren  $R_w$ -Wert von 0.017 (harmonische Näherung  $R_w = 0.023$ ) mit Koeffizienten  $C_{222}$ ,  $C_{233}$  und  $C_{123}$ , deren Beträge deutlich größer sind als ihre Fehler. Es wurde eine deutliche Verschiebung des Schwerpunktes der modifizierten Wahrscheinlichkeitsdichte gegenüber der gaußförmigen senkrecht zu den Strukturkanälen festgestellt:

|   | O(harm.)  | O(mit Koeff. 3. Ordn.) |
|---|-----------|------------------------|
| x | 0.2210(3) | 0.2121(3)              |
| y | 0.4040(3) | 0.4062(3)              |
| z | 0.2534(2) | 0.2534(2)              |

Dies führt zu einer Aufweitung der Kanäle und ermöglicht die erhöhte Beweglichkeit der darin befindlichen Li-Atome bei hohen Temperaturen.

#### Referenzen

- /1/ U. von Alpen, E. Schönherr, H. Schulz, G.H. Talat, *Electrochimica Acta* 22, 805 (1977)
- /2/ H. Guth, Dissertation Universität Karlsruhe (1979)
- /3/ W.W. Pillars, D.R. Peacor, *Amer. Mineral.* 58, 681 (1973)
- /4/ P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* A30, 129 (1974)
- /5/ E.W. Kammer, J.V. Atanasoff, *Phys. Rev.* 62, 395 (1942)
- /6/ E.F. Skelton, J.L. Katz, *Acta Cryst.* A25, 319 (1969)
- /7/ U. Zucker, E. Perenthaler, W. Kuhs, H. Schulz: The PROMETHEUS-System (1981), to be published
- /8/ W. Press, B. Renker, H. Schulz, H. Böhm, *Phys. Rev.* B21, 1250 (1980)

#### 16. Kristallstruktur und Zwillingsbildung von $\text{LiCsSO}_4$

B.O. Hildmann, Th. Hahn, G. Heger<sup>a</sup>, H. Guth<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

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

Lithium Cäsium Sulfat ( $\text{LCS}$ ,  $\text{LiCsSO}_4$ ) kristallisiert wie Lithium Ammonium Sulfat ( $\text{LAS}$ ) und Lithium Rubidium Sulfat ( $\text{LRS}$ ) im "Icmm"-Strukturtyp, einer Variante des Tetraedergerüsts des Tridymits /1,2/. Diese drei Verbindungen

weisen eine Reihe von Phasenumwandlungen auf, die zu ferroic Phasen und incommensurablen Zwischenphasen führen /3,4,5/. Beim LCS treten unter Normaldruck 3 stabile Phasen zusammen. Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Curie-Punkte weichen beträchtlich voneinander ab.

Polarisationsoptische Untersuchungen zeigen, daß die Phasen II und III monoklin sind, da die Auslöschungsstellen gegenüber der orthorhombischen Phase I um die c-Achse verdreht sind. Innerhalb der Phase III treten nach den bisherigen Untersuchungen ferroelastische Zwillingsdomänen auf mit Domänengrenzen parallel {100} und {010} /5/. Kurz unterhalb des Curie-Punktes liegen sehr dünne Zwillingslamellen vor, die sich bei Temperaturerniedrigung verbreitern. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen wiesen Kruglik et al. /7/ auf Zwillingsbildung nur innerhalb der Phase II hin, welche in der Phase III wieder verschwinden soll. Die Existenz der stabilen Phase II wird von Pietraszko et al. /8/ in Frage gestellt. Die Kristallstrukturen der Phasen I und III wurden von Kruglik et al. /7/ mittels Röntgenbeugung bestimmt. Dabei gehen diese Autoren davon aus, daß innerhalb der Phase III keine Zwillingsbildung vorliegt und sie demnach die Reflex-Intensitäten eines Einkristalls vermessen haben. Dies widerspricht jedoch unseren Beobachtungen.

Das Ziel der vorliegenden Neutronenbeugungsexperimente ist es, die einander widersprechenden Befunde zu klären und eine genaue Neutronen-Strukturbestimmung durchzuführen. Große Einkristalle von LCS wurden aus äquimolarer wässriger Lösung von  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  bei  $40^\circ \text{C}$  gezüchtet. Die gezüchteten Kristalle weisen i.a. pseudohexagonale Wachstumswillinge (Achsenwillinge nach [001]) auf. Aus ihnen wurden geeignete Einkristallproben für Neutronenbeugungsexperimente herausgeschnitten (ca.  $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ ).

Die Messung der Reflex-Intensitäten wurde mit dem automatischen 4-Kreis-Diffraktometer P110/FR2 durchgeführt. Zur Verringerung von Extinktionseffekten wurde die Kristallprobe in  $\text{N}_2$ -flüssig abgeschreckt. Die Intensitäten starker Reflexe vergrößerten sich dabei auf das 2- bis 3-fache. Die verwendete Wellenlänge betrug  $\lambda = 0,9203 \text{ \AA}$ . Zur Messung der integralen Intensitäten wurden  $\omega$ -Scans bei fester  $2\theta$ -Zählerposition durchgeführt. Hierdurch wurde die  $2\theta$ -Abhängigkeit des Untergrundes, hervorgerufen durch Kryostat-Material etc., eliminiert.

#### Phase I

Die Messung erfolgte bei  $T = 293 \text{ K}$ . Insgesamt wurden 3810 Reflex-Intensitäten innerhalb des Bereiches  $\sin\theta/\lambda \leq 0,941 \text{ \AA}^{-1}$  vermessen. Nach Mittelung über symmetrisch äquivalente und Abzug systematisch ausgelöschter Reflexe verblieben 1701 Reflexe von denen 1270 als

signifikant beobachtet [ $I_{hkl} \geq 2 \cdot \sigma(I_{hkl})$ ] und 431 als "less-than" klassifiziert wurden. Der  $R_I$ -Wert für symmetrisch äquivalente Reflex-Intensitäten beträgt  $R_I = \sum |I_{hkl} - \bar{I}_{hkl}| / \sum I_{hkl} = 0.026$ , der entsprechende  $R_I$ -Wert für den insgesamt 79 Mal vermessenen Kontrollreflex (040)  $R_I = 0,016$ . Die Datenreduktion und die Kristallstrukturverfeinerungen wurden mit Hilfe der Programme des X-ray-Systems /10/ durchgeführt.

Im ersten Schritt wurde ein Strukturmodell verfeinert (Raumgruppe Pcmn), bei dem sich die  $SO_4$ - und  $LiO_4$ -Tetraeder in hochsymmetrischen Lagen auf der Spiegelebene  $m_y$  in  $x \ 1/4 \ z$  befinden. Dabei sind die  $SO_4$ - und  $LiO_4$ -Tetraeder über alle 4 Ecken miteinander verknüpft. In den Hohlräumen des dreidimensionalen Tetraedergerüsts sind auf den Spiegelebenen  $m_y$  die großen Kationen  $Cs^+$  eingelagert ("Icmm"-Strukturtyp). Die Verfeinerung dieses Modells mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem  $R_F$ -Wert von 7,8% (Anzahl der Variablen: NV = 40). Die verfeinerten Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Es wird deutlich, daß die anisotropen thermischen Schwingungen der Sauerstoffe relativ groß sind. So beträgt die größte mittlere Schwingungsamplitude des Sauerstoffatoms O4  $0,326 \text{ \AA}$  parallel zu [010]. Dies legte die Vermutung nahe, daß die Struktur der Phase I fehlgeordnet ist. Diese Vermutung wurde bereits von Kruglik et al. /7/ geäußert, welche ihre Röntgenmeßdaten mit dem gleichen Modell bis auf einen R-Wert von 3,8% verfeinern konnten. Die Fourier und Differenzfourier-Synthesen (Abb. 1) nach der Verfeinerung dieses Modells weisen deutlich auf die Art der Fehlordnung hin und liefern die Startparameter eines Splitmodells, welches die Fehlordnung besser beschreibt.

Bei diesem Splitmodell sind die  $SO_4$ - und  $LiO_4$ -Tetraeder bezüglich der Spiegelebene  $m_y$  aufgespalten. Die Verfeinerung dieses Modells konvergierte auf einen  $R_F$ -Wert von 4,5% (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome, Anzahl der Variablen: NV = 52). Die entgültigen Atomparameter sind in Tabelle I wiedergegeben und mit denen des Strukturmodells ohne Aufspaltung verglichen. Der Signifikanz-Test nach Hamilton /11/ zeigt, daß dieses Splitmodell gegenüber dem ersten Modell gerechtfertigt ist.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Fehlordnung des LCS I und des LAS I. In beiden Fällen sind die  $SO_4$ - und  $LiO_4$ -Tetraeder bezüglich der Spiegelebene  $m_y$  aufgespalten. Beim LAS ist diese Fehlordnung allerdings weit deutlicher ausgeprägt und zudem noch weiter modifiziert (Modell der "Vierfachaufspaltung") /5/.

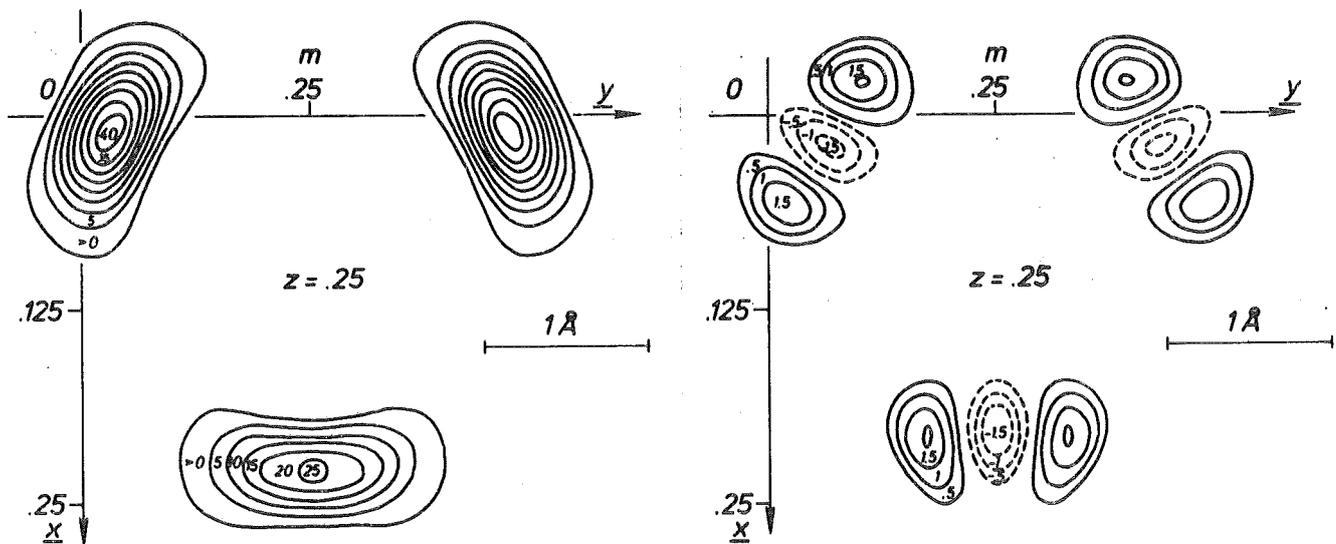


Abb. 1 Schnitte durch die Fourier- (a) und Differenzfourier-Synthese (b) von LCS I nach der Verfeinerung des nicht aufgespaltenen Strukturmodells bis auf einen  $R_F$ -Wert von 7,8%. Die Bilder zeigen xy-Schnitte durch die Basis-Sauerstoff-Atome des  $SO_4$ -Tetraeders in der Höhe  $z = 0,25$ . Die Abstufung der Kontourlinien beträgt für (a) 5 und für (b) 0,5  $[2/V \cdot \Sigma F_{hkl}]$ .

Die Mechanismen der Phasenumwandlungen sind bei beiden Substanzen unterschiedlich. Für das LAS wurden sie bereits ausführlich im KfK-Bericht 2911 /12/ und in /5/ beschrieben. Im LCS ordnen sich beim Übergang  $I \rightarrow III$  die aufgespaltenen Atome in eine der beiden Split-Positionen. Dies führt zu der charakteristischen, ferroelastischen Domänenbildung. Zwischen einer dynamischen oder statischen Fehlordnung der Phase I kann z.Zt. nicht unterschieden werden. Auch kann die Zwischenphase II noch nicht hinreichend gut beschrieben werden. Möglicherweise handelt es sich um eine modulierte Struktur in Analogie zum LRS. Inelastische Neutronenstreuexperimente am UNIDAS/Jülich sollen dieser Frage nachgehen.

### Phase III

Die Intensitätsmessungen erfolgten bei  $T = 162$  K. Insgesamt wurden 1511 Reflexe innerhalb des Bereiches  $\sin\theta/\lambda \leq 0,832 \text{ \AA}^{-1}$  vermessen. Die systematischen Auslöschungsbedingungen führen zur eindeutig bestimmbaren Raumgruppe  $P112_1/n$  (14) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kruglik et al. /7/. Die aus 12 Reflexpositionen durch least-squares Rechnungen ermittelten Gitterparameter

sind in Tabelle I wiedergegeben. Der monokline Winkel weicht nur geringfügig von  $90^\circ$  ab. Der genaue Wert der Abweichung wurde aus der Analyse von Reflexprofilen bestimmt. Dabei ergab sich  $\gamma = 90^\circ 24'$  (weiter unten beschrieben). Da zwischen den Raumgruppen der Phasen I und III eine translationengleiche Untergruppen-Beziehung vom Index 2 besteht ( $Pc_{mn} \xrightarrow{t_2} P112_1/n$ ), können aufgrund dieses Symmetrieabbaus in der Phase III zwei Domänen unterschiedlicher spontaner Deformation auftreten mit Domänengrenzen (Verwachsungsebenen, "composition planes") parallel zu (100) und (010) /13/. Die polarisationsoptischen Beobachtungen zeigen, daß dies beim LCS kurz unterhalb des Curiepunktes realisiert ist.

Bezieht man die Orientierung der Elementarzellen der Domänen auf das orthorhombische Gitter der Phase I, so liegen i.a. 4 unterschiedlich orientierte Zellen vor mit den Zwillings Ebenen (100) und (010). Dies bedeutet, daß die Reflexe (h00) und (0k0) i.a. dreifach aufgespalten sind. Die Reflexe (00l) hingegen sind von der Zwillingsbildung nicht betroffen. In Abb. 2 sind für

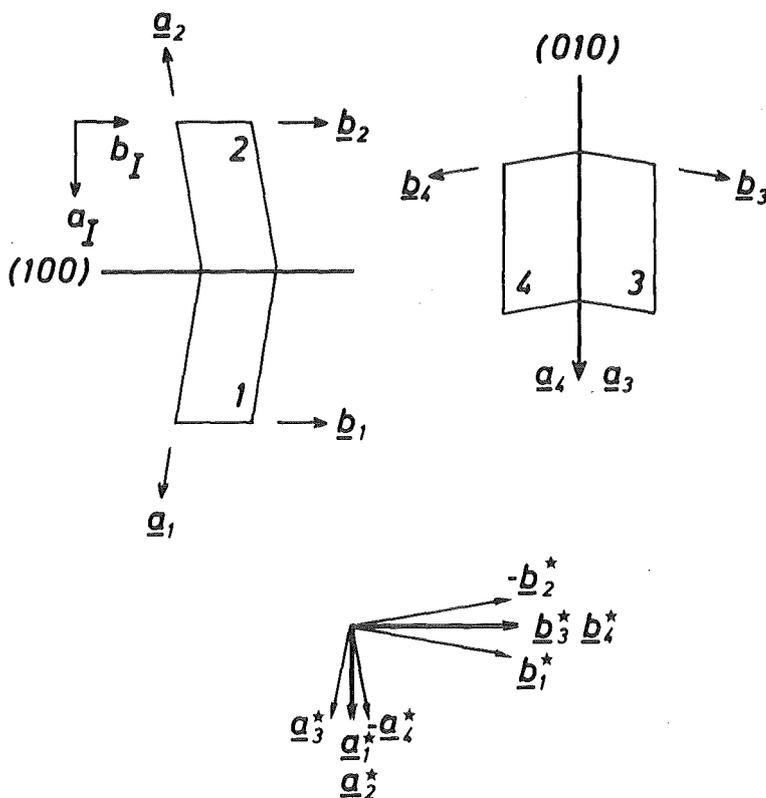


Abb. 2 Zur Domänenbildung des LCS III; neben der monoklinen Deformation der rhombischen Elementarzellen der Phase I sind im unteren Teil die den 4 Zellen zugehörigen reziproken Gittervektoren dargestellt.

diesen Fall die Orientierungen der Zellen im direkten und reziproken Raum schematisch dargestellt. Da der monokline Winkel  $\gamma$  sehr nahe bei  $90^\circ$  liegt, ist eine derartige Aufspaltung in den Reflexprofilen zu beobachten, wenn der Kristall bei  $\omega$ -Scans um die  $c$ -Achse gedreht wird, d.h. die Gitterebene ( $a^*$ ,  $b^*$ ) in der Beugungsebene liegt. Diese Bedingung war im vorliegenden Neutronenstreuexperiment näherungsweise erfüllt.

Die Reflexprofile der Reflexe (400) und (040) sind in Abb. 3 wiedergegeben. Es wird deutlich, daß der Reflex (400) nur äußerst schwach, der Reflex (040) jedoch deutlich zweifach aufgespalten ist. Dies trifft für alle Reflexe (h00) und (0k0) zu; insbesondere sind alle Reflexe (hkl) mit  $k \neq 0$  mehr oder weniger deutlich aufgespalten. Sieht man von der geringen Aufspaltung der Reflexe (h00) ab, so lag demnach bei der vermessenen Kristallprobe nur die Zwillingschene (100) vor (identisch mit der Domänengrenze). Das Maß der Aufspaltung der Reflexe (0k0) hängt vom monoklinen Winkel  $\gamma$  ab. Für den Peak-Abstand gilt  $\Delta\omega = 2\Delta\gamma$  ( $\gamma = 90^\circ + \Delta\gamma$ ). Die integralen Intensitäten (Flächen unter den separierten Peaks) sind proportional zu den relativen Volumina  $\alpha$  und  $1 - \alpha$  der Domänen. Aus dem Profil des Reflexes (040) wurden die relativen Volumina näherungsweise zu  $\alpha = 0,64$  und  $1 - \alpha = 0,36$  bestimmt. Mit diesen Werten können die gemessenen überlagerten Intensitäten separiert werden.

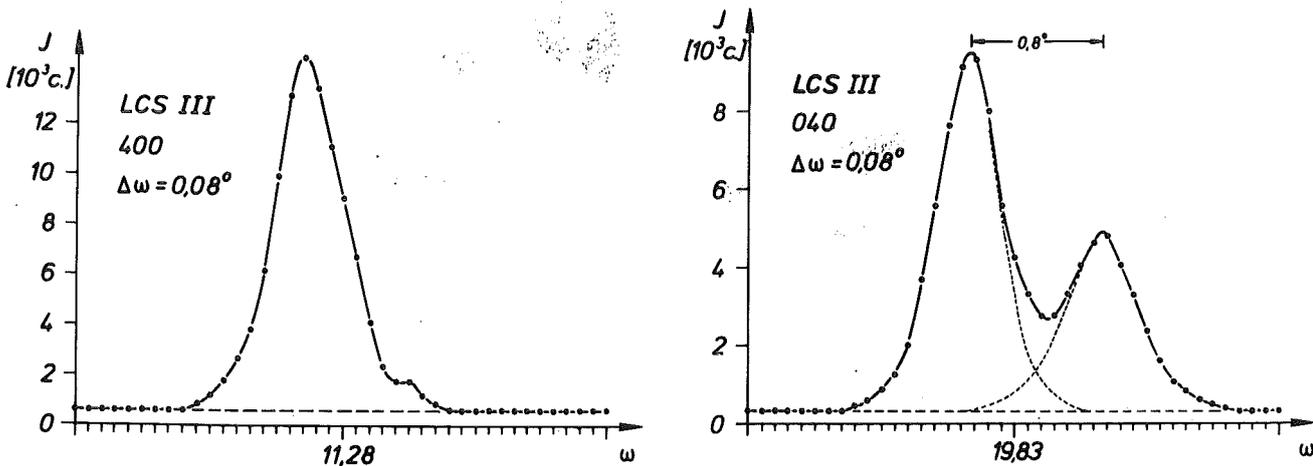


Abb. 3 Reflexprofile von (400) (a) und (040) (b) bei  $T = 162$  K. Die "Aufspaltung" der Reflexe rührt von der Zwillingsbildung des LCS III her.

Tabelle I. Charakteristische Eigenschaften des L C S

| Eigenschaft                                    | Phasen des L C S                                       |   |  | Ref.  |
|--|--|---|--|---|
|  | I  | II  | III  |   |
| Curie-Punkte<br>(Umwandlungs-<br>temperaturen) | 219 K<br>206 K<br>203 K                                | 198 K<br>196 K<br>199 K<br>keine Umwandlung |  | Rassonskaya et al. /6/<br>Hildmann /5/<br>Kruglik et al. /7/<br>Pietraszko et al. /8/ |
| Raumgruppen                                    | Pcmm (62)  | (monoklin)                                  | P112 <sub>1</sub> /n (14)  | Lohre /9/<br>Kruglik et al. /7/<br>diese Arbeit                                       |
| Z  | 4  | ?   | 4  |   |
| Gitterparameter                                | bei 293 K<br>a = 9.447 Å<br>b = 5.448 Å<br>c = 8.812 Å | ?   | bei 162 K<br>a = 9.406 Å<br>b = 5.426 Å<br>c = 8.820 Å<br>γ = 90°24' | diese Arbeit<br>Neutronenbeugung<br>P110/FR2  |
| Kristallstrukturtyp                            | 'Icmm'-Typ<br>fehlgeordnet                             | 'Icmm'-Typ<br>?                             | 'Icmm'-Typ<br>geordnet, Zwillinge                                    | Hildmann, Diss. (1980)/5/<br>Pietraszko et al. (1981)<br>/8/                          |
| Ferroic<br>Eigenschaften                       | paraelastisch  |   | ferroelastisch   |   |

Tabelle II. Atomparameter von LCS I, über und unter dem Trennungsstrich stehen die Parameter des Strukturmodells ohne Aufspaltung ( $R_F = 7,8\%$ ) und mit Aufspaltung ( $R_F = 4,5\%$ ). (Alle Werte  $U_{ij}^*$  sind mit 100 multipliziert:  $U_{ij} \cdot 100 [\text{\AA}^2]$ )

| Atom | x                | y                | z                | $U_{11}$        | $U_{22}$         | $U_{33}$        | $U_{12}$        | $U_{13}$        | $U_{23}$       |
|------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Cs   | <u>0.2844(1)</u> | <u>0.75</u>      | <u>0.9984(1)</u> | <u>2.13(4)</u>  | <u>2.17(4)</u>   | <u>1.93(4)</u>  | <u>0</u>        | <u>-0.04(4)</u> | <u>0</u>       |
|      | 0.2844(1)        | 0.75             | 0.9984(1)        | 2.14(3)         | 2.18(3)          | 1.92(3)         | 0               | -0.04(2)        | 0              |
| S    | <u>0.0826(2)</u> | <u>0.25</u>      | <u>0.2044(2)</u> | <u>1.15(5)</u>  | <u>0.99(5)</u>   | <u>1.11(5)</u>  | <u>0</u>        | <u>-0.22(4)</u> | <u>0</u>       |
|      | 0.0828(1)        | 0.25             | 0.2042(1)        | 1.13(4)         | 0.98(4)          | 1.09(4)         | 0               | -0.18(3)        | 0              |
| Li   | <u>0.4168(3)</u> | <u>0.25</u>      | <u>0.3233(3)</u> | <u>1.67(9)</u>  | <u>1.50(9)</u>   | <u>1.58(9)</u>  | <u>0</u>        | <u>-0.20(8)</u> | <u>0</u>       |
|      | 0.4171(2)        | 0.25             | 0.3233(2)        | 1.58(7)         | 1.55(6)          | 1.56(6)         | 0               | -0.15(5)        | 0              |
| O1   | <u>0.0851(2)</u> | <u>0.25</u>      | <u>0.0389(1)</u> | <u>5.85(10)</u> | <u>2.74(5)</u>   | <u>1.15(3)</u>  | <u>0</u>        | <u>0.24(5)</u>  | <u>0</u>       |
|      | 0.0850(2)        | 0.25             | 0.0389(1)        | 5.81(7)         | 2.74(4)          | 1.16(2)         | 0               | 0.24(3)         | 0              |
| O2   | <u>0.0099(2)</u> | <u>0.0316(2)</u> | <u>0.2614(1)</u> | <u>6.40(9)</u>  | <u>2.13(4)</u>   | <u>2.46(4)</u>  | <u>-2.27(4)</u> | <u>0.45(4)</u>  | <u>0.02(3)</u> |
|      | -0.0063(4)       | 0.0436(8)        | 0.2579(5)        | 3.42(13)        | 2.28(12)         | 2.65(12)        | -1.59(10)       | 1.02(11)        | -0.63(9)       |
| O3   | <u>0.0099(2)</u> | <u>0.0316(2)</u> | <u>0.2614(1)</u> | <u>6.40(9)</u>  | <u>2.13(4)</u>   | <u>2.46(4)</u>  | <u>-2.27(4)</u> | <u>0.45(4)</u>  | <u>0.02(3)</u> |
|      | 0.0257(4)        | 0.0222(8)        | 0.2620(5)        | 4.13(16)        | 1.40(6)          | 2.40(8)         | -1.10(10)       | -0.70(11)       | 0.76(6)        |
| O4   | <u>0.2255(2)</u> | <u>0.25</u>      | <u>0.2638(3)</u> | <u>1.53(5)</u>  | <u>10.67(24)</u> | <u>5.96(13)</u> | <u>0</u>        | <u>-1.70(7)</u> | <u>0</u>       |
|      | 0.2249(1)        | 0.2107(4)        | 0.2635(3)        | 1.59(4)         | 4.66(4)          | 5.99(9)         | 0.47(5)         | -1.63(5)        | 0.31(8)        |

\*) Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form  $\exp(-T)$  mit  $T = 2 \cdot \pi^2 \cdot (h^2 \cdot \underline{a}^* \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot \underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \cdot U_{12} + \dots)$

Andererseits können sie als Startwerte für Verfeinerungen dienen, in denen  $\alpha$  als ein freier, zusätzlicher Parameter berücksichtigt wird. Beide Auswertemethoden sind z.Zt. noch nicht abgeschlossen, so daß nur ein Teilergebnis vorliegt: Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kruglik et al. /7/ wurde die innerhalb der Phase III spontan auftretende Zwillingsbildung durch diese Neutronenbeugungsmessung bestätigt. Es kann demnach nur Zufall sein, daß Kruglik et al. die Reflexintensitäten eines Einkristalls vermessen haben. Wahrscheinlich beschreibt das Ergebnis ihrer Strukturbestimmung eine "average-structure" dieser Phase.

Die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie wird dankend anerkannt.

#### Referenzen

- /1/ Th. Hahn, G. Lohre, S.J. Chung, Naturwissenschaften 56, 459 (1969)
- /2/ W.A. Dollase, Acta Cryst. B25, 2298 (1969)
- /3/ B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross, R.E. Newnham, App. Phys. Lett. 27, 103 (1975)
- /4/ Y. Shiroishi, A. Nakata, S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan 40, 911 (1976)
- /5/ B.O. Hildmann, Ferroelektrische-ferroelastische Eigenschaften, Phasenumwandlungen und Kristallstrukturen von  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ , Dissertation, RWTH Aachen (1980)
- /6/ I.S. Rassonskaya, N.K. Semendyaeva, Zhur. Neorg. Khim. 12, 900 (1967) (Russ. J. Inorg. Chem. 12, 474 (1967))
- /7/ A.I. Kruglik, M.A. Simonov, E.P. Zhelezin, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 247, 1384 (1979) (Sov. Phys. Dokl. 24, 596 (1979))
- /8/ A. Pietraszko, P.E. Tomaszewski, K. Lukaszewicz, Phase Transitions 2, 141 (1981)
- /9/ G. Lohre, Strukturbeziehungen zwischen tridymitartigen Alkalisulfaten Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1969)
- /10/ J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson, S.R. Hall, The X-ray System, Techn. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland (1972)
- /11/ W.C. Hamilton, Acta Cryst. 18, 502 (1965)
- /12/ B.O. Hildmann, Th. Hahn, W. Kurtz, G. Heger, Nukl. Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1978/79 der externen Arbeitsgruppen, KfK 2911, 17, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1979)
- /13/ J. Sapriel, Phys. Rev. B12, 5128 (1975)

17. Die Struktur von  $\text{FePO}_4$  bei 294 und 20 K

H. Arnold, W. Brüggemann, M. Müllner<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

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

Die Verbindung  $\text{FePO}_4$  ist bisher noch wenig untersucht worden /1/. Aus Pulveraufnahmen mit Röntgenstrahlen wurde geschlossen, daß sie mit Quarz isotyp sei, zeigt doch diese Verbindung ebenfalls die Phasenumwandlung tief-hoch bei 980 K /2/. Eine Strukturbestimmung liegt aber bis jetzt nicht vor.

Aus Neutronenstreuemessungen an Pulver bei 294 und 20 K im Winkelbereich von  $5 - 104^\circ$  wurde die Quarzstruktur bestätigt. Mit dem Programm von Rietvelt /3/, modifiziert von Hewat, wurden die Strukturparameter bestimmt:

Raumgruppe  $P3_121$

| Gitterkonstanten: | a (Å)      | c (Å)       | R (nuklear) |
|-------------------|------------|-------------|-------------|
| bei 294 K         | 5.0264(11) | 11.2350(18) | 0.102       |
| bei 20 K          | 5.0143(14) | 11.2216(23) | 0.100       |

| Strukturparameter | x         | y         | z         |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| bei 294 K         |           |           |           |
| Fe in 3(a)2       | .4538(13) | 0         | 1/3       |
| P in 3(b)2        | .4713(24) | 0         | 5/6       |
| O(1) in 6(c)1     | .4177(27) | .3125(20) | .3965(6)  |
| O(2) in 6(c)1     | .4154(29) | .2653(19) | .8764(8)  |
| bei 20 K          |           |           |           |
| Fe in 3(a)2       | .4509(17) | 0         | 1/3       |
| P in 3(b)2        | .4646(26) | 0         | 5/6       |
| O(1) in 6(c)1     | .4159(30) | .3160(23) | .3961(6)  |
| O(2) in 6(c)1     | .4065(36) | .2664(24) | .8723(10) |

Die Gitterkonstante c ist gegenüber der des Quarzes verdoppelt. Die Tetraeder sind derart geordnet, daß jedes Tetraeder mit einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Atom von vier Tetraedern mit einem  $\text{P}^{5+}$ -Atom umgeben ist und umgekehrt. Vergleicht man die Abstände mit den Ionenradien von Shannon und Prewit /4/, so ist der Fe-O(1)-Abstand etwas kürzer als üblich:

| Abstand (Å) | 294 K | 20 K | Shannon et al. /4/ |
|-------------|-------|------|--------------------|
| Fe-O(1)     | 1.81  | 1.82 | 1.87               |
| P-O(2)      | 1.57  | 1.56 | 1.55               |

Magnetische Überstrukturlinien wurden nicht beobachtet. Die magnetischen Eigenschaften der Substanz sollen noch untersucht werden.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des BMFT gefördert.

#### Referenzen

- /1/ K. Kosten, H. Arnold, Z. Kristallogr. 152, 119-133 (1980)
- /2/ E.C. Shafer, M.W. Shafer, R. Roy, Z. Kristallogr. 108, 263-275 (1965)
- /3/ H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969)
- /4/ R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925-946 (1969)

#### 18. Über den $\text{AlPO}_4$ Cristobalit und Pseudocristobalit

H. Arnold, W. Brüggemann, M. Müllner<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

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

Nach Flörke /1/ erhält man einen sauberen  $\text{AlPO}_4$ , Cristobalit, d.h. ohne Beimischung von  $\text{AlPO}_4$ , Tridymit, durch Tempern von  $\text{AlPO}_4$  bei möglichst hohen Temperaturen. Eine bei ca. 1700 K hergestellte Probe wurde bei 288 und 20 K untersucht. Dabei wurde eine neue Phase gefunden. Wegen der großen Ähnlichkeit zur Cristobalitphase wird sie im folgenden Pseudocristobalit genannt. Nach einem 3/4 Jahr wurde die gleiche Probe wieder untersucht, und nunmehr hatte sie sich in Cristobalit umgewandelt.

Mit Hilfe des Programmes von Rietvelt wurden die Neutronenbeugungsdiagramme der Pulverpräparate ausgewertet. Die Struktur des Pseudocristobalits unterscheidet sich im wesentlichen nur durch die Lage der Aluminiumatome. Während die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder in beiden Strukturen die gleiche Lage einnehmen, sind die Aluminiumatome bei den hohen Temperaturen aus ihrer Tetraederposition in die große Lücke gewandert, die eine verzerrte 12-er-Koordination zum Sauerstoff erlauben, vergl. Abb. 1 und 2. Die vorläufigen Ergebnisse des  $\text{AlPO}_4$ -Pseudocristobalits sind:

Raumgruppe: C222<sub>1</sub>  
 Strukturparameter bei: 288 K  
 Gitterkonstanten: a = 7.046(7) Å, b = 6.972(5) Å

|      | x         | y          | z         | B       |
|------|-----------|------------|-----------|---------|
| Al   | .0        | -.2286(64) | .25       | 6.1(11) |
| P    | .2899(27) | .0         | .0        | .7(3)   |
| O(1) | .1410(2)  | .0789(21)  | .1608(17) | 1.2(2)  |
| O(2) | .4188(14) | .1752(14)  | .9364(12) | -.6(1)  |

nuklearer R-Faktor: 12.24%

Strukturparameter bei 20 K:

Gitterkonstanten: a = 7.023(10) Å, b = 7.054(9) Å, c = 6.949(6) Å

|      | x         | y          | z         | B      |
|------|-----------|------------|-----------|--------|
| Al   | .0        | -.2293(57) | .25       | 2.8(9) |
| P    | .3069(31) | .0         | .0        | .4(4)  |
| O(1) | .1715(29) | .0568(31)  | .1758(27) | 1.8(4) |
| O(2) | .4215(21) | .1691(19)  | .9335(21) | -.5(1) |

nuklearer R-Faktor: 14.8%

Es wird z.Zt. noch überprüft, ob durch eine Erniedrigung der Symmetrie eine bessere Übereinstimmung erzielt werden kann.

Der AlPO<sub>4</sub>-Cristobalit ergab folgende Parameter:

Raumgruppe: C222<sub>1</sub>

Strukturparameter bei 20 K

Gitterkonstanten: a = b = 7.051(3) Å, c = 6.935(2) Å

|      | x         | y         | z         | B        |
|------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Al   | .0        | .176(10)  | .25       | 17.5(26) |
| P    | .3046(16) | .0        | .0        | -1.7(2)  |
| O(1) | .1766(19) | .0603(16) | .1781(15) | 1.9(2)   |
| O(2) | .4387(13) | .1741(14) | .9358(13) | .1(2)    |

nuklearer R-Faktor: 9.71%

Auffällig ist auch hier die ungenaue Bestimmung der Lage des Aluminiumatoms. Die übrigen Parameter stimmen mit denen der Strukturbestimmung von Ng und Calvo /2/ einigermaßen überein.

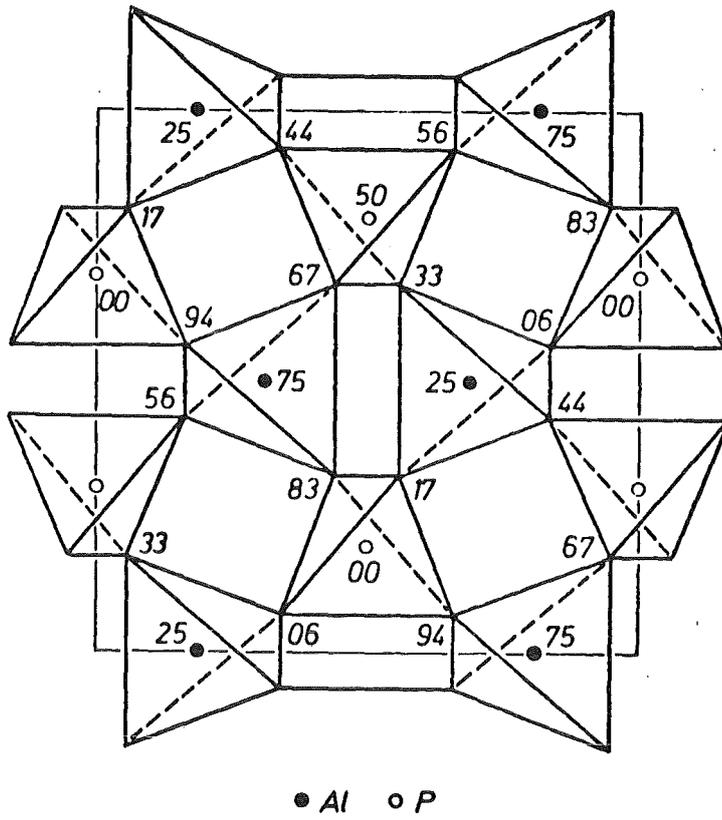


Abb. 1  $\text{AlO}_4$  bzw.  $\text{PO}_4$  Tetraeder im Cristobalite

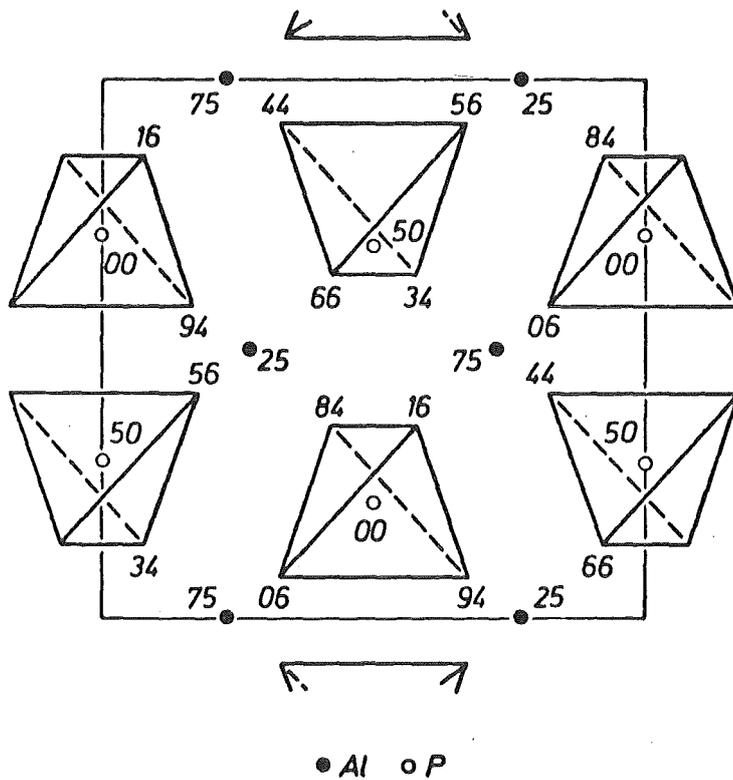


Abb. 2  $\text{PO}_4$  Tetraeder im Pseudocristobalite

Referenzen

- /1/ O.W. Flörke, private Mitteilung  
 /2/ H.N. Ng, C. Calvo, Can. J. Phys. 55, 677-83 (1977)

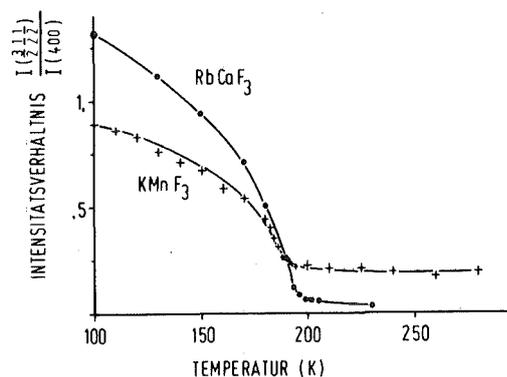
19. Domänenbildung in  $\text{KMnF}_3$  durch Analyse der Überstrukturreflexe nach dem kubisch-tetragonalen Phasenübergang

M. Müllner, H. Jex, H. Tietze

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

$\text{KMnF}_3$  bildet ein Perowskitgitter und zeigt ähnliche strukturelle Eigenschaften wie  $\text{RbCaF}_3$ . Die antiferrodistortive, strukturelle Phasenumwandlung von einer kubischen Struktur der Raumgruppe  $O_h^1$  in eine tetragonale Struktur der Raumgruppe  $D_{4h}^{18}$  erfolgt bei  $T_c = 186$  K. Dabei wird die Bildung von drei orthogonalen Domänen erwartet, die durch die Achse der gedrehten  $\text{MnF}_6$ -Oktaeder charakterisiert sind; jede der vormals kubischen Kristallachsen ist möglich.

Abb. 1 Intensitätsverhältnisse des Überstrukturreflexes  $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  und (400) bei  $\text{KMnF}_3$  und  $\text{RbCaF}_3$ .



Wir haben in Röntgen- und Neutronenmessungen an  $\text{RbCaF}_3$  /1/ gezeigt, wie man aus den Überstrukturreflexen die Domänenverteilung ermittelt. Abb. 1 zeigt einen Vergleich der Intensitäten des Überstrukturreflexes  $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  von  $\text{KMnF}_3$  mit der von  $\text{RbCaF}_3$  jeweils normiert auf einen "normalen" (400) Reflex. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit unterhalb  $T_c$  und der hohe remanente Intensitätssockel in der kubischen Phase von  $\text{KMnF}_3$  fallen besonders auf.

Die Beobachtung, daß das Intensitätsverhältnis in  $\text{RbCaF}_3$  sogar größer als eins wird, zeigt, daß der Ordnungsparameter  $\langle \phi \rangle^2$  hier besonders groß ist. Generell gilt  $I\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \propto \langle \phi \rangle^2$ . Diese ersten Ergebnisse aus Neutronenmessungen werden ergänzt und durch Röntgenuntersuchungen erweitert.

#### Referenzen

- /1/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, K. Peters, *Solid State Commun.* **28**, 555 (1978)  
H. Jex, M. Müllner, S. Wilson, *ILL Annual Report* (1979)  
H. Jex, J. Maetz, M. Müllner, *Phys. Rev.* **B21**, 1209 (1980)

#### 20. Untersuchung des kubisch-tetragonalen Phasenüberganges von $\text{KMnF}_3$ mit Neutronenbeugung

*H.P. Feuerbaum, M. Müllner*

*Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main*

$\text{KMnF}_3$  macht bei  $T_C = 186$  K eine antiferrodistortive Phasenumwandlung von der kubischen (Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ;  $\text{O}_h^1$ ) in die tetragonale Phase ( $\text{I}4/\text{mcm}$ ;  $\text{D}_{4h}^{18}$ ). Der Phasenübergang ist gekennzeichnet durch eine kollektive Drehung der  $\text{MnF}_6$ -Oktaeder um eine der kubischen Achsen, wobei der Drehsinn von Zelle zu Zelle alterniert. Dadurch entsteht eine Verdopplung der Elementarzelle in der tetragonalen Phase. Induziert wird die Umwandlung durch eine Softmode am R-Punkt der Brillouinzone. Ordnungsparameter des Phasenüberganges sind der Oktaeder-Drehwinkel sowie die normierte Aufspaltung der Gitterkonstanten  $(c-a)/a$ .

Zur Bestimmung der Gitter- und Ordnungsparameter von  $\text{KMnF}_3$  beim Phasenübergang  $T_C = 186$  K wurden Neutronenbeugungsdiagramme einer Pulverprobe am Diffraktometer ND3 am FR2 aufgenommen. Wir finden für die mittleren Schwingungsamplituden der F-Ionen (Abb. 1) eine ähnliche Anomalie (cusp) wie in  $\text{RbCaF}_3$  /1-3/. Auch die Aufspaltung (Abb. 2) ergibt vergleichbare Werte. Die Auswertung der gesamten Meßdaten ist noch nicht abgeschlossen.

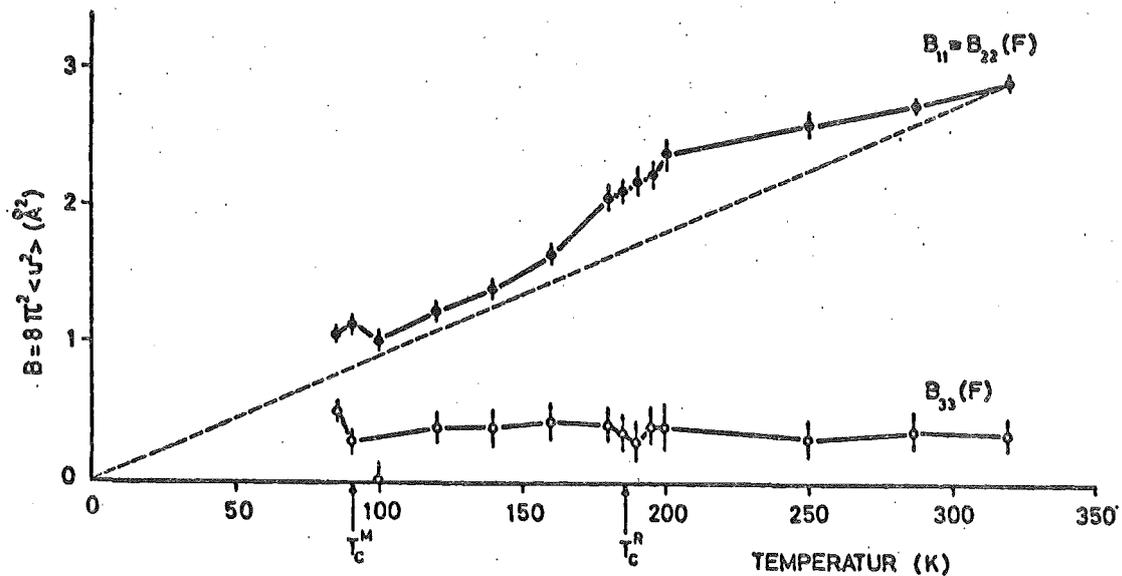


Abb. 1 Debye-Waller Faktoren der Fluor-Ionen von  $\text{KMnF}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

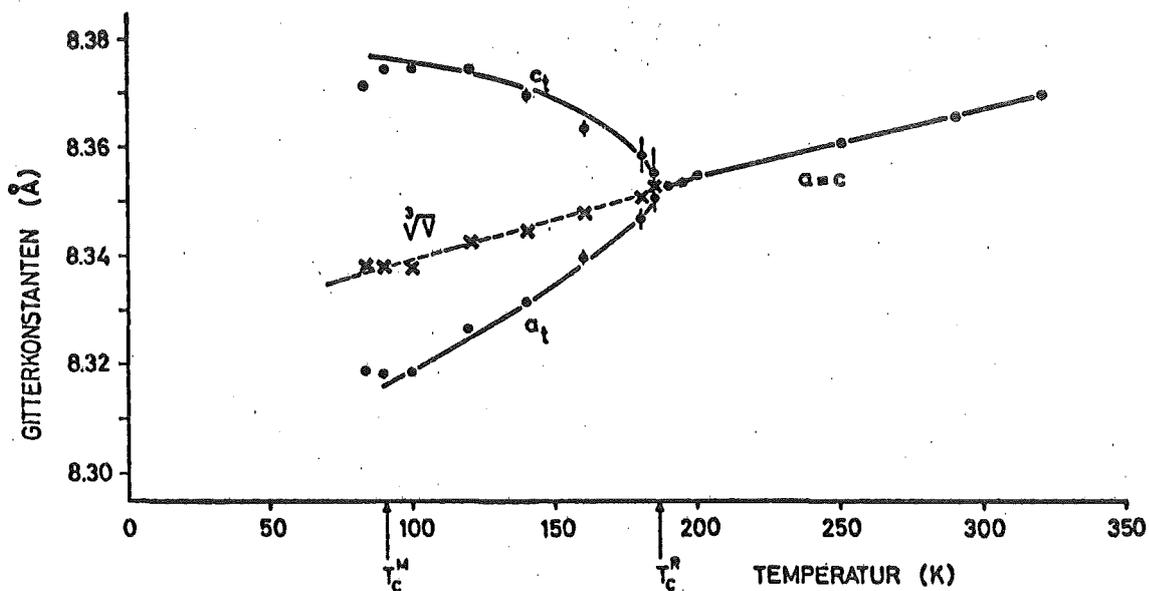


Abb. 2 Tetragonale Aufspaltung der Gitterkonstanten von  $\text{KMnF}_3$

Referenzen

- /1/ J. Maetz, Dissertation Univ. Frankfurt, IKF-D 239 (1978)
- /2/ E. Scheich, Diplomarbeit Univ. Frankfurt, IKF-D 259 (1979)
- /3/ H. Tietze, Diplomarbeit Univ. Frankfurt, IKF-D 274 (1980)

21. Para-ferroelastischer Phasenübergang in  $\text{As}_2\text{O}_5$

M. Jansen<sup>a</sup>, M. Müllner

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

<sup>a</sup> Institut für Anorg. Chemie, Universität Gießen

Röntgenuntersuchungen /1-3/ haben ergeben, daß  $\text{As}_2\text{O}_5$  in der Hochtemperaturphase tetragonal (Raumgruppe  $P4_1 2_1 2_1$ ;  $D_4^4$ ) ist und bei  $305^\circ \text{C}$  in eine orthorhombische Struktur (Raumgruppe  $P2_1 2_1 2_1$ ;  $D_2^4$ ) übergeht. Guinier-Aufnahmen zeigen einen kontinuierlichen Phasenübergang, der keine Unstetigkeiten in den Veränderungen der Reflexlagen erkennen läßt, es handelt sich offenbar um eine Phasenumwandlung 2. Art. Diese Umwandlung ist ferner - wie mittels Abkühlungen nachgewiesen - reversibel und kann aufgrund von Symmetriebetrachtungen /4/ als para-ferroelastisch angenommen werden.

Da Röntgen-Einkristalluntersuchungen in der orthorhombischen Tieftemperaturphase wegen Domänenbildung erschwert sind, wurden Neutronenpulverdiagramme zuerst am Diffraktometer ND3 im FR2 und später am hochauflösenden Diffraktometer D1A am ILL, Grenoble, im Temperaturbereich zwischen  $20^\circ \text{C}$  und  $400^\circ \text{C}$  aufgenommen.

Die Auswertung der Daten ist noch nicht abgeschlossen. Dieses Projekt ist auch wegen eines möglichen shape-memory-Effekts von Interesse.

Referenzen

- /1/ M. Jansen, Fourth European Cryst. Meeting, Oxford (1977)
- /2/ M. Jansen, Angew. Chemie 89, 326 (1977)
- /3/ M. Jansen, Z. anorg. allg. Chemie 441, 5 (1878)
- /4/ K. Aizu, Phys. Rev. B2, 754 (1970)

## 22. Gitterverzerrungen durch Leerstellen in NbN

M. Müllner, W. Reichardt<sup>a</sup>, A.N. Christensen<sup>b</sup>

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

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

<sup>b</sup> Institute of Inorganic Chemistry, University of Aarhus, Denmark

Neutronenbeugungsmessungen der individuellen, mittleren Auslenkungsquadrate  $\langle u^2 \rangle$  von unterstöchiometrischem NbN bei Zimmertemperatur /1/ haben gegenüber Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung, die den dynamischen Anteil von  $\langle u^2 \rangle$  erfassen, sehr viel größere Werte ergeben, die durch Gitterverzerrungen erklärt wurden. Um diese Deutung zu erhärten, haben wir die mittleren Auslenkungsquadrate von NbN<sub>.95</sub> und von NbN<sub>.84</sub> als Funktion der Temperatur untersucht. Neutronenbeugungsdiagramme von Pulverproben wurden bei den Temperaturen von 20, 100, 200 und 294 K am Diffraktometer ND3 ( $\lambda = 1.0156(2) \text{ \AA}$ ) am FR2 aufgenommen. Im Bereich  $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$  wurden jeweils 16 Reflexe gemessen und durch eine Gesamtprofilanalyse ausgewertet. Mit 6 Fit-Parametern haben wir für die Reflexintensitäten R-Faktoren  $< 3\%$  erhalten.

Die Abb. 1a und b zeigen die gemessenen, mittleren Auslenkungsquadrate  $\langle u^2 \rangle$  von Nb und N in NbN<sub>.95</sub> und NbN<sub>.84</sub>, die sich aus einem dynamischen und einem statischen Anteil zusammensetzen. Die dynamischen Anteile  $\langle u^2 \rangle^{\text{dyn}}$  haben wir für eine erste Analyse aus der Phononenzustandsdichte /2/ und der Dispersion /3/ berechnet /4/. Die in Abb. 1a und b eingezeichneten statischen Anteile der mittleren Auslenkungsquadrate  $\langle u^2 \rangle^{\text{stat}}$  ergeben sich durch Subtraktion der berechneten  $\langle u^2 \rangle^{\text{dyn}}$  von den gemessenen Werten  $\langle u^2 \rangle^{\text{exp}}$ . Da die N-Leerstellen hauptsächlich das Nb-Untergitter verzerren, sollte  $\langle u^2 \rangle^{\text{stat}}_{\text{Nb}} > \langle u^2 \rangle^{\text{stat}}_{\text{N}}$  sein. Bei NbN<sub>.95</sub> (Abb. 1a) differieren die statischen Anteile  $\langle u^2 \rangle^{\text{stat}}$  von Nb und N innerhalb der Genauigkeit dieser Untersuchung nicht, bei NbN<sub>.84</sub> (Abb. 1b) mit der größeren N-Leerstellenkonzentration jedoch ist der erwartete Effekt deutlich.

Die statischen Anteile der mittleren Auslenkungsquadrate und damit auch die Gitterverzerrungen zeigen eine geringe Temperaturabhängigkeit. Da dieser Effekt bei dieser Untersuchung innerhalb der Fehler liegt, sind zur Klärung dieser Frage Messungen bei hoher Temperatur geplant.

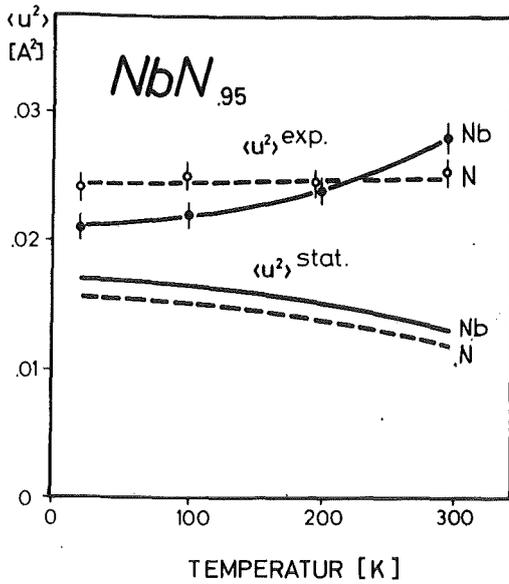


Abb. 1a

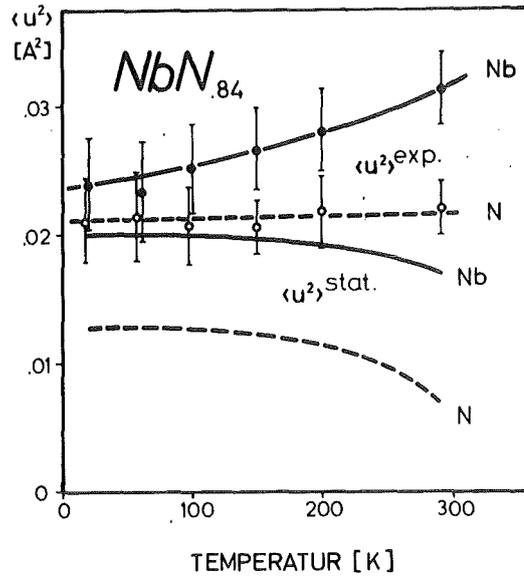


Abb. 1b

Mittlere Auslenkungsquadrate von Nb und N in NbN<sub>0.95</sub> bzw. NbN<sub>0.84</sub> als Funktion der Temperatur.

#### Referenzen

- /1/ W. Reichardt, B. Scheerer, A.N. Christensen, KfK 2538, 11 (1979)
- /2/ F. Gompf, W. Reichardt, A.N. Christensen, KfK 2357, 11 (1976)
- /3/ W. Reichardt, KfK 2670, 7 (1978)
- /4/ M. Müllner, W. Reichardt, A.N. Christensen, KfK 2881, 5 (1979)

### 23. Martensitischer Phasenübergang unter Druck vom Supraleiter Nb<sub>3</sub>Sn in Cu-Sn-Matrix

R. Flükiger<sup>a</sup>, M. Müllner, L. Pintschovius<sup>a</sup>

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main

<sup>a</sup> Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik/  
Institut für Angewandte Kernphysik I

Nb<sub>3</sub>Sn macht bei  $T_m = 43$  K einen martensitischen Phasenübergang und geht dabei von der kubischen A-15 Struktur ( $Pm\bar{3}m - O_h^3$ ) in eine tetragonale ( $P4_2/mmc - D_{4h}^9$ ) über. In der kubischen Hochtemperaturphase sind das kritische

Magnetfeld  $H_{c2}$  und die elektronische Zustandsdichte größer als in der tetragonalen Phase /1/. Einige physikalische Eigenschaften von  $Nb_3Sn$  zeigen eine starke Druckabhängigkeit; so erhöht sich z.B. die Umwandlungstemperatur  $T_m$  unter Druck, dabei nimmt die Supraleitungssprungtemperatur  $T_c$  nur geringfügig ab /2/.

In der Supraleitungstechnik werden Leiter aus Cu-Sn Bronze verwendet, in die  $Nb_3Sn$ -Faserbündel eingebettet sind mit Fasern von  $1-3 \mu m \varnothing$ . Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird bei tiefen Temperaturen durch Kontraktion der Cu-Sn-Bronze ein erheblicher Druck (Prestress) auf die  $Nb_3Sn$ -Fasern aufgebaut /3/.

Von Cu- $Nb_3Sn$ -Leitern unter Prestress wurden die Hoch- und Tieftemperaturphasen mit Röntgenbeugung untersucht /4/, wobei die Original-Drähte wegen der Cu-Absorption vor der Glühung ausgewalzt werden mußten. Um den Druckeinfluß auf die martensitische Phasenumwandlung bei unveränderten Cu- $Nb_3Sn$ -Drähten zu untersuchen, haben wir Neutronenbeugungsexperimente am FR2 durchgeführt. Es ergab sich, daß die Reflexe zusätzlich durch die Matrix um  $0.5^\circ$  verbreitert werden und die tetragonale Aufspaltung der Reflexe in der Tieftemperaturphase lediglich in einer Reflexverbreiterung zu beobachten ist. Abb. 1 zeigt die Linienbreite des (400)-Reflexes als Funktion der Temperatur; die martensitische

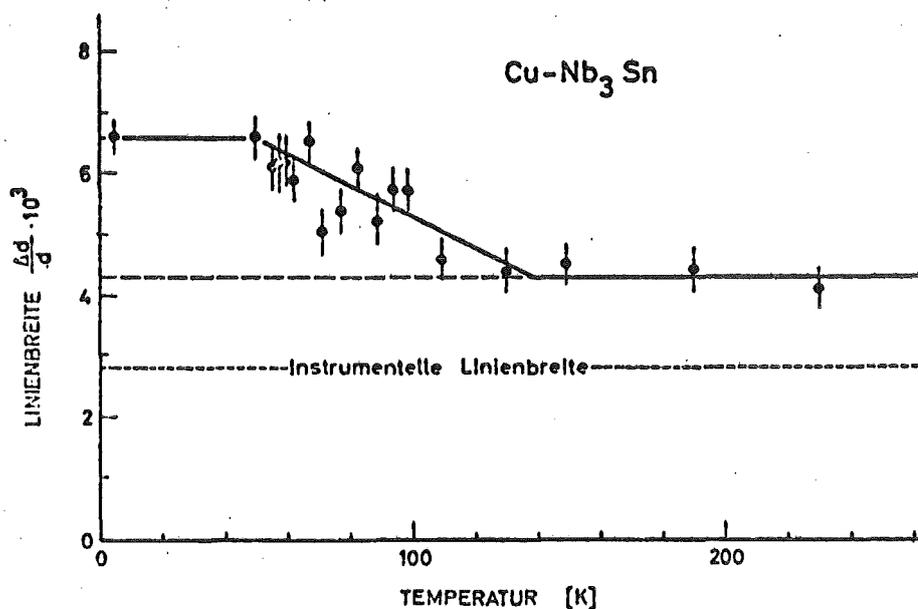


Abb. 1 Linienbreite des (400)-Reflexes Cu- $Nb_3Sn$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Phasenumwandlung setzt bei dieser Probe schon bei ca. 130 K ein. Eine präzisere und ausführlichere Untersuchung des Phasenüberganges unter Druck erfordert höhere Intensitäten, variable Wellenlänge und ein gutes Auflösungsvermögen. Messungen am Diffraktometer D1A am ILL, Grenoble, wurden im Februar 1981 durchgeführt.

#### Referenzen

- /1/ S. Foner, E.J. Mc Niff, *Phys. Lett.* 58A, 318 (1976)
- /2/ C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 33, 1283 (1974)
- /3/ G. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 49, 4141 (1978)
- /4/ R. Flükiger, *Applied Superconductivity Conf.*, Santa Fé (1980)

#### 24. Hochdruckzelle für Neutronenstreuung bei tiefen Temperaturen

W. Dultz<sup>a</sup>, M. Müllner

*Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main*

<sup>a</sup> *Institut für Physik, Universität Regensburg*

Für Neutronenstreuexperimente bis zu Drucken von 4.5 kbar (hydrostatisch) und Temperaturen bis zu 80 K wurden eine Hochdruck-Kammer und ein Tieftemperatur-Kryostat im Eigenbau hergestellt. Das technische Konzept der He-Gas-Druck-Kammer wurde von Paureau und Vettier /1/ übernommen, die sorgfältige und ausführliche Untersuchungen durchgeführt haben. Die zylindrische Hochdruckzelle besteht aus Al 7075-T6, hat ein Probenvolumen von 1 cm  $\emptyset$  x 6 cm und ist autofrittirt. Sie ist von einem Sicherheitsbehälter aus Al 6061-T6 umgeben, der eine Zugfestigkeit von 2.8 kbar bei 295 K von ca. 6 kbar bei 4 K besitzt.

Am Neutronendiffraktometer ND3/FR2 wurde der Untergrund der Hochdruck-Kammer aufgenommen. Das Beugungsdiagramm in Abb. 1 zeigt Al-Reflexe mit starker Textur in der (220)-Richtung.

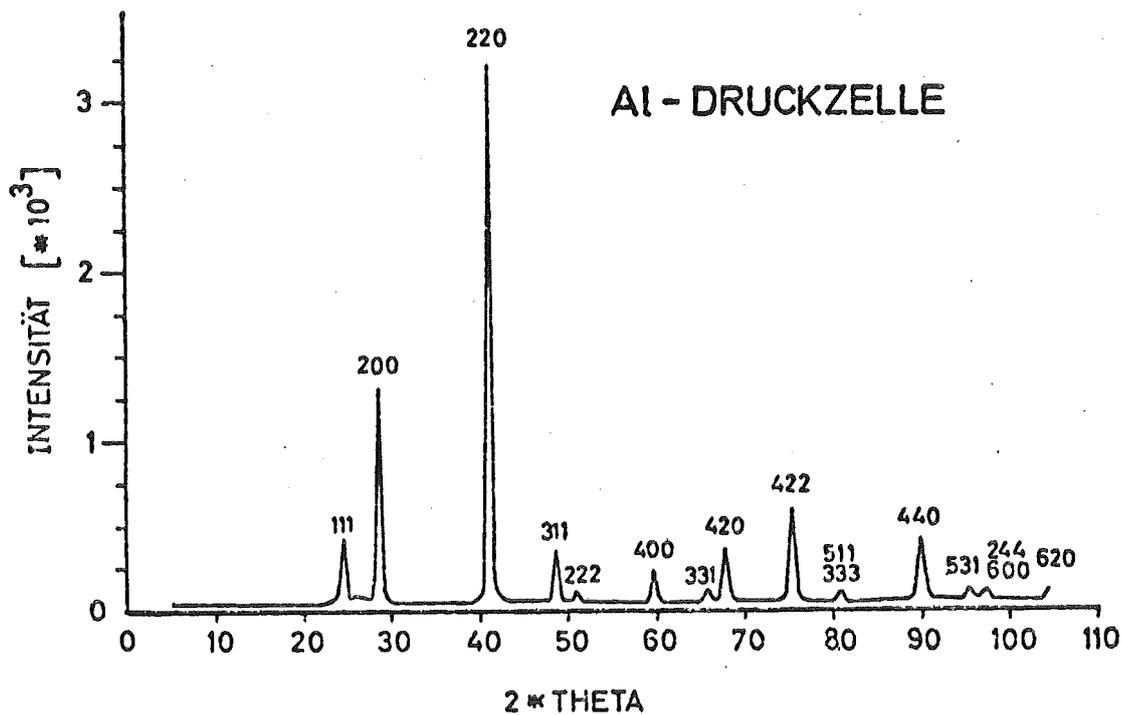


Abb. 1 Beugungsdiagramm der Al-Hochdruck-Kammer bei 295 K und 0 bar

Referenzen

- /1/ J. Paureau, C. Vettier, Rev. Sci. Instr. 46, 1484 (1975)  
High Temperatures - High Pressures 7, 529 (1975)

25. 4 kbar Druckzelle für Neutronenbeugung und Hochdruck-  
Phasendiagramm von  $C_2Cl_6$ .

K. Knorr

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Hochdruckapparatur:

Druckzelle und Druckversorgungseinheit wurden für möglichst universelle Einsetzbarkeit bei der Neutronenbeugung konzipiert. Das bedeutet für die Druckzelle kleine Abmessungen bei großem Probenraum sowohl für Pulver als auch

für Einkristalle und möglichst geringe abgeschattete Bereiche. Der für 4 kbar He-Druck ausgelegte Druckerzeuger ist leicht transportabel.

(Abmessungen 40 x 40 x 40 cm, Gewicht 35 kg).

Technische Daten der Druckzelle:

Material AlCuMgPb

|                   |       |                    |                         |
|-------------------|-------|--------------------|-------------------------|
| Außendurchmesser  | 22 mm | Max. Betriebsdruck | 4 kbar                  |
| Höhe              | 85 mm | Temperaturbereich  | 4 K ... 450 K           |
| Probendurchmesser | 7 mm  | Druckmedium        | He-Gas                  |
| Probenhöhe        | 50 mm | Proben:            | Pulver und Einkristalle |

Die Zelle kann im Kryostaten, mit einem Closed-Cycle-Refrigerator oder in einem Ofen betrieben werden. Der von der Druckzelle herrührende Untergrund im Beugungsdiagramm ist für die meisten Zwecke nicht sehr störend. Die ersten Braggreflexe von Al treten für  $\lambda_N = 1.034 \text{ \AA}$  bei  $2\theta = 25^\circ$  (111) und  $2\theta = 29^\circ$  (200) auf (Abb. 1); dabei ist jedoch zu beachten, daß die Walztextur des Aluminiums zu einer starken Winkel ( $\omega$ )-abhängigkeit der Intensität dieser Reflexe führt.

Phasendiagramm von  $C_2Cl_6$ :

Mit der Druckzelle wurde am Pulverdiffraktometer P14 das Phasendiagramm von  $C_2Cl_6$  für  $0 < P < 3000 \text{ bar}$  und  $300 < T < 410 \text{ K}$  bestimmt. Die Beugungsdiagramme bei  $T = 353 \text{ K}$  und verschiedenen Drucken zeigt Abb. 1. Bei 0 bar Überdruck hat  $C_2Cl_6$  Phasenübergänge bei 316 K von orthorhombisch zu (wahrscheinlich) monoklin und bei 344 K von monoklin zu kubisch (plastisch) /1-3/. Beide Phasenübergänge verschieben sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen,  $\Delta T/\Delta p = 26 \text{ K/kbar}$  beziehungsweise  $\Delta T/\Delta p = 30 \text{ K/kbar}$  (Abb. 2). Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur und steigendem beziehungsweise sinkendem Druck durchgeführt. Die Phasenübergänge zeigen eine starke Hysterese. Die Hysterese beim Übergang orthorhombisch / Zwischenphase ist zeitabhängig, wobei die "Relaxationszeit" bei mehrmaligem Durchfahren des Phasenübergangs wesentlich kleiner wird. Der andere Phasenübergang zeigt diesen Effekt nicht.

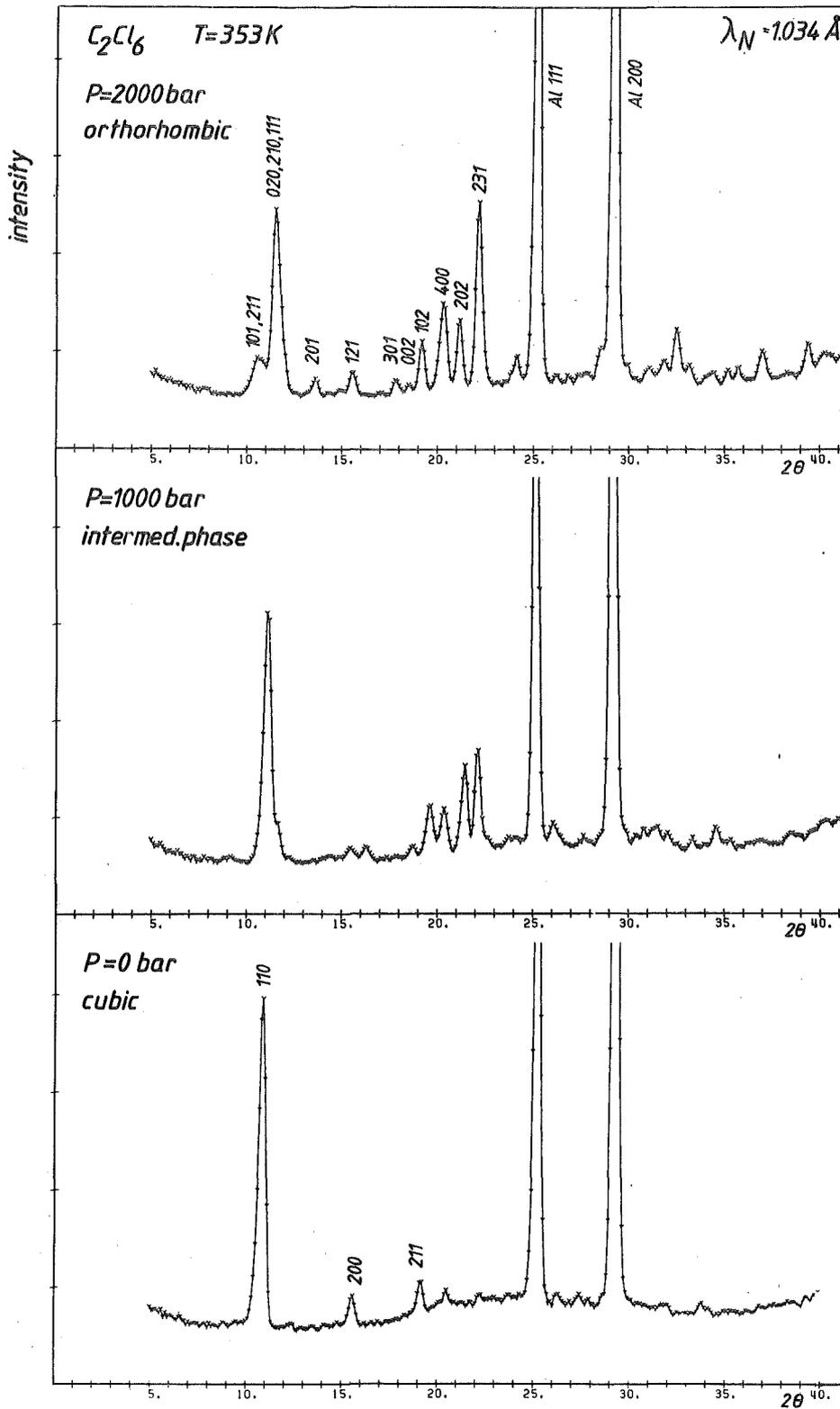


Abb. 1 Beugungsdiagramme von  $C_2Cl_6$  bei  $T = 353 \text{ K}$  und verschiedenen Drucken

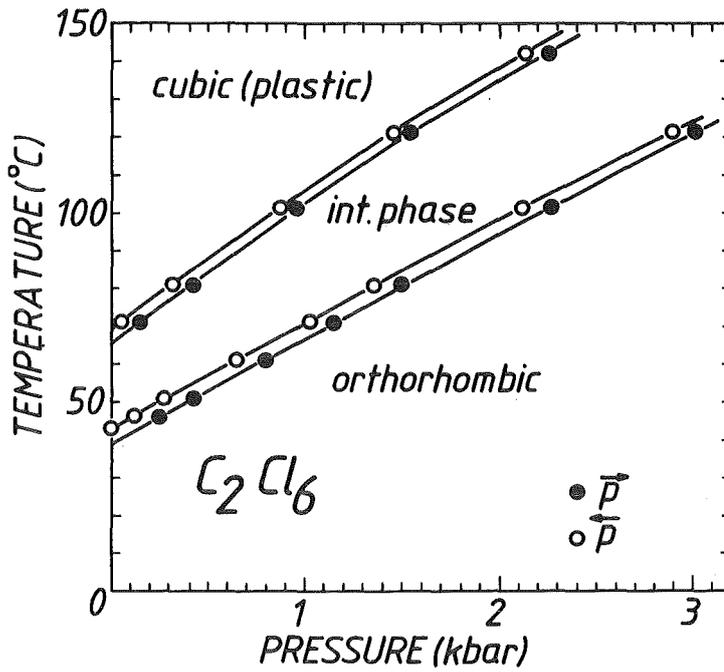


Abb. 2 pT-Phasendiagramm von  $C_2Cl_6$   
 $\vec{p}$  steigender Druck;  $\overleftarrow{p}$  fallender Druck

#### Referenzen

- /1/ E.H. Wiebenga, Z. f. anorg. u. allgem. Chemie 225, 38 (1935)
- /2/ Y. Koga, R.M. Miura, Chem. Soc. Faraday Trans. I 74, 1913 (1978)
- /3/ P. Gerlach, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1979)

#### 26. Die plastische Phase von $C_2Cl_6$

P. Gerlach, D. Hohlwein, W. Prandl, F.W. Schulz

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Die im letzten Ergebnisbericht erwähnten Pulvermessungen wurden durch Einkristallmessungen am Diffraktometer P32 ergänzt. Die Daten wurden mit 3 verschiedenen Modellen ausgewertet:

- (1) Konventionelle, anisotrope Temperaturparameter mit teilweise besetzten Atomlagen ('split atoms') und anschließender Berechnung der Temperaturparameter eines starren Moleküls (TLS-Analyse).
- (2) Verfeinerung der Entwicklungskoeffizienten symmetrieangepaßter Kugelflächenfunktionen (kubisch-harmonische Analyse).
- (3) Modell isotroper, harmonischer Drehschwingungen des starren Moleküls um Gleichgewichtsorientierungen (gaussförmige Verteilungsfunktionen auf einer Kugeloberfläche).

Eine gute Anpassung an die Meßdaten wurde nur mit Modell (2) und (3) erzielt /1/. Modell (3) hat den Vorteil von wenig Parametern, ist physikalisch sinnvoll (Modell (2) führt zu negativen Streudichten!, Abb. 1) und anschaulich: Die Moleküle führen isotrope und harmonische Drehschwingungen um 4 Gleichgewichtsorientierungen aus mit einer mittleren Schwingungsamplitude von ca.  $18^\circ$ ; die Translationsbewegung der Moleküle ist ebenfalls isotrop und hat eine mittlere Amplitude von  $0.4 \text{ \AA}$ .

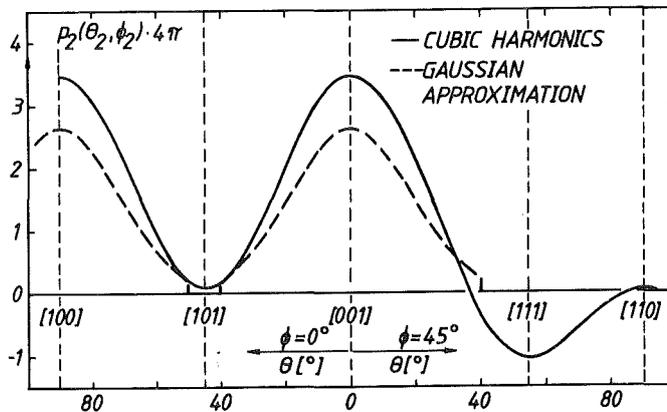


Abb. 1 Dichteverteilung der Chloratome  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  auf einer Kugelschale mit Kugelkoordinaten  $(\theta, \phi)$  für Modell (2) (—) und Modell (3) (----)

Der Streufaktor für Moleküle, die große Drehschwingungen ausführen, wurde numerisch ermittelt /2/. Damit konnten bisher benutzte Näherungsmethoden (Kumulantenentwicklung) auf ihren Gültigkeitsbereich hin untersucht werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß anharmonische Einflüsse leicht berücksichtigt werden können.

Referenzen

- /1/ P. Gerlach, D. Hohlwein, W. Prandl, F.W. Schulz, Acta Cryst. A37, 904 (1981)  
/2/ D. Hohlwein, Acta Cryst. A37, 899 (1981)

27. Das Rotationspotential des Ammonium-Moleküls  
in  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$

K. Vogt, W. Prandl, D. Hohlwein

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  besitzt die Raumgruppe Fm3m, die noch bei 4.2 K stabil ist. An den Geräten P32 und P110 des FR2 wurden Bragg-Intensitäten an Einkristallen bei 30 K, 140 K und 293 K gemessen. Zur Ermittlung der Strukturkonstanten wurden die Daten zunächst mit dem Programmsystem SHELX ausgewertet /1/.

Die Temperaturparameter der H-Atome deuten auf eine starke Orientierungs-Fehlordnung der  $\text{NH}_4$ -Moleküle hin. In diesem Fall ist eine Auswerte-Methode besonders gut geeignet, bei der die Streudichtevertellung des fehlgeordneten Moleküls nach symmetriengepaßten Funktionen  $(\text{SAF})P_{1\gamma}(\theta, \phi)$  entwickelt wird /2-6/. Der Beitrag dieses Moleküls zum Strukturfaktor ist dann  $F_{\text{rot}}(\underline{Q}) = T(\underline{Q})4\pi \sum_{sl\gamma} i^l j_l(Q \cdot r_s) b_s c_{1\gamma}^s(\theta, \phi)$ . Dabei ist  $\underline{Q} = (Q, \theta, \phi)$ ,  $T(\underline{Q})$  der Temperaturfaktor für die Schwerpunktsbewegung des Moleküls und  $r_s$  der Radius einer Schale s äquivalenter Atome. Bei hoher Lagesymmetrie und Fehlordnung sind nur wenige  $c_{1\gamma}^s$  von null verschieden. Diese Koeffizienten bestimmen die Orientierungsverteilung des Moleküls. Sie können durch einen least squares fit direkt aus dem Experiment gewonnen werden.

Wesentlich für die Orientierungsverteilung des Moleküls ist das Rotationspotential  $V(\omega) = V(\alpha, \beta, \gamma)$ , wobei  $\alpha, \beta, \gamma$  die Eulerwinkel zwischen einem ortsfesten System  $\Sigma$  und dem Molekülsystem  $\Sigma'$  bedeuten. Dieses Potential kann entwickelt werden nach gemischten Rotatorfunktionen  $M_{\gamma\tau}^l(\omega)$ , die invariant sind unter der Punktgruppe  $\Pi$  des Moleküls und P seiner Lage.

$$V(\omega) = \sum_{\gamma\tau} V_{\gamma\tau}^1 M_{\gamma\tau}^1(\omega)$$

Unter Vernachlässigung des konstanten Terms sind im Fall des  $\text{NH}_4$ -Moleküls in  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  ( $P=\bar{1}=\bar{4}3m$ ) bis zur Ordnung  $l=8$  höchstens die Koeffizienten  $V_{11}^3$ ,  $V_{11}^4$ ,  $V_{11}^6$ ,  $V_{11}^7$ ,  $V_{11}^8$  (kurz:  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_6$ ,  $V_7$ ,  $V_8$ ) ungleich null. Im Bereich der klassischen Statistik gilt für eine Schale:

$$C_{11} = \bar{\Pi}_{11} z^{-1} \int M_{11}^1(\omega) \exp\{-\beta V(\omega)\} d\omega$$

Die  $\bar{\Pi}_{11}$  sind Molekülkonstanten. Anstelle der Größen  $C_{11}$  können somit die Potentialkoeffizienten  $V_1$  aus dem Experiment bestimmt werden. Die Verfeinerung mit den 293 K-Daten ergibt mit drei Potentialparametern  $R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|} = 6.75\%$  (SHELX: 14.43%) und  $R_w = \left[ \frac{\sum w(F_o - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2} = 6.09\%$  (4.24%). Eine zusätzliche Verfeinerung von  $V_7$  und  $V_8$  führt zu hohen Korrelationen und bringt keine Verbesserung der R-Werte. Den Verlauf des Rotationspotentials für Drehung des Moleküls um drei ausgewählte Achsen zeigt Abb. 1.

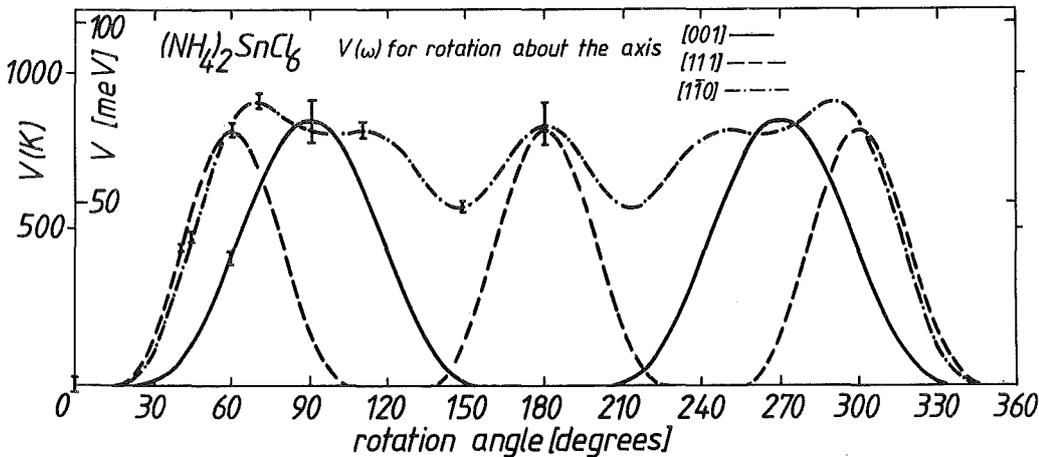


Abb. 1 Das Rotationspotential

Das Potential bei 140 K ist weniger gut definiert als bei 293 K, vermutlich infolge von Quanteneffekten, da der erste angeregte Librationszustand bei 156 K liegt /7/. Die bei  $T = 293$  K erhaltenen Potentialparameter ergeben denselben R-Wert wie ein Fit mit freien Parametern. Das Potential kann somit als temperaturunabhängig angenommen werden. Die 30 K-Daten wurden nicht mit dieser Methode ausgewertet.

Referenzen

- /1/ K. Vogt, Nukleare Festkörperforschung: Ergebnisbericht 1977/78 der externen Arbeitsgruppen am FR2; KfK 2719, 59 (1978)
- /2/ W. Press, A. Hüller, Acta Cryst. A29, 252 (1973)
- /3/ W. Press, Acta Cryst. A29, 257 (1973)
- /4/ A. Hüller, W. Press, Acta Cryst. A35, 876 (1979)
- /5/ W. Prandl, Acta Cryst. A37, 811 (1981)
- /6/ K. Vogt, W. Prandl, D. Hohlwein, Symposium on Neutron Scattering 12.-14.08.1981, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, U.S.A. to be published in the Conference Proceedings American Institute of Physics (AIP)
- /7/ M. Prager, W. Press, B. Alefeld, A. Hüller, J. Chem. Phys. 67, 5126 (1977)

28. Strukturelle und magnetische Phasenumwandlungen in  $TbPO_4$

W. Nägele, D. Hohlwein, G. Domann<sup>a</sup>

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

<sup>a</sup> Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

$TbPO_4$  besitzt bei Zimmertemperatur eine tetragonale Zirkonstruktur. Aus optischen Doppelbrechungsmessungen waren zwei Phasenübergänge bei  $T_{c1} = (2.28 \pm 0.02)$  K und  $T_{c2} = (2.15 \pm 0.02)$  K bekannt. Die Natur dieser Phasenübergänge sollte mit Hilfe der Neutronenuntersuchungen aufgeklärt werden.

Zuerst wurden Pulvermessungen auf dem Gerät P14 durchgeführt. Daraus konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen über die verschiedenen Phasen gewonnen werden. Messungen an Einkristallen erfolgten im 2-Kreis Betrieb auf dem modifizierten Spektrometer P14. Der Kristall wurde in einem Heliumbadkryostat mit Hilfe eines oberhalb des Kryostaten angebrachten Drehtisches bewegt. Mit zwei Orientierungen des Kristalls wurden die Reflexe der (hk0)- und (h0l)-Ebenen gemessen. Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit einzelner Reflexe. Außer den Intensitätsänderungen wurden auch Reflexaufspaltungen beobachtet.

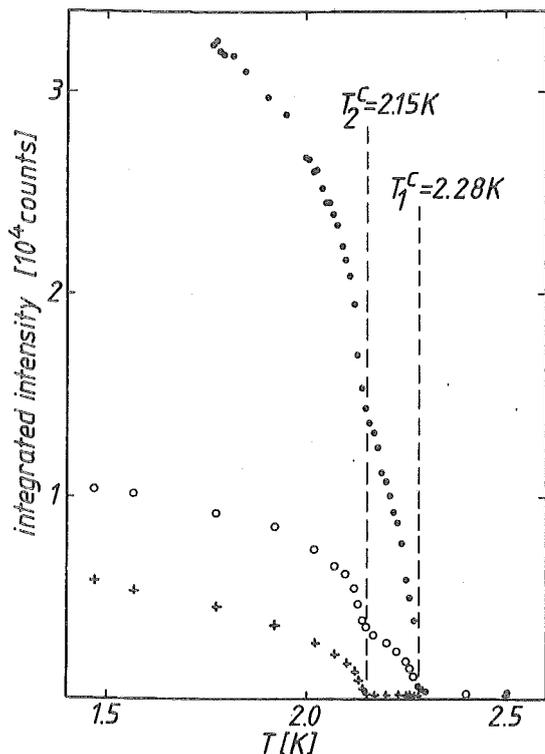


Abb. 1 Integrierte Intensitäten der Reflexe (110) (●), (101) (○) und (002) (+) in  $\text{TbPO}_4$

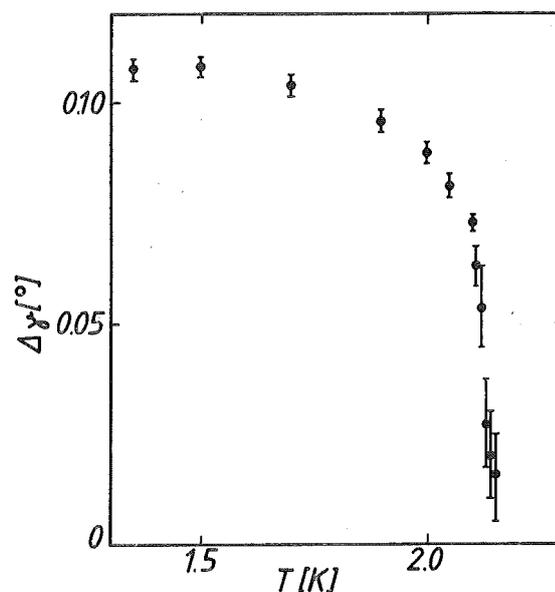


Abb. 2 Monokliner Verzerrungswinkel  $\Delta\gamma$  in  $\text{TbPO}_4$

Die Auswertung ergab folgende Ergebnisse /1/:

- (1) Der Phasenübergang bei  $T_{c1} = 2.28 \text{ K}$  ist rein magnetischer Natur mit antiferromagnetischer Ordnung entlang der tetragonalen c-Achse.
- (2) Der Übergang bei  $T_{c2} = 2.15 \text{ K}$  erfolgt durch ein Wegkippen der magnetischen Momente aus der c-Achsenrichtung, zusammen mit einer monoklinen Gitterverzerrung in der (a, b)-Ebene.
- (3) Der Kippwinkel der magnetischen Momente  $\alpha$  und der monokline Verzerrungswinkel  $\Delta\gamma$  nehmen mit sinkender Temperatur zu, Abb. 2.

Zusätzlich wurde auf Pulverspektren im Temperaturbereich von 2 - 10 K eine magnetische Nahordnung beobachtet. Mit Einkristallmessungen konnte die entsprechende diffuse Streuung nicht beobachtet werden.

#### Referenzen

- /1/ W. Nägele, D. Hohlwein, G. Domann, Z. Physik B39, 305 (1980)

29. Magnetische Struktur von  $\text{CsCuCl}_3$

*D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

$\text{CsCuCl}_3$  gilt als Modellsubstanz eines eindimensionalen Heisenberg Antiferromagneten mit  $S = 1/2$ . Erstes Ziel unserer Untersuchungen ist die Bestimmung der 3-dimensionalen Magnetstruktur, die sich unterhalb 10.4 K bildet.

Einkristallmessungen wurden auf dem Diffraktometer P110 und dem modifizierten Gerät P14 durchgeführt. Meßbare Satellitenreflexe wurden an den Stellen  $([3h+1]/3, [3k+1]/3, q_z)$  und  $([3h-1]/3, [3k-1]/3, -q_z)$  des hexagonalen Grundgitters gefunden. Dies entspricht einer Kondensation von Magnonen am P-Punkt der hexagonalen Brillouinzone. Mit Hilfe der Theorie der irreduziblen Darstellungen wurden magnetische Eigenvektoren abgeleitet, um mit ihnen die vorliegende magnetische Schraubenstruktur systematisch zu bestimmen. Ein entsprechendes Computerprogramm ist weitgehend fertiggestellt.

30. (Fe,Cr) - Mischkristalle

*B. Frick, W. Prandl*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

Es wurde die magnetische Ordnung der  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_3$ -Mischgranate am Pulverdiffraktometer P14 untersucht /1/. Die Neutronenbeugungsdiagramme weisen magnetische Reflexe sowohl der  $\text{Fe}_2\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_3$ -Struktur ( $I_{P_1} 4_1 22$ ) als auch der  $\text{Cr}_2\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_3$ -Struktur ( $I4_1'/ac'd$ ) auf. Die chemische Raumgruppe ist für beide gleich ( $Ia3d$ ) und es gibt keine Mischungslücke, wie mit Röntgenaufnahmen festgestellt wurde. Für kleine Streuwinkel beobachtet man bei tiefen Temperaturen einen diffusen Untergrund (Abb. 1), bedingt durch magnetische Nahordnung. Es wurde ein Modell aufgestellt, das sowohl das Auftreten verschiedener magnetischer Reflextypen als auch die Ergebnisse der Spinkorrelationsrechnungen für die magnetische Nahordnung erklärt. Ein Spinglasverhalten von  $(\text{FeCr})_2\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_3$ , wie

Below /2/ berichtet, scheint wahrscheinlich; daneben existiert jedoch mit Sicherheit eine magnetische Fernordnung.

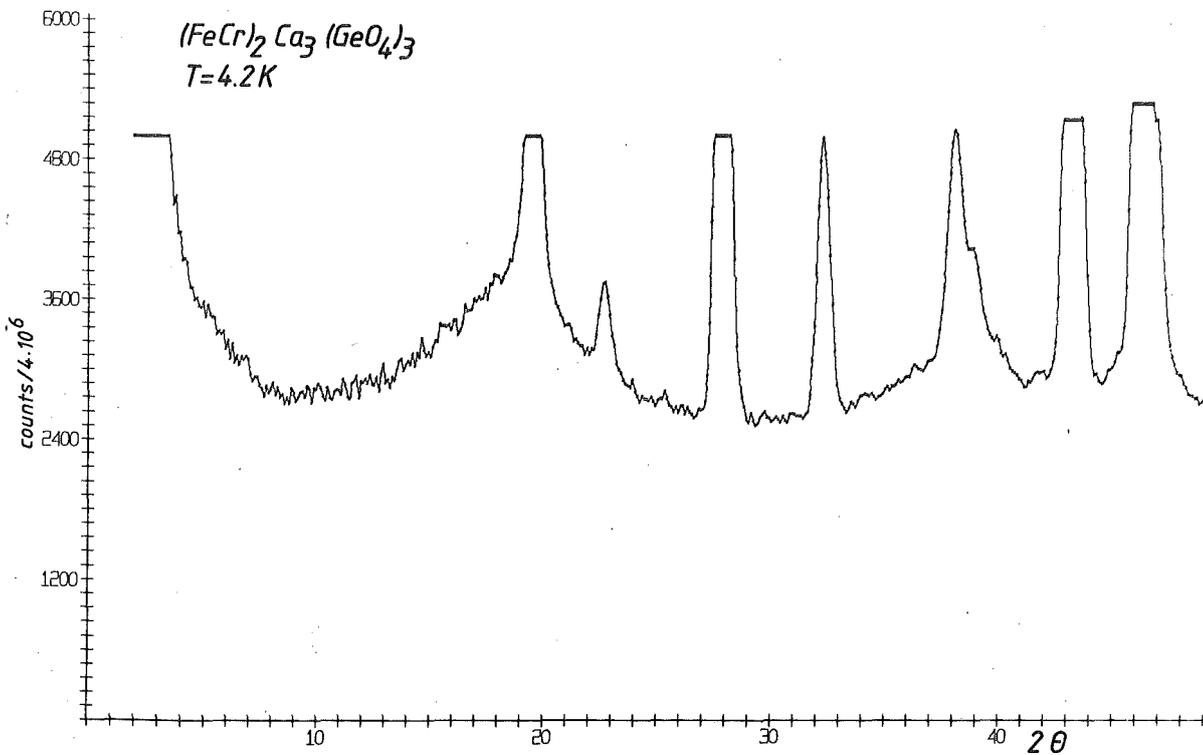
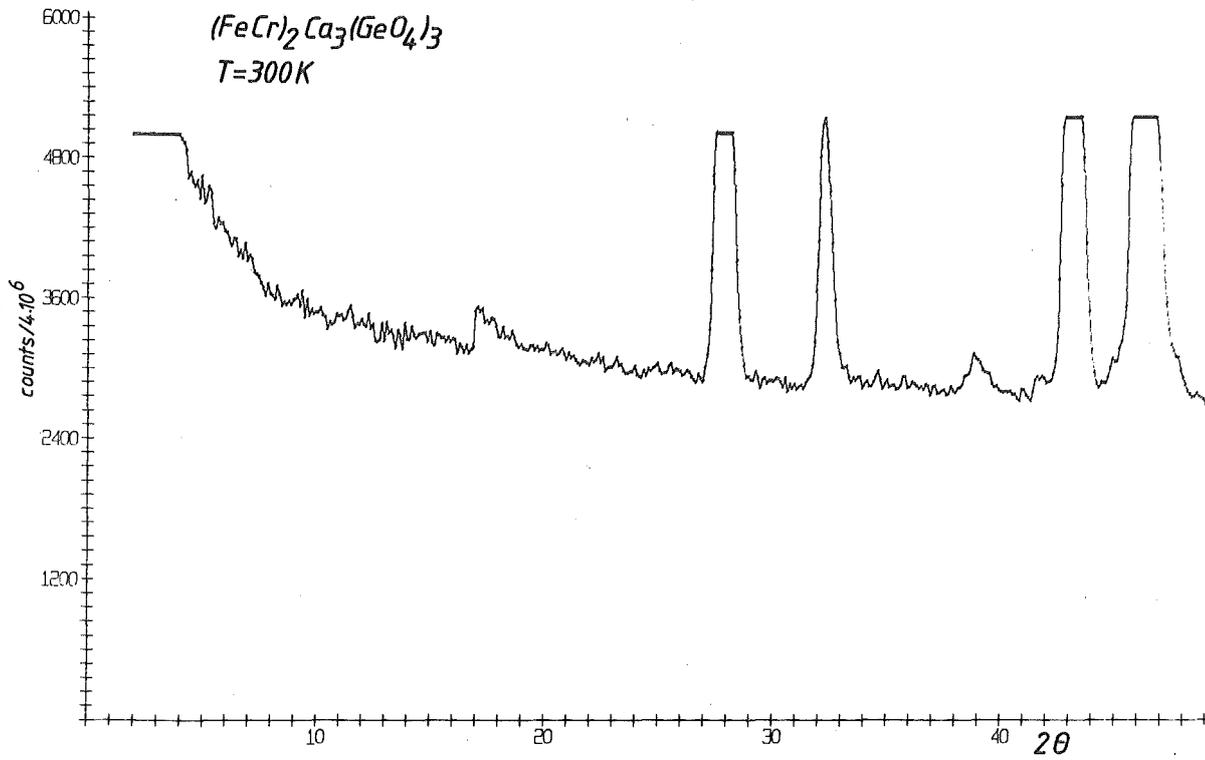


Abb. 1 Vergrößerter Ausschnitt aus den Neutronenbeugungsspektren für  $T = 300\text{ K}$  und  $T = 4.2\text{ K}$ . Bei He-Temperatur sind die Variationen des diffusen Untergrunds und die zusätzlichen magnetischen Reflexe erkennbar.

## Referenzen

- /1/ B. Frick, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Tübingen (1980)
- /2/ K.P. Below et al. (übers. in:) JETP Lett. 25, 8 (1977)

### 31. Projekt P111: Photographische Methoden

*D. Hohlwein*

*Institut für Kristallographie der Universität Tübingen*

#### 31.1 Geräte für tiefe Temperaturen

Am monochromatischen Meßplatz /1,2/ wurde eine Tieftemperatur-Weissenbergkamera für Temperaturen bis zu 1.5 K installiert. Im Gegensatz zu einer in Grenoble aufgebauten Kamera /3/ erfolgt die Drehung des Kristalls innerhalb des Kryostaten mit Hilfe eines Drehtisches, der oberhalb des Kryostaten befestigt ist. Dadurch ist der Winkelbereich für die Kristalldrehung nicht beschränkt (Kryostat steht still). Ein zylindrischer Lamellenkollimator, der die Streuung von den Kryostatenwänden abfängt /3/, wurde verbessert.

Mit der Kamera wurden magnetische Reflexe von  $\text{CsCuCl}_3$  und  $\text{TbPO}_4$  bis zu 1.5 K registriert. Beabsichtigte Messungen magnetisch-diffuser Streuung in diesen Verbindungen mußten aus Intensitätsgründen (Fluß am Probenort nur  $10^5$  Neutronen/cm<sup>2</sup> sec) aufgegeben werden.

Für Temperaturen bis 10 K wurde eine Gaskältemaschine an die Weissenbergkamera adaptiert.

#### 31.2 Weissenbergspektrometer mit Energie-Analyse

Mit Hilfe der Neutronenkameras wurden Voruntersuchungen für ein neuartiges inelastisches Kristallspektrometer durchgeführt /4/. Ein Entwurf des Spektrometers zeigt Abb. 1. Um die Probe herum sind auf einem Kreis mehrere Analysatorkristalle angeordnet, die aus der horizontalen Ebene herausreflektieren. Dadurch kann in einem großen und kontinuierlichen Winkelbereich die von der Probe gestreute Strahlung gleichzeitig bezüglich einer vorgewählten Energie analysiert werden. Die Strahlung hinter den Analysatorkristallen wird von einem Multidetektor, z.B. 'Banane', registriert. Mit dieser Apparatur ist es möglich, eine rezi-

proke Gitterebene wie bei einer Weissenbergkamera systematisch zu erfassen, jedoch hier noch zusätzlich für einen bestimmten Energieübertrag (z.B. nur die elastisch gestreuten Ereignisse). Experimentelle Ergebnisse mit Hilfe eines kleinen Graphitanalysators und einer flachen Kamera bestätigten die theoretischen Berechnungen /4/.

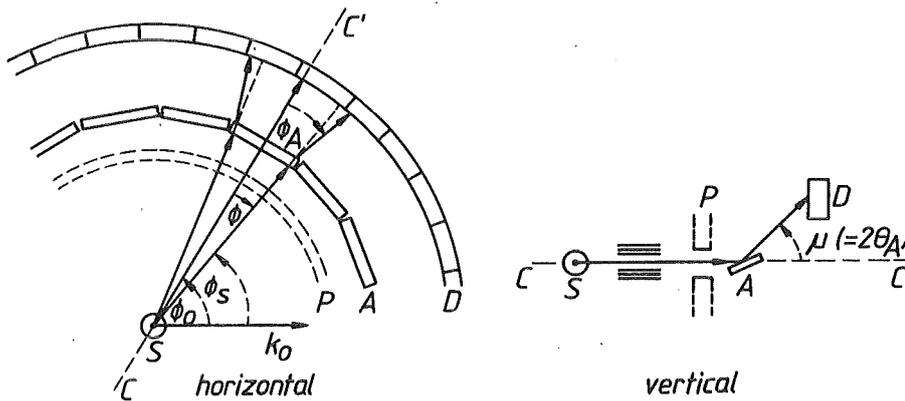


Abb. 1. Entwurf eines neuartigen Kristallspektrometers  
 Probe (S), Abschirmung (P), Analysatorkristall  
 (A) und Multidetektor (D)

#### Referenzen

- /1/ D. Hohlwein, Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1977/78 der externen Arbeitsgruppen, KfK 2719, 75 (1978)
- /2/ D. Hohlwein, F.W. Schulz, Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1977/78 der externen Arbeitsgruppen, KfK 2911, 51 (1979)
- /3/ D. Hohlwein, A.F. Wright, J. Appl. Cryst. 14, 82 (1981)
- /4/ D. Hohlwein, Symposium on Neutron Scattering 12.-14.08.1981, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, U.S.A., to be published in the Conference Proceedings American Institute of Physics (AIP)

32. Magnetische Eigenschaften von intermetallischen Phasen  
(Mn, Cr, Fe) Sb mit NiAs-Struktur

W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, G. Heger<sup>a</sup>, P.J. Brown<sup>b</sup>,  
G. Münnighoff

Institut für Mineralogie der Universität Marburg

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

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

Mit Hilfe der Neutronenbeugung wurde ein detailliertes magnetisches Phasendiagramm des im NiAs-Typ kristallisierenden quasibinären Mischkristallsystems MnSb-CrSb erstellt. Die einkristallinen Proben erlauben dabei eine sorgfältige Charakterisierung der Gitterplatzbesetzungen.

Weiterhin wurde für den Ferromagneten  $Mn_{1+\Delta}Sb$  die elektronische Konfiguration der den regulären Gitterplatz besetzenden T-Metalle durch Beugungsuntersuchungen mit polarisierten Neutronen studiert.

Aussagen auch über die elektronische Konfiguration von interstitiellen Atomen werden aus entsprechenden Experimenten an MnSb-Proben erwartet, die unter Beibehaltung der NiAs-Struktur mit Fe oder Ni legiert werden. Gleichzeitig wird damit die Herstellung eines bei Zimmertemperatur weitgehend isotropen Ferromagneten angestrebt.

32.1 Magnetic Phase Diagram of the System  $Mn_{1-x}Cr_xSb$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, G. Heger  
*J. Phys. C: Solid State Phys., in press*

Abstract

Diffraction investigations on single crystals of the system  $Mn_{1-x}Cr_xSb$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) are reported. The NiAs-type structure is maintained for the whole composition range. Single crystals were grown by the Bridgman-Stockbarger method. Concerning their site occupancies they were characterized by combined X-ray and neutron diffraction investigations. By means of neutron diffraction experiments as a function of temperature, a detailed magnetic phase diagram has been established. The uniaxial antiferromagnetic structure of CrSb is presented up to a 20% substitution of Cr by Mn. In the composi-

tion range  $0,05 \leq x \leq 0,80$  magnetic orderings are observed which may be understood as mixing the ferromagnetic structures of the MnSb-type and antiferromagnetic arrangements of  $(\text{Cr}_{0,80}\text{Mn}_{0,20})\text{Sb}$ . The magnetic behaviour of the intermediate region therefore may be discussed in terms of two superimposed magnetic couplings, the directions of the easy axis adjusting to the temperature.

### 32.2 Polarized Neutron Diffraction Study of $\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}$

*W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, P.J. Brown*  
submitted to *J. Phys. Chem. Solids*

#### Abstract

In order to study the influence of interstitial site occupancy on the electronic structure of MnSb, a polarized neutron diffraction experiment was performed on  $\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}$ . The composition of the sample was obtained from the refinement of single crystal neutron diffraction data. The polarized neutron diffraction experiment yielded unpaired electron populations of the levels  $a_{1g}^t, e_g^t$  and  $e_g$  as follows:  $\mu_{XO} = 0.57 \mu_B$ ,  $\mu_{X\pm} = 1.60 \mu_B$ ,  $\mu_{U\pm} = 1.28 \mu_B$ . The comparison of these numbers with the results of Yamaguchi et al. shows that the spin density for this composition is reduced for the low energy level  $a_{1g}^t$ . This finding is interpreted by an occupation of minority spin states by electrons of the interstitial Mn atoms. In agreement with this, increasing Mn excess leads to a decreasing magnetic moment magnitude/Mn-atom and to a contraction of the lattice parameter  $c$ , indicating the strengthening of the Mn-Mn bond in [001].

### 32.3 Preliminary Studies of $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.11}\text{Sb}$

*W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, G. Münnighoff*

A  $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.11}\text{Sb}$  single crystal has been grown by the Bridgman-Stockbarger method. Combining X-ray and neutron diffraction experiments it could be shown that the Fe-atoms are well separated on the interstitial site 2(d) in space group  $P6_3/mmc$ .

Magnetic ordering ( $T_c = 496 \pm 5$  K) and transition temperatures for this ferromagnetic sample have been determined by means of neutron diffraction. The direction of the easy axis of magnetization changes as a function of temperature from  $\parallel c$  at high temperatures to inclined to  $c$  below  $207 \pm 5$  K. There are indications that

in the temperature region  $77 \pm 4 \text{ K} \leq T \leq 207 \pm 5 \text{ K}$  this sample is magnetically nearly isotropic.

A recent study of Yamaguchi et al. /1/ reportet a magnetic moment magnitude of  $1.09 \pm 0.17 \mu_B$  ( $T = 0 \text{ K}$ ) for the interstitial Fe-atoms. A polarized neutron diffraction study, already proposed at the ILL in Grenoble, should therefore yield the spin density distribution of the excess Fe-atoms. We expect from these data the first informations about the electronic configuration of excess atoms in the 3d-metal-monoantimonide systems.

#### References

/1/ Y. Yamaguchi, H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 46, 1138 (1979)

#### 33. Untersuchungen am quasi-zweidimensionalen magnetischen System $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4 - \text{Rb}_2\text{MnCl}_4$

G. Münnighoff, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger<sup>a</sup>, D. Reinen<sup>b</sup>,  
W. Kurtz<sup>b</sup>, N. Lehner<sup>c</sup>

*Institut für Mineralogie der Universität Marburg*

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

<sup>b</sup> *Fachbereich Chemie und SFB 127, Universität Marburg*

<sup>c</sup> *Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich*

$\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) stellt ein Beispiel für ein quasi-zweidimensionales magnetisches System mit dem Übergang vom Ferromagneten  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  ( $T_C = 53 \text{ K}$ ) zum Antiferromagneten  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  ( $T_N = 57 \text{ K}$ ) dar. Die konkurrierenden Wechselwirkungen zwischen dem unterschiedlichen magnetischen Austausch der beiden Mischkristallendglieder wurde in Form eines magnetischen  $x, T$ -Phasendiagrammes studiert. Wegen der Korrelationen zwischen kooperativer Jahn-Teller Ordnung und magnetischer Struktur wurde auch der Einfluß der  $\text{Cr}^{2+}$ -Zumischung auf die Struktur des Mn-Endgliedes untersucht. Die Neutronenbeugungsmessungen wurden an Einkristallen durchgeführt.

33.1 Structure and Jahn-Teller Effect in Mixed Crystals  
 $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  - a Single Crystal Neutron Diffraction  
Study and Spectroscopic Results

*G. Münnhoff, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger, D. Reinen*

*J. Solid State Chem.* 34, 289 (1980)

Abstract

The structures of single crystals  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  ( $0 \lesssim x \lesssim 1$ ) have been studied by neutron diffraction. A crystal of composition  $x = 0.01$  shows a superstructure of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type (space group Bbcm;  $a = b = 7.262 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.733 \text{ \AA}$ ). The structural refinement ( $R = 0.043$ ) yields an antiferrodistortive order of tetragonally elongated octahedra (superimposed by a small orthorhombic component) with Cr-Cl bond lengths of  $2.43 \text{ \AA}$  ( $\parallel [001]$ ) and  $2.40 \text{ \AA}$ ,  $2.74 \text{ \AA}$  ( $\perp [001]$ ). Structural results for  $x = 0.01/0.08/0.53/0.63/0.83/0.91/0.97$  in space group  $I4/mmm$  ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type) - in particular the anomalous  $\text{ms}$  displacements of Cl(1) in the (001) plane - give evidence that the distortion of the  $(\text{Mn,Cr})\text{Cl}_6$  octahedra decreases with increasing  $x$ . AOM calculations based on experimental ligand field energies indicate that the individual  $\text{CrCl}_6$  polyhedra are more strongly distorted than the (Jahn-Teller stable)  $\text{MnCl}_6$  octahedra in mixed crystals with larger  $x$ -values.

33.2 Structure and Magnetic Order of Cr-rich  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$   
Crystals

*G. Münnhoff, W. Kurtz, W. Treutmann, E. Hellner, G. Heger,  
N. Lehner, D. Reinen*

*Solid State Comm.* 40, 571 (1981)

Abstract

The distorted  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -structure and the magnetic behaviour of the quasi two-dimensional magnetic system  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  ( $0 \lesssim x \lesssim 0.5$ ) are studied by neutron diffraction and magnetic measurements. Strong correlations between ferromagnetic coupling and cooperative Jahn-Teller order are indicated by their occurrence in the same concentration range  $0 \lesssim x \lesssim 0.41$ .

The percolation threshold  $x_F$  near  $x = 0.41$  and the  $x, T$ -dependence of the para- to ferromagnetic phase boundary are quite similar to that found in systems with nonmagnetic impurities. Further we report the magnetic magnitudes in this percolative system.

33.3 Magnetic Phase Diagram of  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

*G. Münnighoff, E. Hellner, W. Treutmann, N. Lehner, G. Heger*

*submitted to J. Phys. C: Solid State Phys.*

Abstract

Low temperature neutron diffraction measurements were performed on single crystals of  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). From these experiments a detailed concentration versus temperature magnetic phase diagram is obtained. Three concentration ranges with different magnetic behaviour are found. In the same range as the occurring Jahn-Teller induced superstructure  $0 \leq x \leq 0.41$  a somewhat canted ferromagnetic structure exists. An antiferromagnetic order is found in the range  $0.59 \leq x \leq 1$ . The T vs. x dependence of the phase boundaries and the magnetic moment magnitudes are discussed with respect to percolation behaviour. Within the percolation limits  $x_F = 0.41$  for ferromagnetic and  $x_{AF} = 0.59$  for antiferromagnetic ordering no magnetic long range order is observed. Some hints for the existence of a spin glass in this region are given.

34. Magnetische Nahordnungsstreuung von  $\text{CsNiFeF}_6$

*W. Kurtz, D. Babel*

*Fachbereich Chemie und SFB 127, Universität Marburg*

$\text{CsNiFeF}_6$  ist isomorph zu  $\text{CsMnFeF}_6$  /1/, von dem schon früher gezeigt wurde, daß es ein isolierendes Spinglas ist /2/. Unterhalb 25 K zeigt  $\text{CsMnFeF}_6$  remanente Magnetisierung und magnetisch aufgespaltene Mößbauerspektren; magnetische Beiträge zu Braggspikes waren im Neutronenbeugungspulverdiagramm jedoch bis herab zu 2 K nicht nachzuweisen /3/. Im Pulverdiagramm war aber diffuse Intensität vorhanden, deren Analyse eine Bestimmung von Vorzeichen und Stärke der magnetischen Wechselwirkung in den ersten beiden magnetischen Nachbarschaften erlaubte /4/. Die durch Neutronenbeugung bestimmte leichte Richtung der Spins war identisch mit der aus dem Mößbauereffekt abgeleiteten.

Für weitere Untersuchungen zu diesem Fragenkreis haben wir  $\text{CsNiFeF}_6$  ausgewählt, da bekannt war, daß es unterhalb 7 K remanente Magnetisierung und magnetisch aufgespaltene Mößbauerspektren zeigt /5/. Eine etwa 3 g schwere, im Röntgenbeugungsdiagramm phasenreine Pulverprobe von  $\text{CsNiFeF}_6$  wurde am P14-Diffraktometer mit guter Zählstatistik bei 10 K und 2 K gemessen; desgleichen wurde der gerätebedingte Untergrund (von Kryostat und Probenhalter) sorgfältig bestimmt. Mit erheblich geringerer Zählstatistik wurden zusätzlich noch bei einigen höheren Temperaturen (bis 80 K) Überblicksmessungen durchgeführt.

Der Vergleich der 2 K- mit den 10 K-Messungen ergab keine Unterschiede in den Beugungsbildern bei diesen beiden Temperaturen, insbesondere konnten keine magnetischen (Beiträge zu) Braggspikes festgestellt werden. Demnach bildet  $\text{CsNiFeF}_6$  - zumindest bis 2 K - keine magnetisch ferneordnete Struktur aus. Die magnetische Nahordnung ist dagegen deutlich ausgeprägt und zeigt keine Temperaturabhängigkeit zwischen 2 K und 10 K; bei höheren Temperaturen wird sie jedoch schwächer, bis bei ca. 80 K das Beugungsbild das eines Paramagneten ist - ohne erkennbare Nahordnung. Insofern gleicht das magnetische Verhalten von  $\text{CsNiFeF}_6$  demjenigen von  $\text{CsMnFeF}_6$ , bei welchem sich 82 K- und 50 K-Diffraktogramme kaum unterscheiden und die magnetische Nahordnung erst bei Temperaturen schwächer wird, die wesentlich über 25 K liegen.

Der Vergleich der experimentell gefundenen Form des diffusen Untergrundes mit der aus Modellen berechneten, gestattet die Aussage, daß - analog zum  $\text{CsMnFeF}_6$  - auch im  $\text{CsNiFeF}_6$  die erste magnetische Nachbarschaft antiferromagnetisch an den Bezugs-Spin ankoppelt, die zweite Nachbarschaft jedoch ferromagnetisch und deutlich schwächer gebunden wird. Während beim  $\text{CsMnFeF}_6$  die ersten beiden magnetischen Nachbarschaften für eine gute Beschreibung der diffusen Streuung genügen, sind hingegen die Reichweiten der magnetischen Korrelationen im nahgeordneten  $\text{CsNiFeF}_6$  offenbar erheblich größer.

Eine mit  $\text{CsMnFeF}_6$  vergleichende Darstellung unserer Ergebnisse, in der auch von uns gemessene Magnetisierungskurven diskutiert werden, ist in Vorbereitung.

#### Referenzen

- /1/ D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, Z. Naturforsch. 22b, 1219 (1967)
- /2/ W. Kurtz, Dissertation, FB Physik der Univ. Tübingen (1977)
- /3/ W. Kurtz, R. Geller, H. Dachs, P. Convert, Solid State Commun. 18, 1479 (1976)
- /4/ H. Dachs, W. Kurtz, J. Magnetism Magn. Mat. 4, 262 (1977)
- /5/ E. Banks, J.A. DeLuca, O. Berkooz, J. Solid State Chem. 6, 569 (1973)

35. Zum Diamagnetismus des  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$

*W. Kurtz, M. Hitchman, H.W. Mayer, H. Wächter, W. Treutmann*

*SFB 127, Universität Marburg*

$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  enthält als strukturelles Detail Einheiten von  $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ : zwei über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpfte Chloroktaeder, in deren Mitte sich jeweils ein Molybdänatom befindet. Diese Molybdänatome sind aus der genauen Mittelpunktlage heraus verschoben im Sinne einer gegenseitigen Anziehung. Zusammen mit dem anomalen Magnetismus der Verbindung (sie zeigt nur schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus) wurde dies als Hinweis auf das Vorliegen einer d-d-Bindung gedeutet. Diese Annahme wurde insbesondere auch durch Vergleich mit dem isostrukturellen  $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  nahegelegt, bei dem die Cr-Atome im Sinne einer gegenseitigen Abstoßung aus den Oktaedermitten verschoben sind und welches magnetisch normal ist (Curie-Weiss-Verhalten, Néelpunkt 17 K) /1/.

Wir gingen von der Vorstellung aus, daß im  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  magnetisch voneinander isolierte Paare von Molybdänionen vorliegen, wobei die Paare in sich sehr stark antiferromagnetisch gekoppelt sind. Diese magnetische Intra-Paar-Korrelation sollte sich durch diffuse Neutronenstreuung äußern, aus deren Stärke die auf den Molybdänionen verbliebene Spindichte abzuleiten wäre. Eine Messung der diffusen magnetischen Nahordnungsstreuung ist im Prinzip an Pulverproben durchführbar /2/. Angesichts der bei  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  zu erwartenden großen Zahl von Debye-Scherrer-Linien der Kernstreuung ist jedoch eine Analyse des diffusen Untergrundes kaum durchführbar. Wir führten daher die Neutronenbeugungsmessung an einem ca. 1,5 g schweren Einkristall durch, dessen Orientierung an der Morphologie erkennbar war (nach Ausweis vorangegangener röntgenographischer Untersuchung). Dieser Kristall wurde mittels einer handbetriebenen Eulerwiege auf dem P14-Diffraktometer bei zahlreichen Orientierungen vermessen; der gerätebedingte Untergrund wurde mit derselben Sorgfalt gemessen. Danach trägt der Kristall zum Untergrund nur inkohärente Kernstreuung bei.

Die erwartete Modulation des Untergrundes oder auch nur der Hinweis auf eine mit einem Formfaktor abklingende Intensität, konnte von uns nicht gefunden werden. Wir schließen daher, daß die  $\text{Mo}^{3+}$ -Ionen im  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  sämtliche 4d-Elektronen in ein gemeinsames Molekülorbital des  $\text{Mo}_2$ -Paares abgeben und keine unkompenzierte Spindichte auf den Mo-Ionen verbleibt.

Referenzen

- /1/ R. Saillant, R.A.D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 8, 1226 (1969)  
R. Saillant, R.B. Jackson, W.E. Streib, K. Folting, R.A.D. Wentworth,  
*Inorg. Chem.* 10, 1453 (1971)
- /2/ z.B. W. Kurtz, Dissertation, FB Physik der Univ. Tübingen (1977)

36. Kooperative Jahn-Teller-Effekte und Phasenübergänge in  
festen Übergangsmetallverbindungen

H.-W. Mayer, D. Reinen, G. Heger<sup>a</sup>, H. Wächter, S. Kremer, S. Krause  
*Fachbereich Chemie der Universität Marburg und SFB 127: "Kristall-  
struktur und chemische Bindung"*

<sup>a</sup> *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kern-  
physik I*

36.1 Cu<sup>2+</sup>-Komplexe

Cu<sup>2+</sup>-Nitrokomplexe  $A_2^I \text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (A: K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs, Tl) zeigen in Abhängig-  
keit von der Temperatur mehrstufige Jahn-Teller-induzierte Phasenübergänge /1/  
wie die Strukturuntersuchungen am Beispiel des Cs-Komplexes belegen. Die tetra-  
gonal elongierten CuN<sub>6</sub>-Polyeder zeigen bei hohen Temperaturen ein dynamisches  
Verhalten mit im zeitlichen Mittel regulär oktaedrischer Koordination ( $\alpha$ -Phase  
/2/). Im mittleren Temperaturbereich ist die Verzerrung nur noch partiell dyna-  
misch (planar-dynamische  $\beta$ -Phase /3/), während die statische Tieftemperatur- $\gamma$ -  
Modifikation /4/ durch eine antiferrodistortive Ordnung elongierter Oktaeder ge-  
kennzeichnet ist.

Ein Jahn-Teller-induzierter Phasenübergang wird auch im Falle von Cu en<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>  
(en = N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) beobachtet. Die Struktur bei 298 K ist durch CuN<sub>6</sub>-Oktaeder  
[a(Cu-N) = 215 pm], die einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterliegen, ge-  
kennzeichnet /5/. Die Dynamik manifestiert sich durch anomal große Temperatur-  
ellipsoide der N-Atome in den Cu-N-Bindungsrichtungen, aus denen mit Hilfe der  
beobachteten Aufspaltung des <sup>2</sup>E<sub>g</sub>-Grundterms die zugrundeliegende statische Ver-  
zerrung abgeschätzt werden kann: 206 pm (4x), 233 pm (2x). Unsere Einkristall-  
Neutronenbeugungsuntersuchung bestätigt die röntgenographisch erhaltenen Resul-

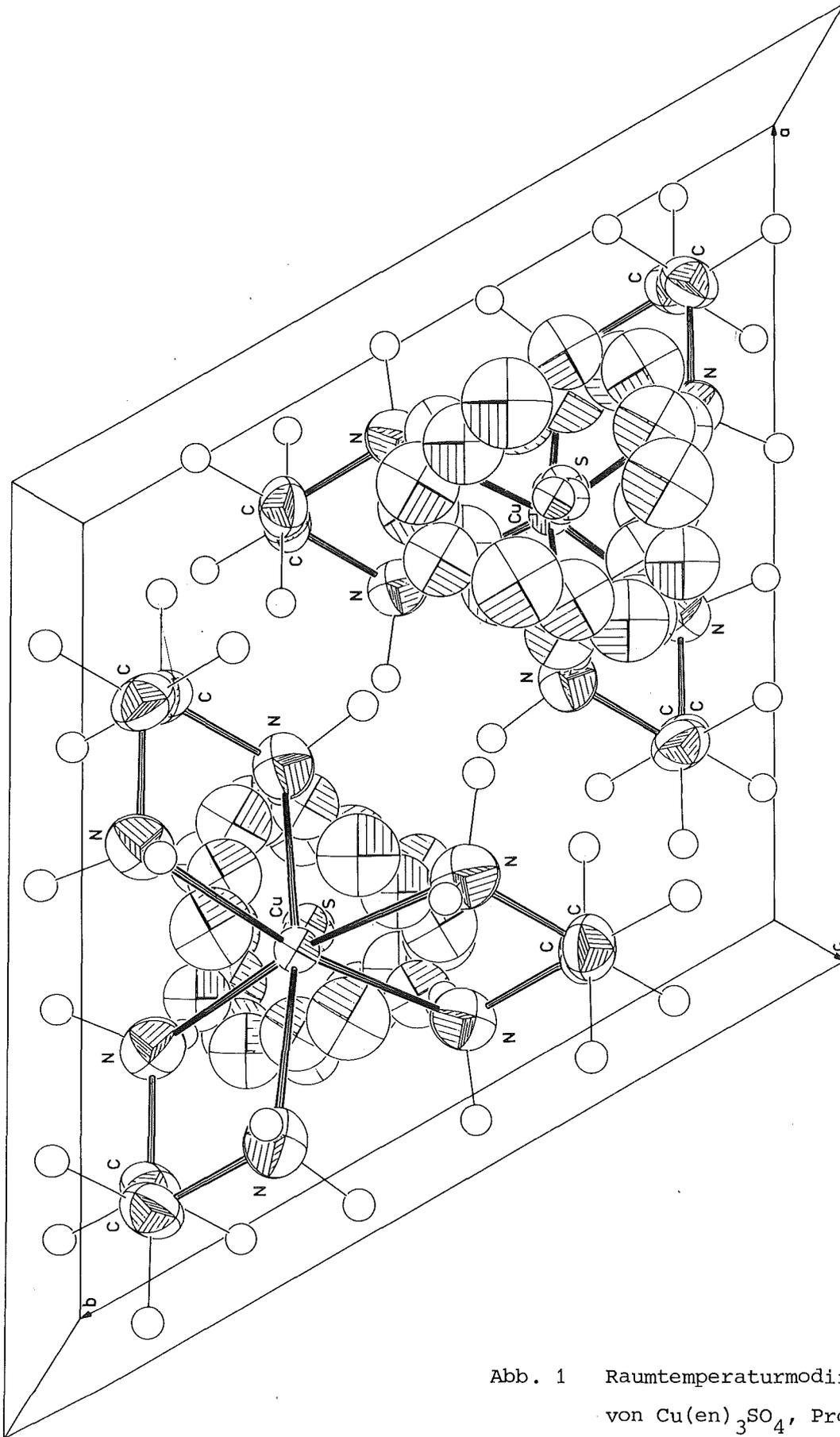


Abb. 1 Raumtemperaturmodifikation von  $\text{Cu(en)}_3\text{SO}_4$ , Projektion der Elementarzelle in die (001)-Ebene.

tate, konnte jedoch die H-Lagen und damit die O-H-Wasserstoffbrückenabstände exakter bestimmen (Abb. 1). Überdies wurde die Lagefehlordnung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder im Detail analysiert. Der Phasenübergang zur Tieftemperaturmodifikation erfolgt in Übereinstimmung mit den EPR-Resultaten /6/, die eine anti-ferrodistortive Ordnung geweiteter Oktaeder voraussagen, zwischen 80 und 90 K. Er zeigt sich in einer deutlichen Verbreiterung bestimmter Reflexe (z.B. (051),  $(13\bar{6})$ ), doch ließ die Domänenstruktur des Kristalls unterhalb von 180 K eine Strukturanalyse bisher nicht zu.

Schließlich wurden die strukturellen Modifikationen und kooperativen Jahn-Teller-Ordnungen von Verbindungen  $\text{Cu}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6\text{X}_2$  untersucht. Neutronenbeugung an Einkristallen von Pyridin-N-oxid-Komplexen des  $\text{Cu}^{2+}$  ließ für  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{BF}_4^-$  einen Phasenübergang bei  $\approx 80$  K bzw. 100 K erkennen. Die Hochtemperaturphasen [Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}$ ] mit dynamisch verzerrten  $\text{CuO}_6$ -Polyedern wurden bestimmt, die Messungen an den TT-Modifikationen begonnen. Strukturvorschläge lassen sich auf der Grundlage von Einkristall-EPR-Messungen machen, die an anderer Stelle im Hinblick auf die kooperativen Jahn-Teller-Ordnungsmuster ausführlich diskutiert wurden /7,8/.

#### Referenzen

- /1/ D. Reinen, C. Friebel:  
"Local and Cooperative Jahn-Teller Interactions in Model Structures"  
Structure and Bonding (Springer-Verlag) 37, 1 (1979)
- /2/ S. Klein, D. Reinen, J. Solid State Chemistry 25, 295 (1978)
- /3/ D. Mullen, G. Heger, D. Reinen, Solid State Commun. 17, 1249 (1975)
- /4/ S. Klein, D. Reinen, J. Solid State Chemistry 32, 311 (1980)
- /5/ D.L. Cullen, E.L. Lingafelter, Inorg. Chem. 9, 1858 (1970)
- /6/ I. Bertini, D. Gatteschi, A. Scozzafava, Inorg. Chim. Acta 11, L 17 (1974)
- /7/ D. Reinen, S. Krause, Solid State Commun. 29, 691 (1979)
- /8/ J.S. Wood, C.P. Keijzers, E. de Boer, A. Buttafava, Inorg. Chem. 19,  
2213 (1980)

## 36.2 $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ : Beispiele für $\text{Ti}^{3+}$ -Verbindungen

Die Struktur von Verbindungen  $\text{Ca}^{12}(\text{Cu}_3)^{4+8}(\text{Ti}_4)^6\text{O}_{12}$ ,  $\square^{12}(\text{Cu}_3)^{4+8}(\text{Ti}_2\text{Ta}_2)^6\text{O}_{12}$  und  $\square^{12}(\square\text{Cu}_2)^{4+8}(\text{Ta}_4)^6\text{O}_{12}$  ( $\equiv \text{CuTa}_2\text{O}_6$ ) leitet sich formal vom Perowskitgitter ab. Sie ist ein Jahn-Teller-modifizierter Typ insofern, als die kuboktaedrische Koordination der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (elektronischer T-Grundzustand) zugunsten einer planquadratischen  $\text{CuO}_4$ -Umgebung mit 8 sehr weit entfernten Liganden modifiziert wird /1,2/. Die kooperative Ordnung der Planquadrate entspricht drei äquivalenten Teilgittern, die sich nur in der Orientierung der Normalenrichtung entlang den drei Achsenrichtungen der Elementarzelle unterscheiden. Während die ferro- und antiferrodistortiven Ordnungen zu tetragonalen Strukturen führen, bleibt in diesem Falle die Einheitszelle kubisch. Die starke Jahn-Teller-Instabilität ist die Folge einer vibronischen ( $\text{T} \times \epsilon$ )-Kopplung und eines stark  $\sigma$ - und  $\pi$ -antibindenden  $\text{T}_{2g}$ -Grundzustands. Übergangsmetallionen mit lediglich  $\pi$ -antibindenden T-Grundzuständen zeigen nur schwache geometrische und energetische Jahn-Teller-Effekte. Als Modellsystem wurde ein  $d^1$ -Kation ( $\text{Ti}^{3+}$ ) in vorgegebener oktaedrischer Umgebung gewählt. Die untersuchten Verbindungen waren  $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$  und  $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ . Die bei Raumtemperatur kubischen Elpasolithe zeigten - im Gegensatz zum strukturanalogen  $\text{Cs}_2\text{KCrCl}_6$  mit dem Jahn-Teller-stabilen  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen - bei tiefen Temperaturen charakteristische strukturelle Veränderungen (Abb. 1 und 2). Nach den bisher erfolgten Auswertungen sind sie - im Einklang mit spektroskopischen Untersuchungen - Jahn-Teller-induziert. Die lokale Verzerrung der  $\text{TiCl}_6$ -Polyeder ist bedeutend geringer als sie für  $\sigma$ -antibindende  $\text{E}_g$ -Grundzustände in oktaedrischer Koordination beobachtet wird /2/.

### Referenzen

/1/ V. Propach, Z. anorg. allg. Chem. 435, 161 (1977)

/2/ D. Reinen, C. Friebel:

"Local and Cooperative Jahn-Teller Interactions in Model Structures"

Structure and Bonding (Springer-Verlag) 37, 1 (1979)

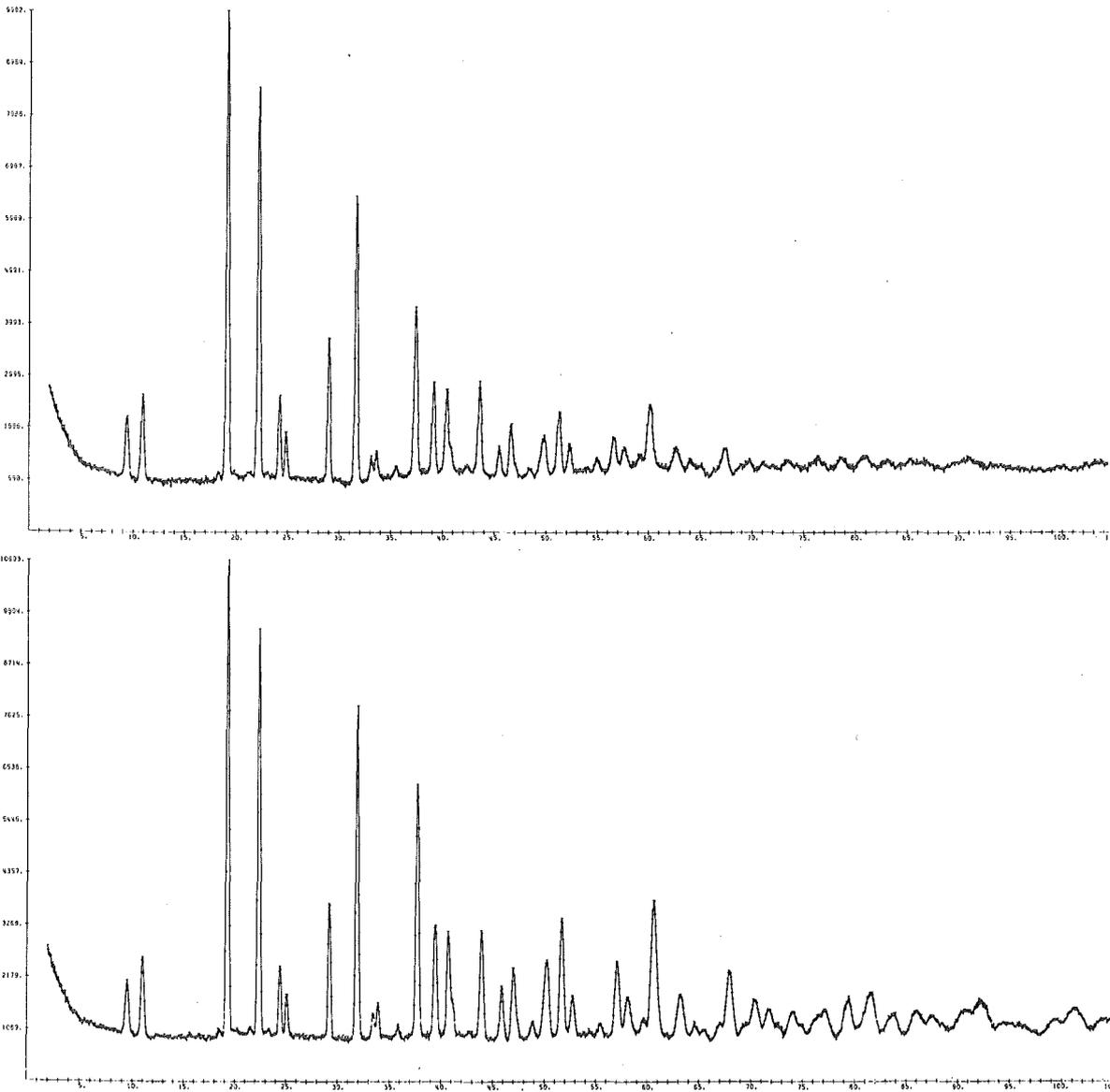


Abb. 1 Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme von  $\text{Cs}_2\text{KCrCl}_6$  bei 293 K (oben) und 4.2 K.

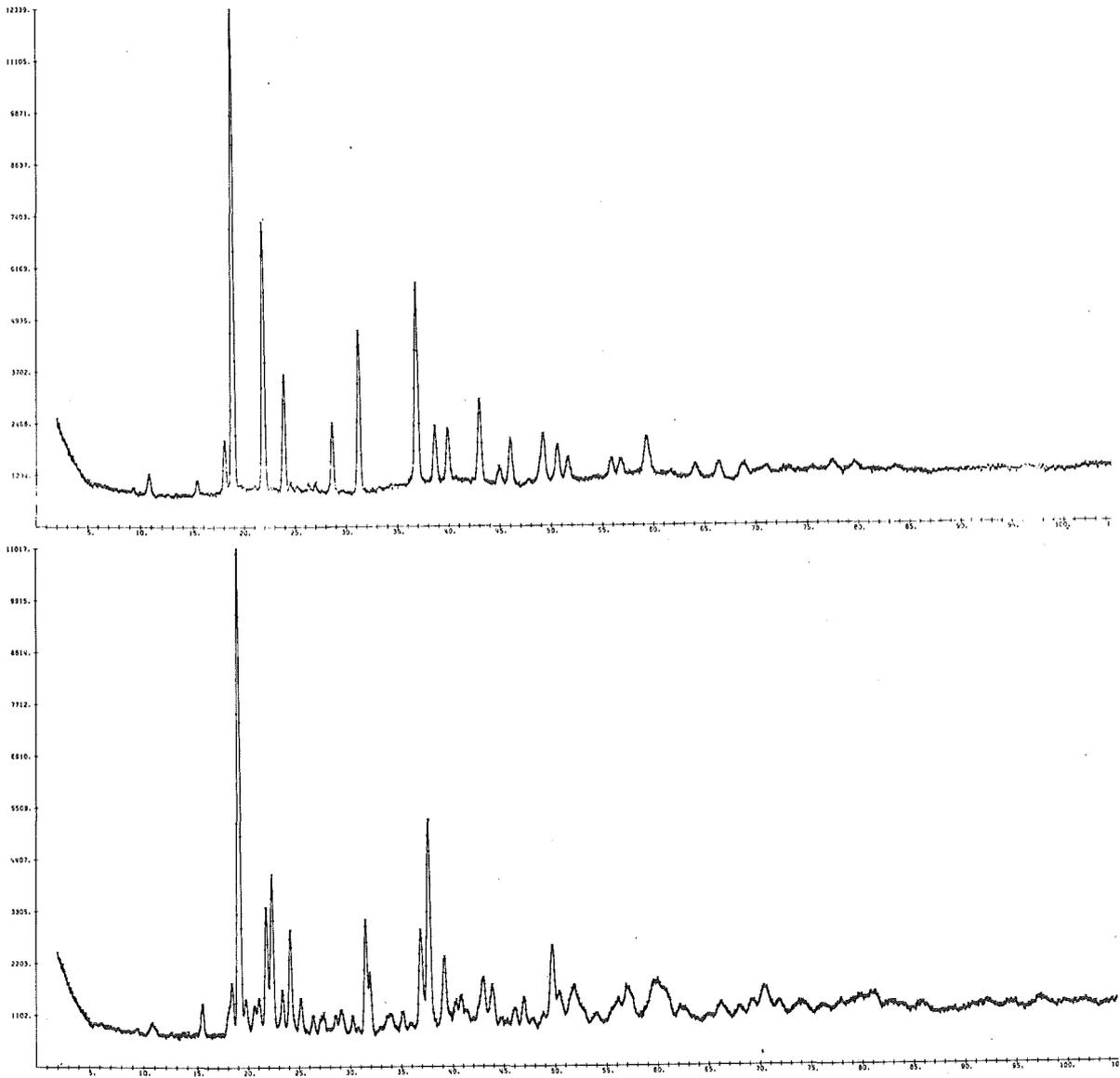


Abb. 2 Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme von  $\text{Cs}_2\text{KTiCl}_6$  bei 293 K (oben) und 4.2 K.



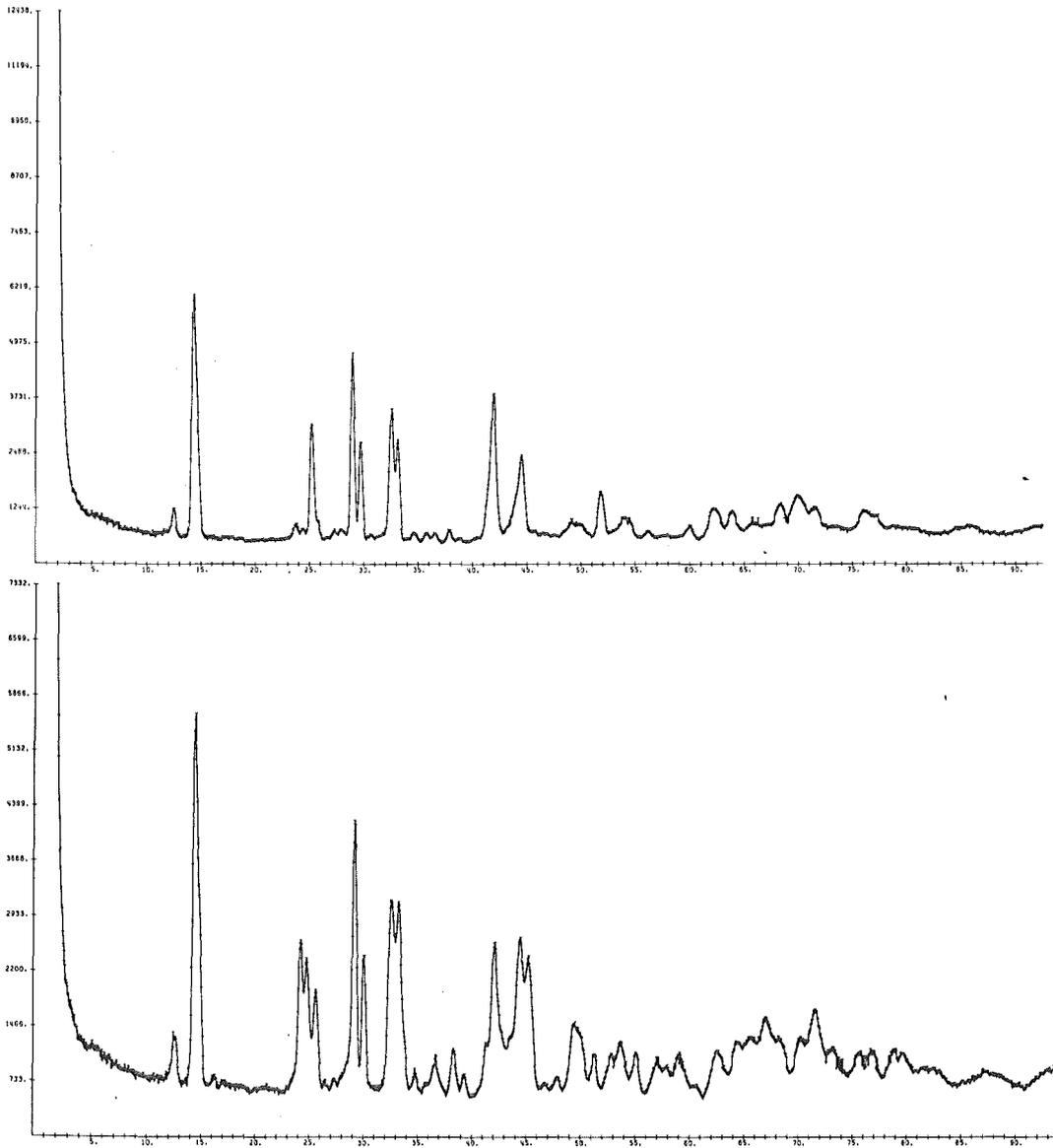


Abb. 1 Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme von CrZrF<sub>6</sub> bei 293 K (oben) und 4,2 K.

Referenzen

- /1/ D. Reinen, F. Steffens, Z. anorg. allg. Chem. 441, 63 (1978)
- /2/ V. Propach, F. Steffens, Z. Naturforschung 33b, 268 (1978)
- /3/ P. Köhl, D. Reinen, G. Decher, B.M. Wanklyn, Z. f. Kristallogr. 153, 211 (1980)
- /4/ J. Pebler, K. Schmidt, F. Steffens, D. Reinen, J. Solid State Chem. 25, 107 (1978)

36.4  $K_2CuF_4$

Mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulverproben von  $K_2CuF_4$  konnten auf der Basis von Einkristall-Röntgendaten - wie schon früher für das  $Ba_2CuF_6$  durchgeführt /1/ - die Abstände innerhalb der  $CuF_6$ -Polyeder verfeinert werden /2/. Es wurde eine stärkere orthorhombische Verzerrungskomponente der ansonsten tetragonal elongierten  $CuF_6$ -Polyeder gefunden als der röntgenographische Befund ausweist..

Referenzen

- /1/ D. Reinen, H. Weitzel, Z. Naturforschung 32b, 476 (1977)
- /2/ D. Reinen, S. Krause, Inorg. Chem., 20, 2750 (1981)

37. Bestimmung der Wasserstoff-Lagen in einem OH-reichen Topas mit Hilfe von Neutronenbeugung

J. Zemann, E. Zobetz, G. Heger<sup>a</sup>

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität  
Wien, Österreich.

<sup>a</sup> Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kern-  
physik I

Von einem wasserklaren, optisch homogenen (keine Sektorenteilung /1/; das optische Verhalten entsprach orthorhombischer Symmetrie) und OH-reichen Topas (eine Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse /2/ ergab die Zusammensetzung  $\text{Al}_{2,44}\text{F}_{1,44}(\text{OH})_{0,56}\text{SiO}_4$ ) aus dem Untersulzbachtal (Hohe Tauern, Salzburg) /3,4/ wurden 3-dimensionale Neutronenbeugungsdaten gesammelt. Eine Strukturbestimmung /5/ mittels der Methode der kleinsten Quadrate /6/ ergab für 1021 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) in der Raumgruppe Pbnm einen konventionellen Zuverlässigkeitsindex  $R = 0,028$ . Die Resultate zeigt Tab. I.

Die Lage der Wasserstoffatome entspricht im wesentlichen der von /7/ aus dem Ultrarotpleochroismus erschlossenen.

Der Raumgruppe Pbnm widersprechende Reflexe /8/, die auf eine Ordnung des Fluors und der OH-Gruppen hinweisen würden, konnten bei dieser Messung nicht gefunden werden. Extrem schwache Röntgenreflexe, die nicht den Auslöschungsbedingungen gehorchen, lassen jedoch eine Weiterbearbeitung des Problems notwendig erscheinen.

Tabelle I. OH-reicher Topas. Ergebnisse der Strukturbestimmung mit Neutronenbeugungsdaten. Raumgruppe:  $P6_3mm - D_{2h}^{16}$ ; Gitterparameter:  $a = 4,665(1)$ ,  $b = 8,838(4)$ ,  $c = 8,398(6)$  Å;  $Z = 4$ .

Ia. Ortsparameter

| Atom                                   | Punktlage | x/a        | y/b        | z/c        |
|--|-----------|------------|------------|------------|
| Al                                     | 8(d)      | ,90516(16) | ,13123(9)  | ,08180(10) |
| (F <sub>O,72</sub> O <sub>O,28</sub> ) | 8(d)      | ,90238(11) | ,75275(6)  | ,05972(7)  |
| H <sub>O,28</sub>                      | 8(d)      | ,4973(28)  | ,2508(19)  | ,3380(12)  |
| Si                                     | 4(c)      | ,39955(19) | ,94084(10) | 1/4        |
| O(1)                                   | 4(c)      | ,79413(15) | ,53115(8)  | 1/4        |
| O(2)                                   | 4(c)      | ,45270(15) | ,75610(8)  | 1/4        |
| O(3)                                   | 8(d)      | ,78844(10) | ,01042(6)  | ,90724(6)  |

Ib. Anisotrope Temperaturparameter

|                                     | B <sub>11</sub> | B <sub>22</sub> | B <sub>33</sub> | B <sub>12</sub> | B <sub>13</sub> | B <sub>23</sub> |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Al                                  | 0,22(2)         | 0,29(2)         | 0,28(2)         | -0,01(1)        | -0,02(2)        | 0,01(2)         |
| F <sub>O,72</sub> O <sub>O,28</sub> | 0,42(2)         | 0,54(2)         | 0,48(2)         | -0,19(1)        | 0,04(1)         | 0,08(1)         |
| H <sub>O,28</sub>                   | 3,8(5)          | 6,3(8)          | 1,9(3)          | 3,1(5)          | -1,7(3)         | -2,3(4)         |
| Si                                  | 0,13(2)         | 0,29(2)         | 0,19(2)         | 0,00(2)         | 0               | 0               |
| O(1)                                | 0,25(2)         | 0,41(2)         | 0,32(2)         | 0,09(1)         | 0               | 0               |
| O(2)                                | 0,38(2)         | 0,29(2)         | 0,33(2)         | 0,03(1)         | 0               | 0               |
| O(3)                                | 0,30(1)         | 0,38(1)         | 0,26(1)         | 0,07(1)         | -0,08(1)        | -0,02(1)        |

Referenzen

- /1/ M. Akizuki, M.S. Hampar, J. Zussman, *Min. Mag.* 43, 237 (1979)
- /2/ A. Beran, unveröffentlicht
- /3/ H. Meixner, *Fortschr. Mineral.* 39, 82 (1961)
- /4/ H. Meixner, *Lapis* 3, Heft 7/8, 58 (1978)
- /5/ J. Zemann, E. Zobetz, G. Heger, H. Völlenkne, *Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Anzeiger* 116, 145 (1979)
- /6/ J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson, S.R. Hall, *Technical Report TR-192, The X-Ray System, Computer Science Center University of Maryland* (1972)
- /7/ W. Gebert, J. Zemann, *N. Jb. Mineral. Jg.* 1965, 380 (1965)
- /8/ J.B. Parise, C. Cuff, F.H. Moore, *Min. Mag.* 43, 943 (1980)

38. Strukturverfeinerung von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  mit Neutronenbeugung \*)

H. Nowotny, G. Heger<sup>a</sup>

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität  
Wien, Österreich

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

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  sind in der Literatur /1/ als Beispiele für das Auftreten deutlich pyramidaler Nitratgruppen (Pyramidenhöhe etwa 0,10 Å) angegeben. Neuerliche Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen dieser beiden Verbindungen zeigten jedoch das Vorliegen praktisch ebener Nitratgruppen (Pyramidenhöhe 0,005 bis 0,006 Å).

Von Einkristallen von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurden am Vierkreisdiffraktometer P3/FR2 insgesamt 1322 beziehungsweise 2502 Neutronenbeugungsreflexe gemessen, nachdem die Kristalle zur Intensivierung der Mosaikstruktur mehrmals in flüssigem Stickstoff abgeschreckt worden waren. Eine erste Auswertung dieser Meßdaten wurde am KfK im Hilfe des X-Ray-76-Systems vorgenommen; die weitere Auswertung erfolgte am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien mit den hier implementierten Programmen X-Ray-72 (updated 1980), SHELX-76, RFINE4 und SFLS-5 und bestätigte im wesentlichen die am KfK erzielten Ergebnisse. Zur geometrischen Auswertung dieser Ergebnisse wurde das Programm "KRISTALLCHEMIE" /2/ benutzt.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  kristallisieren in der Raumgruppe Pa3 (Nr. 205); Reflexe, die den Auslöschungsbedingungen dieser Raumgruppe widersprechen, wurden nicht gefunden. Die Verfeinerungen in dieser Raumgruppe führten bei Anwendung einer geeigneten isotropen Extinktionskorrektur unter Verwendung von Einheitswichtung zu  $R = 0,021$  beziehungsweise  $R = 0,026$ , wobei Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  als beobachtet gewertet wurden.

---

\*) Diese Arbeit wurde von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Aus den Atomkoordinaten ergibt sich eine Pyramidenhöhe (Normalabstand des Stickstoffs von der Ebene der drei Nitratsauerstoffe) von 0,005 beziehungsweise 0,006 Å mit einem Fehler, der kleiner als 0,002 Å ist. Anhaltspunkte für eine größere Pyramidenhöhe auf Grund auffallender anisotroper Temperaturparameter des Stickstoffs sind nicht gegeben. Abschließende Auswertungen, insbesondere gewichtete Verfeinerungen, sind derzeit noch im Gang.

#### Referenzen

- /1/ R. Birnstock, Z. Krist. 124, 310 (1967)  
/2/ H. Nowotny, E. Zobetz, "KRISTALLCHEMIE", unveröffentlicht

#### 39. Neutronen- und Röntgenbeugungsergebnisse an amorphen Übergangsmetall-Bor-Legierungen (Fe-B, Co-B, Ni-B).

*P. Lamparter, E. Nold, G. Rainer-Harbach, E. Grallath, S. Steeb  
Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart*

In dieser Arbeit wird durch Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung mit Isotopensubstitution eine Reihe von amorphen Co-B-, Fe-B- und Nickel-Bor-Legierungen untersucht, die sich hauptsächlich im Verhältnis der Streulängen  $b_T/b_B$  unterscheiden. Die erhaltenen totalen Strukturaktoren sind in Abb. 1 dargestellt. Der Verlauf wird ausführlich diskutiert in /1/. Aus den drei totalen  $Fe_{80}B_{20}$ -Kurven folgen nach Ref. /2/ die drei partiellen Strukturaktoren  $S_{FeFe}$ ,  $S_{FeB}$  und  $S_{BB}$ . Zu erwähnen ist, daß in der Zwischenzeit die  $Ni_{81.5}B_{18.5}$ -Kurve durch zwei weitere an anderen Ni-Isotopen gemessenen Kurven ergänzt und daraus die drei partiellen Kurven  $S_{NiNi}$ ,  $S_{NiB}$  und  $S_{BB}$  ermittelt wurden /3/. Dazu war es notwendig, eine nullstreuende Mischung aus Ni-Isotopen herzustellen, wobei das Projekt 14 am FR2 vorzüglich eingesetzt werden konnte, um nach Zulegieren der entsprechenden Ni-Isotope überprüfen zu können, wie weit  $\langle b \rangle$  an Null angenähert war.

In den Kurven von Abb. 1 und 2 wird der große Einfluß der Verhältnisse  $b_T/b_B$  deutlich. Mit steigender Berücksichtigung der Boratome kommen immer mehr T-B-Abstände ins Spiel, was sich insbesondere in Abb. 2, Kurve f, auswirkt. Auch ist auf die deutlich Aufspaltung des Hauptmaximums in Abb. 2, Kurve e und f, besonders hinzuweisen.

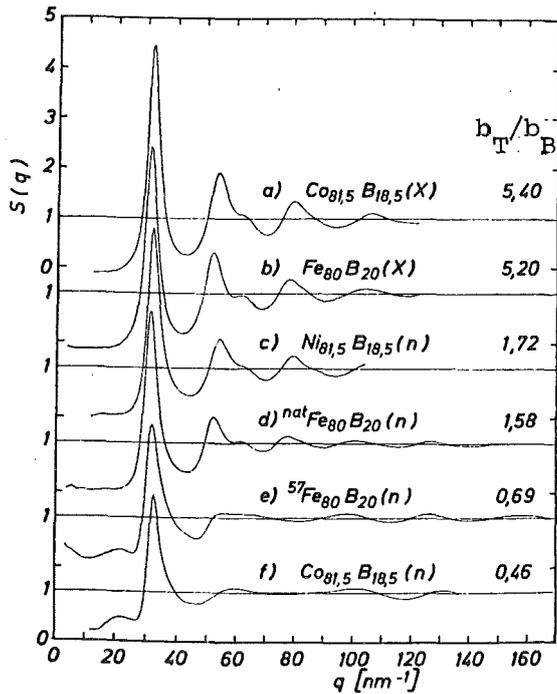


Abb. 1 Strukturfaktoren amorpher Übergangsmetall(T)-Bor(B)-Legierungen

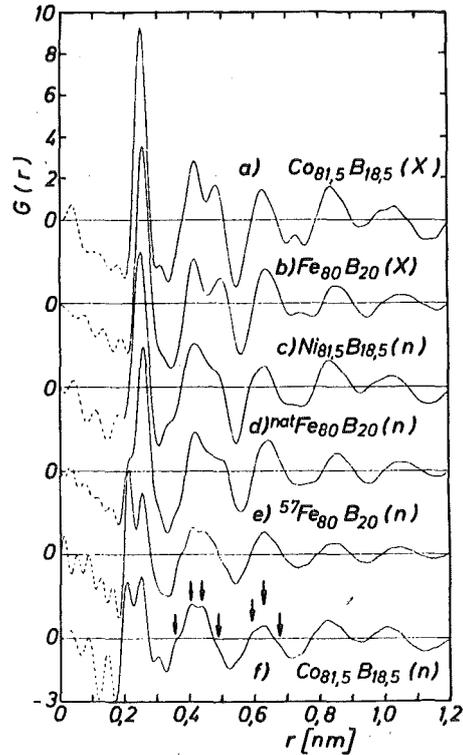


Abb. 2 Reduzierte Atomverteilungsfunktionen

#### Referenzen

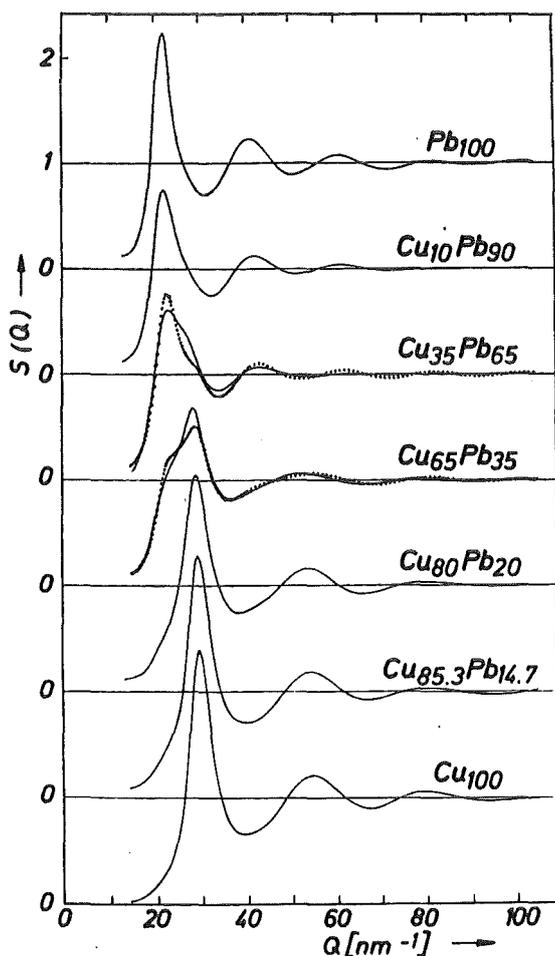
- /1/ P. Lamparter, E. Nold, G. Rainer-Harbach, E. Grallath, S. Steeb, Z. Naturforsch. 36a, 165 (1981)
- /2/ E. Nold, P. Lamparter, H. Olbrich, G. Rainer-Harbach, S. Steeb, Z. Naturforsch., 36a, 1032 (1981)
- /3/ P. Lamparter, W. Sperl, E. Nold, G. Rainer-Harbach, S. Steeb, Proceedings of the fourth Int. Conference on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, 343 (1981)

40. Neutronenuntersuchungen an Cu-Pb-Schmelzen

P. Lamparter, S. Steeb

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

Die an Cu-Pb-Schmelzen, welche in abgeschmolzenen Quarzröhren (10 mm Innendurchmesser, 0,5 mm Wandstärke) eingeschlossen waren, am Projekt 14 des FR2 erhaltenen Ashcroft-Langreth-Strukturfaktoren  $S(Q)$ , sind in Abb. 1 über  $Q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$  dargestellt. Der Hauptpeak bleibt sowohl auf der blei- als auch auf der kupferreichen Seite fast an derselben Stelle. Für die Konzentrationen von 65 und 35 At% Blei wird eine Doppelpeakstruktur beobachtet, welche typisch ist für binäre Schmelzen mit Tendenz zur Mikroentmischung, d.h. mit einer Bevorzugung gleicher Partner in der nächsten Nachbarschaft. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurde in /1/ ein Modell für die Behandlung der Strukturfaktoren mikroentmischter Schmelzen entwickelt, mit welchem die wesentlichen Züge der Strukturfaktoren mit 35 und 65 At% Kupfer beschrieben werden können, wie das in Abb. 1, gepunktete Linien, ersichtlich ist.



Blei wird eine Doppelpeakstruktur beobachtet, welche typisch ist für binäre Schmelzen mit Tendenz zur Mikroentmischung, d.h. mit einer Bevorzugung gleicher Partner in der nächsten Nachbarschaft. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurde in /1/ ein Modell für die Behandlung der Strukturfaktoren mikroentmischter Schmelzen entwickelt, mit welchem die wesentlichen Züge der Strukturfaktoren mit 35 und 65 At% Kupfer beschrieben werden können, wie das in Abb. 1, gepunktete Linien, ersichtlich ist.

Der in das Modell eingehende Cowley'sche Nahordnungsparameter ist für entmischte Schmelzen positiv, wobei er maximal 100 % betragen kann. Er ergibt sich für die  $\text{Cu}_{65}\text{Pb}_{35}$ -Schmelze zu 58 % und für die  $\text{Cu}_{35}\text{Pb}_{65}$ -Schmelze zu 46 %, d.h., in diesen beiden Schmelzen liegt eine 58 %ige bzw. 46 %ige Entmischung vor.

Abb. 1 System Cu-Pb Strukturfaktoren  
 ————— experimentell  
 ..... berechnet nach Entmischungsmodell

Referenzen

/1/ P. Lamparter, S. Steeb, Z. Naturforsch. 35a, 1178 (1980)

41. Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{NaNO}_3$

H. Weitzel, S. Göttlicher

Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt

Ältere Neutronenbeugungsuntersuchungen /1/ fanden für  $\text{NaNO}_3$  die Calcitstruktur mit der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Danach ist die  $\text{NO}_3$ -Gruppe eben. An unserem Institut wurde dies mittels Röntgendaten überprüft /2,3/. Kleinste Quadrate-Verfeinerungen konnten die ebene Gruppe nicht bestätigen, ergaben vielmehr bessere Resultate für eine pyramidale  $\text{NO}_3$ -Gruppe. Die Raumgruppe bleibt  $R\bar{3}c$ . Die Verbesserung des R-Wertes von 0.045 auf 0.042 hielt sich dabei allerdings in Grenzen. Jedoch brachte die experimentelle Bestimmung der Elektronendichteverteilung sinnvolle Ergebnisse, d.h. Differenzfouriersynthesen ohne unverständliche Nebenmaxima und -minima, nur für das Modell mit pyramidaler  $\text{NO}_3$ -Gruppe /3/. In diesem Modell liegt das Sauerstoffion nicht mehr in der 18e-Lage  $x, 0, \frac{1}{4}$  mit  $x = 0.245$ , sondern in der 36f-Lage  $x, y, z$  mit  $x = 0.26$ ,  $y = 0.02$  und  $z = 0.24$ . Dieses Modell ist also ein Splittingmodell mit statistischer Verteilung eines Sauerstoffions auf zwei Plätze  $x, y, z$  und  $x-y, -y, \frac{1}{2}-z$  der 36f-Lage. Von der Struktur her bedeutet dies eine kleine Schraubung, d.h. eine Verdrehung des ebenen und senkrecht zur  $\bar{3}$ -Achse liegenden O-Dreiecks um seine Dreiecksachse verbunden mit einer Parallelverschiebung aus seiner speziellen Lage bei  $z = \frac{1}{4}$  heraus zu gleichermaßen größerem und kleinerem z-Wert /2/.

Um die alten Neutronenbeugungsergebnisse zu überprüfen, wurden Neutronenbeugungsexperimente am Vierkreisdiffraktometer P49 durchgeführt /4/. Von einem Kristall mit natürlichen Spaltflächen und einem Volumen  $V = 4 \text{ mm}^3$  wurden 742 Reflexe bis  $d = 1.15 \text{ \AA}$  vermessen. Die Auslöschungsregel  $h\bar{1}l: l=2n$  der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  wurde bestätigt und die ausgelöschten Reflexe aus dem Datensatz herausgenommen. Im Laufe der Verfeinerungen stellten sich die acht stärksten Reflexe  $(0\ 0\ -12)$ ,  $(0\ -1\ -8)$ ,  $(1\ 0\ -8)$ ,  $(0\ 0\ -6)$ ,  $(0\ 1\ -4)$ ,  $(1\ -1\ -4)$ ,  $(0\ -1\ -2)$  und  $(1\ 0\ -2)$  als mit Extinktion behaftet heraus. Auch

diese Reflexe wurden entfernt, so daß mit insgesamt 629 Reflexen weitergearbeitet wurde.

Die Verfeinerung der freien Parameter, die mit dem im PERNOD-Programm enthaltenen ORFLS-Programm vorgenommen wurde, wurde mit den Atomparametern der Röntgenbeugung /2/ gestartet. Es wurden zunächst nur der Skalierungsfaktor und die anisotropen Temperaturfaktoren freigegeben. Um sicher zu sein, daß Parameterkorrelationen keine falschen R-Wert-Minima gebracht haben, wurde die Verfeinerung mit einem Koordinatensatz wiederholt, der die Verdrehung und die Verschiebung des O-Dreiecks genau in die nicht gefundene Richtung liefert, bei dem also  $z$  durch  $\frac{1}{2} - z$  ersetzt wurde. Die Ergebnisse lauten wie folgt:

|                 | O-Koordinaten von /2/,<br>diese festgehalten |        | zusätzlich<br>O-Koordinaten<br>frei |        | y-Koordinate<br>auf 0.0 gesetzt |
|-----------------|--|--------|-------------------------------------|--------|---------------------------------|
| O x             | 0.2561                                       |        | 0.2415                              |        | 0.2434                          |
| y               | 0.0206                                       | —————> | -0.0037                             | —————> | 0                               |
| z               | 0.2441                                       |        | 0.2411                              |        | 0.2409                          |
| R <sub>F2</sub> | 0.088  |        | 0.076                               |        | 0.076                           |
| bzw.            |  |        |                                     |        |                                 |
| O x             | 0.2561                                       |        | 0.2452                              |        | 0.2434                          |
| y               | 0.0206                                       | —————> | 0.0037                              | —————> | 0                               |
| z               | 0.2559                                       |        | 0.2589                              |        | 0.2591                          |
| R <sub>F2</sub> | 0.087  |        | 0.076                               |        | 0.076                           |

Man sieht, daß die Daten zwar die Parallelverschiebung des O-Dreiecks liefern, aber dessen Verdrehung um die Dreieckachse nur innerhalb der Fehlergrenzen. Die Verfeinerungen liefen für beide Startsätze identisch; lediglich wurde statt der Lage  $x, y, z$  des ersten Falles im zweiten Fall die Lage  $x-y, -y, \frac{1}{2} - z$  erreicht. Es existiert also nur ein Minimum. Daß die absichtlich falsch gewählten Ausgangskordinaten mit  $R = 0.087$  denselben Gütewert wie die richtigen lieferten, beweist, daß die Verdrehung des O-Dreiecks mit den Neutronenbeugungsdaten bis auf die geschilderte minimale Auslenkung nicht gefunden wird. Als nächstes wurde die Zuverlässigkeit des erhaltenen  $z_0$ -Parameters überprüft, wobei für festgehaltenen  $z_0$ -Parameter alle anderen Variablen jeweils freigegeben wurden. Der Wert  $z_0 = 0.25$  mit  $R = 0.081$ , d.i. der zur Calcitstruktur gehörende Zahlenwert, stellt ein flaches Maximum dar. Das Minimum bei  $z_0 = 0.241$  mit  $R = 0.076$  hebt sich davon etwas ab. Auffällig ist der äußerst steile Anstieg der R-Werte

für größere Abstände von der Calcitlage, also für  $z_0 = 0.240$  mit  $R = 0.080$ ,  
 $z_0 = 0.239$  mit  $R = 0.120$ ,  $z_0 = 0.238$  mit  $R = 0.160$ .

Bei diesem Stand der Verfeinerung wurden die Daten durch eine Absorptionskorrektur mit experimentell bestimmtem Koeffizienten  $\mu = 0.42 \text{ cm}^{-1}$  und anschließender Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe aufgebessert. Es verblieben 224 Reflexe. Die Resultate für drei Modelle, nämlich 1. dem Splittingmodell mit übernommenen und festgehaltenen Sauerstoffkoordinaten /2/ und freien Temperaturfaktoren, 2. dem Calcit-Modell und 3. dem vereinfachten Splitting-Modell mit  $y_0 = 0$ , zeigt Tab. I zusammen mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung (X) /3/ in Spalte 4 und der früheren Neutronenbeugung (N) /1/ in Spalte 5. Hier- nach muß man dem vereinfachten Splitting-Modell den Vorzug geben. Die Pyramidenhöhe beträgt danach  $0.15 \text{ \AA}$ . X-N-Methoden könnten klären, ob die Unterschiede zwischen den beiden Splitting-Modellen, d.i. die Verdrehung des O-Dreiecks, auf Bindungseffekte zurückzuführen sind. Die Röntgendaten für sich genommen weisen darauf allerdings nicht hin. Möglicherweise kann das Splitting-Modell zusätzlich noch durch das Calcit-Modell unter Einführung anharmonischer Temperaturfaktorbeiträge und gekoppelter Schwingungen der  $\text{NO}_3$ -Gruppe ersetzt werden. Die mit  $R = 0.042$  bzw.  $0.061$  immer noch relativ hohen R-Werte im Röntgen- bzw. Neutronenbeugungsfall lassen dies als überprüfenswert erscheinen.

Tabelle I. Atomparameter von  $\text{NaNO}_3$  für drei Modelle

|                 | Spl.Mod.   | Calcit-Mod. | einf.Spl.Mod. | X /3/           | N /1/           |
|-----------------|------------|-------------|---------------|-----------------|-----------------|
| O x             | 0.2561     | 0.2440(2)   | 0.2436(2)     | 0.256(1)        | 0.2450          |
| y               | 0.0206     | 0           | 0             | 0.020(2)        | 0               |
| z               | 0.2441     | 0.25        | 0.2411(2)     | 0.244(6)        | 0.25            |
| $\beta_{11}$    | 0.0302(14) | 0.0280(4)   | 0.0284(9)     | 0.0194(6)       | 0.0238          |
| $\beta_{22}$    | 0.0374(9)  | 0.0459(8)   | 0.0468(8)     | 0.0265(5)       | 0.0387          |
| $\beta_{33}$    | 0.0022(1)  | 0.0030(1)   | 0.0011(1)     | 0.0016(0)       | 0.0029          |
| $\beta_{12}$    | 0.0234(14) | 0.0230(-)   | 0.0232(9)     | 0.0131(6)       | 0.0193          |
| $\beta_{13}$    | -0.0001(3) | -0.0018(1)  | -0.0013(2)    | 0.0002(1)       | -0.0023         |
| $\beta_{23}$    | -0.0010(2) | -0.0036(-)  | -0.0036(2)    | 0.0001(1)       | -0.0046         |
| Na $\beta_{11}$ | 0.0294(10) | 0.0297(9)   | 0.0302(8)     | 0.0201(2)       | 0.0229          |
| $\beta_{33}$    | 0.0019(1)  | 0.0019(1)   | 0.0018(1)     | 0.0015(0)       | 0.0017          |
| N $\beta_{11}$  | 0.0224(4)  | 0.0224(4)   | 0.0224(3)     | 0.0169(3)       | 0.0187          |
| $\beta_{33}$    | 0.0017(0)  | 0.0018(0)   | 0.0017(0)     | 0.0013(0)       | 0.0016          |
| $R_{F2}$        | 0.073      | 0.066       | 0.061         | 0.042 ( $R_F$ ) | 0.036 ( $R_F$ ) |

Die vielfach in der Literatur beschriebenen Fehlorderungen im  $\text{NaNb}_2\text{O}_6$ , die mit seiner Phasenumwandlung in eine fehlgeordnete Phase bei hohen Temperaturen zusammenhängen, wurden beim vorliegenden Kristall nicht festgestellt. Diese Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit halbierter c-Achse. Wären Fehlorderungen dieser Art vorhanden, wären Reflexe mit  $l=2n+1$  systematisch zu schwach gemessen worden.

#### Referenzen

- /1/ G.L. Paul, A.W. Pryor, Acta Crystallogr. B28, 2700-2702 (1972)
- /2/ S. Göttlicher, C.D. Knöchel, Z. Kristallogr. 148, 101-105 (1978)
- /3/ S. Göttlicher, C.D. Knöchel, Acta Crystallogr. B36, 1271-1277 (1980)
- /4/ H. Weitzel, S. Göttlicher, im KfK-Bericht 2911, 57 (1979)

#### 42. Die Kristallstruktur von $\text{CuNb}_2\text{O}_6$

H. Weitzel

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

In einer früheren Arbeit /1/ sind die Kristallstrukturparameter von Columbiten  $\text{MeNb}_2\text{O}_6$  (Me = Mn, Fe, Co, Ni) und  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  verfeinert worden. Die Me-Ionen liegen darin in Sauerstoffoktaederlücken, deren Oktaeder zwar mehr oder weniger stark vom regulären Oktaeder abweichen, doch kann man eine Koordinationszahl [6] für alle Verbindungen angeben. In einer zweiten Arbeit /2/ wurde die Kristallstruktur vom Euxenit  $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$  verfeinert. Es zeigte sich, daß sich diese als Columbitstruktur beschreiben läßt, bei der sich das verglichen zu obigen  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen größere  $\text{Y}^{3+}$ -Ion Platz schafft, indem es seine Sauerstoffumgebung so weit deformiert, daß man dem  $\text{Y}^{3+}$ -Ion die Koordinationszahl [8] zuordnen kann. Mit der Koordinationszahl [6+2] liegt als zweite Variante des Columbits der Fersmit  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  zwischen Columbit und Euxenit.

Als weitere Verbindung wurde  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  untersucht, um die Koordinationsverhältnisse des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions, das einen Jahn-Teller-Effekt zeigt, in dieser Verbindung zu bestimmen. Von der Literatur her war nicht klar, ob  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  in rhombischer oder monoklin verzerrter Columbitstruktur kristallisiert. Von einer durch Sintern bei  $800^\circ - 850^\circ \text{ C}$  hergestellten Probe wurde das in Abb. 1 dargestellte Neutronenbeugungsdiagramm mit der Wellenlänge  $\lambda = 1.069 \text{ \AA}$  aufgenommen. Mit dem PERNOD-Programm /3/ wurde das ebenfalls in Abb. 1 dargestellte Ergebnis einer Profilanalyse erhalten. Danach kristallisiert so hergestelltes  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  in der rhombischen Columbitstruktur mit der Raumgruppe Pbcn. Abb. 2 zeigt das  $\text{Cu}^{2+}$ -Koordinationspolyeder mit der für das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion erwarteten Aufweitung des Oktaeders entlang einer Vorzugsachse, so daß die Koordinationszahl [4+2] die Bindungsverhältnisse am besten wiedergibt.

Auch für  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  wurde durch Profilanalyse eines Neutronenbeugungspulverdiagramms die rhombische Columbitstruktur gefunden. Dagegen fanden wir für  $\text{Zn}_{0.15}\text{Cu}_{0.85}\text{Nb}_2\text{O}_6$  eine monoklin verzerrte Columbitstruktur mit der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Diesem bemerkenswerten Befund soll in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden.

#### Referenzen

- /1/ H. Weitzel, Z. Kristallogr. 144, 238-258 (1976)
- /2/ H. Weitzel, H. Schröcke, Z. Kristallogr. 152, 69-82 (1980)
- /3/ S. Klein, H. Weitzel, J. Appl. Crystallogr. 8, 54-59 (1975)

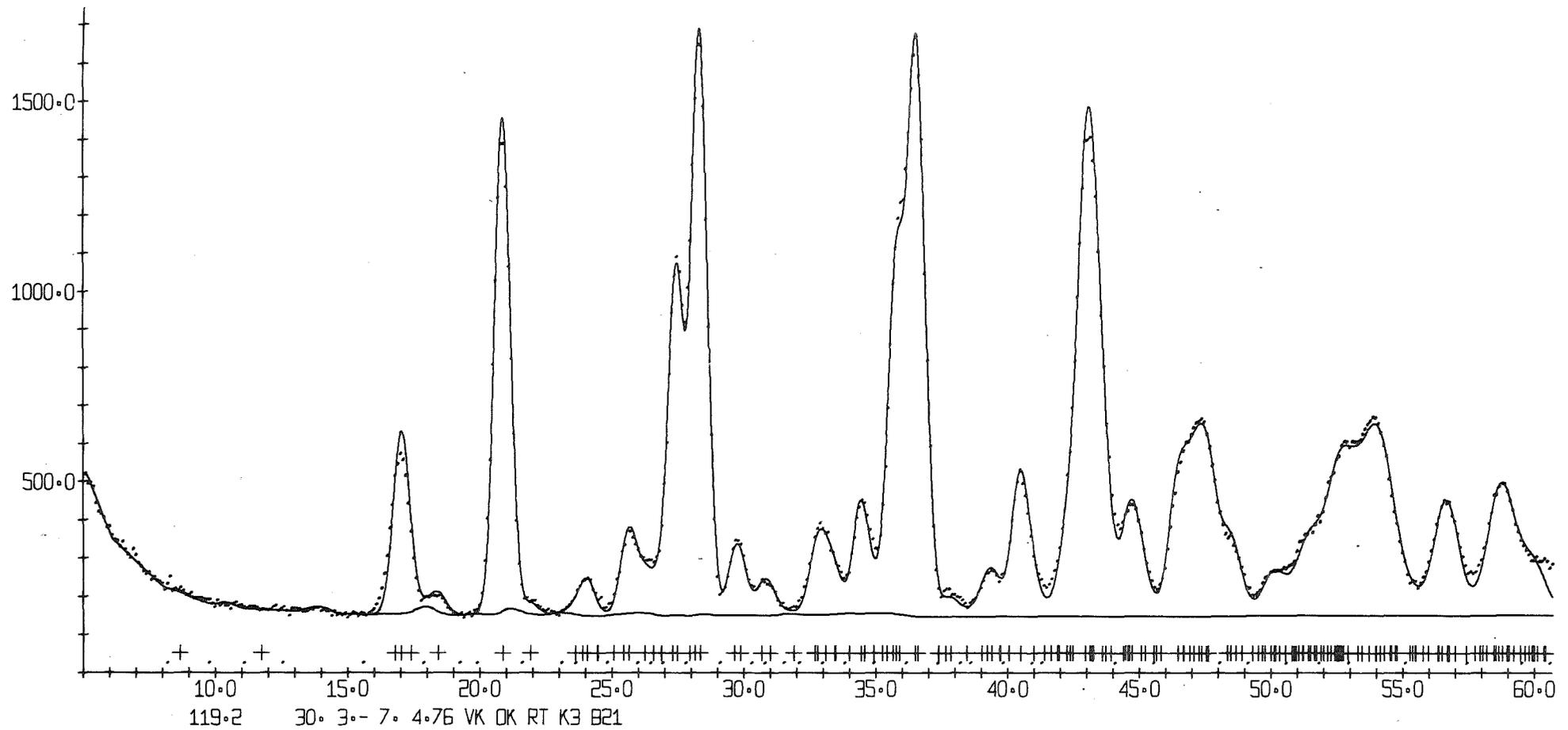


Abb. 1 Neutronenbeugungspulverdiagramm von  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ; die obere durchgezogene Linie wurde berechnet. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Refléxlagen.

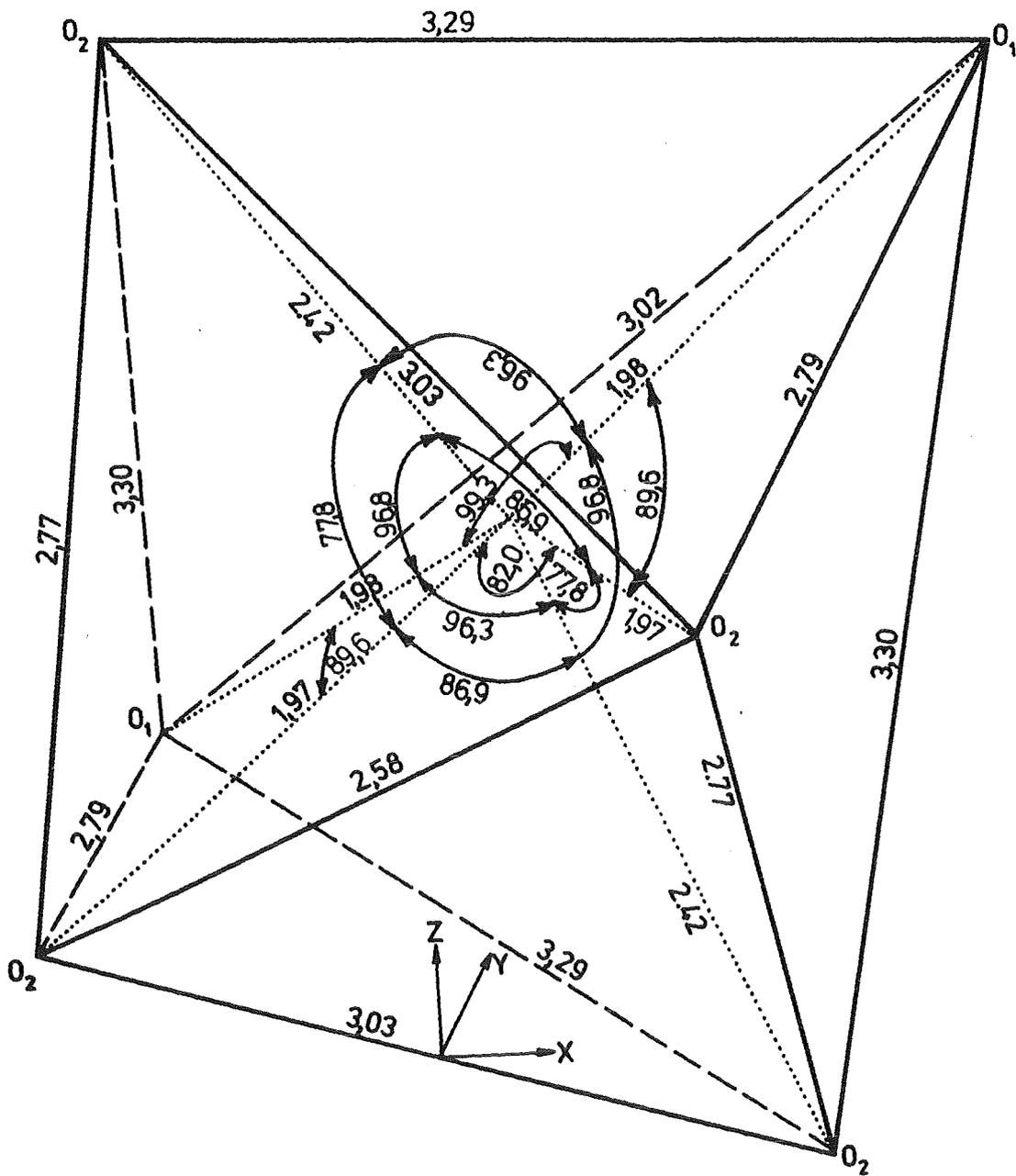


Abb. 2  $\text{Cu}^{2+}$ -Koordinationspolyeder in  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ , berechnet mit den Gitterkonstanten  $a = 14,127(2) \text{ \AA}$   
 $b = 5,6184(6) \text{ \AA}$   
 $c = 5,1254(5) \text{ \AA}$

43. Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für Feldrichtungen außerhalb der leichten Richtung

J. Hirte, H. Weitzel

Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Das System  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stellt einen Ising-Magneten dar, der sich dadurch auszeichnet, daß er in Feldern parallel zur leichten Richtung  $\alpha$  zwei Sprünge in der Magnetisierung aufweist; d.h., zwischen die Nullfeldphase AF und die magnetisch gesättigte Phase F (=P) schiebt sich eine ferrimagnetische Phase FI. In Abb. 1 sind diese Ergebnisse als  $(H_\alpha, T)$ -Ebene dargestellt. Die FI-Phase

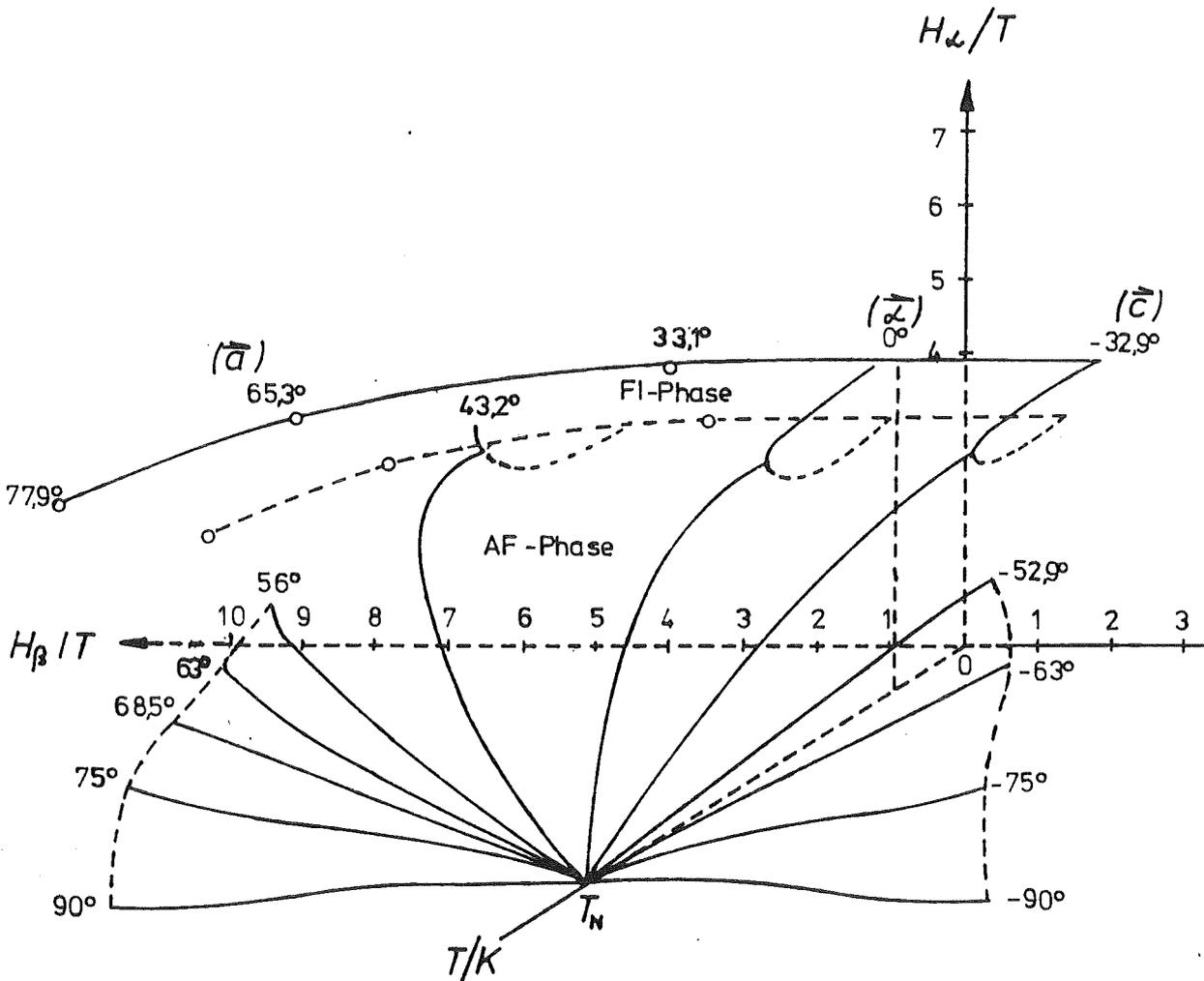


Abb. 1 Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im  $(H_\alpha, H_\beta, T)$ -Raum bei  $H_\gamma = 0T$ ;  $T_N = 21.5 \text{ K}$

verschwindet jedoch bereits bei 11.2 K, so daß sich hier ein Tripelpunkt ausbildet /1,2/. Das gesamte  $(H_\alpha, T)$ -Diagramm weist sowohl Phasenübergänge erster als auch solche zweiter Ordnung auf, so daß es sich zum Studium multikritischer Phänomene anbietet. Über den Beginn unserer Experimente dazu wurde bereits kurz berichtet /3/. Weitere Experimente dazu, insbesondere die Vermessung der kritischen Streuung, wurden am Diffraktometer D10 des ILL, Grenoble, durchgeführt.

Im Berichtszeitraum wurde mit der Untersuchung der magnetischen Phasengrenzen für Felder außerhalb der leichten Richtung begonnen. Die Experimente wurden mit Neutronenbeugung bzw. mittels gewöhnlicher Magnetisierungsmessungen durchgeführt, letzteres, sofern Feldstärken oberhalb 6.5 T notwendig waren. Solche Messungen waren am Hochfeldlabor des MPI-Stuttgart in Grenoble bis 15 T möglich. Abb. 1 zeigt die Resultate für den  $(H_\alpha, H_\beta, T)$ -Raum; die Richtungen  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  stellen dabei die Hauptachsen des Suszeptibilitätstensors dar, wobei deren Zuordnung zu den Kristallachsen  $a, b$  und  $c$  den Abbildungen entnommen werden kann. Abb. 2 zeigt die Phasengrenzen, dargestellt im

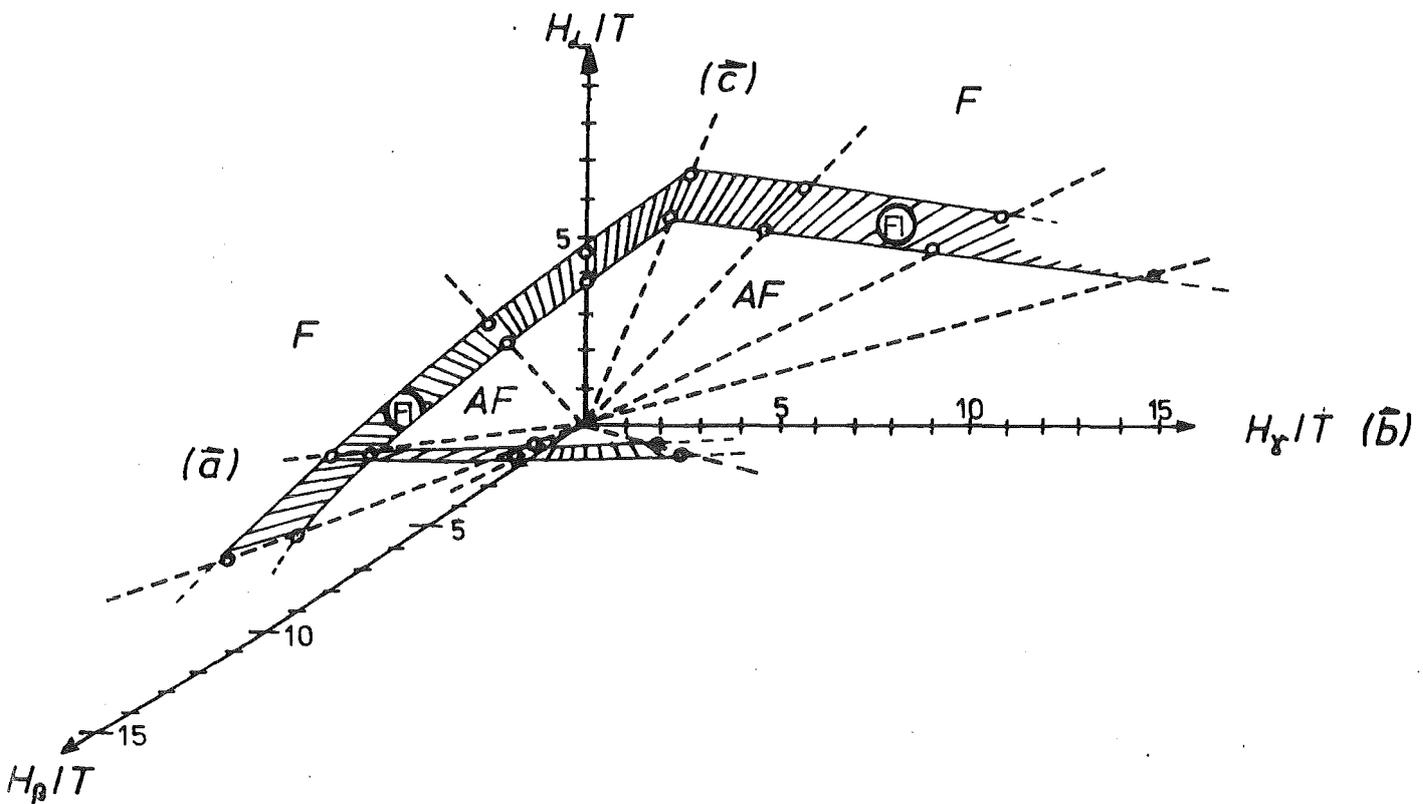


Abb. 2 Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im  $(H_\alpha, H_\beta, H_\gamma)$ -Raum bei  $T = 4.2$  K. Schraffierte Flächen sind die Ebenen, in denen die Meßpunkte aufgenommen wurden.

$(H_\alpha, H_\beta, H_\gamma)$ -Raum für  $T = 4.2$  K. Den  $(H_\alpha, H_\beta)$ -Schnitt dieses Diagramms wiederholt Abb. 3, wobei diesmal jedoch die Übergangsfeldstärken als Funktion des Verdrehungswinkels  $\phi_\alpha$  aus der  $\alpha$ -Richtung dargestellt wurden. Die Verdrehung erfolgte dabei innerhalb der  $(a,c)$ -Ebene, so daß  $\phi_\alpha = 90^\circ$  mit der Feldrichtung  $H_\beta$  zusammenfällt. Deutlich erkennt man eine Abweichung der Meßpunkte vom idealen Isingverhalten.

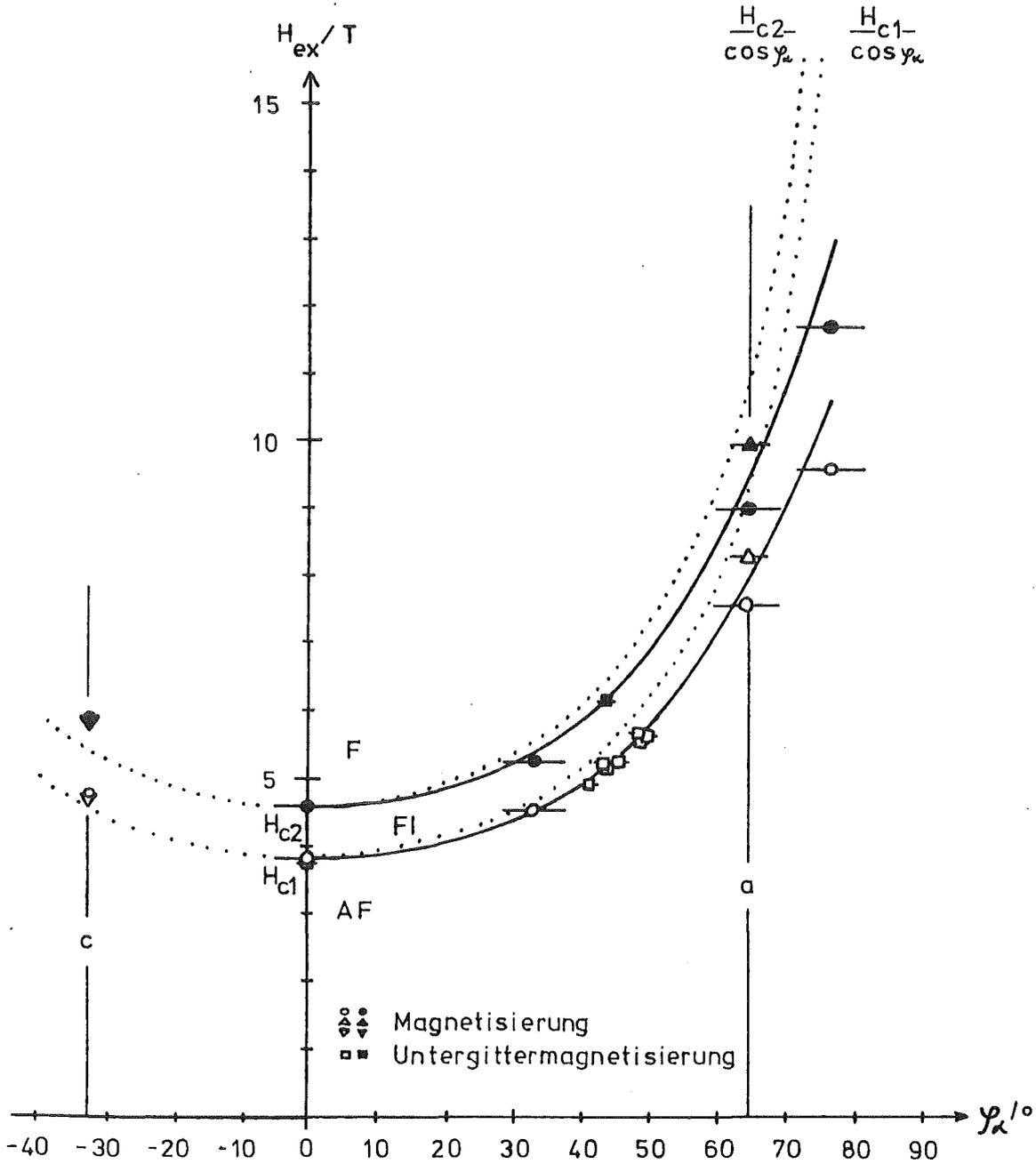


Abb. 3 Abhängigkeit der Übergangsfeldstärken  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$  vom Verdrehungswinkel  $\phi_\alpha$  aus der  $\alpha$ -Richtung heraus;  $\phi_\alpha$  liegt innerhalb der  $(a,c)$ -Ebene.

In Abb. 1 zeigte sich bereits, daß die Umwandlungstemperatur zur paramagnetischen Phase in Abhängigkeit von der Feldrichtung und Feldstärke nicht das gewöhnliche Verhalten zeigt. Abb. 4 stellt dies durch die Auftragung der Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von den Feldstärken  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  noch einmal besonders heraus. Nur für Felder  $H_\alpha$  in Richtung  $\alpha$  ergibt sich das gewöhnliche Verhalten, also das Absinken der Umwandlungstemperatur mit zunehmender Feldstärke. Für Felder  $H_\beta$  in Richtung  $\beta$  finden wir dagegen einen Anstieg, d.i. ein Verhalten, wie es sonst für quasi-eindimensionale Antiferromagnete berichtet wird /4/. Auch die Theorie findet solche Effekte für solche Systeme und zusätzlich eher für Systeme mit geringer Anisotropie /5/. Diesen Fragen soll verstärkt nachgegangen werden.

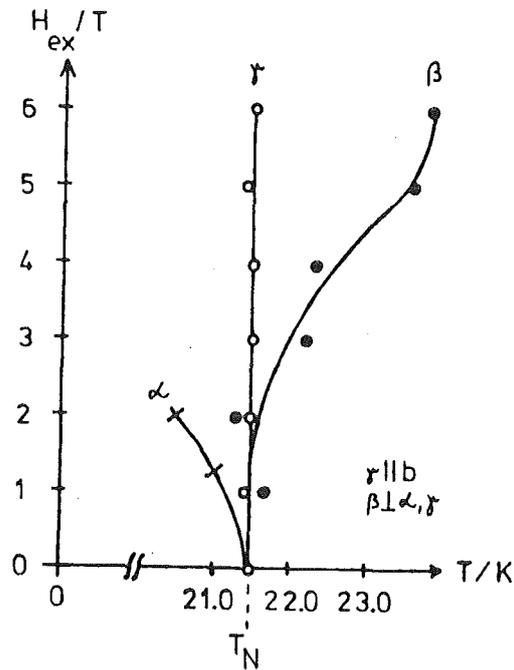


Abb. 4 Feldabhängigkeit der Néeltemperatur von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für Felder in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Richtung

Referenzen

- /1/ W. Schneider, H. Weitzel, *Solid State Commun.* 13, 303-306 (1973)
- /2/ W. Schneider, H. Weitzel, *Acta Crystallogr.* A32, 32-37 (1976)
- /3/ J. Hirte, H. Weitzel, in *KfK-Report 2911*, 72-74 (1979)
- /4/ W.J.M. de Jonge, F. Boersma, K. Kopinga, J. Magn. Mater. 15-18, 1007-1010 (1980)
- /5/ T. Oguchi, M. Blume, *J. Phys. Soc. Japan* 50, 2547-2553 (1981)

44. Magnetisches Verhalten von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für Feldrichtungen außerhalb der leichten Richtung

*J. Hirte, H. Weitzel*

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

Das System  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gleicht dem des  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  weitgehend, insbesondere sind die magnetischen Phasen und ihre Grenzen im  $(H_\delta, T)$ -Phasendiagramm von gleicher Gestalt /1,2/, falls das Feld  $H_\delta$  in der leichten Richtung liegt. Allerdings bildet diesmal die b-Achse die leichte Richtung  $\delta$  des Systems, so daß ein wesentlicher Unterschied in Art und Maß der Anisotropie besteht. Die mittelschwere Richtung  $\zeta$  und die schwere Richtung  $\xi$  liegen senkrecht dazu in der  $(a, c)$ -Ebene /3/. Abb. 1 zeigt Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen für die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von Feldern, die in drei ausgewählten Richtungen liegen. Verglichen zum  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  /4/ zeigt sich ein Verhalten, das näher beim gewöhnlichen, dreidimensionalen Verhalten liegt und auf stärkere Anisotropien hinweist. Unser Ziel wird es sein, dieses Verhalten auf zwei vorgegebene, unterschiedliche Sätze von Austauschkonstanten für  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen.

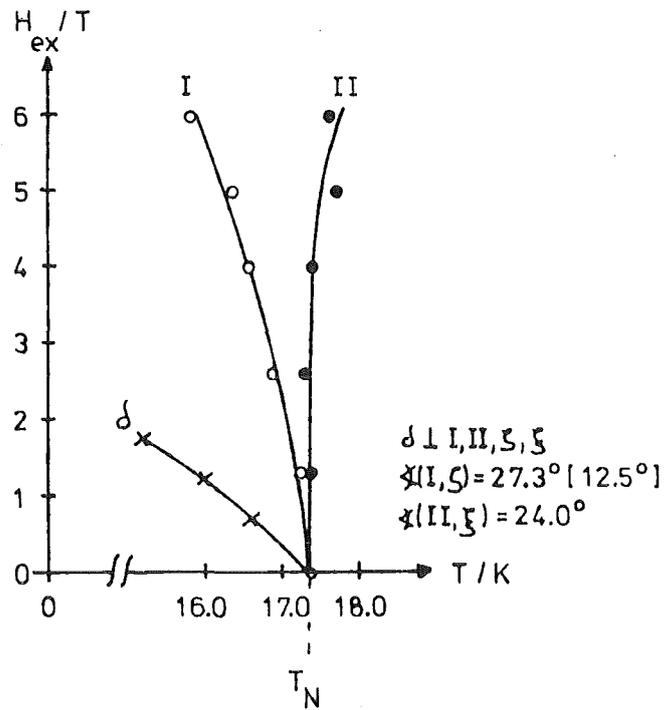


Abb. 1 Feldabhängigkeit der Néeltemperatur von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für Felder in  $\delta$ -, I- und II-Richtung.

Referenzen

- /1/ H. Weitzel, W. Schneider, Solid State Commun. 14, 1025-1027 (1974)
- /2/ W. Schneider, H. Weitzel, Acta Crystallogr. A32, 32-37 (1976)
- /3/ A. Narath, Phys. Rev. 140, A 552-A 568 (1965)
- /4/ J. Hirte, H. Weitzel, im KfK-Bericht 3381, 118 (1982)

45. Lokale magnetische Anregungen in sauerstoffverbrückten Vierkernkomplexen des Kupfer(II)-ions, Untersuchungen an  $(\text{CuEtNCO})_4$  und  $(\text{CuEtCl})_4$  mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung

*P. v. Blanckenhagen<sup>a</sup>, H. Astheimer, H. Weitzel, W. Haase*

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

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

Austauschwechselwirkungen zwischen magnetischen Ionen sind von fundamentalem Interesse für das Verständnis des Magnetismus in Festkörpern. Wegen der Schwierigkeiten, die die theoretische Beschreibung von Systemen mit großer Zahl von Spins (ein-, zwei-, dreidimensionale Gitter) bereitet, bieten sich zum Studium Systeme an, bei denen nur eine begrenzte Zahl von magnetischen Momenten, z.B. 2, 3, 4, miteinander in Wechselwirkung treten. Hier ist eine Beschreibung der Austauscheffekte mit Hilfe einfacher Ansätze und von geschlossenen Gleichungen möglich. Solche isolierten Cluster existieren z.B. durch künstliche Dotierung einer nicht-magnetischen Verbindung mit magnetischen Ionen bzw. Atomen, die in statistischer Verteilung gewisse Plätze des Wirtsgitters einnehmen. Bei solchen dotierten Systemen erschwert das gleichzeitige Vorhandensein verschiedener Arten von Clustern (Dimere, Trimere etc.) die Untersuchungen allerdings beträchtlich. Weiterhin existieren diese Cluster aus magnetischen Atomen aber auch in natürlichen Verbindungen, bei denen diese Schwierigkeiten nicht auftreten können.

Eine besonders große Anzahl von solchen Clustern findet sich beim Cu(II)-Ion, bei dem zudem die theoretische Behandlung wegen des Vorliegens eines Einspin-Systems besonders einfach ist. Neben zahlreichen dimeren Clustern wurden in unserem Institut in neuerer Zeit auch zunehmend tetramere Cu(II)-Systeme aufgefunden, so daß heute das Studium von Art und Größe der Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit von der Geometrie der Cluster möglich wird.

Die im Röntgenlabor unseres Institutes durchgeführten strukturellen Untersuchungen der Komplexe von Kupfer(II)halogeniden und -pseudohalogeniden  $(\text{CuR}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OX}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{NCO}^-; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-Pr}, \text{n-Bu})$  zeigten das Vorliegen dimerer, polymerer und tetramerer Komplexe. Die tetrameren Komplexe bilden Kubantyp-Strukturen aus, wobei die Ecken jeweils alternierend

von Cu(II) und  $O^-$ - Ionen besetzt sind. Abb.1 zeigt als Beispiel die räumliche Struktur eines Moleküls der Verbindung  $[CuCl(OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2)]_4$ , d.i.  $(CuEtCl)_4$ , während Abb.2 zeigt, wie sich solche Moleküle zu einer Kristallstruktur zusammenfügen, diesmal dargestellt am Beispiel des  $[CuNCO(OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2)]_4$ , d.i.  $(CuEtNCO)_4$ . Diese beiden Verbindungen wurden von uns für erste Untersuchungen mit inelastischen Neutronen wegen ihrer hohen Symmetrie ( $C_2$  bzw.  $S_4$ ) ausgewählt. Die Kristallstrukturen sind von uns bestimmt worden /1,2/.

Die magnetische Ordnung vollzieht sich in solchen Polymeren in der Weise, daß die in einem Cluster oder auch magnetischen Käfig sitzenden Metallionen beim Abkühlen zunächst untereinander ordnen und erst bei extrem tiefen Temperaturen eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernen zustande kommt. Da das magnetische System aus nur ganz wenigen Spins, in unserem Fall vier, besteht, kann man die Energien der verschiedenen Ordnungszustände, also des Grundzustandes und der angeregten Zustände, dieses Systems berechnen und ein Energieniveauschema aufstellen. In solch eine Berechnung gehen die Austauschintegrale zwischen den Spins ein. Naturgemäß muß die Zahl dieser Konstanten sehr klein gehalten werden, wenn nur Suszeptibilitätsmessungen und Experimente z.B. mit Elektronenspinresonanz zu ihrer experimentellen Bestimmung herangezogen werden können. Man kann zwar aus den Konstanten, die man z.B. aus einer Suszeptibilitätsmessung durch Berechnung erhält, ein Energieniveauschema aufstellen, doch kann man die so berechneten Übergangsenergien zwischen den Niveaus bislang nicht experimentell überprüfen. Experimente, dies z.B. mit optischen Untersuchungen zu versuchen, sind bislang immer gescheitert.

Für die von uns als ersten Beispielen herausgegriffenen, oben aufgeführten Substanzen erfolgt die einfachste Beschreibung der Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Zentren mit dem Heisenberg-Modell

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j ,$$

wobei das isotrope Austauschintegral  $J_{ij}$  die Wechselwirkung zwischen den Zentren  $i$  und  $j$  beschreibt. Für den Fall der hier untersuchten Komplexe ergibt sich damit der Hamiltonian (bei  $S_4$ -Symmetrie gilt  $J_{34} = J_{12}$ ;  $J_{14} = J_{13}$ ):

$$\hat{H} = -2J_{12}(S_1 \cdot S_2) - 2J_{34}(S_3 \cdot S_4) - 2J_{13}(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4) - 2J_{14}(S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_3)$$

Die vier Austauschintegrale  $J_{12}, J_{13}, J_{14}$  und  $J_{34}$  konnten für beide Verbindungen aus der magnetischen Suszeptibilität im Bereich 2.6 - 300 K bestimmt werden /3,2/.

Das aus diesen Konstanten resultierende Niveauschema kann mit Neutronenstreuung experimentell überprüft werden, und zwar als zur Zeit einzig

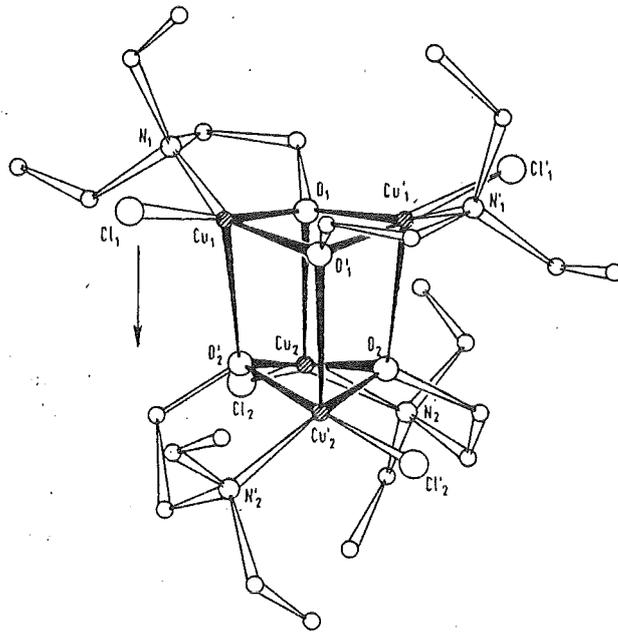


Abb. 1 Räumliche Struktur eines Moleküls  $[\text{CuCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]_4$ ; dick eingezeichnet ist das Cu,O-Cluster vom Kubantyp.

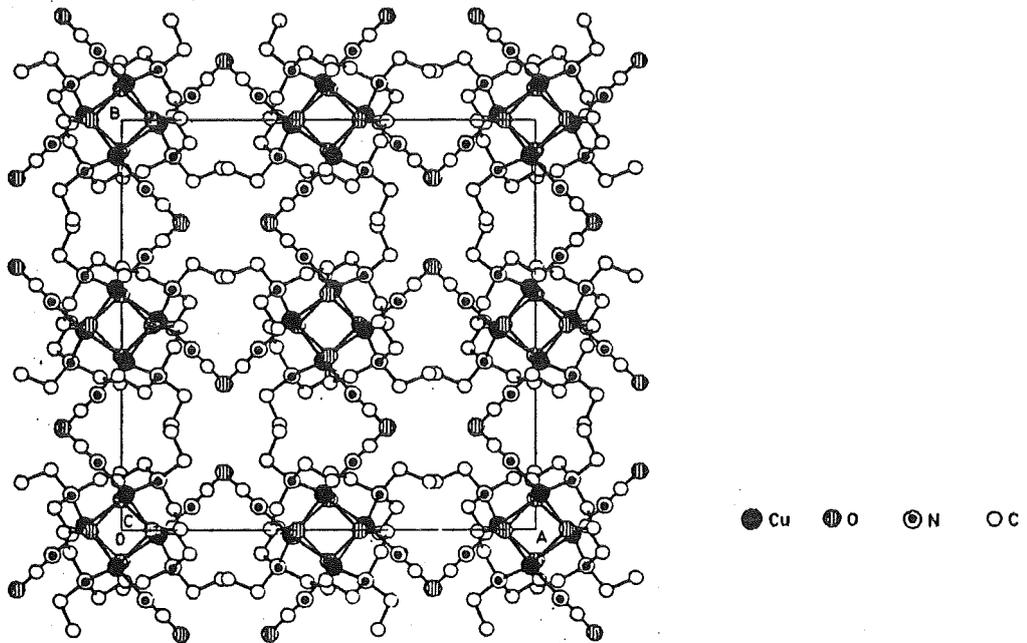


Abb. 2 Kristallstruktur von  $[\text{CuClCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]_4$ ; Projektion entlang der tetragonalen Achse.

Methode. Man muß dazu inelastische Streuexperimente durchführen. Im Prinzip reicht es, die inkohärente, inelastische Streuung zu bestimmen. Die räumliche Anordnung des Spinsystems führt allerdings zu einem Interferenzterm im Wirkungsquerschnitt, so daß sich auch eine streuwinkelabhängige Analyse der Streuung anbietet. Nimmt man solch eine Analyse vor, hat man zudem die Möglichkeit, über die verschiedene Streuwinkelabhängigkeit von Phononen- und Libronenstreuung und der Streuung lokaler, magnetischer Anregungen beide Streuarten voneinander zu trennen. Darüberhinaus bietet sich an, solche Messungen generell zur Bestimmung magnetischer Formfaktoren zu verwenden.

An der Verbindung  $(\text{CuEtNCO})_4$  wurden Flugzeitexperimente mit Einfallsenergien von 13.6 meV bzw. 3.55 meV (kalte Quelle) der Neutronen für 40 Zählrohrpositionen und verschiedene Proben temperaturen durchgeführt. In den Abbildungen 3 und 4 sind die Energiespektren dargestellt, und zwar summiert über alle Zählrohre. Die Art der Temperaturabhängigkeit der Spektren beweist den magnetischen Ursprung der Anregung bei 9.3 meV, da ihre Intensität bei tiefsten Temperaturen auf der Energieverlustseite am stärksten ist und zu hohen Temperaturen abfällt, siehe Abb.3. Darüber wurde von uns bereits kurz berichtet /4/. Diese Anregung muß vom Grundzustand ausgehen, da die Energiegewinnseite diese Anregung bei 4.5 K nicht zeigt, wohl aber bei 50-150 K. Abb.3 zeigt außerdem neben den Anregungen bei 3.5 und 6.5 meV bei 2 meV auf der Energieverlustseite bei 4.5 K ein Tal, das zu höheren Temperaturen hin ausgefüllt wird. Hier muß ein magnetischer Übergang angeregt werden, der von einem höheren Niveau ausgeht. Die in Abb.4 gezeigten Energiespektren der Messungen an der kalten Quelle ergaben dieselben Anregungen auf der Gewinnseite und auf der Verlustseite gerade noch die Anregung bei 2 meV. Weiterhin von uns durchgeführte Experimente am Dreiachsenspektrometer an der kalten Quelle ergaben eine zweite, vom Grundzustand ausgehende Anregung bei 0.5 meV.

Die Abhängigkeit der Intensitäten vom Streuwinkel bzw. von  $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  ist bei allen Flugzeitexperimenten bestimmt worden, ebenso für die Linie bei 9.3 meV auch bei Experimenten bei 4.5 K an einem Dreiachsenspektrometer. Die letzten Messungen sollen mit besserer Auflösung und Statistik noch einmal wiederholt werden. Es zeigt sich aber bereits jetzt, daß die integrale Intensität entsprechend dem Quadrat des Formfaktors des Cu-Ions abfällt, wobei dieser mit dem Geometriefaktor  $(1 - \frac{\sin QR}{QR})$  des Tetraeders moduliert ist ( $R =$  Abstand der Cu-Ionen im Tetraeder). Auch der Anstieg der Intensitäten von  $I/I_0 = 0$  bei  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  bis zum ersten Maximum mit  $I/I_0 = 1$  bei  $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  wird richtig beobachtet. Letzteres beweist, daß die beobachteten Anregungen wirklich durch Streuung am  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder, d.h. durch die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Cu-Ionen, bedingt sind, nicht aber durch Anregungen in einzelnen Ionen.

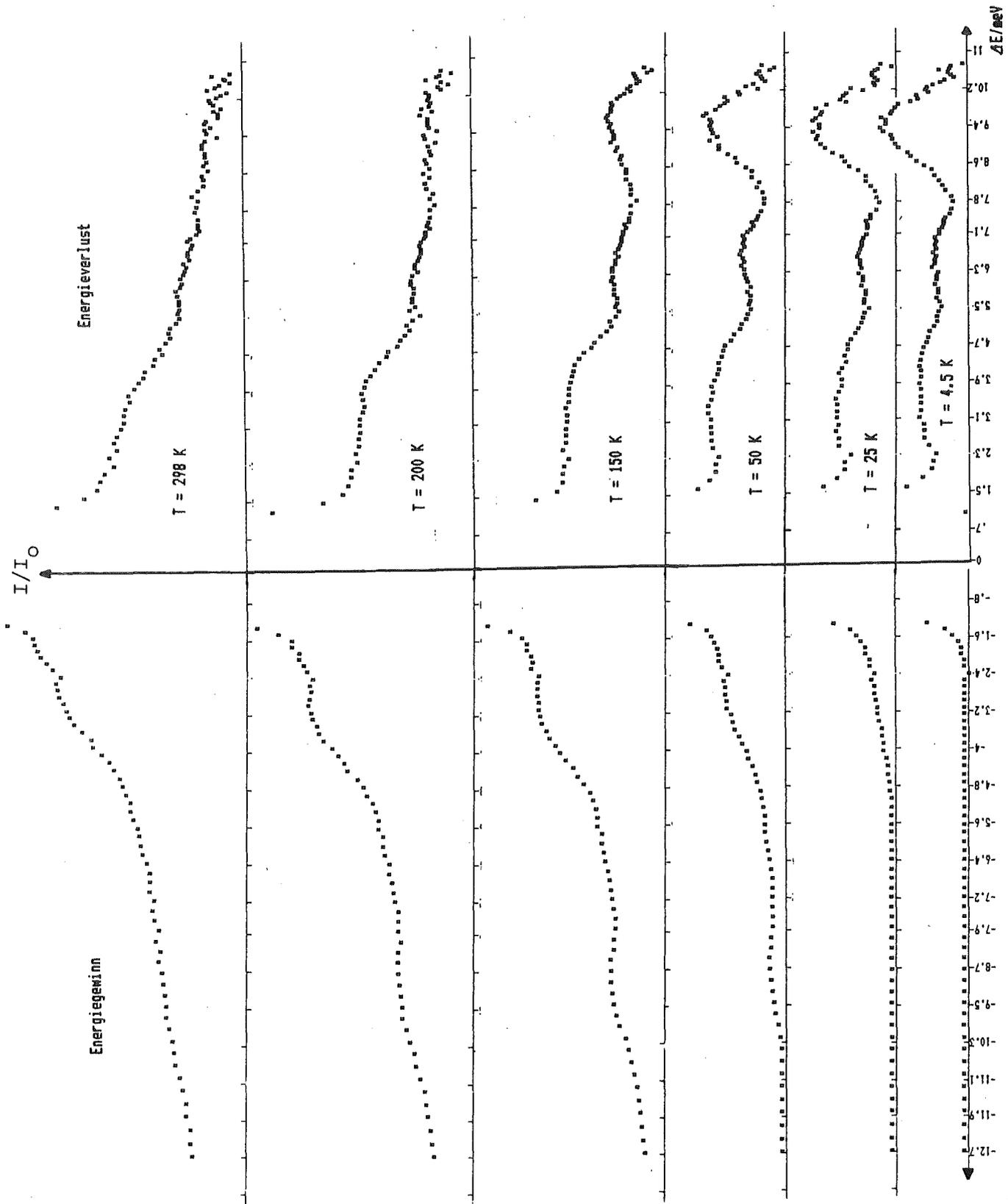


Abb. 3 Flugzeitspektren von  $(\text{CuEtNCO})_4$ , aufgenommen mit einer Einfallenergie  $E_0 = 13.6 \text{ meV}$ .

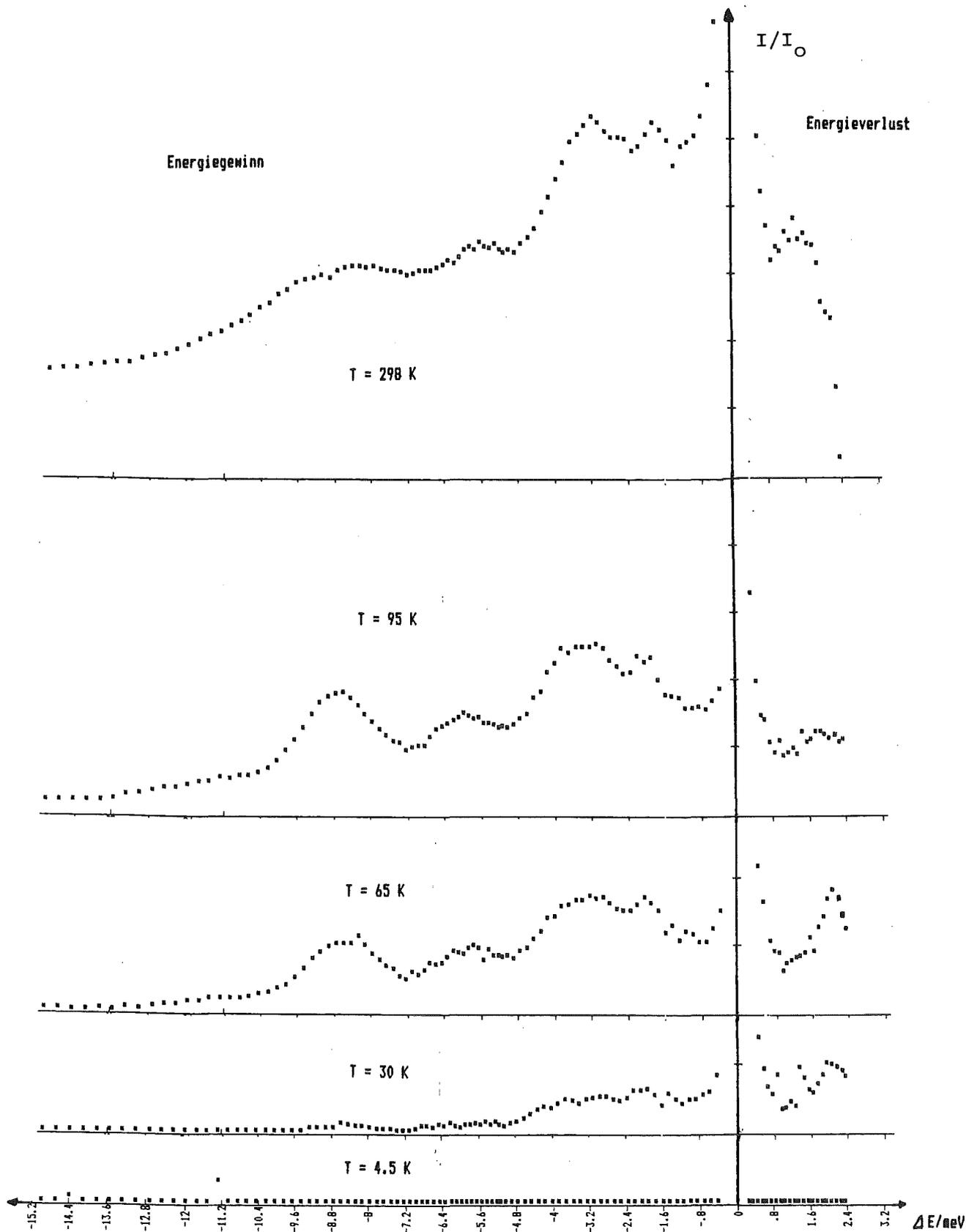


Abb. 4 Flugzeitspektren von  $(\text{CuEt}(\text{NCO})_4$ , aufgenommen mit einer Einfallenergie  $E_0 = 3.55 \text{ meV}$ .

Von der Verbindung  $(\text{CuEtCl})_4$ , die volldeutert vorlag, wurden bislang nur Flugzeitspektren vermessen. Abb.5 zeigt solche für Probertemperaturen von 5.0 bzw. 50 K, aufgenommen mit einer Einfallenergie von 13.6 meV. Überraschenderweise zeigt die Messung bei 5.0 K überhaupt keine Anregung, obwohl zwei vom Grundzustand ausgehende Übergänge existieren müssen. Erst eine weitere Messung mit einer Einfallenergie von 54 meV läßt schwach eine Linie bei etwa 30 meV erkennen. Messungen mit besserer Auflösung müssen diese Linie noch bestätigen. Die zweite vom Grundzustand ausgehende Linie könnte wie bei der ersten Verbindung unterhalb 1 meV liegen und von der elastischen Linie überdeckt sein. Die Messung bei 50 K zeigt sehr deutlich eine Linie bei 3 meV; sie stammt von einem Übergang, der von einem angeregten Niveau ausgeht.

Ein Vergleich der Anregungsspektren der beiden bislang untersuchten Verbindungen, z.B. denen bei He-Temperaturen, zeigt deren völlige Verschiedenheit. Es ist kaum denkbar, daß solche Unterschiede auftreten würden, wenn die gefundenen Anregungen von Temperaturschwingungen irgendwelcher Art herrühren würden; denn die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind nahezu gleich. Dies nehmen wir als Hinweis dafür, daß auch die bisher noch nicht auf ihre Q-Abhängigkeit analysierten Linien bei 2, 3.5 und 6.5 meV beim  $(\text{CuEtNCO})_4$  ebenfalls magnetischen Ursprungs sind.

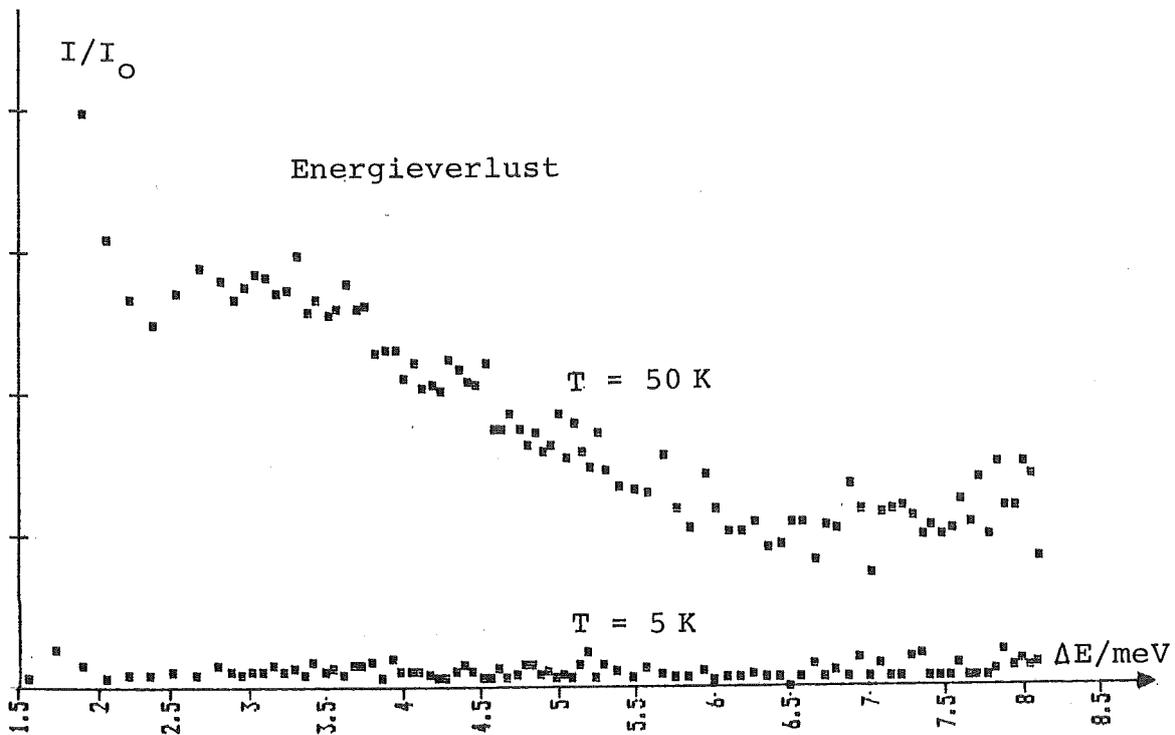


Abb. 5 Flugzeitspektren von  $(\text{CuEtCl})_4$ , aufgenommen mit einer Einfallenergie  $E_0 = 13.6$  meV.

Weitere Streuexperimente sind notwendig, um die vollständigen magnetischen Termschemata für beide Substanzen zu erhalten, aus denen dann die gesuchten Zahlenwerte für die Austauschkonstanten gewonnen werden können. Reicht das eingangs erläuterte Heisenberg-Modell nicht zum Verständnis der vermessenen Spektren, so wird man anisotropen bzw. antisymmetrischen Austausch, biquadratische Terme oder sogar temperaturabhängige Austauschkonstanten zur Deutung der Spektren heranziehen müssen. Gerade in diesem Fall erhoffen wir uns ein vertieftes Verständnis der Theorie der Austauschwechselwirkungen durch unsere Experimente.

#### Referenzen

- /1/ W. Haase, Chem. Ber. 106, 3132 (1973)
- /2/ L. Merz, W. Haase, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1594 (1978)
- /3/ L. Merz, W. Haase, G. Keller, Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem. 80, 305 (1976)
- /4/ P. v. Blanckenhagen, H. Weitzel, L. Merz, W. Haase, Progress Report 1978/79, KfK-Bericht 2881, 72 (1979)

#### 46. Neutronen-Vierkreisdiffraktometer für den Reaktor DIDO der KFA Jülich

*H. Bartl*

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

In seinem letzten Betriebsjahr hat der FR2 besonders wertvolle Dienste für die Vorbereitung unserer Anschlußexperimente bei der KFA Jülich geleistet. Zu besonderem Dank bin ich den Herren Steiger und Wittek, nicht zuletzt aber den Herren Holub, Krisch und Höfele verbunden; denn sie haben wesentlich zur Ausstattung des neuen Doppelsexperimentierplatzes am 2TAN-Kanal (SV10A) des Reaktors DIDO in Jülich beigetragen.

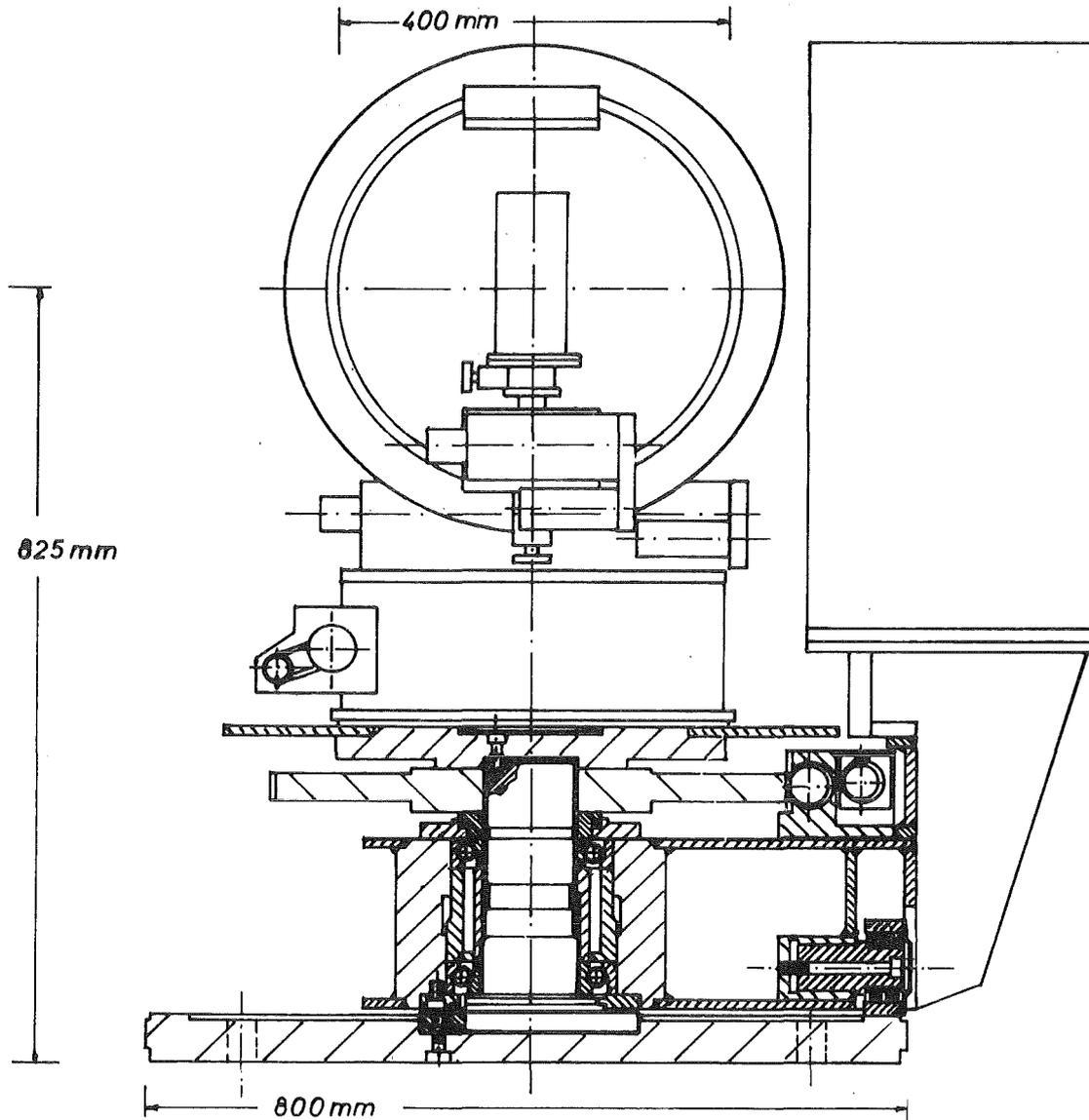


Abb. 1 Vierkreisdiffraktometer für den Reaktor FRJ2-DIDO  
in Jülich

Beide aufzustellenden Diffraktometer stützen sich auf die Zeichnung F 400-9-0-2 (Krisch, KfK, 23.4.74); sie wurde für die Jülicher Erfordernisse für ein Gerät geringfügig modifiziert. Als Goniometer wurde in ein Gerät das kommerzielle Vollkreisgerät Nr. 512 der Fa. Huber eingebaut. Wegen des großen Ringlagers dieser Maschine fiel die Ausrüstung mit einer Tieftemperatureinrichtung einfacher aus als beim P3 des FR2/Karlsruhe. Die Antriebe und die Prozeßsteuerung des alten Projektes P3 wurden für die Experimente am FR2 noch beibehalten. Abb. 1 zeigt das neue Gerät wie es am FR2 bis zu dessen Abschaltung in Betrieb war.

Neben Justierarbeiten, der Prüfung von Monochromatoren und der allgemeinen Betriebssicherheit diente das Gerät bereits der Vermessung von fünf umfangreichen Datensätzen, davon einem bei tiefer Temperatur. Die Auswertungen sind im Gange. Ziele der Untersuchungen sind die Lagen von Brückenwasserstoffatomen und die Orientierung von Ammonium-, Trifluormethylgruppen sowie von Wassermolekülen.

PUBLIKATIONSLISTE VON ARBEITEN EXTERNER GRUPPEN  
ÜBER EXPERIMENTE AM FR2/KFK, AUF  
DEM GEBIET DER NUKLEAREN FESTKÖRPERFORSCHUNG

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
Darmstadt, Fachgebiet Strukturforschung

U. KÖNIG:

Eine universelle Neutronenbeugungsanlage  
Kerntechnik 8, 560 (1966)

H. FUESS, U. KÖNIG, G. WILL, E. WÖLFEL:  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ferriten und Selenaten  
Diskussionstagung Neutronenphysik an Forschungsreaktoren, Jülich,  
JÜL-CONF-1, 144 (1967)

U. KÖNIG:

Kationenverteilung und magnetische Momente der Ionen der Tetraeder-  
und Oktaederplätze des Mangan-Zink-Ferrites  $Mn_{0.55}Zn_{0.37}Fe_{2.08}O_4$   
Z. angew. Phys. 22, 103 (1967)

H. FUESS, G. WILL:

Magnetic structure of  $MnSeO_4$   
J. Appl. Phys. 39, 628 (1968)

H. FUESS, G. WILL:

Bestimmung der Kristallstruktur der Selenate  $MSeO_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ )  
durch Röntgen- und Neutronenbeugung  
Z. Anorg. Allgem. Chem. 358, 125 (1968)

H. FUESS:

Die Kristall- und Magnetstrukturen der Selenate des Mangans, des  
Kobalts und des Nickels und ihre antiferromagnetischen Umwandlungspunkte  
Dissertation TH Darmstadt (1968)

U. KÖNIG, A. TIPPE, W. DALLÜGGE:

Ein Verdampferkryostat für Neutronenstreuexperimente  
Kerntechnik 7, 371 (1968)

E. PATSCHEKE, H. FUESS, G. WILL:

Neutron diffraction study of  $ErPO_4$  and  $ErVO_4$   
Chem. Phys. Lett. 2, 47 (1968)

U. KÖNIG, G. CHOL:

Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ferriten  
der Reihe  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$   
J. Appl. Crystallogr. 1, 124 (1968)

H. SCHMELZ:

Incorporation of Antimony into the Barium Titanate Lattice  
Phys. Stat. Sol. 31, 121 (1969)

H. FUESS:

Die Magnetstrukturen von  $\text{NiSeO}_4$  und  $\text{CoSeO}_4$  und die Bestimmung der Néel-Punkte von  $\text{MnSeO}_4$ ,  $\text{CoSeO}_4$  und  $\text{NiSeO}_4$

Z. Angew. Phys. 27, 311 (1969)

U. KÖNIG, Y. GROS, G. CHOL:

Study of the Sublattices Magnetizations in  $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  by Neutron Diffractometry and Mössbauer Spectrometry

Phys. Stat. Sol. 33, 811 (1969)

H. WEITZEL:

Two antiferromagnetic Phases in Mixed Crystals  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{WO}_4$   
Solid State Commun. 7, 1249 (1969)

W.J. BECKER, G. WILL:

Zur Kristallstruktur von  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$

Z. Naturforschung 24b, 259 (1969)

G. WILL:

Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung I

Angew. Chemie 81, 307 (1969)

G. WILL:

Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung II

Angew. Chemie 81, 984 (1969)

W.J. BECKER, G. WILL:

Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ni-J-Boracit

Z. Kristallogr. 131, 139 (1970)

W.J. BECKER, G. WILL:

Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Z. Kristallogr. 131, 278 (1970)

H. WEITZEL:

Neutronenbeugung an Mischkristallen  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$ , Wolframit

Z. Kristallogr. 131, 289 (1970)

U. KÖNIG, E.F. BERTAUT, Y. GROS, M. MITRIKOV, G. CHOL:

Models of the Magnetic Structure of Zinc-Ferrite

Solid State Commun. 8, 759 (1970)

H. WEITZEL:

Magnetische Struktur von  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$  und  $\text{CuWO}_4$

Solid State Commun. 8, 2071 (1970)

H. WEITZEL:

Magnetische Struktur von Columbit,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

Z. anorg. allgem. Chemie 380, 119 (1971)

U. KÖNIG, E.F. BERTAUT, Y. GROS, G. CHOL:

Neutron Diffraction and Mössbauer Studies of Zinc Ferrite

J. Physique 32 C1, 320 (1971)

U. KÖNIG:

Die magnetische Ordnung in Mangan-Zink-Ferriten

Techn. Mitt. Krupp Forschungsber. 30, 1 (1972)

H. WEITZEL:

Magnetische Struktur von  $\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_4$   
Solid State Commun. 11, 313 (1972)

H. WEITZEL, S. KLEIN:

Magnetische Struktur von Columbiten  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  und  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$   
Solid State Commun. 12, 113 (1973)

W. SCHNEIDER, H. WEITZEL:

Neutron Diffraction Determination of the magnetic Phases of  
 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Solid State Commun. 13, 303 (1973)

H. WEITZEL, H. SCHRÖCKE:

Nichtstöchiometrische Mischphasen mit  $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur und  
mit verwandten Strukturen. I.  $\text{FeNbO}_4$  im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$   
N. Jahrb. Miner. Abh. 119, 285 (1973)

E. JORNS:

Untersuchungen der Kristallstruktur und magnetischen Struktur  
von verzerrten Perowskiten mit Neutronenbeugung  
Dissertation TH Darmstadt (1973)

H. WEITZEL:

Kristallstrukturuntersuchungen mit Neutronenbeugung  
Physik in unserer Zeit 4, 14 (1973)

H. WEITZEL:

Magnetische Ordnung und Neutronenbeugung  
Physik in unserer Zeit 4, 48 (1973)

H. WEITZEL:

Neutronenbeugungsexperimente zur Untersuchung magnetischer Strukturen  
KfK-Nachrichten 5, 27 (1973)

H. WEITZEL, S. KLEIN:

Magnetische Struktur des Trirutils  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$   
Acta Cryst. A30, 380 (1974)

H. WEITZEL, W. SCHNEIDER:

Neutron Diffraction Determination of the Magnetic Phases of  
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Solid State Commun. 14, 1025 (1974)

U. KÖNIG:

Mössbaueruntersuchungen des Sinterns von Ferriten  
Techn. Mitt. Krupp Forschungsber. 32, 75 (1974)

W. SCHARF, H. WEITZEL:

Magnetische Strukturen von  $\text{Ba}_2\text{MeUO}_6$  (Me = Mn, Co, Ni)  
Solid State Commun. 15, 1831 (1974)

S. KLEIN, H. WEITZEL:

PERNOD - Ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturpara-  
metern aus Neutronenbeugungspulverdiagrammen  
J. Appl. Cryst. 8, 54 (1975)

H. WEITZEL, C. KELLER:

Neutronenbeugungsuntersuchungen an  $(\text{SE}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{O}_2$  (SE = Y, La, Nd, Ho und Lu)  
J. Solid State Chem. 13, 136 (1975)

S. KLEIN:

USCI - Ein Programm zur Indizierung von Einkristallreflexen  
J. Appl. Cryst. 8, 649 (1975)

W. SCHARF, H. WEITZEL:

Magnetic Phase Diagrams of  $Mn(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_2O_6$   
Solid State Commun. 18, 249 (1976)

W. SCHNEIDER, H. WEITZEL:

Bestimmung der magnetischen Phasen von Eisen(II)-chlorid-doppelhydrat,  
 $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ , und Kobalt(II)-chlorid-doppelhydrat,  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ , mit  
Neutronenbeugung  
Acta Cryst. A32, 32 (1976)

S. GÖTTLICHER, B. KIESELBACH:

Die Elektronendichte von LiOH  
Acta Cryst. A32, 185 (1976)

S. KLEIN, H. WEITZEL:

Magnetische Struktur von  $Mn(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_2O_6$  Manganotantalit  
Acta Cryst. A32, 587 (1976)

H. WEITZEL:

Magnetische Strukturen von  $NiNb_2O_6$  und  $Fe_2WO_6$   
Acta Cryst. A32, 592 (1976)

W. SCHNEIDER, H. WEITZEL:

Magnetic Phase Transitions and Hysteresis in  $FeCl_2 \cdot 2H_2O$   
Solid State Commun. 18, 995 (1976)

D. REINEN, H. WEITZEL:

Die Kristallstrukturen  $Cu^{2+}$ -haltiger oxidischer Elpasolithe -  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern  
Z. anorg. allgem. Chemie 424, 31 (1976)

H. WEITZEL:

Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten  
Z. Kristallogr. 144, 238 (1976)

H. WEITZEL, H. LANGHOF:

Verfeinerung der Momentrichtungen in den magnetischen  
Strukturen von  $NiWO_4$  und  $CoWO_4$   
J. Magn. Magn. Mater. 4, 265 (1977)

W. SCHARF, H. WEITZEL:

Kritische Exponenten des nicht-uniaxialen Spin-Flop Magneten  
 $Mn(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_2O_6$   
J. Magn. Magn. Mater. 4, 275 (1977)

R. GELLER, G. KOSTAKIS, A. TRUMM, H. WEITZEL, H. SCHRÖCKE:

Untersuchungen im System Fe-W-O  
Neues Jahrb. Miner. Abh. 129, 211 (1977)

D. REINEN, H. WEITZEL:

Eine Verfeinerung der  $Ba_2CuF_6$ -Struktur, Neutronenbeugungsunter-  
suchung am Kristallpulver  
Z. Naturforsch. 32b, 476 (1977)

F.A. SCHRÖDER, H. WEITZEL:

$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  - Eine Verbindung mit nicht-ganzzahliger Stöchiometrie:  $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x$

Z. anorg. allgem. Chemie 435, 247 (1977)

W. SCHARF, H. WEITZEL, O.V. NIELSEN:

Bicritical Lines and Crossover in the Non-uniaxial Spin-Flop

Magnet  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$

J. Magn. Magn. Mater. 6, 273 (1977)

L. GRAF:

Raman Scattering at Metamagnetic Phase Transitions of  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$

J. Magn. Magn. Mater. 6, 124 (1977)

M. ZWILLING:

Kristallstrukturen, optische Eigenschaften und Bandstrukturen von ternären Zintl-Phasen

Dissertation TH Darmstadt (1976)

B. KEMPF:

Supraleitung und Magnetismus in  $\text{Bi}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)$

Dissertation TH Darmstadt (1976)

W. SCHARF, H. WEITZEL, O.V. NIELSEN:

Four-dimensional phase Diagram and Multicritical Phenomena of the Spin-Flop Magnet  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$

Phys. Letters 68A, 399 (1978)

W. SCHARF, H. WEITZEL, O.V. NIELSEN, B.M. WANKLYN, V. WAGNER:

Critical Scattering of the Random and Spin-Flop Magnet  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$

J. Magn. Magn. Mater. 9, 1 (1978)

W. SCHARF, H. WEITZEL, I. YAEGER, I. MAARTENSE, B.M. WANKLYN:

Magnetic Structures of  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$

J. Magn. Magn. Mater. 13, 121 (1979)

H. LANGHOF, H. WEITZEL, E. WÖLFEL, W. SCHARF:

Kationenverteilung und magnetische Ordnung in  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$

Acta Cryst. A36, 741 (1980)

H. WEITZEL, H. SCHRÖCKE:

Kristallstrukturverfeinerungen von Euxenit,  $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$ , und M-Fergusonit,  $\text{YNbO}_4$

Z. Kristallogr. 152, 69 (1980)

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
Darmstadt, Physikalische Chemie III.

G. FECHER, A. WEISS, W. JOSWIG, H. FUESS:

On the Order-Disorder Phase Transformation of Anilinium Halides.  
III. High Temperature Phase Crystal Structure of Anilinium Bromide  
 $C_6H_5NH_3^{\oplus}Br^{\ominus}$ . An X-ray and Neutron Diffraction Study.  
Z. Naturforsch. 36a, 956 (1981)

G. FECHER, A. WEISS, G. HEGER:

On the Order-Disorder Phase Transformation of Anilinium Halides.  
IV. The Crystal Structure of the Low Temperature Phase of Anilinium  
Bromide,  $C_6H_5NH_3^{\oplus}Br^{\ominus}$ . A Neutron Diffraction Study.  
Z. Naturforsch. 36a, 967 (1981)

Institut für Kristallographie und Mineralogie der  
Universität Frankfurt am Main

H. BARTL, W. SCHUCKMANN:

Die Bedienung des Neutronen-Goniostat-Spektrometers 3/14 am  
FR2 in Karlsruhe.  
Diskussionstagung Neutronenphysik an Forschungsreaktoren, Jülich,  
JÜL-Conf-1, 160 (1967)

F. ZIGAN, R. ROTHBAUER:

Neutronenbeugungsmessungen am Brucit  
N. Jahrb. Miner. Mh. 137 (1967)

R. ROTHBAUER, F. ZIGAN, H. O'DANIEL:

Verfeinerung der Struktur des Bayerits,  $Al(OH)_3$ , einschließlich  
eines Vorschlags für die H-Positionen  
Z. Kristallogr. 125, 317 (1967)

H. BARTL:

Neutronenbeugungsmessungen zur Struktur des Zeolithminerals  
Laumontit (Abstract)  
Acta Cryst. A25 Suppl., S119 (1969)

H. BARTL:

Strukturverfeinerung von Leonhardit,  $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 3H_2O$ , mittels  
Neutronenbeugung  
N. Jahrb. Miner. Mh. 298 (1970)

H. BARTL:

Untersuchung der Wasserstoffbindungen in Zunyit,  $Al_{12}(OH,F)_{18}AlO_4Si_5O_{16}Cl$ ,  
durch Neutronenbeugung  
N. Jahrb. Miner. Mh., 552 (1970)

H. BARTL:

Kristallstrukturanalysen an speziellen wasserhaltigen Phasen mittels automatisch arbeitender Röntgen- und Neutroneneinkristalldiffraktometer  
Habilitationsschrift, Naturwiss. Fakultät der Universität Frankfurt (1970)

H. BARTL:

Neutron Diffraction Study of the Octocyanomolybdate(IV)-Ion in  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  (Abstract)  
Acta Cryst. A28 Suppl., S93 (1972)

F. ZIGAN, H.D. SCHUSTER:

Verfeinerung der Struktur von Azurit,  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ , durch Neutronenbeugung  
Z. Kristallogr. 135, 416 (1972)

W. JOSWIG:

Neutronenbeugungsmessungen an einem 1M-Phlogopit  
N. Jahrb. Miner. Mh., 1 (1972)

D. SCHUSTER:

Neutronenbeugung und Infrarotspektroskopie an Azurit,  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$   
Dissertation, Frankfurt (1973)

H. BARTL:

Neutronenbeugungsuntersuchung des Zeolithes Heulandit  
 $Ca(Al_2Si_7O_{18})6H_2O$  (Abstract)  
Z. Kristallogr. 137, 440 (1973)

H. BARTL, M. CATTI, G. FERRARIS:

Hydrogen bonding in the crystalline state, X-ray and neutron diffraction study of  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$   
European Crystallograph. Meeting, Kesthely, Hungary, 386 (1974)

H. BARTL, H. KÜPPERS:

Neutron Diffraction Analysis of Lithium Hydrogen Phthalate Dihydrate (Abstract)  
Acta Cryst. A31 Suppl., S174 (1975)

H. BARTL, G. PFEIFER:

Zur Kristallchemie des Apophyllit  
Fortschritte der Mineralogie 53, Beiheft 1, 3 (1975)

H. BARTL, G. PIEPER:

Neutron Powder Diffraction Analysis of  $Ni(OH)_2/Ni(OD)_2$  (Abstract)  
Acta Cryst. A31 Suppl., S94 (1975)

H. BARTL:

Neutron Diffraction Study of  $BiCl_3$  (Abstract)  
Acta Cryst. A31 Suppl., S93 (1975)

H. BARTL, M. CATTI, G. FERRARIS:

Hydrogen bonding the crystalline state. The crystal structure of  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  by X-ray and neutron diffraction  
Acta Cryst. B32, 987 (1976)

H. BARTL, G. PFEIFER:

Neutronenbeugungsanalyse des Apophyllit  $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F/OH)8H_2O$   
N. Jahrb. Miner. Mh., 58 (1976)

E.F. PAULUS, H. BARTL, K. RÜGGERBERG:

Determination of the Molecular Structure of 2-Ethylamino-6-Chloro-4-Methyl-4-Phenol-4H-3,1-Benzoxazine  $C_{17}H_{17}ClN_2O$  by X-ray and Neutron Diffraction

European Crystallogr. Meeting 3, Zürich, Switzerland, 442 (1976)

F. ZIGAN, W. JOSWIG, H.D. SCHUSTER, S.A. MASON:

Verfeinerung der Struktur von Malachit,  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , durch Neutronenbeugung

Z. Kristallogr. 145, 412 (1977)

F. ZIGAN, W. JOSWIG, N. BURGER:

Die Wasserstoffpositionen im Bayerit,  $Al(OH)_3$

Z. Kristallogr. 148, 255 (1978)

Y. TAKEUCHI, S. SASAKI, W. JOSWIG, H. FUESS:

X-ray and neutron diffraction study of hemimorphite

Proceed. Japan Academy, 54 Ser B, 577 (1978)

H. FUESS:

Neutron Diffraction in Chemistry

Chemistry in Britain 14, 37 (1978)

H. BARTL:

Automatisches Neutroneneinkristalldiffraktometer (Abstract)

Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. (VI) 13, 128 (1978)

N. BURGER, H. FUESS:

Neutron diffraction of the paraelectric and antiferroelectric

phase of deuterated copper formate tetradeuterate

Ferroelectrics 22, 847 (1979)

H. FUESS:

Application of Neutron Diffraction to Chemistry

In: "Modern Physics in Chemistry" (eds. E. Fluck and V. Goldanskii), Academic Press, 1 (1979)

H. FUESS, N. BURGER:

Elektronendichte und thermisch diffuse Streuung an  $\alpha$ -Calciumformiat

Z. Kristallogr. 149, 86 (1979) (Abstract)

N. BURGER, H. FUESS:

Crystal Structure and Magnetic Properties of Copper Formate

Anhydrate ( $\alpha$ - $Cu(HCOO)_2$ )

Sol. State Commun. 34, 699 (1980)

W. JOSWIG, H. FUESS, R. ROTHBAUER, Y. TAKEUCHI, S.A. MASON:

A neutron diffraction study of a one-layer triclinic

chlorite (penninite)

Amer. Mineral. 65, 349 (1980)

H. FUESS:

Crystallography of Small Biological Molecules

In: "Neutrons in Biology" (D.C. Worcester, ed.)

North-Holland Publishing Co., in Druck

Manuskript abgeschlossen 1980

T. TAGAI, W. JOSWIG, M. KOREKAWA, H.R. WENK:  
Die Bestimmung der Al/Si-Verteilung mittels Neutronenbeugung  
in einem Plagioklas An<sub>66</sub>  
Z. Kristallogr. 151, 77 (1980)

H.R. WENK, W. JOSWIG, T. TAGAI, M. KOREKAWA, B.K. SMITH:  
The average structure of An 62-66 labradorite  
Amer. Mineral. 65, 81 (1980)

J.W. BATS und H. FUESS:  
Elektronendichteverteilung in Formiaten, Chloraten und  
Thiosulfaten  
Fresenius Z. Analyt. Chem. 304, 258 (1980)

H. BARTL:  
Neutronen-Vierkreisdiffraktometer bei der KFA Jülich für  
externe Benutzer  
Fresenius Z. Analyt. Chem. 304, 286 (1980)

H. BARTL, H. KÜPPERS:  
Neutronenbeugungsuntersuchung der extrem kurzen Wasserstoff-  
brücke im Kupfer-Dihydrogen-Diphthalat-Dihydrat  
Z. Kristallogr. 152, 161 (1980)

H. BARTL, W. JOSWIG:  
Verfeinerung der Kristallstruktur von Newberyit,  
MgH(PO<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O, durch Neutronenbeugung (Abstract)  
Z. Kristallogr. 154, 249 (1981).

S.T. TENG, H. FUESS, J.W. BATS:  
Struktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Elektronendichte in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abstract)  
Z. Kristallogr. 154, 337 (1981)

H. FUESS:  
Neutronenstreuung. - Ein Werkzeug für die Kristallographie (Abstract)  
Z. Kristallogr. 156, 4 (1981)

Y. ELERMAN, S.T. TENG, J.W. BATS, H. FUESS, W. JOSWIG:  
Elektronendichteverteilung (X-N-Dichte) in Thiosulfaten  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Abstract)  
Z. Kristallogr. 156, 34 (1981)

G. FECHER, A. WEISS, H. FUESS, W. JOSWIG, G. HEGER:  
Struktur und Phasentransformationen von Aniliniumbromid  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>: Neutronenbeugungsuntersuchung der Hoch- und  
Tieftemperaturphase (Abstract)  
Z. Kristallogr. 156, 37 (1981)

G. PIEPER, H. FUESS, G. AMTHAUER:  
Kationenverteilung in den natürlichen Granaten Pyrop und  
Hessonit mit Neutronenpulveruntersuchungen  
Fortschritte der Mineralogie 59, 155 (1981)

H. FUESS, N. BURGER, J.W. BATS:  
Deformationsdichteverteilung in Salzen komplexer Anionen I:  
S-N-Dichte in  $\alpha$ -Calcium Formiat bei 100 K und 296 K  
Z. Kristallogr. 156, 219 (1981)

P. KLÜFERS, H. FUESS, S. HAUSSÜHL:

X-ray and neutron diffraction studies on the ferroelastic phase of  $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$   
Z. Kristallogr. 156, 255 (1981)

T. TAGAI, M. KOREKAWA:

Crystallographic Investigation of the Huttenlocher Exsolution at High Temperature  
Phys. Chem. Minerals 7, 77 (1981)

G. FECHER, A. WEISS, W. JOSWIG, H. FUESS:

On the Order-Disorder Phase Transformation of Anilinium Halides III. High Temperature Phase Crystal Structure of Anilinium Bromide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Br}^-$ . An X-ray and Neutron Diffraction Study.  
Z. Naturforsch. 36a, 956 (1981)

H. FUESS, J.W. BATS, H. DANNÖHL, H. MEYER, A. SCHWEIG:

Electron density distribution in salts of complex anions II: X-N-density in sodium formate at 120 K  
Acta Cryst., in press

Y. ELERMAN, H. FUESS, W. JOSWIG:

Hydrogen Bonding in Magnesium Thiosulphate Hexahydrate  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A Neutron Diffraction Study.  
Acta Cryst., in press

H. FUESS, B.P. SCHWEISS, W. DYCK:

Molekülspektroskopie und Gitterdynamik mit Neutronen  
KSAM-Tagung, Martinsried 1981.  
Fresenius Z. Analyt. Chem., in Druck

H. FUESS:

Neutronenstreuung in der Chemie  
KSAM-Tagung, Martinsried 1981.  
Fresenius Z. Analyt. Chem., in Druck

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt am Main,  
Nukleare Festkörperphysik

J. DAUBERT:

Phonon Dispersion in CsBr  
Phys. Letters 32A, 437 (1970)

J. DAUBERT:

Phonon Dispersion in CsBr  
Proc. of the IAEA-Symposium on Neutron Inelastic Scattering  
Grenoble (1972) S. 85

M. MÜLLNER, H. JEX:

Converter-Thickness for Optimum Intensity in Neutronradiography  
Nucl. Instr. and Meth. 103, 229 (1972)

- J. DAUBERT, H. JEX, M. MÜLLNER:  
Properties of CsBr derived from the Phonon Density of States  
Phys. Stat. Sol. b57, 477 (1973)
- H. DÖLLING, M. TRÖMEL:  
Tetragonal-pyramidale Sauerstoffkoordination an Jod (VII) und  
Rhenium (VII) in Verbindungen mit  $K_3JO_5$ -Struktur  
Naturwissenschaften 60, 153 (1973)
- H. JEX, M. MÜLLNER, W. DYCK:  
Mean-Square Ionic Displacements and Force Constants of Crystals  
with the CsCl Type Structure  
Phys. Stat. Sol. b61, 241 (1974)
- C.J. BILL, H. JEX, M. MÜLLNER:  
Lattice dynamics of KCN and NaCN in the disordered cubic phase  
Phys. Letters 56A, 320 (1976)
- A. LOIDL, H. JEX, J. DAUBERT, M. MÜLLNER:  
Zero and first sound in NaF and RbI  
Phys. Stat. Sol. b76, 581 (1976)
- M. TRÖMEL, J. MAETZ, M. MÜLLNER:  
Berylliumtellurat  $Be_4TeO_7$   
Acta Cryst. B33, 3959 (1977)
- J. MAETZ, M. MÜLLNER, H. JEX:  
The Cubic to Tetragonal Phase Transition in  $RbCaF_3$   
Studied with Neutron Diffraction  
Phys. Stat. Sol. a50, K 117 (1978)
- A. LOIDL, J. DAUBERT, M. MÜLLNER:  
Elastic Constants in RbI, Determined by Inelastic Neutron  
Scattering  
Z. Physik B 30, 235 (1978)
- N. NÜCKER, K. KNORR, H. JEX:  
The phonon frequency distribution of KCN  
J. Phys. C 11, 1 (1978)
- M. MÜLLNER, G. THIELE, C. ZÖLLNER:  
Strukturparameter von  $TlPd_3O_4$  aus einem Neutronen-Pulverdiagramm  
Z. anorg. allg. Chem. 443, 19 (1978)
- C. ZÖLLNER, G. THIELE, M. MÜLLNER:  
Über  $TlPd_3O_4$  und  $TlPt_3O_4$  - ternäre Platinmetalloxide mit  
Käfigstruktur  
Z. anorg. allg. Chem. 443, 11 (1978)
- M. TRÖMEL, J. MAETZ, M. MÜLLNER:  
Die Kristallstruktur von  $Li_8PbO_6$   
Z. anorg. allg. Chem. 449, 102 (1979)
- G. BANDEL, M. MÜLLNER, M. TRÖMEL:  
Die Kristallstruktur von  $Na_2Pt(OD)_6$   
Z. anorg. allg. Chem. 453, 5 (1979)

H. JEX, J. MAETZ, M. MÜLLNER:  
Cubic-tetragonal phase transition in  $\text{RbCaF}_3$  investigated by  
diffraction experiments with neutrons, X-rays and  $\gamma$ -rays from  
a Mössbauer source  
Phys. Rev. B21, 1209 (1980)

J. MAETZ, M. MÜLLNER, H. JEX:  
 $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ ; I. Crystal Structures Determined by Neutron  
Diffraction  
Z. Physik B37, 39 (1980)

### Diplom- und Doktorarbeiten:

J. DAUBERT:  
Phonondispersion in CsBr  
Dissertation IKF-D 154 (1972)

J. MAETZ:  
Debye-Waller-Koeffizienten von CsBr und CsCl  
Diplomarbeit IKF-D 161 (1973)

W. DYCK:  
Mittlere Schwingungsamplitudenquadrate von CsJ und TlBr  
Diplomarbeit IKF-D 162 (1973)

B. MÜLLER:  
Mittlere Schwingungsquadrate von LiF, LiD und LiH  
Diplomarbeit IKF-D 185 (1974)

M. STAMM:  
Mittlere Schwingungsamplitudenquadrate und Gitterdynamik  
von RbCl, RbBr und RbJ  
Diplomarbeit IKF-D 188 (1974)

H. KIOWSKI:  
Untersuchung der kohärent-elastischen Neutronenstreuung mit  
einem pseudostatistisch gepulsten Flugzeit-Diffraktometer  
Dissertation IKF-D 192 (1975)

N. BURGER:  
Messungen von Diffraktionsspektren mit Analysatorkristall  
Diplomarbeit IKF-D 199 (1975)

K. BILKE:  
Schwingungsamplituden und Molekülrotationen von KCN und NaCN  
Diplomarbeit IKF-D 201 (1975)

A. LOIDL:  
Phonondispersion im Bereich des nullten und ersten Schalls  
in RbJ und NaF  
Dissertation IKF-D 209 (1976)

J. MAETZ:  
Mössbauer-, Röntgen- und Neutronen-Diffraktometrie am  
kubisch-tetragonalen Phasenübergang von  $\text{RbCaF}_3$   
Dissertation IKF-D 239 (1978)

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

H. WEITZEL:

Two Antiferromagnetic Phases in Mixed Crystals  $(\text{Mn}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{WO}_4$   
Sol. State Commun. 7, 1249 (1969)

H. WEITZEL:

Suszeptibilitäten von Mischkristallen  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ , Wolframit  
N. Jahrb. Miner. Abh. 113, 13 (1970)

H. WEITZEL:

Neutronenbeugung an Mischkristallen  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ , Wolframit  
Z. Kristallogr. 131, 289 (1970)

G. EGERT, H. DACHS:

Verwendung gebogener Idealkristalle als Neutronenmonochromatoren  
J. Appl. Cryst. 3, 214 (1970)

H. DACHS:

Guinier-Anordnung am Neutronenleiter  
J. Appl. Cryst. 3, 220 (1970)

M. STEINER, W. KRÜGER, D. BABEL:

Proof of Ferromagnetic Chains in  $\text{CsNiF}_3$  by Neutron Diffraction  
Sol. State Commun. 9, 227 (1971)

G. EGERT, I.R. JAHN, D. RENZ:

Birefringence and Order Parameter of Ammonium Bromide  
Sol. State Commun. 9, 775 (1971)

G. HEGER, R. GELLER, D. BABEL:

Crystal Structure and Magnetic Properties of the  
Two-Dimensional Antiferromagnet  $\text{KFeF}_4$   
Sol. State Commun. 9, 335 (1971)

G. HEGER, R. GELLER:

Magnetische Eigenschaften des zweidimensionalen  
Antiferromagneten  $\text{KFeF}_4$   
Z. f. angew. Physik 32, 63 (1971)

M. STEINER:

Ferromagnetische Ketten in  $\text{CsNiF}_3$   
Z. f. angew. Physik 32, 116 (1971)

M. STEINER, H. DACHS:

Correlation Length in the one Dimensional  
Ferromagnet  $\text{CsNiF}_3$   
Sol. State Commun. 9, 1603 (1971)

G. HEGER, H. DACHS:

Magnetic Behavior of the Two-Dimensional  
Antiferromagnet  $\text{RbFeF}_4$   
Sol. State Commun. 10, 1299 (1972)

G. HEGER, R. GELLER:

Neutron and Mössbauer Studies of the Planar Antiferromagnet  
 $\text{KFeF}_4$  in the Critical Region  
Phys. Stat. Sol. b 53, 227 (1972)

M. STEINER:

The three dimensional magnetic structure of  $\text{CsNiF}_3$ : Comparison of the measured short range order with different models

Sol. State Commun. 11, 73 (1972)

G. HEGER, R. VIEBAHN-HÄNSLER:

The Magnetic Structure of  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Sol. State Commun. 11, 1119 (1972)

M. STEINER, F. BINDER:

The magnetic structure of  $\text{Cs}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{F}_6$  and  $\text{Cs}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{F}_6$

Sol. State Commun. 11, 1471 (1972)

H.A. OBERMAYER, H. DACHS, H. SCHRÖCKE:

Investigations Concerning the Coexistence of two Magnetic Phases in Mixed Crystals  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$

Sol. State Commun. 12, 779 (1973)

G. HEGER, E. HENRICH, B. KANELLAKOPOULOS:

Investigations of a quasi two-dimensional Heisenberg antiferromagnetic system. Nondeuterated and deuterated alkyl-ammonium-tetrachloromanganate

Sol. State Commun. 12, 1157 (1973)

H. DACHS:

The Magnetic Structure and Crystal Symmetry of  $\text{MnOOH}$

Int. J. Magnetism 4, 5 (1973)

M. STEINER, H. DACHS, D. BABEL:

The three dimensional magnetic structure of  $\text{CsNiF}_3$   
AIP Conf. Proc. 10, Magn. and Magn. Mat. Denver 1972, 664 (1973)

G. HEGER:

Magnetic properties of the Ferrimagnet  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$  and the linear antiferromagnet  $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$

Int. J. Magnetism 5, 119 (1973)

K. KNORR, I.R. JAHN, G. HEGER:

Birefringence, X-ray and neutron diffraction measurements on the structural phase transitions of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  and  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$

Sol. State Commun. 15, 231 (1974)

G. EGERT:

Intensitätsmessung bei ruhender Probe am Neutronen-Einkristalldiffraktometer

J. Appl. Cryst. 7, 564 (1974)

Ch. KLEIN, R. GELLER:

A study of the mixed system  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{WO}_4$  using neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy

J. Phys. 35-C6, 589 (1974)

N. SHIBUYA, K. KNORR, H. DACHS, M. STEINER, B.M. WANKLYN:

Neutron scattering investigation of the tricritical point in  $\text{DyPO}_4$

Sol. State Commun. 17, 1305 (1975)

G. HEGER, D. MULLEN, K. KNORR:

On the second-order phase transition  
in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
Phys. Stat. Sol. (a) 31, 455 (1975)

W. KURTZ, R. GELLER, H. DACHS, P. CONVERT:

Magnetic short range order in  $\text{CsMnFeF}_6$   
Sol. State Commun. 18, 1479 (1976)

G. HEGER, D. MULLEN, K. KNORR:

On the importance of hydrogen bonding for  
the structural phase transitions in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
Phys. Stat. Sol. (a) 35, 627 (1976)

R. GELLER, Ch. KLEIN, K. KNORR:

Mössbauer and neutron diffraction investigations  
on the magnetically-disordered system  $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$   
J. Magn. Magn. Mat. 4, 199 (1977)

K. KNORR, R. GELLER, W. PRANDL:

Mössbauer and neutron diffraction investigations  
of magnetic effects in  $\text{Fe}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$   
glasses  
J. Magn. Magn. Mat. 4, 258 (1977)

W. KURTZ, S. ROTH:

Neutron scattering and magnetization measure-  
ments in  $\text{CsMnFeF}_6$   
Physica B86-88, 715 (1977)

I. MIKHAIL:

A study of the crystal structure of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
by neutron diffraction at  $188 \pm 1$  K  
Acta Cryst. B33, 1317 (1977)

I. MIKHAIL:

A study of the crystal structure of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
by neutron diffraction at 404 K  
Acta Cryst. B33, 1321 (1977)

R. GELLER, G. KOSTAKIS, A. TRUMM, H. WEITZEL, H. SCHRÖCKE:

Untersuchungen im System Fe-W-O; Examinations in the  
system Fe-W-O  
N. Jahrb. Miner. Abh. 129, 211 (1977)

H. DACHS, W. KURTZ:

Neutron Scattering experiments on magnetic  
short-range ordered  $\text{CsMnFeF}_6$   
J. Magn. Magn. Mat. 4, 262 (1977)

D. HOHLWEIN:

Observation of phonon scattering surfaces by  
neutron film methods  
Neutron Inelastic Scattering Vol. I, 197 (1977)

W. NÄGELE, K. KNORR, W. PRANDL, P. CONVERT,  
J.L. BUEVOZ:

Neutron scattering study of spin correlations and  
phase transitions in amorphous manganese aluminosilicates

J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 3295 (1978)

W. NÄGELE, P. v. BLANCKENHAGEN, K. KNORR,  
J.B. SUCK:

Spin relaxation in the amorphous spin glass

$\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Z. Phys. B33, 251 (1979)

W. NÄGELE, W. PRANDL, K. KNORR:

Spin correlations in amorphous magnetic  
systems: measurement by neutron diffraction

J. Magn. Magn. Mat. 13, 141 (1979)

W. NÄGELE, P. v. BLANCKENHAGEN, A. HEIDEMANN:

Spin dynamics of amorphous  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$   
spin glass

J. Magn. Magn. Mat. 13, 149 (1979)

D. HOHLWEIN, W. NÄGELE, W. PRANDL:

Neutron structure refinement of orthorhombic  
hexachloroethane

Acta Cryst. B35, 2975 (1979)

K. VOGT, W. REICHARDT, W. PRANDL, S. HAUSSÜHL:

The elastic constants of  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$  determined by  
inelastic neutron scattering and by the ultra-  
sonic method

Phys. Stat. Sol. (a) 57, K145 (1980)

W. NÄGELE, D. HOHLWEIN, G. DOMANN:

Structural and magnetic phase transitions in  
 $\text{TbPO}_4$  studied by neutron diffraction

Z. Phys. B - Condensed Matter 39, 305 (1980)

K. VOGT, W. PRANDL, W. REICHARDT:

Inelastic neutron scattering by the quasi two-  
dimensional librational modes in  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$

Z. Phys. B - Condensed Matter 41, 321 (1981)

W. NÄGELE:

Fluctuations of pair correlations and the spin  
glass transitions in amorphous  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Z. Phys. B - Condensed Matter 42, 135 (1981)

P. GERLACH, D. HOHLWEIN, W. PRANDL, F.W. SCHULZ:

The Plastic Phase of Hexachloroethane,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ :

A Neutron Powder and Single Crystal Investigation

Acta Cryst. A37, 904 (1981)

Doktorarbeiten:

H. WEITZEL:

Suszeptibilitäten, Neutronenbeugung mit Verdampferkryostat und Mössbauereffekt in Mischkristallen  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$ , Wolframit (1969)

M. STEINER:

Magnetische Eigenschaften des eindimensionalen Ferromagneten  $\text{CsNiF}_3$  (1972)

G. HEGER:

Untersuchungen an zweidimensionalen Antiferromagneten (1972)

G. EGERT:

Über Methoden der Meßzeitverkürzung bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen und deren Anwendung auf Ammoniumbromid (1972)

Ch. KLEIN:

Zum Magnetismus von fehlgeordneten ionischen Kristallen -  $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$  (1976)

W. KURTZ:

Magnetische Nahordnung im  $\text{CsMnFeF}_6$  (1977)

H.-J. BLEIF:

Kristalline Phasen und Phasenübergänge von NaOH (1978)

W. NÄGELE:

Untersuchung von Spinkorrelationen in Mangan-Aluminium-silikat-Gläsern mittels integraler und energieauflösender Neutronenstreuung (1979)

Diplomarbeiten:

H.A. OBERMAYER:

Das Mischkristallsystem  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$ . Eine Untersuchung mit Röntgen- und Neutronenbeugung sowie Messungen der Suszeptibilität (1971)

R. MÜLLER:

Mössbaueruntersuchungen an  $\text{Cs}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{F}_6$  und  $\text{CsMnFeF}_6$  (1973)

P. GERLACH:

Röntgen- und Neutronenuntersuchungen an  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  in der flüssigen, plastischen und normal-kristalline Phase (1979)

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,  
Gruppe Steeb

W. KNOLL, S. STEEB:

Structure of molten Copper-Antimony Alloys by  
Combination of Neutron and X-ray Diffraction  
J. Phys. Chem. Liq. 4, 39 (1973)

W. KNOLL, S. STEEB:

Partial interference- and pair correlation functions,  
thermoelectric power, and electrical resistivity of  
molten Cu-Sb-alloys  
J. Phys. Chem. Liq. 4, 27 (1973)

U. MAIER, S. STEEB:

Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an  
Schmelzen des Systems Fe-C  
Phys. cond. matter 17, 11 (1973)

S. STEEB, U. MAIER:

Structure of molten Fe-C Alloys by means of X-ray and  
Neutron Wide-Angle Diffraction as well as Sound Velo-  
city Measurements.

"The Metallurgy of Cast Iron"

Proceedings of the Second International Symposium on  
the Metallurgy of Cast Iron, Genf 20./31. Mai 1974

Georgi Publishing Co., CH-1813 St. Saphorin, Switzerland (1975)

W. ZAISS, S. STEEB:

Structure of molten Bi-Cu-Alloy by means of thermal Neutron  
Diffraction in the Momentum Range of  $K > 1 \text{ \AA}^{-1}$   
Phys. Chem. Liq. 6, 1 (1976)

S. STEEB, R. BEK:

Structure and compressibility of Au-Co-melts  
Z. Naturforschung 31a, 1348 (1976)

J.P. GABATHULER, S. STEEB, P. LAMPARTER:

Über die Struktur von Aluminium-Silizium-Schmelzen  
Z. Naturforschung 34a, 1305 (1979)

M. WEBER, S. STEEB, P. LAMPARTER:

Structure of Mg-Bi-melts by means of X-ray- and  
Neutron Diffraction  
Z. Naturforschung 34a, 1398 (1979)

P. LAMPARTER, S. STEEB:

Structure Factors of Liquid Cu-Pb-alloys by Neutron  
Diffraction  
Z. Naturforschung 35a, 1178 (1980)

P. LAMPARTER, E. NOLD, G. RAINER-HARBACH,

E. GRALLATH, S. STEEB:

X-ray and Neutron Diffraction Structures on amorphous  
Transition-metal-Boron-alloys (Fe-B, Co-B, Ni-B).

Z. Naturforschung 36a, 165 (1981)

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

G. HEGER, B. RENKER, H.J. DEISEROTH, H. SCHULZ,  
G. SCHEIBER:

On the Water Distribution in  $K_2[Pt(CN)_4]BrO_3 \cdot 3D_2O$ :  
A Single Crystal Neutron Diffraction Structure Analysis  
Mat. Res. Bull. 10, 217 (1975)

G. HEGER, B. RENKER, H.J. DEISEROTH, H. SCHULZ:  
A Second Br-Site or a Third Water Position in the Crystal  
Structure of  $K_2[Pt(CN)_4]BrO_3 \cdot 3H_2O$  (KCP)?  
Solid State Commun. 18, 517 (1976)

G. HEGER, H.J. DEISEROTH, H. SCHULZ:  
Combined X-Ray and Neutron Diffraction Study of  
 $K_2[Pt(CN)_4]XO_3 \cdot 3H_2O$  with  $X = Br, Cl$  (KCP) between 31 K  
and Room Temperature  
Acta Cryst. B34, 725 (1978)

Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Abt. FCW1

D. HANDTMANN, K. REUTER:  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an Bleioxiden  
Bosch Techn. Berichte 2, 3 (1967)

D. HANDTMANN:  
Untersuchung der magnetischen Struktur von Bariumferrit  
durch Neutronenbeugung  
Bosch Techn. Berichte 3, 114 (1970)

Fachbereich Physik der Universität Konstanz

W. BREITLING, W. LEHMANN, R. WEBER, N. LEHNER,  
V. WAGNER:  
Inelastic neutron scattering study of the quasi-1d Heisenberg  
antiferromagnet  $CsMnBr_3$   
J. Magn. Magn. Mat. 6, 113 (1977)

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz

W. DEPMEIER, G. HEGER:

Structure of  $\beta$ -Bis (ethylammonium) Tetrachloromanganate  
(II): A Neutron Refinement  
Acta Cryst. B34, 1698 (1978)

Physikalisches Institut der Universität Würzburg

N. LEHNER, K. STROBEL, R. GEICK, G. HEGER:

Lattice Dynamics in Perovskite-Type Layer Structures:  
FIR Studies of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  and  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$   
J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 4096 (1975)

N. LEHNER, G. HEGER, R. GEICK:

On the Mechanism of the Order-Disorder Phase Transition  
in the Perovskite-Type Layer Structures  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, Paris 1977, p. 717 (1978)

N. LEHNER:

Neutronenstreuuntersuchungen an  $(\text{CD}_3\text{ND}_3)_2\text{MnCl}_4$   
KfK 2720, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1978)  
Dissertation

Physikalisches Institut der Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Experimentalphysik I

J. PRECHTEL, E. LÜSCHER, J. KALUS:

Uniaxial press for inelastic neutron scattering  
Journal of Physics E 10, 432 (1977)

J. ESTEL, J. KALUS, L. PINTSCHOVIVUS:

Measurement of phonon energies of silicon under uniaxial  
stress  
Phys. Stat. Sol., im Druck

Institut für Kristallographie der Technischen  
Hochschule Aachen

B.O. HILDMANN:

Ferroelektrische-ferroelastische Eigenschaften,  
Phasenumwandlungen und Kristallstrukturen von  
 $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$   
Dissertation (1980)

H. ARNOLD, W. KURTZ, A. RICHTER-ZINNIUS,  
J. BETHKE, G. HEGER:

The Phase Transition of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at about 850 K  
Acta Cryst. B37, 1643 (1981)

Institut für Mineralogie, Kristallographie und  
Strukturchemie der Technischen Universität Wien

K. MEREITER, A. PREISINGER, H. GUTH:

Hydrogen Bonds in Schlippe's Salt: Refinement of the  
Crystal Structures of  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  by X-ray Diffraction  
and  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$  by Neutron Diffraction at Room Temperature  
Acta Cryst. B35, 19 (1979)

K. MEREITER, A. PREISINGER, H. GUTH, G. HEGER,  
K. HIEBL, W. MIKENDA:

Hydrogen Bonds in Schlippe's Salt,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  
 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$ : Diffraction and Spectroscopic Studies  
in the Temperature Range of 75 K to 295 K  
Z. Krist. 150, 215 (1979)

Institut für Mineralogie und Kristallographie der  
Universität Wien

J. ZEMANN, E. ZOBETZ, G. HEGER, H. VÖLLENKLE:

Strukturbestimmung eines OH-reichen Topases  
Anzeiger der math.-naturw. Klasse der österreichischen  
Akademie der Wissenschaften 6, 145 (1979)

Institut für Kristallographie der Universität  
Freiburg

W.F. KUHS:

Die Verbindungen  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal = Cl, Br, I) und  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  -  
Mitglieder einer neuen Strukturfamilie ionenleitender (Halo-  
genid-) Chalkogenide mit ikosaedrisch gepackten Anionen  
Dissertation (1978)

W.F. KUHS, G. HEGER:

Neutron Diffraction Study of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  at 293 K and 473 K  
Fast Ion Transport in Solids, Editors: Vashishta, Mundy,  
Shenoy; Elsevier North-Holland, Inc. p. 233 (1979)

Institut für Kristallographie der Universität  
Karlsruhe

H. GUTH, G. HEGER:

Temperature Dependence of the Crystal Structure of the One-  
Dimensional  $\text{Li}^+$ -Conductor  $\beta$ -Eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ )  
Fast Ion Transport in Solids, Editors: Vashishta, Mundy,  
Shenoy; Elsevier North-Holland, Inc., p. 499 (1979)

H. GUTH:

Strukturuntersuchungen an dem eindimensionalen Li-Ionen-  
leiter  $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) mit Hilfe von Neutronenbeugung  
KfK 2851, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1979)  
Dissertation

G. STEINMANN:

Strukturuntersuchung an dem eindimensionalen Ionenleiter  
 $\beta$ -Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) bei hohen Temperaturen ( $767^\circ\text{C}$ ) mit  
Hilfe von Neutronenbeugung  
Diplomarbeit (1981)

Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie  
und Sonderforschungsbereich 127: "Kristallstruktur und  
Chemische Bindung" der Universität Marburg

E. HELLNER, G. HEGER, D. MULLEN, W. TREUTMANN:

On the Crystal Structures of the Intermetallic System  
 $\text{Cr}_{1+\delta}\text{Sb} - \text{Fe}_{1+\delta}\text{Sb}$ : A Combined Single Crystal X-Ray and  
Neutron Diffraction Study  
Mat. Res. Bull. 10, 91 (1975)

R. HELMBOLD, D. MULLEN, H. AHSBAHS, A. KLOPSCHE,

E. HELLNER, G. HEGER:

Untersuchungen an Jahn-Teller verzerrten Strukturen von  
 $\text{A}^{\text{I}}\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  mit  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$   
Z. Krist. 143, 220 (1976)

E. HELLNER, G. HEGER, D. MULLEN, W. TREUTMANN:

Combined X-Ray and Neutron Diffraction Studies of the  
Intermetallic System  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1+\delta}\text{Sb}$   
Proc. Conf. Neutron Scattering 1, 71 (Gatlinburg/U.S.A., 1976)

G. HEGER, D. MULLEN:

Hydrogen Bonding and Structural Phase Transitions in  
 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
Proc. Conf. Neutron Scattering 1, 439 (Gatlinburg/U.S.A., 1976)

G. HEGER:

Über die strukturellen Phasenübergänge von perowskitähnlichen  
Schichtenstrukturen vom Typ  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$   
KfK 2574, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1978)  
Habilitationsschrift

D. MULLEN, G. HEGER, W. TREUTMANN:

Refinement of the Structure of Thiourea:  
A Neutron Diffraction Study at 293 K  
Z. Krist. 148, 95 (1978)

H. GUTH, G. HEGER, S. KLEIN, W. TREUTMANN, C. SCHERINGER:

Strukturverfeinerung von Harnstoff mit Neutronenbeugungs-  
daten bei 60, 123 und 293 K und X-N- und X-X( $1s^2$ )-Synthesen  
bei etwa 100 K  
Z. Krist. 153, 237 (1980)

W. REIMERS, E. HELLNER, W. TREUTMANN, P.J. BROWN,

G. HEGER:

Neutron Diffraction Studies on Single Crystals in the  
NiAs-Type System  $\text{MnSb} - \text{CrSb}$   
J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 479 (1980)

W. REIMERS:

Magnetisches Phasendiagramm und Spindichtevertellung -  
Untersuchungen an Einkristallen im System  $\text{MnSb} - \text{CrSb}$   
Dissertation (1980)

G. MÜNNINGHOFF:

Neutronenbeugungsuntersuchungen zur strukturellen und magnetischen Ordnung im quasi-zweidimensionalen magnetischen System  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4 - \text{Rb}_2\text{MnCl}_4$   
Dissertation (1980)

G. HEGER, S. MASSING, H. GUTH, W. REIMERS, H. PAULUS:

Das Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 für Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen  
KfK 3212, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981)

U. OHMS, H. GUTH, A. KUTOGLU, C. SCHERINGER:

2-Thiopyridone: X-ray and Neutron Diffraction Study  
Acta Cryst. B38, 831 (1982)

Fachbereich Chemie und Sonderforschungsbereich 127:  
"Kristallstruktur und Chemische Bindung" der Universität Marburg

D. BABEL, F. WALL, G. HEGER:

Die Kristall- und Magnetische Struktur von  $\text{CsFeF}_4$   
Z. f. Naturforschung 29b, 139 (1974)

D. MULLEN, G. HEGER, D. REINEN:

Planar Dynamic Jahn-Teller Effects in Nitrocomplexes:  
A Single Crystal Neutron Diffraction Study of  
 $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  at 293 K  
Solid State Commun. 17, 1249 (1975)

D. REINEN, H. WEITZEL:

Die Kristallstrukturen  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiger Elpasolithe -  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern"  
Z. anorg. allg. Chem. 424, 31 (1976)

D. REINEN, H. WEITZEL:

Eine Verfeinerung der  $\text{Ba}_2\text{CuF}_6$ -Struktur -  
Neutronenbeugungsuntersuchung am Kristallpulver  
Z. Naturforschung 32b, 476 (1977)

V. PROPACH:

Kristallstruktur von  $\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cu}_{1.5}\text{TaTiO}_6$  und  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$ .  
Das spektroskopische Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in kubotaedrischer  
Umgebung  
Z. anorg. allg. Chem. 435, 161 (1977)

V. PROPACH, F. STEFFENS:

Über die Strukturen der  $\text{CuZrF}_6$ -Modifikationen -  
Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern  
Z. Naturforschung 33b, 268 (1978)

W. VERSCHAREN, D. BABEL:

Röntgen- und Neutronen-Strukturbestimmung des  $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Typs:  
Eine Trigonale Weberit-Variante  
J. Solid State Chem. 24, 405 (1978)

S. KLEIN, D. REINEN:

The Structure of the High-Temperature  $\alpha$ -Modification of  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  and the Jahn-Teller Induced  $\alpha \rightarrow \beta$ -Phase Transition - A Neutron Diffraction Study  
J. Solid State Chemistry 25, 295 (1978)

G. HEGER, S. KLEIN, L. PINTSCHOVIOUS, H. KAHLERT:  
Determination of the Crystal Structure of  $(\text{SN})_x$  by Neutron Diffraction  
J. Solid State Chem. 23, 341 (1978)

S. KLEIN, D. REINEN:

The Structure of the Low-Temperature  $\gamma$ -Modification of  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ : A Powder Neutron Diffraction Study at 160 K  
J. Solid State Chem. 32, 311 (1980)

G. MÜNNINGHOFF, W. TREUTMANN, E. HELLNER, G. HEGER, D. REINEN:

Structure and Jahn-Teller Effect in Mixed Crystals  $\text{Rb}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_4$ : A Single Crystal Neutron Diffraction Study and Spectroscopic Results  
J. Solid State Chemistry 34, 289 (1980)