

KfK 2911
Dezember 1979

Nukleare Festkörperforschung am FR 2: Ergebnisbericht 1978/79 der externen Arbeitsgruppen

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 2911

Nukleare Festkörperforschung am FR2 :

Ergebnisbericht 1978/79 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

V O R W O R T

Die enge Zusammenarbeit zwischen dem Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) - insbesondere dem Institut für Angewandte Kernphysik (IAK I) und der Abteilung Kerntechnische Betriebe (KTB) - und externen Benutzern von Hochschulen, Max-Planck-Instituten und aus der Industrie haben in den letzten Jahren zu einer erfreulichen Zunahme der Nutzung des Forschungsreaktors FR2 durch auswärtige Gruppen geführt. Der vorliegende Bericht enthält die wissenschaftlichen Ergebnisse der auswärtigen Benutzer, die vor allem auf dem Gebiet der Neutronenbeugung liegen. Nachdem erstmals im vergangenen Jahr ein solcher Bericht vorgelegt worden ist, ist dies der zweite seiner Art.

Die beteiligten Gruppen treffen sich zweimal jährlich zu einer Benutzerversammlung, um die wissenschaftlichen Programme zu diskutieren. Dabei wird auch über die Vergabe der Meßzeiten an den einzelnen Experimentiereinrichtungen entschieden, wobei jede Gruppe ihre Vorschläge selbst vertreten kann. Daneben wirkt die Benutzerversammlung bei der Fortentwicklung der Meßmöglichkeiten mit. Diese Benutzerversammlung hat sich in langjähriger partnerschaftlicher Zusammenarbeit bewährt. Neben den Beugungsexperimenten wurden auch die Tieftemperaturbestrahlungen, die von externen Gruppen am FR2 durchgeführt werden, in diesen Bericht aufgenommen.

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

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

Sprecher der Benutzer



(Prof. Dr. W. Prandl)

Leiter des IAK I



(Prof. Dr. W. Schmätz)

Der vorliegende Bericht enthält die wissenschaftlichen Arbeiten, die von auswärtigen Benutzern des FR2 im Zeitraum von Mitte 1978 bis Mitte 1979 durchgeführt wurden. Er schließt sich an den letztjährigen Bericht (KfK 2719 vom November 1978) an. Wiederum sind nur Beiträge enthalten, zu denen wesentliche Experimente am FR2 durchgeführt wurden. Damit soll eine - nicht unbedingt vollständige - Übersicht über die Arbeiten unseres Benutzerkreises auf dem Gebiet der Nuklearen Festkörperforschung geboten werden. Darüberhinaus finden sich diejenigen Beiträge, die in sehr enger Kooperation mit dem IAK I entstanden sind, im jährlichen "Progress Report" des IAK I (für 1978/79: KfK 2881). Letzteres gilt besonders für nahezu alle Arbeiten, die auf dem Sektor der inelastischen Neutronenstreuung durchgeführt wurden.

Unser Benutzerkreis setzt sich aus Forschungsgruppen vieler Hochschulen, Max-Planck-Institute und auch der Industrie zusammen. Das Spektrum reicht von grundlegender bis zu anwendungsorientierter Forschung und umschließt viele Einzeldisziplinen der Naturwissenschaften, die sich mit Festkörperforschung beschäftigen. Vertreten sind Festkörperphysik und Festkörperchemie ebenso wie Kristallographie und Mineralogie, Materialforschung und Pharmazie. Alle diese Gruppen, die teilweise in enger Beziehung untereinander stehen, einigt die gemeinsame Nutzung des FR2.

Wie im Vorjahr standen den externen Gruppen wieder acht Diffraktometer zur Verfügung:

4 Vierkreis-Diffraktometer (interne Bezeichnungen: P3, P32, P49V und P110)

4 Zweikreis-Diffraktometer (interne Bezeichnungen: P14, P49Z, P78 (ND3) und P92).

Hinzugekommen ist das Projekt P111 "Filmmethoden" mit je einem Meßplatz für Laue- bzw. Drehkristallmethoden. Diese Geräte sind insgesamt an sechs Strahlrohren untergebracht; ein siebtes stand wieder für Kernresonanzexperimente zur Verfügung.

Auch in diesem Bericht sind die Einzelbeiträge - wie im Vorjahr - nicht zuerst nach dem Inhalt, sondern nach den einzelnen Instituten gegliedert. Den Forschungsgruppen wurden keine Vorschriften bezüglich der Gestaltung ihrer Beiträge gemacht, was die unterschiedliche Breite begründet, mit der die Gruppen ihre Arbeiten schildern.

III

Aus der Vielzahl der einzelnen Probleme seien hier einige Schwerpunkte hervorgehoben. Bei der Untersuchung der Struktur von kristallinen Materialien stehen Probleme der Wasserstoffbindungen, der Elektronendichteverteilungen und von strukturellen Phasenübergängen im Vordergrund. Bei hohen Temperaturen werden insbesondere plastische Phasen bzw. Superionenleiter zunehmend studiert. Neben der Untersuchung von magnetischen Strukturen von Festkörpern gilt das Interesse besonders den kritischen Phänomenen bei magnetischen Phasenübergängen in Abhängigkeit von Temperatur, Magnetfeld und variabler Elektronenkonfiguration. Daneben sind in dem Bericht wieder Arbeiten des Max-Planck-Institutes für Metallforschung auf dem Gebiet der Untersuchung von Strahlenschäden in Folge von Neutronenbestrahlung aufgenommen.

KfK, den 18. Dezember 1979



(H. Weitzel)



(G. Heger)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Verfeinerung der Kristallstruktur eines Petalits mittels Neutronenbeugung <i>T. Tagai, W. Joswig, M. Korekawa (Frankfurt)</i>	1
2. Neutronenbeugung an ferroelastischem $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ <i>H. Fuess, W. Joswig (Frankfurt)</i> <i>S. Haussühl (Köln)</i>	3
3. Neutronenbeugungsuntersuchung von Wismuttrichlorid, BiCl_3 <i>H. Bartl (Frankfurt)</i>	4
4. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Salzhydraten: $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <i>H. Bartl (Frankfurt)</i>	7
5. Neutronenbeugungsuntersuchungen von Salzhydraten: $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <i>H. Bartl (Frankfurt)</i>	8
6. Phononenzustandsdichten von Natriumformiat <i>P. Schweiß, W. Dyck, H. Fuess (Frankfurt)</i>	9
7. Kristallstruktur des orthorhombischen Aniliniumbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ <i>G. Fecher, A. Weiss (Darmstadt)</i> <i>H. Fuess, W. Joswig (Frankfurt)</i>	11
8. The β - and α - K_2SO_4 in the region of the phase transition ($\sim 583^\circ\text{C}$) <i>H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius (Aachen)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	14
9. Struktur der paraelektrischen Hochtemperaturphase I des β - NH_4LiSO_4 <i>B. O. Hildmann, Th. Hahn, W. Kurtz (Aachen)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	17

	Seite
10. Charge Density Studies on α -P ₄ S ₃ : I. Room Temperature Neutron Diffraction Investigation <i>T. K. Chattopadhyay, H. G. v. Schnering (Stuttgart)</i> <i>H. Guth (Karlsruhe)</i>	22
11. Bestimmung der Wasserstoff-Lagen von Na ₂ S·9D ₂ O mit Hilfe von Neutronenbeugung <i>O. Baumgartner, G. Heger (Karlsruhe)</i> <i>A. Preisinger (Wien)</i>	27
12. Genaue Bestimmung von Atomparametern an Harnstoff (CO(NH ₂) ₂) und deuteriertem Harnstoff (CO(ND ₂) ₂) mit Hilfe von Neutronenbeugung <i>H. Guth, W. Treutmann, C. Scheringer, E. Hellner (Marburg)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	31
13. Bestimmung der Wasserstofflagen in 1,4 Dicyanbenzol (C ₆ H ₄ (CN) ₂) bei 293 K <i>H. Guth, U. Drück (Marburg)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	34
14. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen im NiAs-Typ-System MnSb-CrSb <i>W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann (Marburg)</i> <i>G. Heger (Karlsruhe)</i>	37
15. Temperaturschwingungen der Fluorionen und kritische Fluktuationen in RbCaF ₃ <i>M. Müllner, H. Jex, J. Maetz, E. Scheich (Frankfurt)</i>	39
16. Der strukturelle Phasenübergang von LaAg _x In _{1-x} <i>M. Müllner, J. Maetz, H. Jex, W. Assmus, R. Takke (Frankfurt)</i>	42
17. Untersuchung der Tieftemperaturphasen von RbCaF ₃ <i>J. Maetz, M. Müllner, H. Jex (Frankfurt)</i>	44

	Seite
18. Neutron Diffraction Study of NpO_2 Single Crystals <i>A. Boeuf, J. M. Fournier, J. Rebizant, F. Rustichelli (Grenoble)</i> <i>G. Heger, L. Manes, J. C. Spirlet (Karlsruhe)</i>	45
19. Reduction of extinction effects by thermal treatment of highly perfect sample crystals <i>G. Heger (Karlsruhe)</i> <i>W. F. Kuhs (Freiburg)</i>	48
20. Projekt P111 : Photographische Methoden <i>D. Hohlwein, F. W. Schulz (Tübingen)</i>	51
21. Strukturverfeinerung von C_2Cl_6 in der orthorhombischen Phase <i>D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl (Tübingen)</i>	52
22. C_2Cl_6 : Die plastische und die flüssige Phase <i>P. Gerlach, D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl (Tübingen)</i>	54
23. Neutronenbeugungsuntersuchungen an amorphen Proben aus dem System Cu-Zr <i>P. Lamparter, S. Steeb (Stuttgart)</i>	56
24. Neutronenbeugungsuntersuchungen an amorphen Proben aus dem System Cu-Pb <i>P. Lamparter, S. Steeb (Stuttgart)</i>	56
25. Zur Kristallstruktur von NaNO_3 <i>H. Weitzel, S. Göttlicher (Darmstadt)</i>	57
26. Kristallstrukturverfeinerung von Euxenit, $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$ <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>H. Schröcke (München)</i>	58
27. Kristallstrukturverfeinerung von M-Fergusonit, YNbO_4 <i>H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>H. Schröcke (München)</i>	62

	Seite
28. Magnetische Strukturen von CoNb_2O_6 <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>I. Yaeger (Beersheva, Israel)</i> <i>I. Maartense (Winnipeg, Kanada)</i> <i>B. M. Wanklyn (Oxford, England)</i>	66
29. Magnetische Phasenübergänge und kritische Streuung des Spin-Flop-Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ <i>W. Scharf, H. Weitzel (Darmstadt)</i> <i>O. V. Nielsen (Lyngby, Dänemark)</i>	70
30. Multikritische Phänomene bei magnetfeldinduzierten Phasenübergängen des zweistufigen Metamagneten $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <i>J. Hirte, H. Weitzel (Darmstadt)</i>	72
31. Einfluß einer Kohlenstoffdötierung auf das Erholungs- verhalten des elektrischen Widerstandes von Eisen nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung <i>W. Decker, J. Diehl, M. Weller (Stuttgart)</i>	75
32. Unterschiedliche Mechanismen der anelastischen und ferromagnetischen Relaxation in neutronenbestrahltem Eisen <i>M. Weller, J. Diehl (Stuttgart)</i>	78
33. Ein fahrbarer, abgeschirmter Kryostat zum Umschleusen radioaktiver Proben <i>W. Mensch, D. Brunner, W. Decker, J. Diehl (Stuttgart)</i> <i>K. Hain (Karlsruhe)</i>	81
34. Spannungsrelaxation und Aktivierungsvolumen im Fließ- bereich kaltverformter und neutronenbestrahlter Cu-Einkristalle <i>D. Brunner, J. Diehl (Stuttgart)</i>	85

35. The Investigation of Defects in Neutron-Irradiated
Monocrystalline Al and Nb with Positive Muons .

89

D. Herlach, W. Decker, A. Seeger (Stuttgart)

M. Gladisch, H. Metz, H. Orth, G. zu Puflitz, W. Wahl,

M. Wigand (Heidelberg)

W. Mansel (München)

1. Verfeinerung der Kristallstruktur eines Petalits mittels Neutronenbeugung

T. Tagai, W. Joswig, M. Korekawa

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

Die Kristallstruktur des Petalits, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, wurde von Zemmann-Hedlik und Zemmann /1/ und Liebau /2/ bestimmt. Petalit kann als ein Schichtsilikat angenommen werden, wobei die gefalteten $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten durch die von Aluminium- und Lithium-Atomen besetzten Tetraeder miteinander verbunden sind. Gitterkonstanten und Raumgruppe des Petalits sind von diesen Autoren bestimmt worden:

$$a = 11.76, b = 5.14, c = 7.62 \text{ \AA}, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \text{ und } \beta = 112.4^\circ \text{ und} \\ P2/a /1/ \text{ oder } Pa /2/.$$

Röntgenographische Voruntersuchungen zeigten, daß fast alle Kristalle nach (001) verzwillingt sind. Für das Neutronenexperiment wurde ein ca. $3 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}^3$ verzwillingter Kristall ausgewählt. Die Intensitätsmessung wurde am Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 bei Zimmertemperatur durchgeführt. Insgesamt wurden 1084 nichtäquivalente Reflexe bis $2\theta = 85^\circ$ ($\lambda = 1.0272 \text{ \AA}$) gemessen. Danach wurden die von der Verzwillingung unabhängigen Reflexe für die Intensitätsverteilung gesammelt. Das Volumenverhältnis der unverzwillingten Teile war 1/1.66 und die Intensitäten der überlagerten Reflexe wurden nach dem Volumenverhältnis bestimmt. Unter der Annahme der Zentrosymmetrie wurde eine Strukturverfeinerung mit dem Programm "X-RAY SYSTEM" /3/ durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 3.6% für 830 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$) und 4.6% für alle 1084 Reflexe (einschließlich Null-Reflexe), wobei Absorptionskorrektur ($\mu = 0.196 \text{ cm}^{-1}$), isotrope Extinktion und anomale Dispersion der Li-Atome berücksichtigt wurden. Das azentrische Strukturmodell wurde getestet, aber die Verfeinerung konvergierte nicht. Der R-Wert blieb bei ca. 18%. Bei der Least-Squares-Verfeinerung wurden die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Li-, Al- und Si-Atome in den Tetraedern freigelassen. Das Ergebnis der Verfeinerung zeigt, daß alle drei Kationenpositionen geordnet sind. In Tabelle I sind die verfeinerten Multiplizitäten und die entsprechenden Bindungslängen zusammengefaßt. In Abb. 1 ist die Kristallstruktur des Petalits dargestellt /4/. Dabei kann man die rhombische Pseudosymmetrie leicht erkennen, die auch auf den Röntgenaufnahmen deutlich beobachtet werden kann.

Tabelle I. Die verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Li-, Al- und Si-Atome und die entsprechenden gemittelten Bindungslängen.

	Li	Al	Si(1)	Si(2)
Multiplizität	0.98(5)	0.99(2)	1.03(1)	1.02(1)
gemittelte Bindungslänge [Å]	1.945(5)	1.737(2)	1.608(2)	1.608(2)

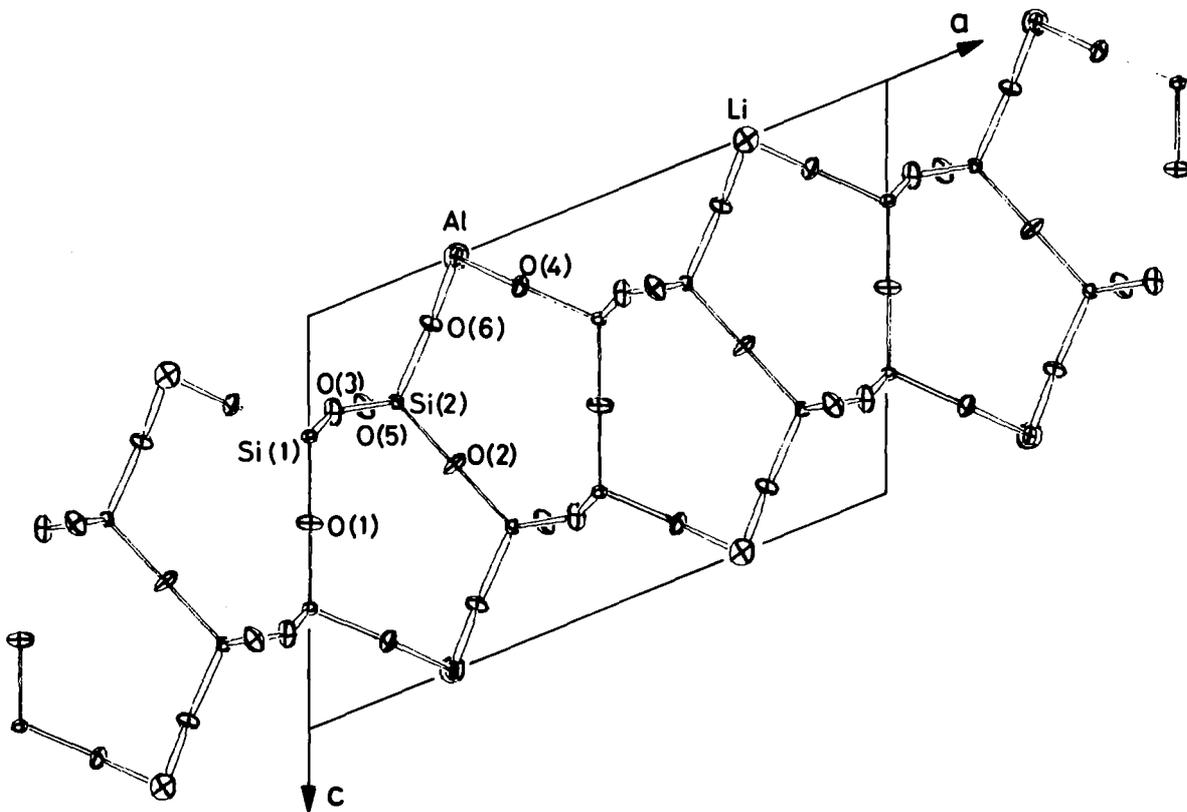


Abb. 1. Kristallstruktur des Petalits (ORTEP)

Referenzen

- /1/ A. Zemann-Hedlik, J. Zemann, Acta Cryst. 8, 781 (1955)
- /2/ F. Liebau, Acta Cryst. 14, 399 (1961)
- /3/ 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)
- /4/ C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., USA (1965)

2. Neutronenbeugung an ferroelastischem $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

H. Fuess^a, W. Joswig^a, S. Haussühl^b

^a Institut für Kristallographie, Universität Frankfurt

^b Institut für Kristallographie, Universität Köln

Die Tieftemperaturform von $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ besitzt eine leicht deformierte Spinnellstruktur mit rhomboedrischer Symmetrie (Raumgruppe R3c). Diese Substanz hat ferroelastische Eigenschaften, die es erlauben, die Deformation in jede der vier äquivalenten Richtungen zu verlagern /1/. Die Röntgenbeugungsuntersuchung /2/ erlaubte keine eindeutige Unterscheidung der C und N und keine Analyse anisotroper Temperaturfaktoren. Da diese Angaben aber zur Erklärung der ferroelastischen Eigenschaften wichtig sind, haben wir eine Neutronenbeugungsuntersuchung durchgeführt.

Für die Untersuchung wurde ein unverzwilligter Kristall von 100 mm^3 verwendet. Die Gitterkonstanten ergeben sich aus den Diffraktometerwinkeln von 12 gut zentrierten Reflexen; sie stimmen gut mit den Röntgenbeugungswerten überein. In hexagonaler Beschreibung betragen sie $a = b = 9.061 \text{ \AA}$. Etwa 700 Reflexe wurden mit $\lambda = 0.916 \text{ \AA}$ an Projekt 110 bis zu $\sin \theta/\lambda = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ vermessen. Nach Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe verblieb ein Satz von 665 Beobachtungen für die Verfeinerung der Struktur. Neben Lageparametern und den Koeffizienten der thermischen Parameter wurde auch ein isotroper Temperaturfaktor zu $g = 0.4(1)$ verfeinert.

Tabelle I. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$

Hg-C(1)	2,169(2)	C(1)-Hg-C(2)	110,7(1)
Hg-C(2)	2,191(1)	C(2)-Hg-C(2)	108,2(1)
Rb(1)-N(2)	3,047(1)	N(2)-Rb(1)-N(2)	100,5(1)
		N(2)-Rb(1)-N(2)	79,5(1)
Rb(2)-N	3,053(2)	(gemittelt)	
C(1)-N(1)	1,142(3)		
C(2)-N(2)	1,139(2)		

Unsere Untersuchung zeigte, daß Hg mit den Kohlenstoffatomen verbunden ist, während die Rb-Umgebung von N-Atomen gebildet wird; ausgewählte Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle I aufgeführt. Dieser Befund weicht von der Struktur des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ab, bei der sowohl C- als auch N-Atome mit Hg verbunden sind /3/.

Referenzen

- /1/ S. Haussühl, Acta Cryst. A34, 965-968 (1978)
- /2/ S. Haussühl, Klüfers, unveröffentlichte Ergebnisse (1978)
- /3/ J. Hvoslef, Acta Chem. Scand. 12, 1568-1574 (1958)

3. Neutronenbeugungsuntersuchung von Wismuttrichlorid, BiCl_3

H. Bartl

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

BiCl_3 kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $C_{2v}^9 \cong Pn2_1a$, mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; $a_0 = 7.67(2)$, $b_0 = 9.16(1)$, $c_0 = 6.18(1)$ Å. Das Wismut besitzt drei nächste (2.50 ± 0.03 Å), drei weitere (3.32 ± 0.01 Å) und zwei entfernte (3.43 ± 0.01 Å) Chlornachbarn in verzerrt antiprismatischer Koordination. Die Bi/Cl - Valenzkurve wurde bestimmt.

Nach dem Hamilton-Test hat Szymanski /1/ anhand von Röntgeneinkristalldaten für BiCl_3 auf die hemiedrische Raumgruppe $Pn2_1a$ geschlossen. In dieser Arbeit wird das höhere lokale Auflösungsvermögen von Neutronenbeugungsdaten benutzt, um diese Hypothese zu überprüfen. Zusätzlich wird die Valenzbilanz einer Konsistenzprüfung unterzogen.

In einem dünnwandigen Quarzglasrohr von 6 mm Innendurchmesser wurde durch Zonenschmelzen ein Einkristallpräparat erzeugt und eine gut ausgebildete Partie von 10 mm Länge durch zwei Kadmiublechmanschetten für das Beugungsexperiment ausgespart. Bei $\lambda = 1.034 \text{ \AA}$ (Cu(311)-Monochromator) wurden auf dem Diffraktometer Proj. 32 im FR2 550 symmetrieunabhängige Reflexe unter kleinstmöglicher χ -Auslenkung gemessen. Die Korrektur auf Untergrund erfolgte durch Profilanalyse nach dem Projektionsverfahren. Durch Fehlerausgleich ließ sich das von Szymanski vorgegebene Modell bis $R = 4 \%$ (linear, ungewichtet) verfeinern, vergl. Abb. 1 und Tabelle I.

Mit dem Beugungssymbol Pn-a folgen als mögliche Symmetriegruppen $D_{2h}^{16} \cong Pnma$ bzw. $C_{2v}^9 \cong Pn2_1a$. Bei 4 Formeleinheiten BiCl_3 pro Zelle bewirkt die aus der Holoedrie folgende Symmetrieebene für Wismut und eines der Chloratome spezielle Koordinaten $y = \frac{1}{4}$ sowie die Spiegelsymmetrie der Koordinatsgruppierung um die Bi-Lage.

Der Übergang zur Hemiedrie ($y_{\text{Bi}} = 0.25$ als Fixkoordinate) gibt allen Atomen allgemeine Koordinaten und damit die Freiheit, unter Beachtung etwa vorhandener Molekülsymmetrien den Fehlerausgleich nach Bindungslängen und -stärken einzugehen. Allerdings besteht die Korrelation, daß die 5 weiteren zur Koordinationssphäre des Wismuts zählenden Chloratome zu den drei nächstliegenden, die das BiCl_3 -Molekül bilden, symmetrisch äquivalent sind.

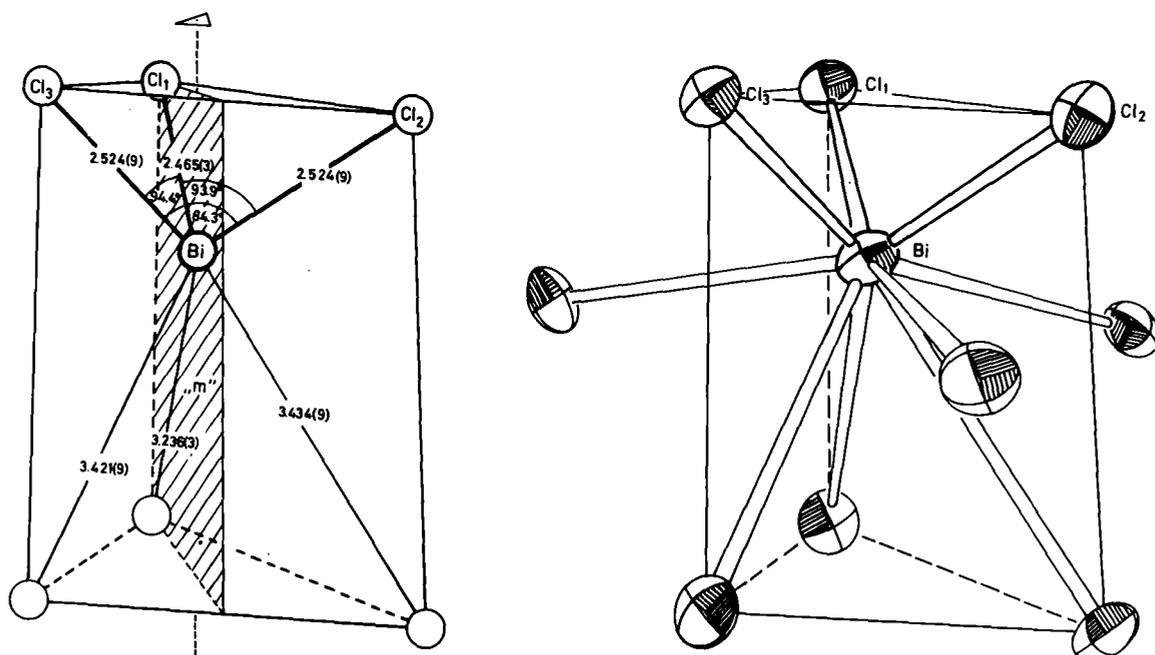


Abb. 1. Struktur von BiCl_3

Tabelle I. Atomkoordinaten

Atom	x	y	z
Bi	-0.0466	-0.25	-0.228
Cl1	0.0564	-0.2517	0.3489
Cl2	0.1747	-0.0649	-0.1454
Cl3	0.1766	-0.4348	-0.1455

Tabelle II. Abstände (in Å)

Bi - Cl1	2.465(4), 3.235(3)
Bi - Cl2	2.520(9), 3.225(8), 3.434(9)
Bi - Cl3	2.528(10), 3.232(9), 3.421(9)

Ausgehend von der domatischen Dreieckspyramide des BiCl_3 läßt sich die Anordnung der bindenden Chloratome um das Wismut als dreizähliges Prisma mit zwei "Seitflächenkappen" beschreiben. Diese Darstellung bringt aber nicht zum Ausdruck, daß die "Kappenatome" enger an das Zentralatom gebunden sind als die Atome der abgewandten "Basis". Gegen die Einstufung als Dreiecksprisma spricht auch, daß die Prismenendflächen schräg zueinander stehen. Es wird daher die Charakterisierung als 4-zähliges Antiprisma vorgezogen, allerdings mit der Maßgabe, daß das zentrale Kation zu den Liganden einer der Dreiecksflächen jeweils engere Koordinationen eingeht als zu den übrigen. Wegen der allgemeinen Atomlagen nach $\text{Pn}2_1a$ sind alle an dem Ligandenpolyeder auftretenden Symmetrieeigenschaften Pseudosymmetrien: "m", "3", " $\bar{8}$ ".

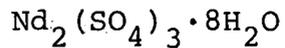
Die aus dem Neutronenbeugungsexperiment folgenden Bindungsabstände sind in Tabelle II aufgeführt; sie weichen von den röntgenographisch ermittelten um durchschnittlich 0.01 \AA ab. Aus den insgesamt 9 Abstandswerten für Bi - Cl wurde die Valenzkurve für Wismut gegenüber Chlor extrapoliert, als universeller Parameter für Radius und Härte folgen $R'_{\text{Bi}} = 2.3 \text{ \AA}$, $N_{\text{Bi}} = 4.7$, sie beschreiben in der vorliegenden Struktur die Valenz des Bi^{3+} mit 2.99 V.E. und die des Cl^- mit 0.996 V.E. Die röntgenographische Valenzbilanz zeigt mit den gleichen Bindungsparametern keine signifikanten Abweichungen.

Herrn Prof. Dr. F. Granzer danke ich für den Hinweis auf das Strukturproblem, Herrn D. P. Helfrich für die Bereitstellung der Probensubstanz. Die Experimente wurden mit Unterstützung des BMFT, des Kernforschungszentrums Karlsruhe, die Rechnungen am HRZ der Frankfurter Universität durchgeführt.

Referenzen

/1/ J. T. Szymanski, S. C. Nyburg, G. A. Ozin, Acta Cryst. B27, 2298 (1971)

4. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Salzhydraten:



H. Bartl

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Frankfurt am Main

Die Phosphate und Sulfate seltener Erden bilden als Hydrate unterschiedlicher Stufen zum Teil prächtige Kristalle. Manche dieser Phasen zeigen Ionenaustauscheigenschaften. Im Oktohydrat des Neodymsulfates liegt eine schichtenartige Struktur vor, bei der die VIIIer-Koordinationen um das Nd^{3+} je zur Hälfte von Sauerstoffatomen der Sulfatgruppe bzw. des Kristallwassers beigesteuert werden. Der gegenseitige Zusammenhalt der Neodymsulfathydrat-Schichten wird von Wasserstoffbrücken bewirkt, vgl. Abb. 1. Die gefundenen Ergebnisse lauten:

$C2/c, z = 4$	S - O:	$1.465 \pm 0.009 \text{ \AA}$ (Mittelwert)
$a = 13.640 \text{ \AA}$	Nd - O:	$2 \times 2.375 \pm 0.004 \text{ \AA}$ (Mittelwerte)
$b = 6.825 \text{ \AA}$		$3 \times 2.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$
$c = 18.388 \text{ \AA}$		$3 \times 2.52 \pm 0.02 \text{ \AA}$
$\beta = 102.7^\circ$		

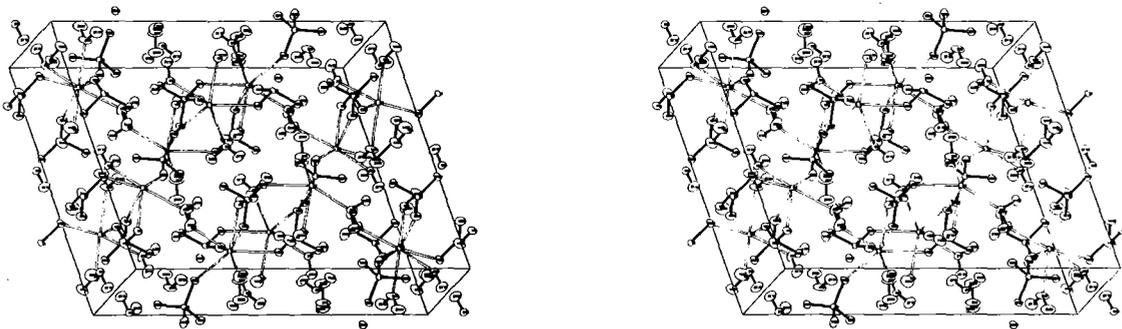
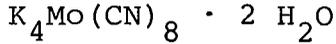


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

5. Neutronenbeugungsuntersuchungen von Salzhydraten:

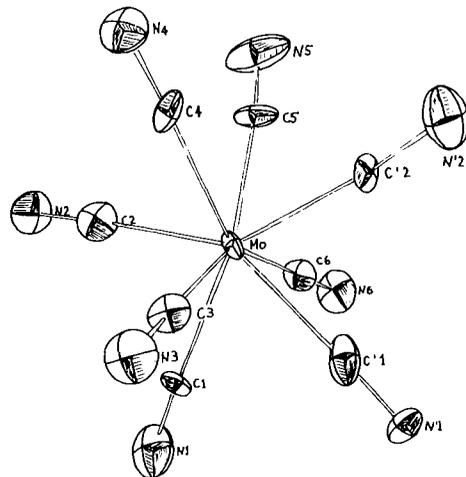
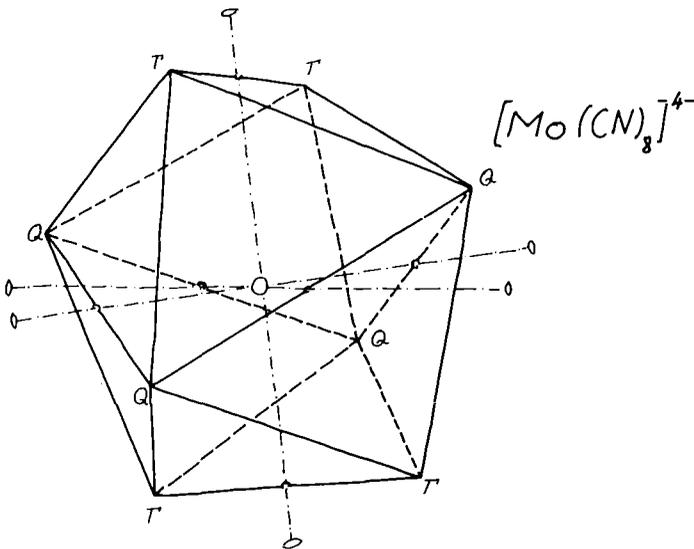


H. Bartl

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Frankfurt am Main

Die Oktocyanokomplexe des Molybdäns, des Wolframs und des Niobs, in ihrer Geometrie als Dreiecksdodekaeder bzw. als tetragonale Antiprismen umstritten, sind röntgenographisch bisher stets zu holodrischen Raumgruppen als Basis eingesetzt worden. In einer sorgfältigen UV-spektroskopischen Arbeit von Morys /1/ sind die röntgenographisch begründeten Symmetrieanahmen für den Oktocyanokomplex angezweifelt worden. Durch Neutronenbeugung ließ sich die Frage direkt klären. Zwar folgt das Anordnungsprinzip der Bausteinschwerpunkte der rhombischen Höchstsymmetrie, die Spiegelebenen der Translationsgruppe werden der Ligandenanordnung jedoch nicht aufoktroziert. Die Konfiguration um das Molybdän ist zweifach disphenoidisch, die Hauptachsen des Komplexes fallen schräg zu den kristallographischen Hauptrichtungen ein (vergl. Abb.). Die Ergebnisse lauten:

$C_{2v}^9 = Pn2_1a$	$Q \Gamma, \Gamma \Gamma : 2.60 \pm .07 \text{ \AA}$	$\angle Q Mo Q : 95^\circ \pm 1^\circ$
$a = 16.64 \text{ \AA}$	$Q Q : 3.18 \pm .03 \text{ \AA}$	$\angle \Gamma Mo Q : 74^\circ \pm 1^\circ$
$b = 11.66 \text{ \AA}$	$Mo - C : 2.16 \pm .01 \text{ \AA}$	$\angle \varphi Mo \Gamma : 36.1 \pm 4^\circ$
$c = 8.71 \text{ \AA}$	$C \equiv N : 1.158 \pm .003 \text{ \AA}$	$\angle \varphi Mo Q : 72.8^\circ \pm 1^\circ$



Referenzen

/1/ P. Morys, G. Gliemann, Z. Naturforsch., 31b, 1224-1237 (1976)

6. Phononenzustandsdichten von Natriumformiat

P. Schweiß, W. Dyck, H. Fuess

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

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Struktur /1/, Elektronendichteverteilung /2/ und Dynamik /3/ von Formiaten ermittelten wir aus inelastischer Streuung kalter Neutronen an deuterierten und undeuterierten Pulverproben die verallgemeinerten Zustandsdichten von Na(HCOO) im Bereich der externen Schwingungen. Die Messungen wurden am Drehkristallflugzeitspektrometer TOF2 an der kalten Quelle durchgeführt. Abb. 1 zeigt die aus den Flugzeitspektren berechneten Einphononenzustandsdichten. Die Wichtung der Schwingungsbeiträge der einzelnen Atome mit deren Streueigenschaften führt im Fall der nichtdeuterierten Probe zu einer Anhebung der Frequenzverteilung in Frequenzbereichen mit großen Wasserstoffschwingungsamplituden. Zur Interpretation der experimentellen Daten wird ein gitterdynamisches Modell auf der Basis starrer Formiatmoleküle entwickelt, in dem die kurzreichweitigen Kopplungen zwischen den Molekülen aus Atompaaipotentialen vom Buckingham- bzw. Kitaigorodskii-Typ abgeleitet werden. Die langreichweitigen intermolekularen Kopplungen aufgrund der Coulomb-Kräfte zwischen "Atomen", die zu verschiedenen Molekülen gehören, sollen ebenfalls berücksichtigt werden.

In die Abbildung sind aus Infrarotabsorptionsmessungen /4/ ermittelte Zonenfrequenzen eingezeichnet, deren Identifikation sich zu einem Teil (① - ③) aus dem Vergleich der Trägheitsmomente bezüglich der verschiedenen Formiatmolekülachsen bei Substitution des Wasserstoffs durch Deuterium ergab. So ist zum Beispiel der Quotient aus den Frequenzen ① , die den Hauptpeaks der Zustandsdichten entsprechen, gleich der Wurzel aus dem Quotient der Formiatträgheitsmomente bezüglich der in der Molekülebene liegenden Achse senkrecht zur C-H-Bindungsrichtung. Die Frequenzen ③ sind unempfindlich gegen Isotopensubstitution und werden als Torsionsschwingungen um die zur C-H-Bindungsrichtung parallele Achse interpretiert /4/. Bei den höchsten Frequenzen (④ am Γ -Punkt) handelt es sich um ionische Translationen, bei denen Natrium- und Formationen in Gegenphase schwingen. Die Schwingungsfrequenzen

unterhalb ~ 13 meV entsprechen akustischen und optischen molekularen Translationen, bei denen die Na(HCOO)-Moleküle als ganze in Phase bzw. in Gegenphase ausgelenkt werden.

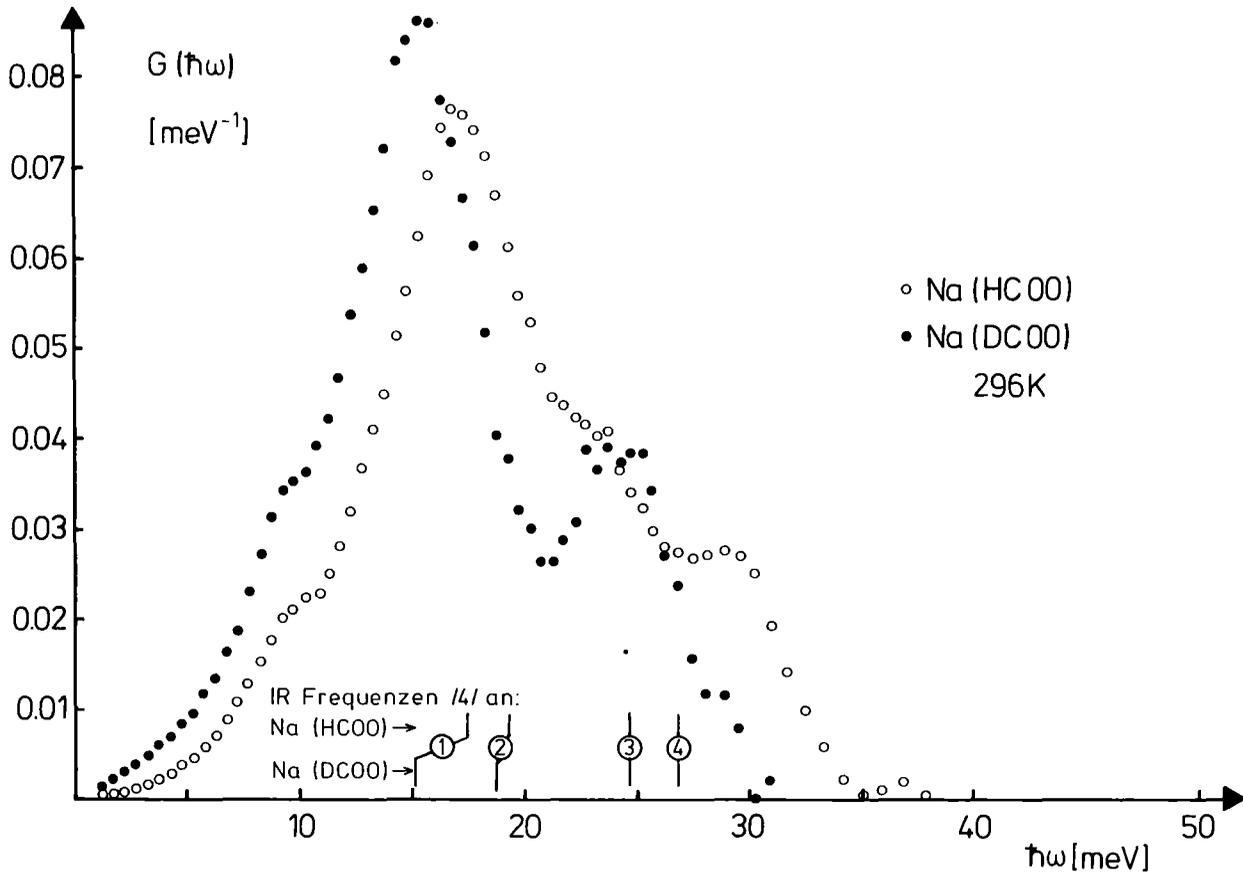


Abb. 1: Amplitudengewichtete Phonenzustandsdichten von normalem und deuteriertem Natriumformiat im Bereich der externen Schwingungen. Die Flächen sind auf 1 normiert. Mit eingezeichnet sind die Γ -Punkt-Frequenzen aus IR-Absorptionsmessungen /4/.

Referenzen

- /1/ N. Burger, H. Fuess, S. A. Mason, Acta Cryst. B33, 1969 (1977)
- /2/ N. Burger, Dissertation, Universität Frankfurt (1979)
- /3/ W. Dyck, P. Schweiß, H. Fuess, N. Burger, H. D. Schuster, Progress Report IAK, KFK 2670 (1978)
- /4/ J. P. Maas, Spectrochimica Acta 33A, 761 (1977)

7. Kristallstruktur des orthorhombischen Aniliniumbromid
 $C_6H_5NH_3^{\oplus}Br^{\ominus}$

G. Fecher^a, H. Fuess^b, W. Joswig^b, A. Weiss^a

^a Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

^b Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Frankfurt

Aniliniumbromid $C_6H_5NH_3^{\oplus}Br^{\ominus}$ zeigt bei $23.7^{\circ}C$ einen Phasenübergang von der orthorhombischen Hochtemperaturphase (Pnaa, $Z = 4$) in die monokline Tieftemperaturphase ($P2_1/a$, $Z = 4$) /1/. Der Phasenübergang ist von höherer Ordnung /2/ und steht in engem Zusammenhang mit der Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen N-H...Br /3/, /4/. Für das Verständnis des Phasenübergangs ist genaue Information über das H-Brückenbindungssystem, d. h. über die Protonenlagen in den beiden Phasen, notwendig. Das Strukturmodell der Hochtemperaturphase von Nitta et al. /3/ (ohne H-Lagen) sollte unter Erfassung der Wasserstoffatome verfeinert werden.

An einem Einkristall (20 mm^3) wurden bei $70^{\circ}C$ auf dem 4-Kreis-Diffraktometer P110/FR2 die Intensitäten von etwa 1400 Reflexen mit $\sin \theta/\lambda_n \leq 0.67\text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda_n = 0.9188\text{ \AA}$) gemessen, von denen 892 symmetrieunabhängig sind. Die Gitterkonstanten lauten $a = 16.813$, $b = 6.075$, $c = 6.864\text{ \AA}$. Die Daten wurden für Absorption korrigiert ($\mu_{\text{exp}} = 1.76\text{ cm}^{-1}$), sie sind mit beträchtlicher Extinktion behaftet. Neben anisotropen Temperaturfaktoren wurde ein isotroper Extinktionsparameter verfeinert. Nach der Lokalisierung der H-Atome der NH_3^{\oplus} -Gruppe wurden deren Besetzungszahlen freigegeben. Es ergab sich ein R_F -Wert von 0.065 (414 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$).

Abb. 1 zeigt die Koordination des Stickstoffatoms (man beachte die zwei-zählige Achse!), Abb. 2 eine Projektion längs der a-Achse. Jedes N-Atom ist von 4 kristallographisch äquivalenten Br-Atomen umgeben, die paarweise einen verschiedenen Abstand zum N-Atom haben: 3.327, bzw. 3.480 \AA . Diese Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals Radien /3/. Die H-Atome liegen auf den Verbindungslinien N- - -Br. Ihre Besetzungszahlen sind paarweise gleich 0.5 und gleich 1, entsprechend der Gesamtzahl von 3 Wasserstoffatomen.

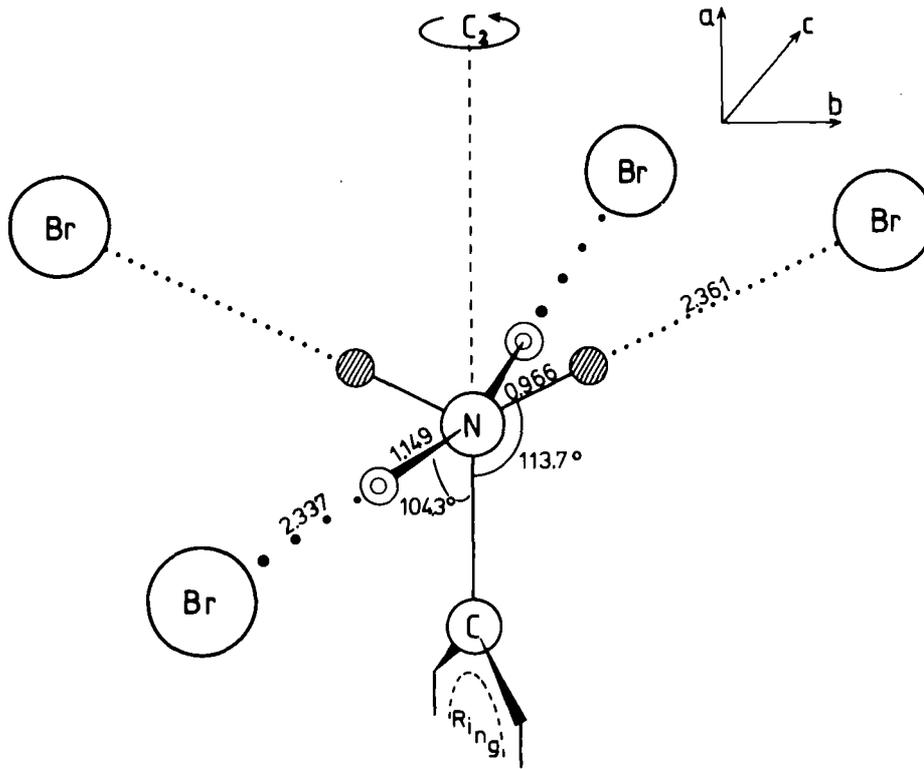


Abb. 1. Koordination des Stickstoffatoms in $C_6H_5NH_3^+ Br^-$

- ⊙: H mit Besetzungszahl 1
- ⊙: H mit Besetzungszahl 0.5

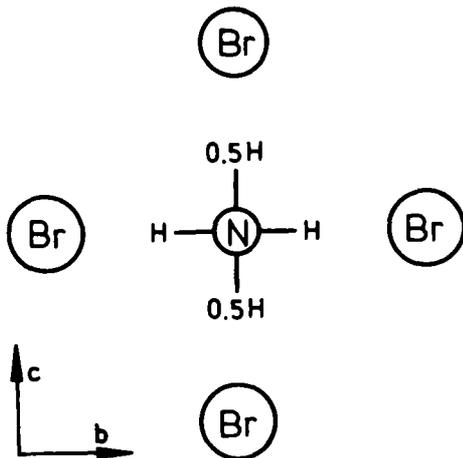


Abb. 2. Stickstoffkoordination, Projektion längs a-Achse

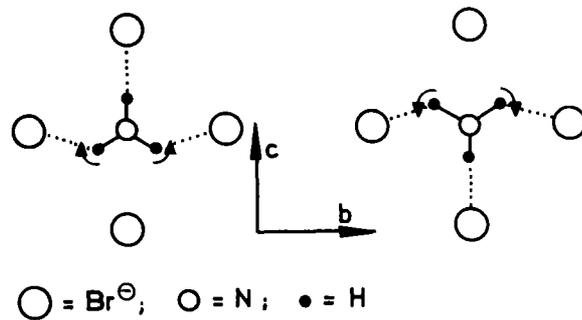


Abb. 3. Favorisierte Orientierungen der NH_3^+ -Gruppe

Die gefundene Anordnung der H-Atome läßt sich mit einer statistischen Verteilung der NH_3^{\oplus} -Gruppe auf zwei energetisch offensichtlich bevorzugte Orientierungen bezüglich der benachbarten Bromidionen erklären /3/, /4/. Dabei erfolgt eine Verzerrung der NH_3^{\oplus} -Gruppe, die zu einer deutlichen Abweichung von der zunächst für die Aminogruppe angenommenen Symmetrie C_{3v} (pyramidale Anordnung) führt (siehe Abb. 3!). Übereinstimmend mit diesem Modell ist der große Temperaturfaktor U_{33} der Protonen mit der Besetzungszahl 1 ($U_{11} = 0.067$, $U_{22} = 0.067$, $U_{33} = 0.135 \text{ \AA}^2$). Die Fehlordnung der NH_3^{\oplus} -Gruppe ist als dynamisch anzusehen (NQR-Messungen /4/, Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit /5/). Zwischen den beiden favorisierten Positionen erfolgt eine schnelle Reorientierung der Aminogruppe. Die Fehlordnung äußert sich nicht in einer Symmetrieeerniedrigung der Raumgruppe.

Die anisotropen Temperaturfaktoren der Ringprotonen deuten darauf hin, daß neben einer diskutierten Oszillationsbewegung um die Hauptachse $\text{N}-C_{(1)} \dots C_{(4)}$ des Ringes /3/, /5/ auch stärkere Vibrationen um eine oder zwei dazu senkrecht stehende Achsen durch den Schwerpunkt des Moleküls für das dynamische Verhalten des Aniliniumbromids von Bedeutung sind.

Referenzen

- /1/ I. Taguchi, Bull. Chem. Soc. Jap., 34, 392 (1961)
- /2/ H. Suga, Bull. Chem. Soc. Jap., 34, 426 (1961)
- /3/ I. Nitta, T. Watanabe, I. Taguchi, Bull. Chem. Soc. Jap., 34, 1405 (1961)
- /4/ W. Pies, A. Weiss, Bull. Chem. Soc. Jap., 51, 1051 (1978)
- /5/ C. I. Ratcliffe, B. A. Dunell, Faraday Symposium 13, London (1978)

8. The β - and α - K_2SO_4 in the region of the phase transition ($\sim 583^\circ C$)

H. Arnold^a, W. Kurtz^a, G. Heger^b, A. Richter-Zinnius^a

^a Institut für Kristallographie der RWTH, Aachen

^b Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

A large number of chemical compounds transform at high temperatures into the high K_2SO_4 structure type. However, a reliable structure determination from single crystals was not yet accomplished. Small crystals burst into pieces during the heating. At room temperature the structure is orthorhombic with the space group $Pnma$ /1/, /2/. The pseudohexagonal unit cell of the low temperature phase transforms at about $583^\circ C$ into a hexagonal one with space group $P6_3/mmc$. The unit cell is halved: $a_{or} = 7.66 \text{ \AA} = c_{hex}$; $b_{or} = 5.92 \text{ \AA} = a_{hex}$; $c_{or} = 10.39 \text{ \AA} = a_{hex} \sqrt{3}$. Recently the high K_2SO_4 structure was solved by an investigation of a powder sample with X-rays/3/. Furthermore the phase transition is accomplished with a longitudinal acoustic soft phonon in the $[100]_{or} = [001]_{hex}$ -direction /4/.

A structure determination was accomplished just below the phase transition at $559^\circ C$ and above the transition at $640^\circ C$. Below the transition temperature the structure is essentially the same as at room temperature. Only small changes in direction to the high temperature phase occur. The transition is triggered by the flipping of the SO_4 tetrahedra. In the low temperature phase there are four symmetrical non-equivalent ones two of which have an apex pointing up and two of them pointing down the $[001]_{hex}$ direction. In the high temperature structure up and down becomes equivalent and therefore the size of the unit cell is halved. On top and below of each tetrahedron a pair of potassium atoms is positioned which are translatory equivalent. Their position is coupled with the orientation of their neighbouring tetrahedra. The potassium atoms have to move up if the neighbouring tetrahedra are flipping up and vice versa.

In Fig. 1 the structure at room temperature is shown. The high temperature structure is obtained by inserting mirror planes at the heights $x = 1/4$ and $3/4$. The largest shifts during the transition perform the potassium atoms near the origin of the new hexagonal cell; they move towards the new hexagonal axis.

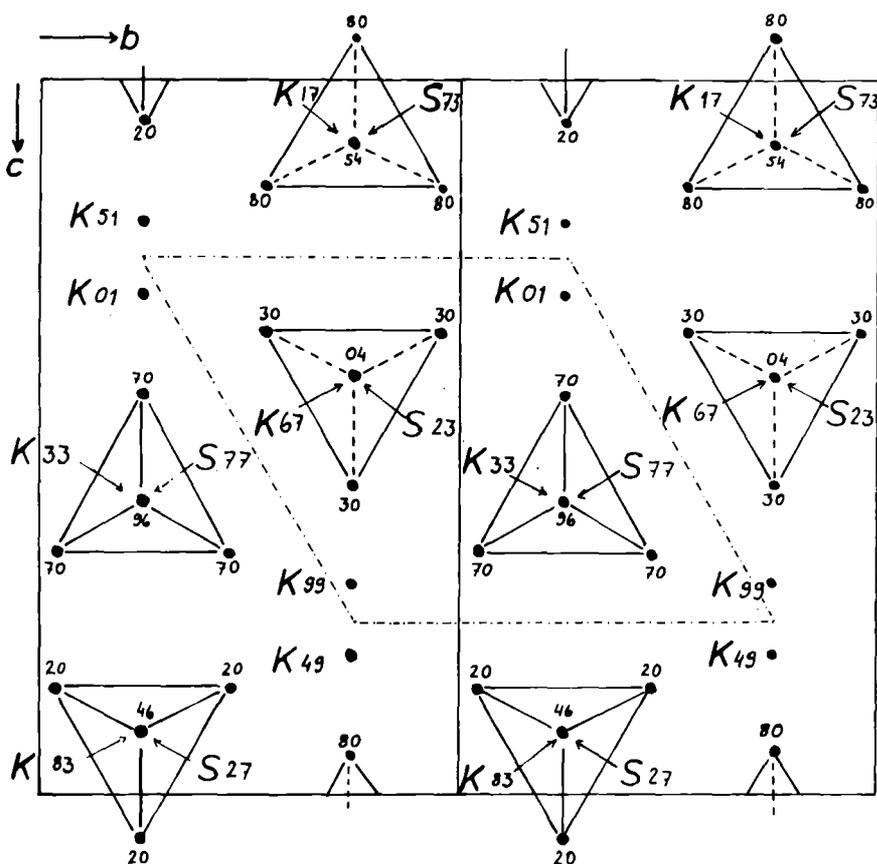


Abb. 1. Structure of K_2SO_4 at room temperature according to McGinnety /2/.

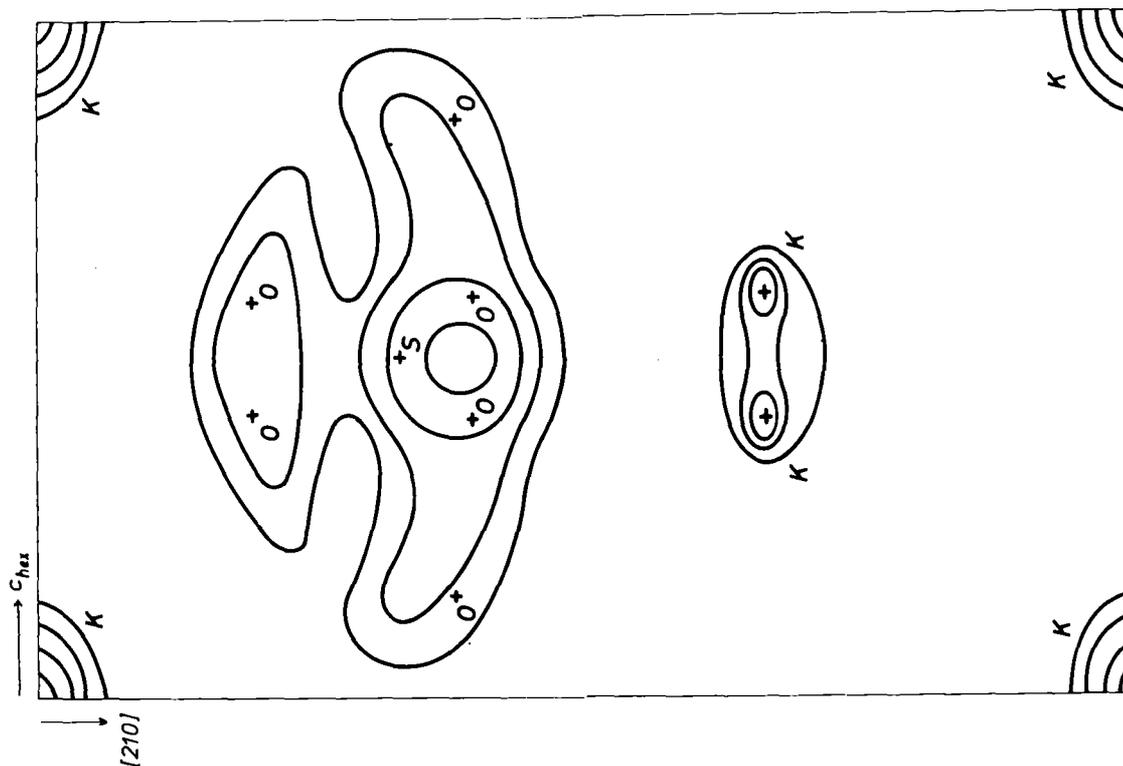


Abb. 2. Projection of the asymmetric unit of the high temperature K_2SO_4 structure. Large anharmonic contributions to the positions of the nuclei.

Table I. Positional parameters

	this work	this work	this work	McGinnety /2/	Robinson /1/
Space group	P6 ₃ /mmc	Pmcn	Pmcn	Pmcn	Pmcn
Temperature [°C]	640	640	559	20	20
S					
x	1/3	0	0	0	0
y	2/3	1/3	0.3311 (8)	0.33029 (10)	0.3345 (161)
z	1/4	1/4	0.2392 (11)	0.23298 (15)	0.2358 (36)
K(1)					
x	1/3	0	0	0	0
y	2/3	1/3	0.3387 (9)	0.33938 (11)	0.3318 (128)
z	0.7142 (252)	0.7142 (252)	0.6912 (14)	0.67377 (15)	0.6768 (25)
K(2)					
x	0.0192 (75)	0	0	0	0
y	= 2x	0.0192 (75)	0.0353 (8)	0.04594 (10)	0.0454 (15)
z	-0.0319 (120)	-0.0319 (120)	-0.0067 (10)	-0.01104 (13)	-0.0115 (19)
O(1)					
x	0.3847 (63)	0	0	0	0
y	= 2x	0.3847 (63)	0.3323 (11)	0.3334 (4)	0.3468 (87)
z	0.0648 (44)	0.0648 (44)	0.0540 (10)	0.0379 (5)	0.0315 (74)
O(2)					
x	0.2028 (45)	0	0	0	0
y	= 2x	0.2028 (45)	0.1978 (6)	0.1918 (2)	0.1921 (44)
z	0.2954 (45)	0.2954 (45)	0.2946 (10)	0.2963 (5)	0.2970 (89)
O(3)					
x	≅ O(2)	0.1958 (45)	0.2015 (8)	0.2098 (11)	0.2090 (41)
y		0.3986 (45)	0.3973 (5)	0.3978 (3)	0.4016 (28)
z		0.2954 (45)	0.2975 (8)	0.3009 (4)	0.2997 (46)

A projection of the asymmetric unit of the high temperature phase is shown in Fig. 2. The two positions of the tetrahedron are superimposed with one common sulfur atom. Also the two positions of the potassium atom can be seen. The potassium atom at the origin of the unit cell is almost unaffected by the statistical ordering. In Table I the positional parameters are given. In order to compare the result of the α -structure with the β -structures at different temperatures the hexagonal parameters are also given in the orthorhombic unit cell which has the hexagonal axis as c axis at the origin and the a axis is common in the hexagonal and the orthorhombic cell choices. The shifts in the positional parameters are relatively small.

References

- /1/ M. T. Robinson, J. Phys. Chem. 62, 925 (1958)
- /2/ J. A. McGinnety, Acta Cryst. B28, 2845 (1972)
- /3/ H. Arnold, W. Kurtz, H. Grimm, Ferroelectrica, to be published
- /4/ A. J. van den Berg, F. Tuinstra, Acta Cryst. B34, 3177 (1978)

9. Struktur der paraelektrischen Hochtemperaturphase I des β -NH₄LiSO₄

B. O. Hildmann^a, Th. Hahn^a, W. Kurtz^a, G. Heger^b

^a Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

^b Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

Die β -Modifikation des Lithium-Ammonium-Sulfates (β -LAS) weist interessante strukturelle /1/ und physikalische /2/ Aspekte auf. Unter Normaldruck sind drei Phasen stabil: die paraelektrische, prototypische Hochtemperaturphase I ($T > 186^\circ\text{C}$) /2/, die ferroelektrische Mitteltemperaturphase II ($186^\circ\text{C} > T > 10^\circ\text{C}$) /2,3,4,5,6/ und die ferroelastische Tieftemperaturphase III ($T < 10^\circ\text{C}$) /2,7,8/ mit den Raumgruppen Pcmn (a,b,c), Pc2₁n (a,b,c) und P2₁/c (a,b,2c, $\beta \approx 90^\circ$).

Reflexintensitäten des β -LAS I wurden an einem Einkristall bei 210°C auf dem automatischen Neutronen-Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 gemessen. Zur Verringerung von Extinktionseffekten bei den nahezu perfekten, lösungsgezüchteten Kristallen - wie sie sich besonders bei den Untersuchungen der Phase II gezeigt hatten /6/ - wurde die Mosaikstruktur des Kristalls vor der Messung durch mehrmaliges Abschrecken in flüssigem Stickstoff künstlich vergrößert. Dabei wurde bei den starken Reflexen eine deutliche Zunahme ihrer Intensitäten beobachtet (letztlich Faktor 4 und größer).

Insgesamt wurden 1639 Reflexintensitäten des β -LAS I innerhalb des Bereiches $2\theta \leq 100^{\circ}$ vermessen. Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung betrug $\lambda = 1.0201 \text{ \AA}$ und der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient $\mu = 1.85 \text{ cm}^{-1}$. Eine Absorptionskorrektur /9/ der Intensitäten wurde durchgeführt. Nach der Mittelung über symmetrisch-äquivalente Reflexintensitäten standen 709 symmetrisch unabhängige Intensitäten zur Verfügung, von denen 313 kleiner als $2 \cdot \sigma(I)$ waren ("less-thans"). Der R_i -Wert für die symmetrisch-äquivalenten Reflexintensitäten betrug 0.035.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen an den Phasen II und III wurde ein Modell für die Symmetrie und die Struktur der Phase I ausgearbeitet /2/. Dieser Vorschlag wurde durch die vorliegende Strukturbestimmung prinzipiell bestätigt und verfeinert.

Aus den Einkristallmessungen bei 210°C ergibt sich die Raumgruppe Pcmn mit den Gitterkonstanten $a = 9.199 \text{ \AA}$, $b = 5.311 \text{ \AA}$, $c = 8.757 \text{ \AA}$.

Startpunkt für die Verfeinerung der Struktur (Gewichtsschema $1/\sigma^2(F)$) waren die Atompositionen des Strukturmodells, bei dem sich die SO_4^- , LiO_4^- und NH_4^- Tetraeder auf der Spiegelebene m_y befinden. Die Verfeinerung der Struktur führte zu einem R_F -Wert von 0.147. Dabei war die gefundene Anisotropie der Temperaturschwingungen der Sauerstoffe und der Wasserstoffe so groß, daß es fraglich erschien, ob nicht die Atome in Wirklichkeit aufgespalten sind. Die RMS-Amplituden der größten Hauptachsen betragen 0.53 \AA bzw. 0.63 \AA . Aufgrund dessen wurde eine Reihe von "Split-Modellen" berechnet, die zu einem Modell der Struktur führten, bei dem alle Tetraeder in 4 Positionen aufgespalten sind. Es ergab sich hierbei ein deutlich reduzierter R-Wert von 0.072: die Split-Positionen sind auch in den Fouriersynthesen deutlich sichtbar. Die Bindungslängen nehmen dabei im Split-Modell Werte an, die mit denen der Phasen II und

Tabelle I. β -LAS I, Lage- und thermische Parameter

(die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern, alle Werte U bzw. U_{ij} sind mit 100 multipliziert: $U \cdot 100 [\text{\AA}^2]$; $U_{ij} \cdot 100 [\text{\AA}^2]$)

Atom	X	Y	Z	Besetzungsparameter	U	U_{11}^*	U_{22}^*	U_{33}^*	U_{12}^*	U_{13}^*	U_{23}^*
S	0.0869 (8)	0.2500	0.2051 (7)	1.0		2.77 (30)	2.51 (31)	3.12 (31)	0	-0.23 (31)	0
Li	0.4170 (12)	0.2500	0.3278 (11)	1.0		3.96 (49)	4.20 (52)	4.17 (48)	0	0.43 (46)	0
N	0.2924 (4)	0.7500	0.0002 (4)	1.0		5.62 (18)	4.93 (17)	4.39 (14)	0	-0.05 (18)	0
O11	0.1335 (15)	0.2500	0.0452 (21)	0.5		7.76 (88)	7.62 (72)	3.88 (56)	0	2.18 (79)	0
O12	0.0621 (17)	0.2500	0.0443 (20)	0.5		10.85 (126)	11.27 (109)	2.35 (43)	0	-0.05 (90)	0
O21	-0.0388 (15)	0.0972 (28)	0.2351 (16)	0.25	4.90 (42)						
O22	-0.0119 (18)	0.0470 (30)	0.2681 (19)	0.25	3.77 (36)						
O31	0.0632 (14)	0.5124 (23)	0.2390 (14)	0.25	3.84 (34)						
O32	0.0389 (19)	0.4827 (29)	0.2786 (20)	0.25	4.14 (38)						
O41	0.2144 (11)	0.1787 (18)	0.3013 (13)	0.25	4.48 (25)						
O42	0.2314 (13)	0.1703 (21)	0.2360 (13)	0.25	5.44 (33)						
H11	0.3837 (34)	0.6755 (65)	0.0684 (36)	0.25	9.80 (116)						
H12	0.3645 (20)	0.6788 (36)	-0.0820 (23)	0.25	5.02 (59)						
H21	0.3056 (28)	0.9286 (47)	-0.0365 (28)	0.25	5.98 (57)						
H22	0.2545 (28)	0.9176 (59)	0.0495 (34)	0.25	7.33 (68)						
H31	0.1847 (25)	0.7291 (20)	0.0141 (30)	0.25	9.45 (107)						
H32	0.2210 (31)	0.6086 (47)	-0.0153 (29)	0.25	5.87 (55)						
H41	0.3085 (36)	0.6457 (58)	-0.0975 (39)	0.25	8.56 (92)						
H42	0.3394 (24)	0.7011 (49)	0.0997 (27)	0.25	5.64 (62)						

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

III vergleichbar sind. Die 4-fach gesplitteten NH_4 -Tetraeder in den Hohlräumen des Icmm -Gerüsts weisen relativ große Temperaturschwingungen auf. Die Ergebnisse dieser Strukturverfeinerung sind in Tabelle I (Lage- und thermische Parameter) und in Tabelle II (Bindungslänge und Winkel) zusammengefaßt.

Das Split-Modell für die Gerüststruktur des β -LAS I kann an einem SO_4 -Tetraeder, das über Ecken mit den benachbarten LiO_4 -Tetraedern verbunden ist, anschaulich beschrieben werden. In Abb. 1 (a) repräsentieren die schraffiert gezeichneten SO_4 - und LiO_4 -Tetraeder die Split-Position A, die dünn gezeichneten, nicht-schraffierten Tetraeder die Split-Position B, die aus A mittels der Spiegelebene in $x \frac{1}{4} z$ hervorgeht. Im wesentlichen erhält man die Anordnung B durch eine ca. 35° -Drehung des SO_4 -Tetraeders A um die c -Achse. Auch in den Abb. 1 (b) und (c) repräsentieren die schraffiert gezeichneten SO_4 - und LiO_4 -Tetraeder die Split-Anordnung A. Die dünn gezeichneten Tetraeder stellen die Position dar, die aus A durch eine ca. 25° -Drehung der Tetraeder um die b -Achse hervorgeht. Die Splitanordnung D ist spiegelsymmetrisch zu C ($m \perp b$) und nicht eigens gezeichnet. Der Zusammenhang dieses Split-Modells mit den Strukturen der Ferroic-Phasen II und III ist von besonderem Interesse.

- (1) Das Split-Modell der prototypischen Phase I entspricht der Überlagerung der Atompositionen der geordneten Phasen II und III.

Tabelle II. β -LAS I, Strukturverfeinerung

Bindungslängen und Bindungswinkel (die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern)

Gesplittete SO_4 -Tetraeder A und B (B ist spiegelsymmetrisch zu A m_b: $y_B = 1/2 - y_A$)

Bindung	Länge d[Å]	X	Y	Z	Bindung	Winkel α [°]
S		0,0869	0,2500	0,2051	O11 - S - O21	114,2(8)
- O11	1,464(19)	0,1335	0,2500	0,0452	O11 - S - O31	104,0(6)
- O21	1,437(15)	-0,0388	0,0972	0,2351	O11 - S - O41	108,0(8)
- O31	1,442(12)	0,0632	0,5124	0,2390	O21 - S - O31	112,8(9)
- O41	1,493(12)	0,2144	0,1787	0,3013	O21 - S - O41	112,7(7)
					O31 - S - O41	104,3(7)
mittlerer Wert	1,459				mittlerer Wert	109,3

Gesplittete SO_4 -Tetraeder C und D (D ist spiegelsymmetrisch zu C m_b: $y_D = 1/2 - y_C$)

Bindung	Länge d[Å]	X	Y	Z	Bindung	Winkel α [°]
S		0,0869	0,2500	0,2051	O12 - S - O22	105,3(8)
- O12	1,427(18)	0,0621	0,2500	0,0443	O12 - S - O32	112,8(8)
- O22	1,514(17)	-0,0119	0,0470	0,2681	O12 - S - O42	109,7(9)
- O32	1,462(16)	0,0389	0,4827	0,2786	O22 - S - O32	105,1(10)
- O42	1,421(14)	0,2314	0,1703	0,2360	O22 - S - O42	106,3(8)
					O32 - S - O42	116,8(9)
mittlerer Wert	1,456				mittlerer Wert	109,3

Gesplittete LiO_4 -Tetraeder A und B (B ist spiegelsymmetrisch zu A m_b: $y_B = 1/2 - y_A$)

Bindung	Länge d[Å]	X	Y	Z	Bindung	Winkel α [°]
Li		0,4170	0,2500	0,3278	O12 - Li - O22	113,8(6)
- O12	1,905(20)	0,4379	0,2500	0,5443	O12 - Li - O32	113,6(7)
- O22	1,903(17)	0,4881	0,5470	0,2320	O12 - Li - O41	102,7(7)
- O32	2,035(18)	0,5389	-0,0173	0,2214	O22 - Li - O32	100,8(8)
- O41	1,916(15)	0,2144	0,1787	0,3013	O22 - Li - O41	116,4(7)
mittlerer Wert	1,940				O32 - Li - O41	110,0(6)
					mittlerer Wert	109,5

Gesplittete LiO_4 -Tetraeder C und D (D ist spiegelsymmetrisch zu C m_b: $y_D = 1/2 - y_C$)

Bindung	Länge d[Å]	X	Y	Z	Bindung	Winkel α [°]
Li		0,4170	0,2500	0,3278	O11 - Li - O21	108,7(5)
- O11	1,959(21)	0,3665	0,2500	0,5452	O11 - Li - O31	117,3(6)
- O21	1,967(15)	0,4612	0,5972	0,2649	O11 - Li - O42	101,2(7)
- O31	1,935(15)	0,5632	0,0124	0,2610	O21 - Li - O31	112,5(7)
- O42	1,935(16)	0,2314	0,1703	0,2360	O21 - Li - O42	105,7(7)
mittlerer Wert	1,950				O31 - Li - O42	110,2(6)
					mittlerer Wert	109,3

Stickstoff-Wasserstoff-Abstände				Verknüpfung der Tetraederzentren			
Bindung	Länge d[Å]	Bindung	Länge d[Å]	Bindung	Winkel α [°]	Bindung	Winkel α [°]
N - H11	1,104(32)	N - H31	1,004(26)	S - O11 - Li ¹	149,3(10)	S - O31 - Li ³	132,3(9)
- H12	1,049(20)	- H32	1,007(27)	S - O12 - Li ¹	165,0(12)	S - O32 - Li ³	123,7(11)
- H21	1,009(25)	- H41	1,030(33)	S - O21 - Li ²	130,1(10)	S - O41 - Li ⁴	141,5(7)
- H22	1,049(30)	- H42	1,007(24)	S - O22 - Li ²	129,5(11)	S - O42 - Li ⁴	147,1(8)

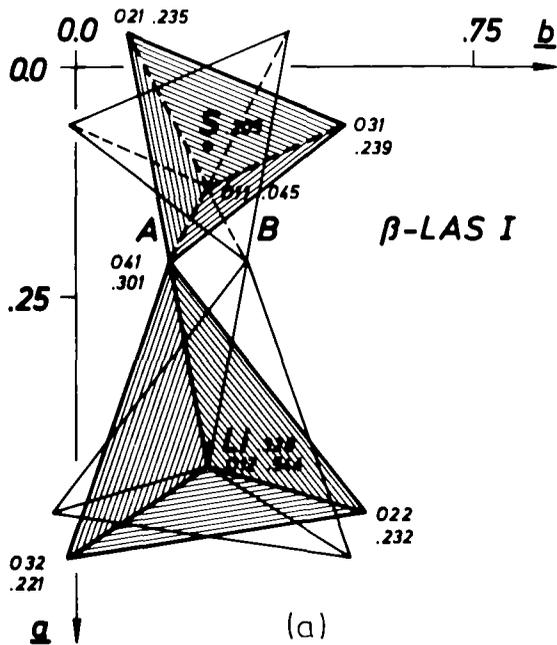
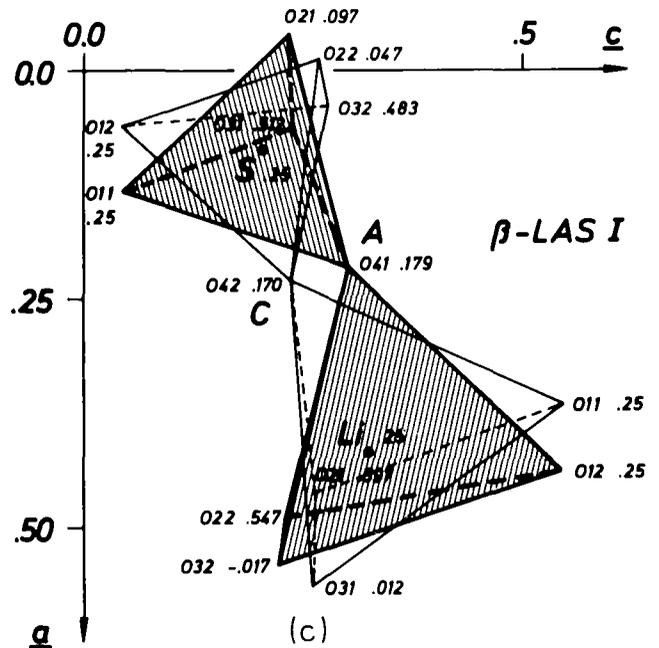
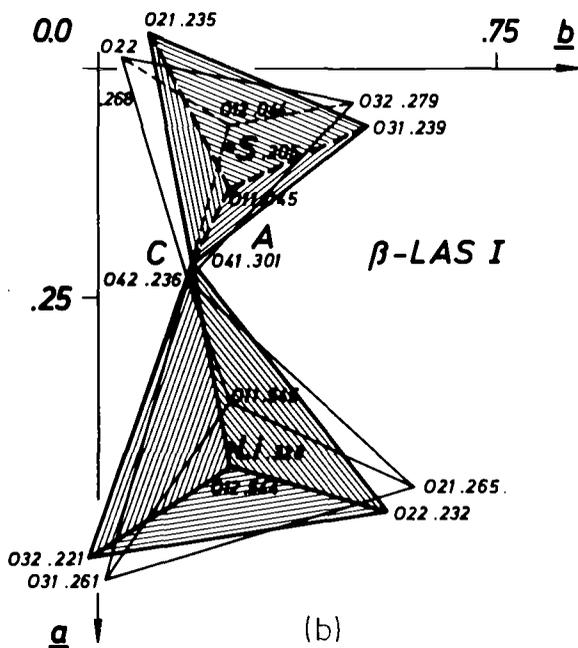


Abb. 1. Kristallstruktur des β -LAS I bei 210°C .

Die Struktur ist durch vier Splitpositionen der SO_4 - und LiO_4 -Tetraeder des Gerüsts gekennzeichnet. Das hier nicht gezeichnete NH_4 -Ion wurde ebenfalls 4-fach aufgespalten verfeinert.



(2) Die Anordnung der Atome in den beiden ferroelektrischen Domänen des β -LAS II entspricht dem ersten Split-Paar A + B bzw. C + D der SO_4 -Tetraeder (Drehung um die [001]-Achse). Die Anordnung der Atome in den beiden ferroelastischen Domänen des β -LAS III entspricht dem zweiten Split-Paar A + C bzw. B + D der SO_4 -Tetraeder (Drehung um die [010]-Achse).

Die finanzielle Unterstützung durch das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen wird dankend anerkannt.

Referenzen

- /1/ Th. Hahn, G. Lohre, S. J. Chung, Naturw. 56, 459 (1969)
- /2/ B. O. Hildmann, Dissertation RWTH Aachen, demnächst
- /3/ T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Ito, S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan 39, 845 (1975)
- /4/ B. O. Hildmann, H. Klapper, Th. Hahn, Z. Krist. 146, 153 (1977)
- /5/ W. A. Dollase, Acta Cryst. B25, 2298 (1969)
- /6/ B. O. Hildmann, Th. Hahn, G. Heger, W. Kurtz, H. Arnold KfK-Bericht 2719 (1978)
- /7/ B. O. Hildmann, Th. Hahn, L. E. Cross, R. E. Newnham, Appl. Phys. Lett. 27, 103 (1975)
- /8/ K. S. Aleksandrov, I. P. Aleksandrova, L. I. Zherebtsova, A. I. Kruglik, A. I. Krupnyi, S. V. Mel'nikova, V. E. Shneider, L. A. Shuvalov, Jzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 39, 943 (1975)
- /9/ C. T. Prewitt, Z. Krist. 122, 24 (1965)

10. Charge Density Studies on α - P_4S_3 : I. Room Temperature Neutron Diffraction Investigation

T. K. Chattopadhyay^a, H. G. v. Schnering^a, H. Guth^b

^a *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart*

^b *Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK*

The cage like P_4S_3 molecule (see Fig. 1) is a derivative of the tetrahedral P_4 molecule and belongs to the interesting polycyclic nortricyclene system containing one triangular ring most likely with bent bonds. It exists in other similar molecules and anions like P_7 ($SiMe_3$)₃, P_4 ($SiMe_2$)₃, P_7^{3-} , As_7^{3-} , Sb_7^{3-} /1,2,3/. From crystallographic point of view α - P_4S_3 is most suitable for valence electron distribution study on P_3 rings embedded in a polycyclic system due to the following reasons: 1) α - P_4S_3 is an ordered phase with a small

molecule, 2) it is composed of relatively light elements with a suitability factor $S = 0.25$ /4/ compared to the values 0.25 for Si, 0.26 for orthorhombic S_8 and 0.05 for V_3Si , 3) there are two chemically equivalent but crystallographically different molecules in the asymmetric unit enabling one to estimate the reliability of the experimental valence charge distribution and to get an average /5/.

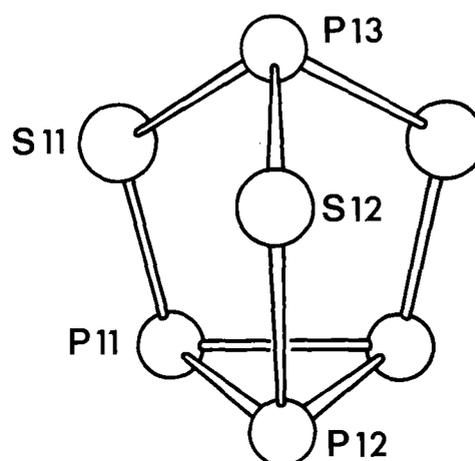


Abb. 1. The P_4S_3 molecule

Table I. Physical and crystallographic data for α - P_4S_3 at 293 K

Space group: $Pm\bar{n}b$, D_{2h}^{16}

Cell dimensions: $a = 9.670(3)$, $b = 10.599(4)$, $c = 13.678(3)$ Å; $V = 1401.8(7)$ Å³

Number of molecules per unit cell = 8

	X-ray diffraction MPI, Stuttgart		Neutron diffraction FR2
	Crystal I	Crystal II	
Temperature of data collection	293 ± 0.5 K	293 ± 0.5 K	294 ± 0.5 K
Diffractometer	Syntex P1	Syntex P2 ₁	P110
Wavelength	0.71069 Å	0.71069 Å	0.9211 Å
Monochromator	Graphite	Graphite	Copper
Scan mode	ω	ω	ω
Background	measured on both sides of the profile	measured on both sides of the profiles	measured on both sides of the profiles
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	0.6497	0.6497	0.5013
Crystal volume	0.1x0.1x0.5 mm ³	0.075x0.075x0.25mm	5x3x8 mm ³
Absorption coefficient	17.98 cm ⁻¹	17.98 cm ⁻¹	0.0075 cm ⁻¹
Number of reflexions measured excluding standard reflexions	528	1283	540
Number of symmetry independent reflexions	528	1283	540

In order to obtain good positional and thermal parameters needed for the calculation of valence and deformation densities, ρ_{X-N} , accurate low temperature neutron diffraction measurements are necessary. Before undertaking such measurement at D9/ILL, Grenoble a room temperature neutron diffraction investigation was carried out at P110/FR2. The purpose of this room temperature investigation was twofold: to test the quality of the crystal and to obtain a good structural information at room temperature and compare them with room temperature X-ray diffraction measurements. This is also a part of the temperature dependent structural study on P_4S_3 which undergoes a phase transition from the crystalline α -phase to the plastic β -phase at 314 K. It is interesting to see whether the librational amplitudes of the molecules in the α -phase become anomalously large as the temperature approaches 314 K /6/.

Tables I, II and III summarize the physical and crystallographic data, experimental conditions, positional and thermal parameters and agreement factors for room temperature neutron diffraction study and compare them with X-ray diffraction studies on two different crystals. An illustration of the crystal structure of α - P_4S_3 is shown in Fig. 2: The temperature parameters obtained from X-ray measurement on crystal I /7/ seem to be less reliable, but the

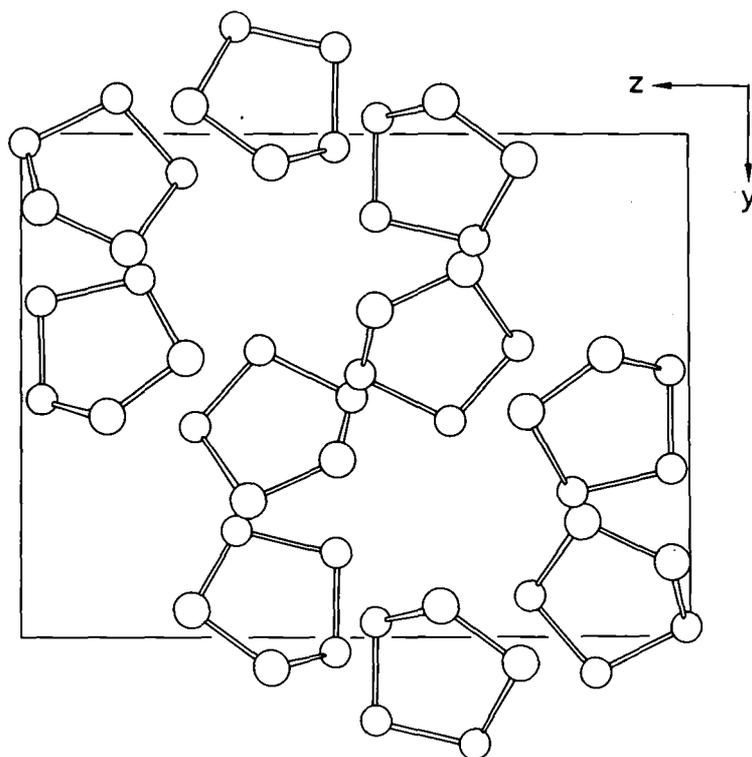


Abb. 2. Crystal structure of α - P_4S_3 : projection along [100]

Table II. Positional and thermal parameters of α -P₄S₃ at 293 K
(U_{ij} are in Å² and have been multiplied by 100)

	X-ray diffraction		Neutron		X-ray diffraction		Neutron		
	Crystal I	Crystal II	diffraction		Crystal I	Crystal II	diffraction		
Scale factor		0.827(1)	0.964(7)	Scale factor		0.827(1)	0.964(7)		
Atom P 11:	x	0.1344(2)	0.1344(1)	0.1348(4)	Atom P 21:	x	0.1349(2)	0.1348(1)	0.1347(4)
	y	0.7314(2)	0.7314(1)	0.7312(3)		y	0.0532(2)	0.0533(1)	0.0535(4)
	z	0.6622(1)	0.6622(1)	0.6618(3)		z	0.2540(1)	0.2539(1)	0.2539(3)
	U ₁₁	3.3(1)	3.69(4)	3.2(3)		U ₁₁	3.2(1)	3.48(4)	2.8(3)
	U ₂₂	4.6(2)	4.37(5)	4.4(2)		U ₂₂	6.9(2)	7.05(6)	7.1(3)
	U ₃₃	5.7(2)	5.70(6)	5.5(3)		U ₃₃	3.6(1)	3.42(4)	3.9(2)
	U ₁₂	0.6(1)	0.57(4)	0.6(2)		U ₁₂	0.1(1)	0.06(5)	0.0(2)
	U ₁₃	-0.4(1)	0.51(5)	0.7(2)		U ₁₃	-0.6(1)	-0.54(4)	-0.7(2)
	U ₂₃	1.5(1)	-1.48(4)	-1.5(2)		U ₂₃	0.1(1)	-0.01(4)	-0.1(2)
Atom P 12:	x	0.25	0.25	0.25	Atom P 22:	x	0.25	0.25	0.25
	y	0.5803(3)	0.5802(1)	0.5808(6)		y	0.2135(3)	0.2134(1)	0.2130(5)
	z	0.7411(2)	0.7414(1)	0.7413(4)		z	0.3222(3)	0.3224(1)	0.3222(4)
	U ₁₁	5.5(2)	5.72(8)	6.0(4)		U ₁₁	5.6(2)	5.56(8)	5.1(4)
	U ₂₂	6.5(3)	6.29(9)	6.2(4)		U ₂₂	3.9(2)	3.70(7)	3.5(3)
	U ₃₃	3.0(2)	2.91(6)	2.8(3)		U ₃₃	5.6(3)	5.47(8)	5.6(4)
	U ₁₂	0	0	0		U ₁₂	0	0	0
	U ₁₃	0	0	0		U ₁₃	0	0	0
	U ₂₃	0.2(1)	0.01(8)	-0.02(3)		U ₂₃	-1.2(2)	1.32(6)	1.3(3)
Atom P 13:	x	0.25	0.25	0.25	Atom P 23:	x	0.25	0.25	0.25
	y	0.5211(3)	0.5213(1)	0.5214(5)		y	-0.0310(3)	-0.0307(1)	0.9695(5)
	z	0.5066(2)	0.5065(1)	0.5068(4)		z	0.4696(2)	0.4693(1)	0.4687(4)
	U ₁₁	5.5(2)	5.46(8)	4.7(4)		U ₁₁	5.4(2)	5.57(8)	5.3(4)
	U ₂₂	3.3(2)	3.51(6)	3.4(3)		U ₂₂	3.7(2)	3.85(7)	3.5(3)
	U ₃₃	2.9(2)	3.06(6)	3.0(3)		U ₃₃	3.4(2)	3.29(6)	3.6(3)
	U ₁₂	0	0	0		U ₁₂	0	0	0
	U ₁₃	0	0	0		U ₁₃	0	0	0
	U ₂₃	0.3(2)	-0.49(5)	-0.2(3)		U ₂₃	-0.5(2)	0.46(5)	0.4(3)
Atom S 11:	x	0.0848(2)	0.0847(1)	0.0846(7)	Atom S 21:	x	0.0838(2)	0.0840(1)	0.0828(7)
	y	0.6474(2)	0.6474(1)	0.6477(6)		y	-0.0610(2)	-0.0611(1)	0.9390(6)
	z	0.5286(1)	0.5289(1)	0.5284(5)		z	0.3720(1)	0.3728(1)	0.3727(5)
	U ₁₁	4.1(1)	4.17(4)	3.2(4)		U ₁₁	4.3(1)	4.41(5)	4.1(4)
	U ₂₂	4.1(1)	4.23(4)	3.8(4)		U ₂₂	5.4(2)	5.48(5)	5.3(5)
	U ₃₃	5.4(1)	5.45(5)	6.1(4)		U ₃₃	4.9(1)	4.99(5)	5.3(4)
	U ₁₂	0.1(1)	0.14(4)	0.2(4)		U ₁₂	1.7(2)	-1.79(5)	-2.3(4)
	U ₁₃	1.8(1)	-1.81(4)	-1.6(4)		U ₁₃	0.5(1)	0.60(4)	0.5(4)
	U ₂₃	-0.1(1)	-0.03(4)	0.2(4)		U ₂₃	0.4(1)	-0.48(4)	-0.6(4)
Atom S 12:	x	0.25	0.25	0.25	Atom S 22:	x	0.25	0.25	0.25
	y	0.4306(3)	0.4300(1)	0.4309(8)		y	0.1669(3)	0.1667(1)	0.1674(9)
	z	0.6423(2)	0.6419(1)	0.6427(6)		z	0.4710(2)	0.4712(1)	0.4710(7)
	U ₁₁	5.7(2)	5.81(8)	6.5(7)		U ₁₁	6.1(2)	6.21(8)	5.2(7)
	U ₂₂	3.1(2)	3.20(6)	1.8(5)		U ₂₂	3.9(2)	3.86(7)	3.7(6)
	U ₃₃	4.9(2)	4.60(7)	3.6(6)		U ₃₃	4.2(2)	4.15(7)	5.2(6)
	U ₁₂	0	0	0		U ₁₂	0	0	0
	U ₁₃	0	0	0		U ₁₃	0	0	0
	U ₂₃	-1.2(2)	0.96(6)	1.4(5)		U ₂₃	1.2(2)	-1.27(6)	-1.2(6)

Table III. Agreement factors for α -P₄S₃ at 293 K

	X-ray diffraction		Neutron diffraction
	Crystall I	Crystall II	
Refinement based on	F	F	F
Weights used, ω	unit	$1/\sigma^2(F)$	unit
Minimized quantity	$\Sigma(F_o - F_c)^2$	$\Sigma w(F_o - F_c)^2$	$\Sigma(F_o - F_c)^2$
Rejection criterion	$I \leq 2\sigma(I)$	$F_o < 3.92\sigma(F_o)$	$I < 2\sigma(I)$
Number of observations	528	1283	540
Number of variables	73	73	74
$R_F = \frac{\Sigma F_c - F_o }{\Sigma F_o }$	0.025	-	0.035
$R_{FW} = \frac{\Sigma w F_o - F_c }{\Sigma w F_o }$	-	0.034	-
$g = \left(\frac{\Sigma w (F_o - F_c)^2}{N-p} \right)^{\frac{1}{2}}$	-	1.42	1.68

agreement between X-ray study on crystal II /8/ and neutron diffraction study is satisfactory. Positional parameters are practically the same for both investigations but anisotropic neutron thermal parameters are lower than that of X-ray investigation as expected.

References

- /1/ H. G. v. Schnering, Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements, ed. A. L. Reingold, Elsevier, New York (1977)
- /2/ W. Schmettow, H. G. v. Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977)
- /3/ W. Hönle, H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 440, 171 (1978)
- /4/ E. D. Stevens, P. Coppens, Acta Cryst. A32, 915 (1976)
- /5/ B. Rees, Acta Cryst. A32, 483 (1976)
- /6/ R. J. Nelmes, G. S. Pawley, Molecular Crystals and Liquid Crystals 19, 223 (1973)
- /7/ W. May, H. G. v. Schnering unpublished results (1978)
- /8/ T. Chattopadhyay, H. G. v. Schnering unpublished results (1979)

11. Bestimmung der Wasserstoff-Lagen von
 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$ mit Hilfe von Neutronenbeugung

O. Baumgartner^{a,b}, G. Heger^a, A. Preisinger^b

^a Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

^b Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie,
Technische Universität Wien

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$ besteht aus zwei Arten von Ketten aus $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_6$ -Oktaedern, die parallel zur c-Achse liegen (Abb. 1). In einer der Ketten sind diese Oktaeder über Kanten, in der anderen über Ecken miteinander verknüpft /1/. Vernetzungen zwischen den Ketten bestehen über O-D...O Wasserstoffbrückenbindungen. Die Schwefelatome liegen in den Hohlräumen zwischen den Ketten. Sie sind an die Wassermoleküle über O-D...S Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Da insbesondere über O-H...S Bindungen bisher wenig bekannt ist, war es nun die Aufgabenstellung, die Wasserstoffverteilung in dieser Verbindung mit Neutronenbeugung zu untersuchen.

Um die starke inkohärente Streuung der H-Atome zu vermeiden, wurde die voll deuterierte Verbindung verwendet. Der untersuchte Einkristall war ein Würfel mit 4 mm Kantenlänge von optischer Qualität. Um die daher zu erwartenden Extinktionseffekte zu reduzieren, wurde der Kristall in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

Tabelle I. Experimentelle Daten

$a = 9.338 \pm 0.019 \text{ \AA}$	$\sin\theta/\lambda_n \leq 0.768 \text{ \AA}^{-1}$
$c = 12.792 \pm 0.011 \text{ \AA}$	Anzahl der symmetrieunabhängigen
RG: $P4_322 - D_4^7$	Reflexe: 1291
$P4_122 - D_4^3$	Beobachtete Reflexe: 535
$z = 4$	Anzahl der Variablen: 139
$\lambda_n = 0.9203 \text{ \AA}$	$R_F = 0.043$

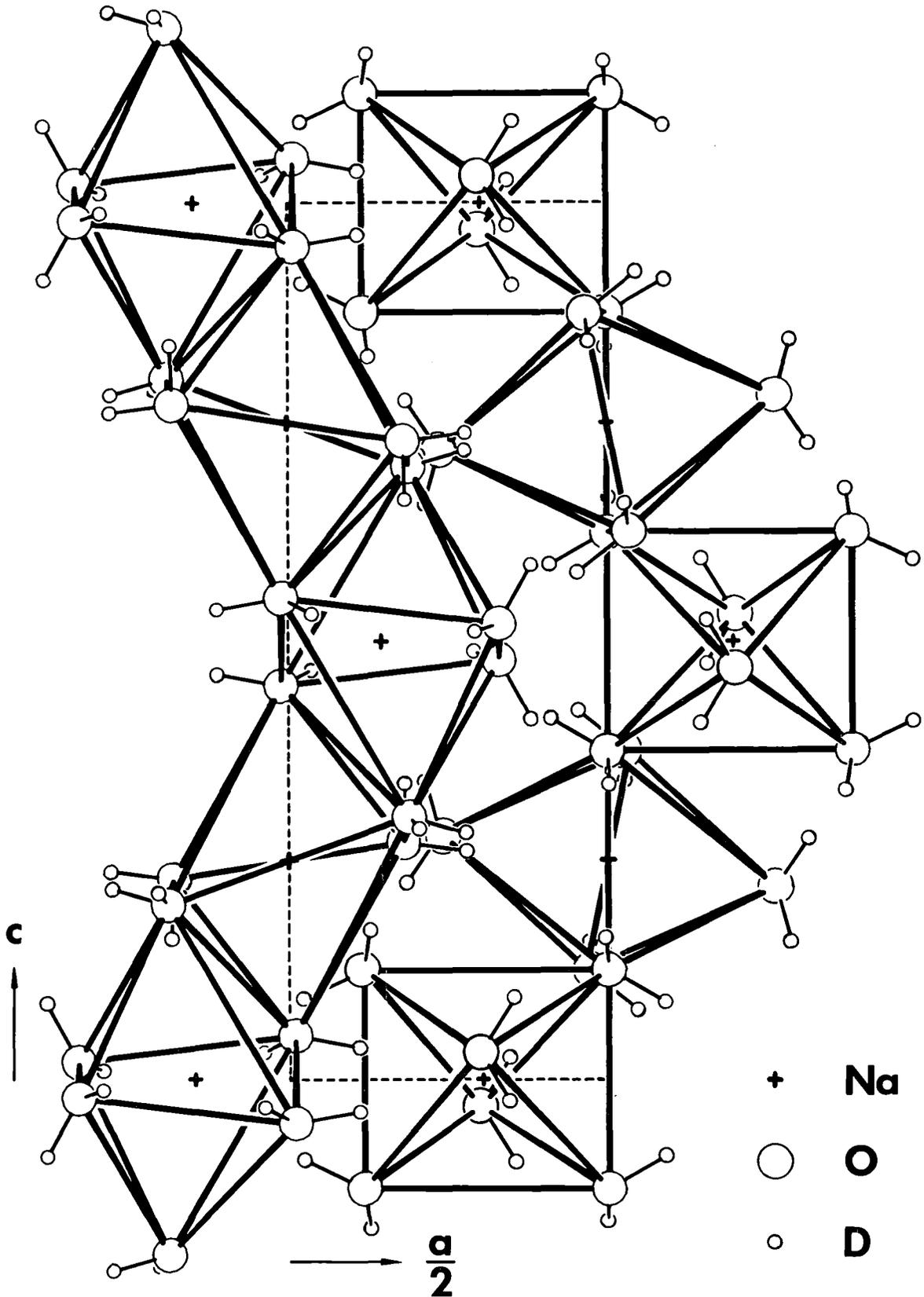


Abb. 1 Projektion der Struktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{D}_2\text{O}$ in Form von $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_6$ - Oktaedern auf (100). Die S-Atome zwischen den Oktaederketten sind nicht eingezeichnet.

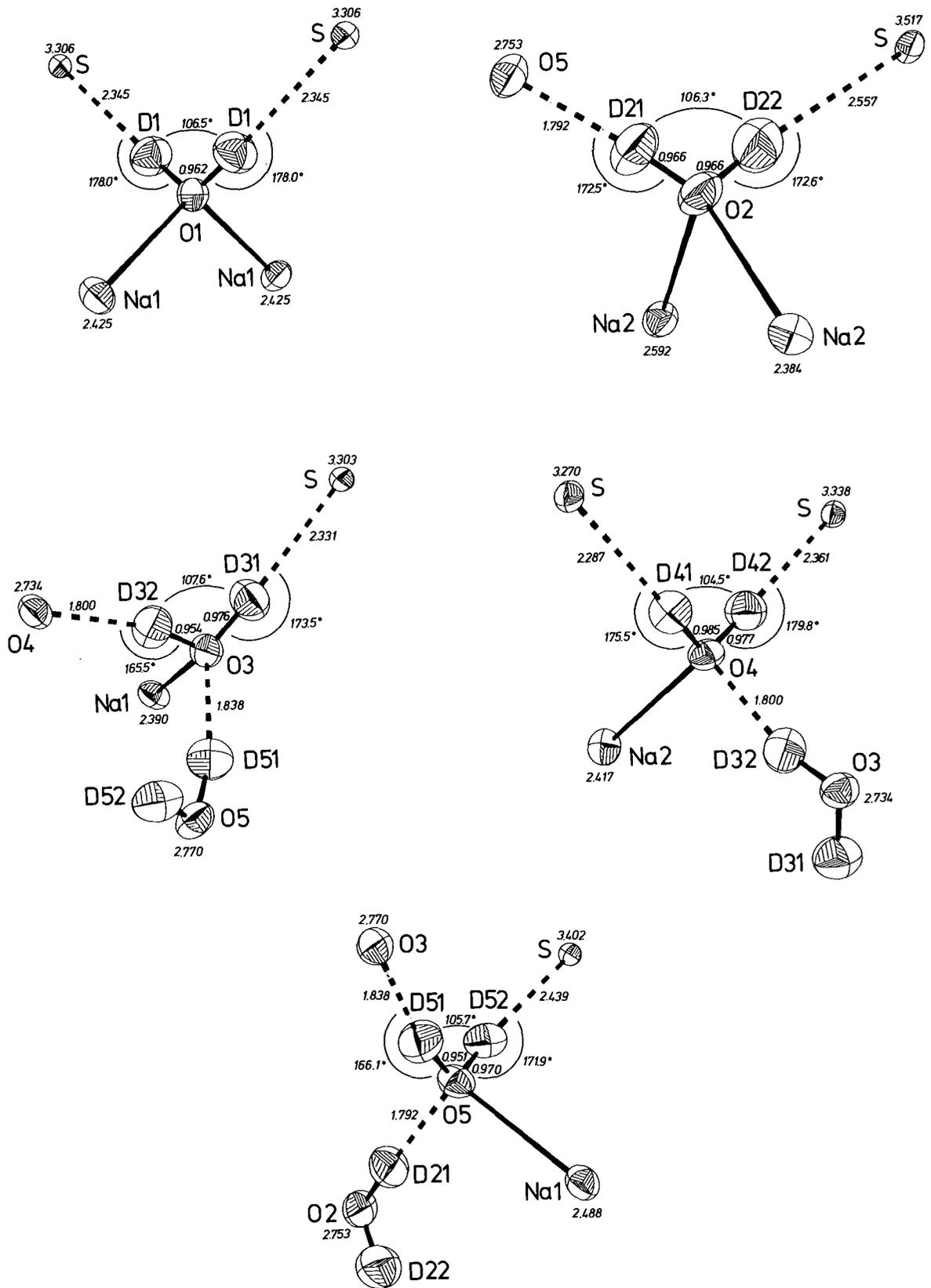


Abb. 2 Koordination der 5 symmetrieunabhängigen Wassermoleküle in $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{D}_2\text{O}$

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 mit ω -Scans (Tabelle I). Die so gewonnenen Meßdaten wurden unter Zugrundelegung der Atomparameter aus einer Röntgenstrukturanalyse /1/ und Streulängen von Köster /2/ mit dem Programmsystem X-Ray 76 /3/ ausgewertet. Die Verfeinerung des isotropen Extinktionskoeffizienten ($g = 0.83 \times 10^{-5}$), der Lage- und anisotropen Temperaturparameter ergab einen R_F -Wert von 4.3 %, wobei als Gewicht für die Fehlerquadrate $1/\sigma(F)^2$ eingesetzt wurde.

Die gefundenen S-, Na- und O-Lagen sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Bedlivy et al. /1/. Auch die Voraussagen über die Lagen der Wasserstoffatome wurden bestätigt. Wenn man die tetraedrische Umgebung der Wassermoleküle betrachtet, zeigt sich, daß 3 verschiedene D ... O und 6 D ... S Wasserstoffbrückenbindungen die Vernetzung der $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]$ - bzw. $[\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_4]$ -Oktaederketten und der Schwefelatome bewerkstelligen (Abb. 2). Die Bindungslängen und Winkel innerhalb der Wasserstoffbrücken entsprechen im Mittel den Werten, wie sie im Schlippe'schen Salz $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$ und in anderen Hydraten von Schwefelverbindungen /4/ auftreten (Tabelle II).

Tabelle II. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] innerhalb der Wassermoleküle und Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{D}_2\text{O}$

O1 - D1	0.962(6)	D51 ... O3	1.838(7)	O2 - D21 ... O5	172.5(6)
O2 - D21	0.966(8)	D32 ... O4	1.800(7)	O3 - D32 ... O4	165.5(6)
O2 - D22	0.966(8)	D21 ... O5	1.792(8)	O5 - D51 ... O3	166.1(6)
O3 - D31	0.976(7)				
O3 - D32	0.954(7)	<u>D ... O</u>	1.810		
O4 - D41	0.985(7)				
O4 - D42	0.977(7)				
O5 - D51	0.951(7)				
O5 - D52	0.970(7)				
<u>O - D</u>	0.967	D1 ... S	2.345(12)	O1 - D1 ... S	178.0(5)
		D22 ... S	2.557(9)	O2 - D22 ... S	172.6(6)
		D31 ... S	2.331(12)	O3 - D31 ... S	173.5(5)
D1 - O1 - D1	106.5(6)	D41 ... S	2.287(8)	O4 - D41 ... S	175.5(5)
D21 - O2 - D22	106.3(7)	D42 ... S	2.361(5)	O4 - D42 ... S	179.8(12)
D31 - O3 - D32	107.6(6)	D52 ... S	2.439(6)	O5 - D52 ... S	171.9(6)
D41 - O4 - D42	104.5(6)				
D51 - O5 - D52	105.7(6)	<u>D ... S</u>	2.387		

Referenzen

- /1/ D. Bedlivy, A. Preisinger, Z. Kristallogr. 121, 114 - 130 (1965)
- /2/ L. Koester, Springer Tracts in Modern Physics - Neutron Physics; Springer, Berlin (1977)
- /3/ J. M. Stewart, P. A. Machin, C. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck, H. Flack, Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland (1976)
- /4/ K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, Acta Cryst. B35, 19 - 25 (1979)

12. Genaue Bestimmung von Atomparametern an Harnstoff
(CO(NH₂)₂) und deuteriertem Harnstoff (CO(ND₂)₂)
mit Hilfe von Neutronenbeugung

H. Guth^a, W. Treutmann^a, C. Scheringer^a, E. Hellner^a,
G. Heger^{a,b}

^aSonderforschungsbereich 127 und Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Marburg

^bInstitut für Angewandte Kernphysik I, KfK

Für die einfache Molekülkristallstruktur von CO(NH₂)₂ bzw. CO(ND₂)₂ soll aufgrund von Röntgenbeugungsmessungen die Verteilung der Bindungselektronen studiert werden. Die Neutronenbeugungsuntersuchungen - insbesondere bei tiefen Temperaturen - dienen zur genauen Bestimmung der Lage- und der thermischen Parameter. Diese Parameter werden bei der Differenzsynthese der Elektronenverteilung verwendet.

Aus einer Serie von Neutronenbeugungsanalysen am undeuterierten und deuterierten Harnstoff /1/ wird hier über neue Untersuchungen an CO(NH₂)₂ bei 123 K und an CO(ND₂)₂ bei 293 K berichtet, die am automatischen Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 durchgeführt wurden. Weitere Messungen an deuteriertem Harnstoff bei tiefen Temperaturen sind in Vorbereitung (sowohl Röntgen- als auch Neutronenbeugung). Die wichtigsten experimentellen Daten zu den zwei Messungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Experimentelle Daten der Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bei 123 K und an $\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ bei 293 K.

Die Faktoren "n" für die Klassifizierung von beobachteten Reflexen wurde durch Analysen der Reflexprofile ermittelt. Der interne R_i -Wert für symmetrisch äquivalente Reflexe wurde nach der folgenden Formel berechnet: $R_i = \Sigma |\bar{I}_{hkl} - I_{hkl}| / \Sigma I_{hkl}$

	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bei 123 K	$\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ bei 293 K
Gitterkonstanten a, c [Å]	5.578 (5), 4.695 (5)	5.641 (5), 4.700 (5)
Neutronenwellenlänge λ_n [Å]	1.0200 (5)	1.0200 (5)
Meßbereich $\sin\theta/\lambda$ (max.) [Å ⁻¹]	0.8405	0.8416
gemessene Reflexe	640	830
symmetrisch unabhängige Reflexe	250	264
beobachtete Reflexe	244	238
n aus ($I_{\text{obs}} > n \cdot \sigma(I)$)	2.0	1.5
R_i -Wert nach Mittelung	0.030	0.036

Aufgrund der inkohärenten Streuung an den H-Atomen wird bei $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ die Intensität des abgebeugten Neutronenstrahls geschwächt. Eine experimentelle Bestimmung des effektiven Schwächungskoeffizienten ergab: $\mu = 2.3 \text{ cm}^{-1}$. Nach einer Absorptionskorrektur wurde über die Intensitäten der in der Raumgruppe $\bar{P}4_2m$ symmetrisch gleichwertigen Reflexe gemittelt. Der dabei erhaltene interne R-Wert $R_i = 0.030$ zeigt eine gute Übereinstimmung der Intensitäten von symmetrisch-äquivalenten Reflexen. Ausgangspunkt für die Modellverfeinerung mit Hilfe des X-RAY'76-Systems /2/ waren die Atomparameter aus früheren Strukturuntersuchungen an Harnstoff /1/. Bei der Verfeinerung wurden die Reflexintensitäten gemäß $w_{hkl} = 1/\sigma(I_{hkl})$ gewichtet. Mit anisotropen thermischen Parametern ergaben sich dabei die folgenden Gütefaktoren: $R_F = 0.033$ und $R_{FW} = 0.033$ (gewichteter R-Wert). Der mitverfeinerte isotrope Extinktionskoeffizient betrug $8.8 \cdot 10^{-7}$. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle IIa aufgelistet.

Beim deuterierten Harnstoff ($\text{CO}(\text{ND}_2)_2$) ist der inkohärente Anteil der Neutronenstreuung sehr klein; dementsprechend ist die Schwächung der Reflexintensitäten zu vernachlässigen. Bei der Mittelung über die Intensitäten von symmetrisch-äquivalenten Reflexen ergab sich ein interner R-Wert von 0.036. Dieser gegenüber der Messung an $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ etwas schlechtere Gütefaktor kann als Hinweis

Tabelle II. Atomparameter von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bei 123 K (a) und von $\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ bei 293 K (b)
 Die gelisteten Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind nach der Formel $T = \exp \left\{ - 2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot a_i^* \cdot a_j^* \right\}$ mit ($h_1, h_2, h_3 = h, k, l$; $a_1^*, a_2^*, a_3^* = a^*, b^*, c^*$) berechnet, haben die Dimensionen \AA^2 und sind mit dem Faktor 10^5 multipliziert.

		C	O	N	H1/D1	H2/D2
a) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bei 123 K	x	0.0	0.0	0.14445(3)	0.25576(9)	0.14140(10)
	z	0.32848(7)	0.59638(8)	0.17914(5)	0.28550(20)	-.03810(10)
	U_{11}	1637(8)	2200(10)	3370(9)	4630(30)	5090(30)
	U_{33}	1190(10)	1090(10)	1512(7)	3190(30)	1830(20)
	U_{12}	70(10)	370(20)	-1700(9)	-2290(30)	-1530(40)
	U_{13}	0	0	6(5)	-280(20)	220(20)
b) $\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ bei 293 K	x	0.0	0.0	0.14167(2)	0.25155(4)	0.13918(4)
	z	0.33222(4)	0.59705(5)	0.18199(3)	0.28409(6)	-.03108(5)
	U_{11}	3312(6)	4568(9)	6525(9)	7960(20)	7430(10)
	U_{33}	1392(6)	1430(8)	1987(5)	3910(10)	2363(8)
	U_{12}	44(8)	140(10)	-3415(8)	-4290(20)	-2710(20)
	U_{13}	0	0	6(3)	-312(6)	387(5)

auf anisotrope Extinktionseffekte gewertet werden. Dabei ist zu beachten, daß die $\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ -Kristalle sehr gute optische Qualität aufweisen und selbst eine thermische Behandlung durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff nur eine geringe Vergrößerung der Mosaikstruktur bewirkt.

Bei der Strukturverfeinerung mit dem X-RAY'76-System /2/ konnten bisher nur isotrope Extinktionseffekte berücksichtigt werden. Unter Verwendung von Einheitsgewichten $w = 1$ für alle Reflexe wurden daneben die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Mit einem isotropen Extinktionskoeffizienten von $2.6 \cdot 10^{-5}$ wurde ein Gütefaktor von $R_F = 0.051$ erreicht. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle IIb aufgelistet.

Eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung für die Beurteilung der Qualität der erhaltenen thermischen Parameter bietet ein sogenannter "Rigid Bond Test" /3/. Dabei wird angenommen, daß die thermischen Schwingungen zweier miteinander gebundener Atome in der Bindungsrichtung übereinstimmen - starre Bindung zwischen den Atomen. Dieses Kriterium ist, wie in Tabelle III gezeigt, für die hier angegebenen Temperaturparameter gut erfüllt.

Tabelle III. Differenzen der thermischen Schwingungen in Bindungsrichtung in \AA^2 . Entsprechende Werte sollen für Bindungen unter Beteiligung von Wasserstoff kleiner als 0.005\AA^2 und ansonsten kleiner als 0.001\AA^2 sein.

Bindungspartner	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bei 123 K	$\text{CO}(\text{ND}_2)_2$ bei 293 K
C - O	0.00098	0.00038
C - N	0.00052	0.00018
N - H1/D1	0.00563	0.00495
N - H2/D2	0.00332	0.00398

Referenzen

- /1/ D. Mullen, E. Hellner, W. Treutmann, C. Scheringer, S. Klein, G. Heger, Eleventh International Congress of Crystallography, Warszawa, Poland (1978)
- /2/ J. M. Steward, "The X-RAY System, Version of 1976", Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland (1976)
- /3/ F. L. Hirshfeld, Acta Cryst. A32, 239 (1976)

13. Bestimmung der Wasserstofflagen in 1,4 Dicyanbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$) bei 293 K

H. Guth^a, G. Heger^{a,b}, U. Drück^a

^a Sonderforschungsbereich 127 und Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg

^b Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

Im Rahmen des Studiums von Bindungselektronendichten bei einfachen Molekülkristallen wurde mit Neutronenbeugungsuntersuchungen an p-Dicyanbenzol

(C₆H₄(CN)₂) begonnen. Aus der Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur /1/ ergab sich eine kleine Elementarzelle mit einem Volumen von 166 Å³ mit nur einer Formeleinheit. Die niedrige Symmetrie vom Raumgruppentyp P $\bar{1}$ ist für die Auswertung der Differenzelektronendichten günstig, da symmetrieeerzeugte Störungen sich nicht stark auswirken können. Neben dem Vorhaben der Bestimmung der durch die paraständigen Cyanogruppen deformierten Elektronendichteverteilung in den C-C-Bindungen des Benzolringes sollten mit einer ersten Neutronenbeugungsanalyse bei Raumtemperatur die Strukturparameter der Wasserstoffe genau bestimmt werden.

Mit einem 2 x 3 x 0.6 mm³ großen Einkristall wurden auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 integrale Reflexintensitäten (2 x symmetrisch äquivalent) mit der ω -Scan-Technik aufgenommen. Die experimentellen Details sind in Tabelle I zusammengestellt.

Der effektive lineare Schwächungskoeffizient aufgrund der inkohärenten H-Streuung wurde experimentell zu $\mu = 1.01 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Mit diesem Wert wurde eine Absorptionskorrektur der gemessenen Reflexintensitäten durchgeführt. Als Gütefaktor der Meßdaten wurde bei der Mittelung der absorptionskorrigierten Intensitäten ein interner R-Wert $R_i = 0.024$ ermittelt.

Tabelle I. Experimentelle Daten der Neutronenbeugungsuntersuchung
an p-Dicyanbenzol

Neutronenwellenlänge	$\lambda_n [\text{Å}]$	0.9211(5)
Gitterkonstanten:		
a, b, c	[Å]	3.847(3), 6.585(4), 7.322(5)
α, β, γ	[°]	114.50(10), 93.59(8), 96.93(8)
Meßbereich $\sin\theta/\lambda$ (max.)	[Å ⁻¹]	0.8066
lin. Schwächungskoeffizient μ	[cm ⁻¹]	1.01
R _i -Wert für symmetrisch äquivalente Reflexe		0.024
symmetrisch unabhängige Reflexe		1402
beobachtete Reflexe		690
Anzahl der Variablen		65
R _F -Wert der Verfeinerung		0.054

Tabelle II. Atomparameter von p-Dicyanbenzol bei einem Auswertestand von $R_F = 0.054$

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 Dimensionen \AA^2 und sind mit dem Faktor 10^4 multipliziert.

Atom	C1	C2	C3	C7	N	H1	H2
x	0.1348(2)	0.1240(2)	-.0100(3)	0.2571(3)	0.3635(3)	0.2456(8)	-.0151(9)
y	0.3673(1)	0.5962(1)	0.7292(1)	0.6977(2)	0.7798(2)	0.2693(4)	0.9061(4)
z	0.0869(1)	0.2032(1)	0.1176(1)	0.4147(1)	0.5837(1)	0.1558(4)	0.2101(4)
U_{11}	405(4)	341(4)	441(4)	434(4)	739(17)	859(17)	982(19)
U_{22}	385(3)	378(3)	334(3)	417(4)	556(4)	535(10)	421(8)
U_{33}	348(3)	294(3)	347(3)	319(3)	338(3)	625(12)	536(11)
U_{12}	98(3)	59(3)	86(3)	59(3)	104(4)	185(10)	171(10)
U_{13}	-10(3)	-3(2)	-1(3)	-11(3)	-101(3)	-99(11)	-72(11)
U_{33}	179(3)	138(3)	129(3)	144(3)	138(3)	331(9)	121(8)

Ausgehend von den Atomparametern der Röntgenstrukturanalyse /1/ wurde eine Strukturverfeinerung mit Hilfe des X-RAY'76-Systems /2/ durchgeführt. Neben Skalierungsfaktor und isotropem Extinktionskoeffizienten ($g = 5.7 \cdot 10^{-5}$) wurden dabei für alle Atome Lage und anisotrope Temperaturparameter verfeinert. Die bisherigen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Für die C-C-Abstände innerhalb des Benzolringes wurde ein mittlerer Wert von 1.393 \AA und für den C-C-Abstand vom Benzolring zur Cyanogruppe ein Wert von 1.438 \AA erhalten. Der C-N-Bindungsabstand in der Cyanogruppe beträgt 1.149 \AA . Die zwei verschiedenen C-H-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und haben einen mittleren Wert von 1.080 \AA .

Insgesamt konnte bei dieser Verfeinerung das aus Röntgenuntersuchungen ermittelte Strukturmodell /1/ weitgehend bestätigt werden. Durch die genaue Bestimmung der Wasserstoffparameter erhält man eine verbesserte Beschreibung des p-Dicyanbenzol-Moleküls bezüglich Bindungsabständen und -winkeln.

Referenzen

- /1/ U. Drück, W. Littke, Acta Cryst. B34, 3095 - 3096 (1978)
- /2/ J. M. Steward, "The X-RAY System, Version of 1976". Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland (1976).

14. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen im NiAs-Typ-System MnSb-CrSb *

W. Reimers^a, E. Hellner^a, W. Treutmann^a, G. Heger^b

^a Institut für Mineralogie der Universität Marburg

^b Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

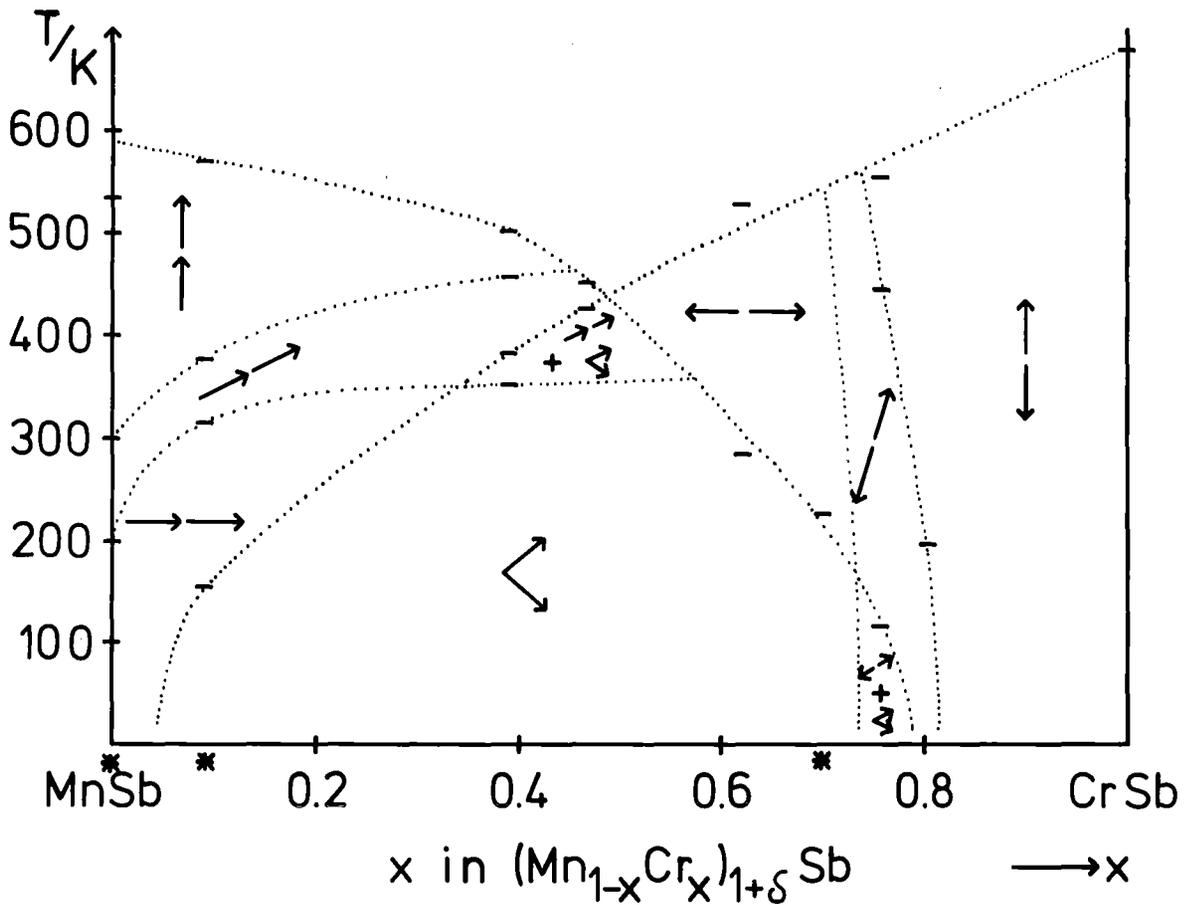
Zur Aufstellung eines detaillierten magnetischen Phasendiagramms des Systems $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 1$)/1/ (Raumgruppe: $P6_3/mmc$) wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der nach der Bridgman-Stockbarger-Methode gezüchteten Proben wurde durch kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelt /2/.

Magnetische Phasengrenzen wurden mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten bestimmt. Die vergleichende Analyse von magnetischen Beiträgen zu ausgewählten Reflexen als Funktion der Temperatur erlaubt die Bestimmung von magnetischen Übergangstemperaturen und gibt Hinweise auf die Art der jeweils vorliegenden magnetischen Momentanordnung. Momentgröße und die Orientierung der magnetischen Momente relativ zueinander und relativ zur kristallographischen c-Achse für eine spezielle Temperatur erhält man aus der Auswertung eines kompletten Neutronenbeugungsdatensatzes.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung an verschiedenen Proben sind im magnetischen Phasendiagramm für das System MnSb-CrSb zusammengefaßt (Abb. 1). Das magnetische Phasendiagramm zeigt, daß die kollineare, antiferromagnetische Struktur mit Spinachse $\parallel c$ des Endgliedes CrSb bis zu einer 20 %igen Mn Substitution erhalten bleibt. Der Übergang von Para- zu Antiferromagnetismus in diesem Gebiet ist mit einer starken, anisotropen magnetischen Austauschwechselwirkung verknüpft, die für den CrSb-Fall zu einer Kontraktion der c-Gitterkonstante um 3,3 % /3/ führt. Aufgrund dessen sind die Mn-Gastatome bezüglich ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften weitgehend an das CrSb-Wirtsgitter angepaßt. Die mit zunehmendem Mn-Gehalt einhergehende Aufhebung der Magnetostraktion, sichtbar an dem Kurvenverlauf der c-Gitterkonstante über der Mn-Konzentration, führt für die Zusammensetzung $(\text{Cr}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})\text{Sb}$ schließlich zu einem nahezu isotropen Antiferromagneten.

*

Die Arbeit wird gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie



- * Samples with $\delta \neq 0$
- Magnetic transition temperature
- \uparrow Ferromagnet, spin axis $\parallel c$
- \nearrow Ferromagnet, spin axis inclined to c
- $\rightarrow\rightarrow$ Ferromagnet, spin axis $\perp c$
- ∇ Canted ferromagnet
- \updownarrow Antiferromagnet, spin axis $\parallel c$
- \nwarrow Antiferromagnet, spin axis inclined to c
- \leftrightarrow Antiferromagnet, spin axis $\perp c$

Abb. 1. Magnetisches Phasendiagramm für das System MnSb-CrSb

Weitere Mn-Substitution liefert magnetische Momentanordnungen, die man qualitativ als Überlagerung der magnetischen Strukturen des reinen MnSb und einer antiferromagnetischen Anordnung mit Spinachse geneigt zu \underline{c} , bzw. $\perp \underline{c}$ verstehen kann. Das magnetische Verhalten des Mittelbereichs des Systems kann deshalb in Form von zwei verschiedenen magnetischen Kopplungen, deren Richtungen der leichten Achsen jeweils temperaturabhängig sind, diskutiert werden.

Dies kann insbesondere anhand der $(\text{Cr}_{0,39}\text{Mn}_{0,61})\text{Sb}$ -Probe gezeigt werden; hier findet man bei hohen Temperaturen eine ferromagnetische Struktur des MnSb-Typs mit Spinachse $\parallel \underline{c}$, bei tiefen Temperaturen eine Kantung der Momente in $z = 0$ und $z = 1/2$ in der hexagonalen Basal-Ebene und folglich dazwischen eine gekantete Momentanordnung mit Spinachse geneigt zur [001]-Richtung. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß jeweils beide T-Metalle gemeinsam die betreffende magnetische Struktur aufbauen.

Referenzen

- /1/ W. J. Takei et al., Phys. Rev. 129, 2008 (1963)
- /2/ E. Hellner et al., Conf. on Neutron Scattering, Gatlinburg, p. 71 (1976)
- /3/ H. Nagasaki et al., J. Phys. Chem. Sol. 30, 2405 (1969)

15. Temperaturschwingungen der Fluorionen und kritische Fluktuationen in RbCaF_3

M. Müllner, H. Jex, J. Maetz, E. Scheich

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt

Schon in unseren früheren Untersuchungen temperaturabhängiger struktureller Parameter von RbCaF_3 /1,2/ haben wir auf die starke Anisotropie $B_{11}(\text{F}) = B_{22}(\text{F}) \gg B_{33}(\text{F})$ und die großen Absolutwerte von $B_{11}(\text{F}) = B_{22}(\text{F})$ der

kristallographischen B-Werte ($B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$) der Fluorionen hingewiesen. Wir haben jetzt zusätzliche, ergänzende Meßreihen ausgewertet vorliegen, die besonders den Temperaturbereich um den kubisch-tetragonalen Phasenübergang um 197 K erfassen.

Den Flurionen kommt in Zusammenhang mit dem Phasenübergang besondere Bedeutung zu, da der Ordnungsparameter der tetragonalen Tieftemperaturphase durch den Drehwinkel $\langle \phi \rangle$ der CaF_6 -Oktaeder bestimmt ist. Fluktuationen des Ordnungsparameters $\sqrt{\langle \phi^2 \rangle}$ werden sich daher - ein starres CaF_6 -Oktaeder unterstellt - in Anomalien der mittleren Schwingungsamplituden äußern, da

$$B_{11}(F) = B_{22}(F) = 8 \pi^2 \left(\frac{a}{2}\right)^2 \langle \phi^2 \rangle$$

ist, wobei a die Gitterkonstante bedeutet.

Denken wir uns daher den Debye-Waller Koeffizienten der Fluorionen aus zwei Anteilen zusammengesetzt. Der erste Beitrag beschreibt das normale Temperaturverhalten der Gitterschwingungen $\langle u^2 \rangle \sim T$ (in der Hochtemperaturnäherung) und der zweite Anteil $\langle u_{\text{crit}}^2 \rangle$ das kritische Verhalten in der Nähe von T_0 . Dieser Anteil wird bestimmt durch Schwingungsbeiträge aus der Umgebung der soft mode am R-Punkt der kubischen Brillouinzone. Abb. 1 zeigt diesen Beitrag. Man beobachtet einen signifikanten Peak bei T_0 . Alle anderen B-Faktoren ($B(\text{Rb})$, $B(\text{Ca})$ und auch $B_{33}(F)$!) sind in diesem Temperaturbereich glatt /3,4,5/. Meissner und Binder /6/ haben allgemein einen derartigen Peak theoretisch vorhergesagt auf den Zusammenhang der Linienbreiten bei EPR-Experimenten im slow motion regime hingewiesen. Wir haben erstmals diesen Peak im Neutronendiffraktionsexperiment gemessen.

Aus dem Vergleich zwischen Ordnungsparameter und Fluktuationen läßt sich der kritische Bereich unterhalb T_0 abschätzen. Der Abb. 2 entnehmen wir, daß etwa zwischen 175 K $< T < 197$ K die Fluktuationen des Ordnungsparameters $\sqrt{\langle \phi^2 \rangle}$ seinen eigenen Betrag $\langle \phi \rangle$ übersteigen. Dieser Bereich ist in Übereinstimmung mit NMR-Experimenten /7/, in denen nicht klassische kritische Effekte für $T > 165$ K beobachtet wurden, und EPR-Experimenten /8/ in denen der kritische Bereich mit $T > 168$ K gefunden wurde.

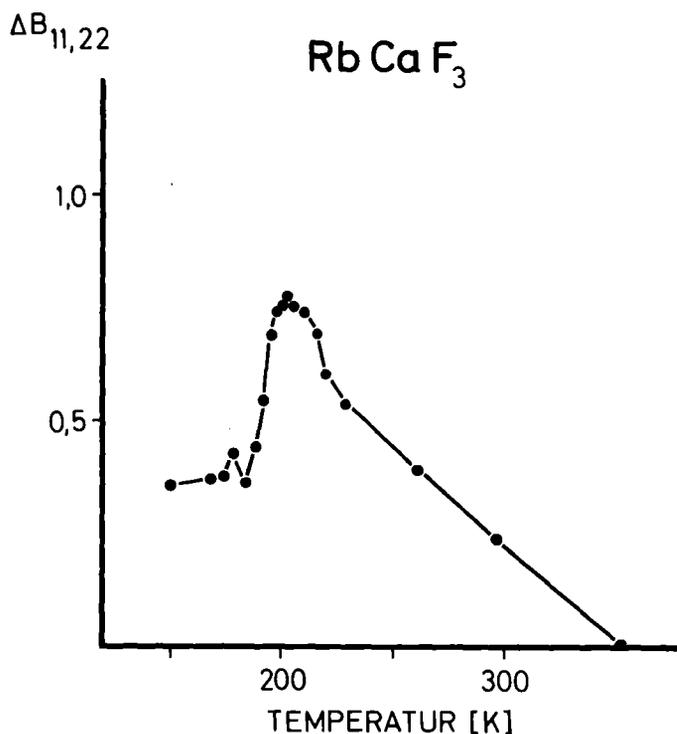


Abb. 1. Kritischer Anteil am Debye-Waller Koeffizienten des Fluors in RbCaF_3
 $\Delta B_{11}(\text{F}) = \Delta B_{22}(\text{F}) = 8\pi^2 \langle u_{\text{crit}}^2 \rangle$; aus mehreren Meßreihen gemittelte Werte.

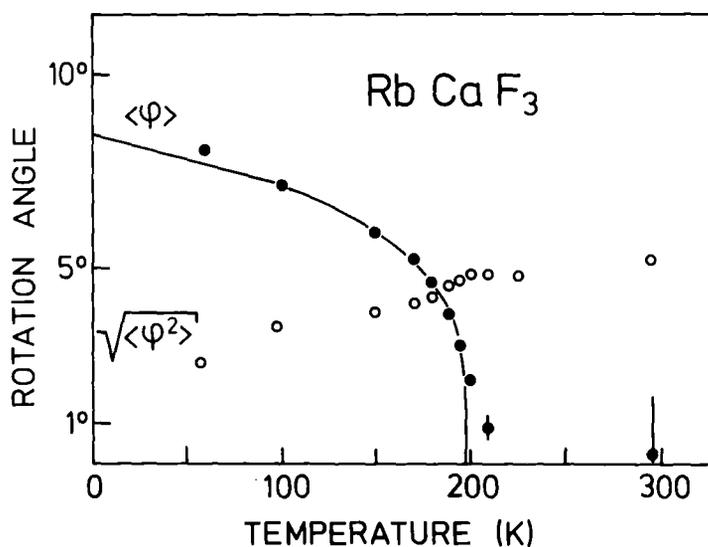


Abb. 2. Ordnungsparameter $\langle \phi \rangle$ und Fluktuationen $\sqrt{\langle \phi^2 \rangle}$ in RbCaF_3 als Funktion der Temperatur. Die Daten wurden mit Neutronendiffraktion an domänenunbeeinflussten! Pulverdiagrammen gewonnen.

Referenzen

- /1/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, *phys. stat. sol.* a50, K117 (1978)
- /2/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, *KfK Report* 2719, 29 (1978)
- /3/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, *IKF-Report* 38, 71 (1978)
- /4/ E. Scheich, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt (1979)
IKF-Report D 255
- /5/ H. Jex, J. Maetz, M. Müllner, *Phys. Rev.* (1979), eingereicht
- /6/ G. Meissner, K. Binder, *Phys. Rev.* B12, 3948 (1975)
- /7/ S. V. Bhat, P. P. Mahendroo, *Solid State Commun.* 30, 129 (1979)
- /8/ F. A. Modine, E. Sonder, W. P. Unruh, C. B. Finch, R. D. Westbrook,
Phys. Rev. B10, 1623 (1974)

16. Der strukturelle Phasenübergang von $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$

M. Müllner^a, J. Maetz^a, H. Jex^a, W. Assmus^b, R. Takke^b

^a *Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt*

^b *Physikalisches Institut der Universität Frankfurt*

Das Studium struktureller Instabilitäten von Metall-Legierungen hoher d-Band Dichte ist von besonderer Bedeutung für die Supraleitung. Der pseudobinäre Supraleiter $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ hat einen kubisch tetragonalen Phasenübergang bei einer Temperatur, welche stark von der Konzentration x abhängt. Wir haben in Fortsetzung früherer Arbeiten /1/ die Konzentrationen $x = 0.75$ und $x = 0.89$ im Temperaturbereich $20 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ untersucht. Da der Phasenübergang zu einer Domänenbildung führt, sind Pulvermessungen für eine Strukturbestimmung allein geeignet. Unsere Rietveld-Auswertung an den neu präparierten Proben zeigte, daß wir jetzt Beugungsdiagramme ohne Textur vorliegen haben. Die beiden untersuchten Legierungen bilden in der Hochtemperaturphase eine CsCl-Struktur mit gewichteter Streulänge für $\text{Ag}_x\text{In}_{1-x}$. An diesen Proben wurde die Struktur der tetragonalen Tieftemperaturphase ermittelt /2/. Wir finden die Raumgruppe $I4/m (C_{4h}^4)$. Die Bewegung der Atome beim kubisch-tetragonalen Phasenübergang ist in Abb. 1 dargestellt. Die Atomlagen des Modells

sind in Tabelle I beschrieben. ϵ und δ sind die temperaturabhängigen Ordnungsparameter der tetragonalen Phase. Die Analyse der Verschiebung zeigt, daß ein softening der M-Punkte der kubischen Brillouinzone vorliegt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit neuesten Ultraschallmessungen zum Phononsoftening /3/ und inelastischer Neutronenstreuung zur Messung der Phononendispersion in der kubischen Brillouinzone /4/.

Die Gitterkonstantenaufspaltung, die Ordnungsparameter und die individuellen mittleren Schwingungsamplituden wurden im Temperaturbereich von $20\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ bestimmt.

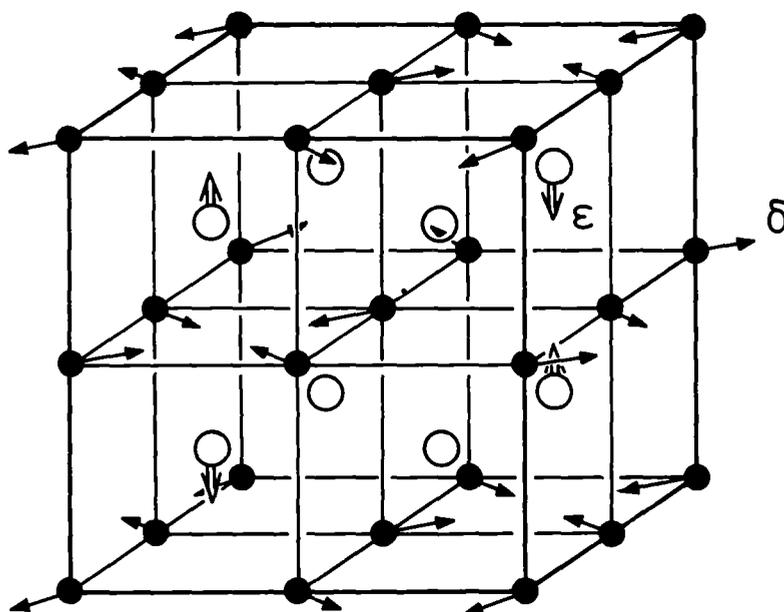


Abb. 1. Bewegung der Atome von $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ beim kubisch-tetragonalen Phasenübergang; ● = La, ○ = $\text{Ag}_x\text{In}_{1-x}$

Tabelle I. Atomlagen der Tieftemperaturphase von $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$

Atom	Position	x	y	z
La	(4d)	0	1/2	1/4
La	(4e)	0	0	1/4- ϵ
$\text{Ag}_x\text{In}_{1-x}$	(8h)	1/4+ δ	1/4+ δ	0

Referenzen

- /1/ M. Müllner, B. Lüthi, W. Assmus, KfK Report 2719, 39 (1978)
- /2/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, W. Assmus, R. Takke,
Frühjahrstagung Festkörperphysik, Münster 1979
Verhandl. DPG VI 14, 247 (1979)
- /3/ W. Assmus, R. Takke, R. Sommer, B. Lüthi, J. Phys. C11, L575 (1978)
- /4/ K. Knorr, B. Renker, B. Lüthi, W. Assmus, R. Takke,
Frühjahrstagung Festkörperphysik, Münster 1979
Verhandlg. DPG VI 14, 248 (1979)

17. Untersuchung der Tieftemperaturphasen von RbCaF_3

J. Maetz, M. Müllner, H. Jex

Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt

RbCaF_3 kristallisiert im Perowskitgitter. Das kubische Gitter (Raumgruppe O_h^1) vollführt bei ca. 197 K einen Übergang in eine tetragonale Phase (Raumgruppe D_{4h}^{18}), deren strukturelle Parameter von uns mit Neutronenpulverdiffraktometrie untersucht wurden /1,2/. Doch auch diese Phase bleibt bei weiterem Abkühlen nicht stabil; es gibt Hinweise auf zwei weitere Phasenübergänge unterhalb 50 K /3/. Strukturelle Daten sind noch nicht bekannt. An Hand von Raman-Messungen /3/ existieren Vorschläge für einen Übergang der Raumgruppe entsprechend $D_{4h}^{18} \rightarrow D_{2h}^{17}$ oder $D_{4h}^{18} \rightarrow D_{4h}^5$ und mögliche Bewegungen der CaF_6 -Oktaeder. Die Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung resultieren aus der Domänenbildung von Einkristallen /4/ bereits beim kubisch-tetragonalen Phasenübergang bei $T_0 \approx 197$ K. Wir haben daher strukturelle Probleme von RbCaF_3 stets an Pulverproben untersucht und unsere Messungen jetzt auf die Tieftemperaturphase zwischen 20 und 50 K ausgedehnt. Es wurden Pulverdiagramme bei $T = 20, 30, 35, 40, 45$ und 50 K aufgenommen. Unsere bisherigen Auswertungen zeigen - eine tetragonale Zelle unterstellt - in diesem Temperaturbereich ein Ansteigen der beiden tetragonalen Gitterkonstanten und einen Sprung im Volumen (s. Abb. 1 in /1/), der auf einen Phasenübergang erster Ordnung hinweist. Dieses Resultat ist konsistent mit EPR-Experimenten, die

eine tetragonale Symmetrie und eine breite Hysterese andeuten. Die Analyse unserer Messungen ist für die Angabe eines Strukturmodells noch nicht abgeschlossen.

Referenzen

- /1/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, KfK Report 2719, 29 (1978)
- /2/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, phys. stat. sol. a 50, K117 (1978)
- /3/ A. J. Rushworth, J. F. Ryan, Solid State Commun. 18, 1239 (1976)
- /4/ J. Maetz, M. Müllner, H. Jex, K. Peters, Solid State Commun. 28, 555 (1978)

18. Neutron Diffraction Study of NpO_2 Single Crystals

A. Boeuf^a, J. M. Fournier^b, G. Heger^c, L. Manes^d,
J. Rebizant^a, F. Rustichelli^a, J. C. Spirlet^d

^a Commission of the European Communities, Joint Research, Centre Ispra
Establishment, Physics Division Group at Institut Laue-Langevin,
Grenoble

^b DRF/PHS, C.E.N. Grenoble

^c Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK

^d Commission of the European Communities, Joint Research Centre,
Karlsruhe

NpO_2 , a face-centered cubic fluoride type crystal, undergoes a transition at 25 K which has been investigated by magnetic susceptibility (χ) measurement. A peak was found at 25 K suggesting an antiferromagnetic transition /1,2/. This result is in agreement with a specific heat measurement (C_p) /3/ which shows a λ peak at the same temperature. However, two independent attempts /4,5/ failed to detect magnetic ordering in NpO_2 powders by neutron diffraction. Furthermore

the investigation of the temperature dependence of the resonance line width revealed a broadening below 25 K. This broadening is consistent with a magnetic hyperfine field at ^{237}Np nucleus of approximately 40 kOe. If we assume that the hyperfine field is roughly proportional to the electronic moment, the magnetic moment is estimated to be of the order of $0.01 \mu_B$, much less than 1 % of the paramagnetic moment /6/.

As seen above the susceptibility and heat capacity measurement suggested an antiferromagnetic transition which has not been found either by neutron powder diffraction or by Mössbauer effect measurement. An alternative explanation could be the occurrence of a Jahn-Teller effect (J.T.E.) in the solid at 25 K with a distortion of the oxygen sublattice as in UO_2 /7/. Even in absence of magnetic transition a J.T.E. may give rise to effects in the magnetic susceptibility χ vs. T curve which can be interpreted wrongly in terms of magnetic transition. The J.T.E. could also produce a contribution to the specific heat curve. The Jahn-Teller explanation without antiferromagnetic transition would therefore be consistent with all results on NpO_2 listed above. The aim of the neutron diffraction study was to investigate this transition.

Some small NpO_2 single crystals (0.5 mm^3) which were prepared for the first time at the Transurium Institut were mounted on specially built Al-capsules in order to carry out neutron diffraction experiments at the four circle diffractometer P110 of FR-2-reactor. Despite the very small dimension of the crystals, it was possible to collect reflections even of very low intensity. It was found that the crystal had high extinction. The size of the crystal employed seems therefore optimal, between the two opposite requirements of sufficiently high intensity of the reflections and sufficiently low extinction.

The first results of the study of the transition at 25 K are the following:

- 1) no magnetic ordering is found in the single crystal consistent with the results mentioned above. The detection limit has been brought down to $0.25 \mu_B$ f.u (in former studies, $0.4 \mu_B$ f.u).
- 2) no oxygen sublattice distortion was observed inside the experimental limits. To study the assumed Jahn-Teller distortion we looked for superstructure Bragg peaks (mixed parity reflections which are forbidden when oxygen is in a perfect fluorite position). Two possible internal rearrangement modes of the oxygen sublattice were considered. The first one corresponds to a deformation mode having the $E_u + E_{2u}$ symmetry. It leads to superstructure reflections

with one even and two odd indices. The second corresponds to a deformation mode having the $T_{2g} + T_{1g}$ symmetry. It leads to superstructure reflections with one odd and two even indices as it has been observed in UO_2 . In our experiment no superstructure Bragg peaks could be observed below the transition temperature. It can be estimated that if this transition corresponds to a displacement of the oxygen sublattice this displacement is not higher than 0.07 \AA .

3) finally a determination of the temperature factors for oxygen and Neptunium has been done at different temperatures. Table I reports the preliminary evaluated thermal factors B_{Np} for Neptunium and B_O for oxygen. It appears that whereas the Np atoms show a low mobility above and below the transition temperature, the mobility of O atoms increases by approaching the transition temperature and then decreases abruptly below the transition temperature.

Table I. A first evaluation of the thermal factors of Np (B_{Np}) and O (B_O) around the transition temperature $T_t = 25 \text{ K}$.

	B_{Np}	B_O
T = 293 K	0.01	0.056
T = 50 K	0.01	0.298
T = 16 K	0.01	0.0086

Referenzen

- /1/ J. W. Ross, D. J. Lam, J. Appl. Phys. 38, 1451 (1967)
- /2/ D. J. Lam et al. in "The Actinides-Electronic structure and related properties "Vol I eds. A. J. Freeman and J. B. Darby Jr. Academic Press, p. 109 (1974)
- /3/ E. F. Westrum Jr., J. B. Hatcher, D. W. Osborne, J. Chem. Phys. 21, 419 (1953)
- /4/ L. Heaton, M. H. Mueller, J. M. Williams, J. Phys. Chem. Solids 28, 1651 (1967)
- /5/ D. E. Cox, B. C. Frazer, J. Phys. Chem. Solids 28, 1649 (1967)
- /6/ J. M. Friedt, J. Rebizant, unpublished results (1977)
- /7/ J. Faber, G. H. Lander, Phys. Rev. B14, 1151 (1976)

19. Reduction of extinction effects by thermal treatment of highly perfect sample crystals

G. Heger^a, W. F. Kuhs^b

^a *Institut für Angewandte Kernphysik I, KfK*

^b *Institut für Kristallographie der Universität Freiburg*

Due to the perfection of sample crystals extinction effects may occur in scattering experiments. Especially diffraction data may be suffered by either a weakening of strong reflections or an increase of intensity by "Umweganregung" above all at higher scattering angles. In the case of neutron diffraction large sample crystals of typical 20 mm^3 volume are used and thus extinction problems become rather serious. Discrepancies of reflection intensities in the order of some 100 % are possible. These drastic effects cannot be corrected with satisfactory accuracy even by sophisticated correction programs. It is often found in structure analysis using sample crystals of high perfection that thermal parameters are strongly influenced while positional parameters are almost unchanged.

For the Cu^+ ionic conductor $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ we have shown how to reduce severe extinction effects by thermal treatment. $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ single crystals grown by chemical vapour transport methods are of optical quality /1/. A complete structure analysis at room temperature was performed using an untreated tetrahedrally shaped crystal of 31 mm^3 volume. With this sample up to six symmetrically equivalent reflections were measured * (space group: $F\bar{4}3m$) and an internal reliability factor R_i of 0.046 was obtained (see Table Ib). R_i is a measure of the agreement between intensities of symmetry equivalent reflections and thus of a measured data set. A value between 0.02 and 0.04 should be achieved normally.

The structure refinement using the "X-RAY 76" program system /2/ yields a rather high coefficient g_{iso} of isotropic extinction /3/. While the positional parameters were in good agreement with the X-ray results, distinct deviations were found for the thermal parameters.

* All measurements were performed on the automatic four-circle neutron diffractometer P110/FR2.

Table I. Demonstration of extinction effects

Table Ia. Comparison of the integral intensity of selected reflections of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

(h k l)	integral intensity		deviations %
	untreated	quenched	
(2 2 2)	24538	63998	+161
(4 4 0)	20734	49372	+138
(4 0 0)	17024	38598	+127
(8 0 0)	11517	20269	+ 76
(12 8 8)	404	369	- 9*
(18 2 0)	1073	898	- 16*
(16 8 2)	429	291	- 32*
(15 5 3)	356	150	- 58*

*the negative deviations indicate reflections with "Umweganregung"

Table Ib. Comparison of internal reliability factors R_i , isotropic extinction coefficients g_{iso} , and selected thermal parameters U ($\times 100 [\text{\AA}^2]$) of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

	untreated	quenched
$R_i = \frac{\sum I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} }{\sum I_{hkl}}$	0.046	0.025
g_{iso}	8.0×10^{-2}	5.8×10^{-6}
U(P)	1.22	1.50
U(S1)	1.73	1.95
U(S2)	2.09	2.20
U(Br)	2.98	3.05

Table Ic. Influence of thermal treatment on the integral intensities of the symmetry equivalent (222), $(\bar{2}\bar{2}\bar{2})$, $(2\bar{2}\bar{2})$, and $(\bar{2}\bar{2}2)$ reflections

number of quenching cycles	integral intensity					
	(222)	$(\bar{2}\bar{2}\bar{2})$	$(2\bar{2}\bar{2})$	$(\bar{2}\bar{2}2)$	$(\bar{2}2\bar{2})$	R_i
O(untreated)	13388	9514	8439	9397	10185	0.157
1	27373	27801	22475	28811	26615	0.078
2	29503	29610	25514	30971	28900	0.059
3	31266	32320	27121	33119	30957	0.062
4	32357	31945	27470	32922	31174	0.059

To reduce the massive extinction effects, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystals were quenched in liquid N_2 . $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ shows a structural phase transition at 268 K accompanied with strong lattice deformations /4/. The crystal shape at lower temperatures is almost preserved due to a formation of microdomains. The phase transition is reversible but the quenched crystals lose their transparency and show internal cracks. To study the influence of the thermal treatment on the reflection intensities directly, a $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal was mounted in the Eulerian cradle of P110. The intensities of the symmetry equivalent (222) , $(\bar{2}22)$, $(2\bar{2}2)$, and $(2\bar{2}\bar{2})$ reflections are given in Table Ic. At any quenching cycle the $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal stayed about 50 sec at a temperature of 77.4 K. The thermal treatment was repeated four times until the reflection intensities remain unchanged. As shown in Table Ic the intensity of the $(\bar{2}22)$ reflection was raised by a factor of 3.06 and the agreement between different symmetrically equivalent (222) reflections was improved from 15.7 % to 5.9 %.

Using the quenched CuPS_5Br sample crystal of the first measurement the data collection was repeated and R_1 was improved to 0.025. The evaluation of this data set yields an extinction coefficient g four orders of magnitude lower compared with the first analysis. A comparison of selected intensities, reliability factors, extinction coefficients and thermal parameters for the two measurements are given in Table Ia and Ib. Only with the second data set a meaningful evaluation involving higher order thermal parameters was possible. In this way the anharmonic atomic motions of the Cu^+ ionic conductor $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ could be analysed /5/.

References

- /1/ W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, Mat. Res. Bull. 11, 1115 (1976)
- /2/ J. M. Stewart (Editor). The X-ray System Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland (1976)
- /3/ A. C. Larson, in Crystallographic Computing (ed. F. R. Ahmed), Munksgaard, Copenhagen (1970)
- /4/ F. W. Kuhs, Dissertation (Universität Freiburg, (1978)
- /5/ W. F. Kuhs, G. Heger, Proc. of the Int. Conf. on Fast Ion Transport in Solids; Lake Geneva, Wisconsin, USA (1979)

20. Projekt P111 : Photographische Methoden *

D. Hohlwein, F.W. Schulz

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Der Aufbau des Projekts wurde im letzten Jahresbericht beschrieben. Laue und Drehkristallaufnahmen können seit September 1978 routinemäßig durchgeführt werden. Zur Verfügung stehen eine Zylinderkamera mit Radius 31 mm und eine flache Filmkassette (Filmgröße 10 x 10 cm). Letztere kann mit Hilfe einer optischen Bank zwischen 2 und 20 cm vom Kristall entfernt unter variablem Beugungswinkel positioniert werden. Für Temperaturen bis 200° C ist ein untergrundfreier Ofen vorhanden.

Für Kristalle mit ca. 10 mm³ Volumen und ca. 6 Å Gitterkonstanten sind etwa folgende Belichtungszeiten notwendig: Laue Aufnahmen in Vorwärtsrichtungen 10 Minuten, Drehkristallaufnahmen ($\lambda = 0.92 \text{ \AA}$ und 2.4 \AA) mit 10° Schwenkwinkel 10 Stunden.

Mit stehenden monochromatischen Aufnahmen können auch sehr schwache Intensitäten registriert werden. So konnten z.B. die diffusen Ebenen in KNbO₃, die von 1.5 THz Phononen herrühren, mit einer Belichtungszeit von 2 Tagen deutlich beobachtet werden.

Die Laue Methode war von großer Hilfe für die Bestimmung der optimalen Zuchtbedingungen von plastischen Kristallen aus der Flüssigkeit. Kristalle von guter Qualität und einem Volumen bis zu 40 mm³ wurden direkt am Meßplatz gezüchtet.

Weiterhin untersuchten wir die diffuse Streuung von C₂Cl₆ in der plastischen Phase sowie von einigen anderen Substanzen.

Überstruktureflektive in einem magnetischen Mischkristallsystem konnten von einer Marburger Benutzergruppe entdeckt werden.

* Diese Arbeit wurde vom BMFT unter der Projekt Nr. 03 - $\frac{41}{45}$ A 03 $\frac{P}{I}$ gefördert.

21. Strukturverfeinerung von C_2Cl_6 in der orthorhombischen Phase /1/ *

D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Die Struktur von orthorhombischen Hexachloräthan wurde für die Temperaturen 294 und 140 K verfeinert. Bei Zimmertemperatur wurden 983 symmetrieunabhängige Reflexe mit dem Diffraktometer P110 gemessen. Mit diesen Daten wurde ein $R(F)$ von 0.066 erzielt. Bei 140 K wurden 793 symmetrieunabhängige Reflexe am Projekt P32 gemessen. Die Verfeinerung ergab ein $R(F)$ von 0.056.

Abb. 1 zeigt die anisotropen Schwingungsellipsoide der Atome eines Moleküls bei Raumtemperatur. Die Form der Ellipsoide deutet auf eine ausgeprägte Libration des Moleküls hin. Deshalb wurden die Temperaturparameter umgerechnet in drei Tensoren \underline{T} , \underline{L} und \underline{S} , welche die Translation, Libration und korrelierte Translation-Libration des Gesamtmoleküls beschreiben /2/. Dazu wurde das Programm TLS6 /3/ benutzt. Tabelle I zeigt die Resultate. Die Tensoren beziehen sich auf ein Koordinatensystem mit Ursprung im Molekülzentrum und Achsen parallel zu den Kristallachsen. Die Transformation erwies sich als sinnvoll. Die größte Differenz zwischen einem thermischen Parameter U_{ij} und dem Wert, der sich aus den 'Rigid Body' Parametern ergibt ist 0.004 \AA^2 .

In erster Näherung führt das Molekül isotrope Drehschwingungen aus mit einem Librationswinkel von 5° bei Zimmertemperatur und 3° bei 140 K. Libration und Translation sind praktisch entkoppelt.

Ein Hinweis auf Orientierungsfehlordnung wurde nicht gefunden. Das deutet darauf hin, daß die starke diffuse Streuung in Pulverspektren allein auf die thermische Bewegung der Moleküle zurückzuführen ist.

* Diese Arbeit wurde vom BMFT unter der Projekt Nr. 03 - $\frac{41}{45}$ A 03 $\frac{P}{I}$ gefördert.

Tabelle I. Rigid body analysis of the thermal movement

T [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]	T11	T22	T33	T12	T13	T23
294 K	41 (1)	30 (1)	45 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
140 K	14 (0.4)	7 (0.4)	11 (0.4)	0 (0.3)	0 (0.7)	0 (0.7)
L [DEGREE ²]	L11	L22	L33	L12	L13	L23
294 K	25 (2)	22 (2)	30 (2)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
140 K	8 (0.5)	7 (0.5)	11 (0.5)	0 (2.5)	0 (0.3)	0 (2.5)
S [RAD· $\text{\AA} \times 10^4$]	S11	S12	S13	S23	S32	S33
294 K		-4 (4)	33 (4)	12 (4)	15 (4)	
140 K		-3 (1)	12 (1)	-1 (1)	3 (1)	

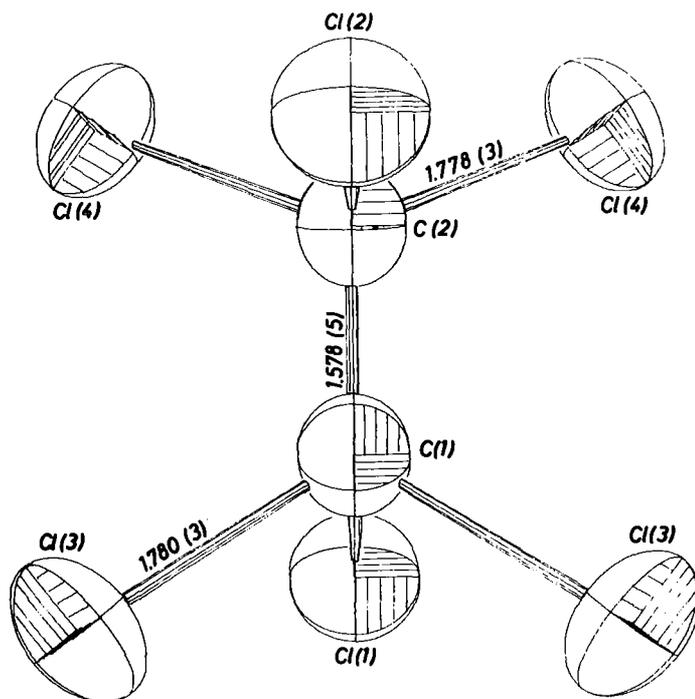


Abb. 1. C_2Cl_6 Molekül bei Raumtemperatur

Referenzen

- /1/ D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl, Acta Cryst. B, im Druck
- /2/ V. Schomaker, K.N. Trueblood, Acta Cryst. B24, 63 (1968)
- /3/ K. N. Trueblood, P. Gantzel, TLS6 program, unpublished
Dep. of Chem., Univ. California, Los Angeles (1977)

22. C_2Cl_6 : Die plastische und die flüssige Phase *

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

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Hexachloräthan, C_2Cl_6 , tritt in drei kristallinen Phasen auf: In einer orthorhombischen bei $T < 43.6^\circ C$, in einer manchmal als monoklin bezeichneten, die aber noch nicht bestätigt ist, bei $43.6^\circ C < T < 71.1^\circ C$, und in einer plastischen Phase zwischen $71.1^\circ C$ und dem Schmelzpunkt bei $185^\circ C$. Die Substanz hat die für Molekülkristalle mit einer rotationsfehlgeordneten Phase typischen Eigenschaften: Eine kompakte, kugelähnliche Molekülform (genauer: die Cl_6 -Gruppe ist ein trigonales Antiprisma), hohen Dampfdruck, kleine Schmelzentropie.

Wir haben Streudaten der flüssigen Phase und Pulveraufnahmen der plastischen Phase näher untersucht: Abb. 1. Die beiden breiten Maxima bei $\sin\theta/\lambda = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ und 0.37 \AA^{-1} treten nahezu ungeändert in beiden Phasen auf: Sie gehen auf die Streuung durch Einzelmoleküle zurück, die in der Flüssigkeit willkürlich (in $\Omega = 4\pi$), im plastischen Zustand anisotrop verteilt sind. Letzteres folgt aus der anisotropen diffusen Röntgenstreuung von Einkristallen /2/. Das erste, relativ schmale Maximum in Flüssigkeitsspektren ist durch die Molekül-Molekül-Korrelation bedingt: Der daraus berechnete intermolekulare Abstand ist 7.1 \AA . In der plastischen Phase sind die Moleküle rotationsfehlgeordnet: Aus der Molekülsymmetrie folgt, daß das Dipolmoment verschwindet. Ausrichtende anisotrope Kräfte rühren also nur vom Quadrupol- oder von höheren Multipolmomenten her. Die Auswertung der extrem stark gedämpften Braggstreuung mit Hilfe von symmetrieangepaßten Funktionen $K_{lm}(\Omega)$ /3/ ergibt, daß zum Beispiel bei $T = 94.5^\circ C$ nur 3 nicht-triviale Funktionen K_{lm} einen Beitrag liefern: K_{41} für die C- und die Cl-Verteilung und K_{61} für die Cl-Verteilung. Abb. 2 zeigt in einer stereographischen Projektion die ermittelte Streudichteverteilung, und zwar auf Oberflächen von Kugeln mit den Radien: Molekülschwerpunkt - Kohlenstoff und Molekülschwerpunkt - Chlor.

* Diese Arbeit wurde vom BMFT unter der Projekt Nr. 03 - $\begin{matrix} 41 \\ 45 \end{matrix}$ A 03 $\begin{matrix} P \\ I \end{matrix}$ gefördert.

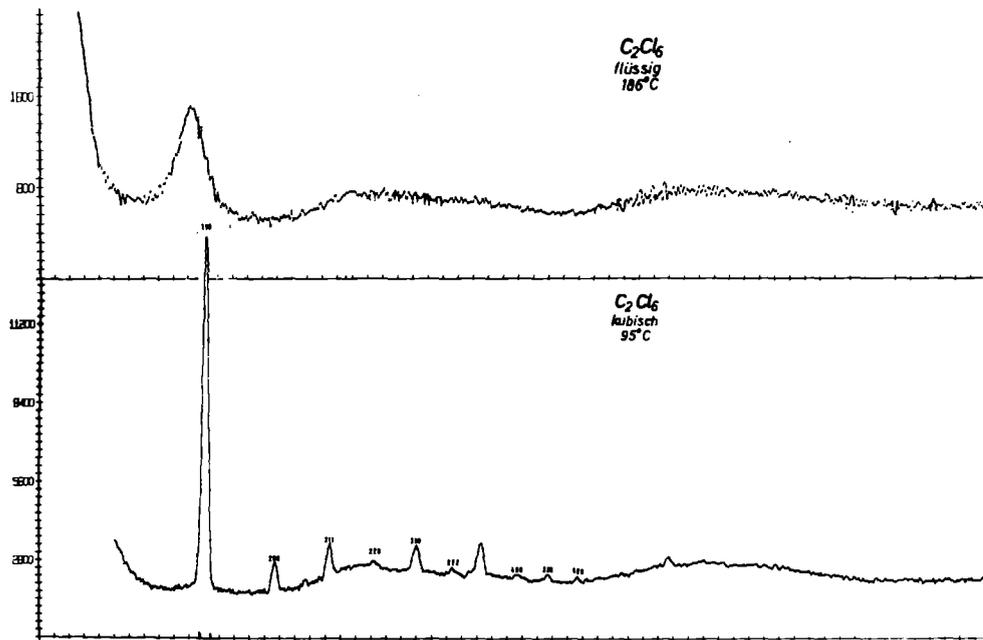


Abb. 1. Neutronenspektren der flüssigen und plastischen Phase

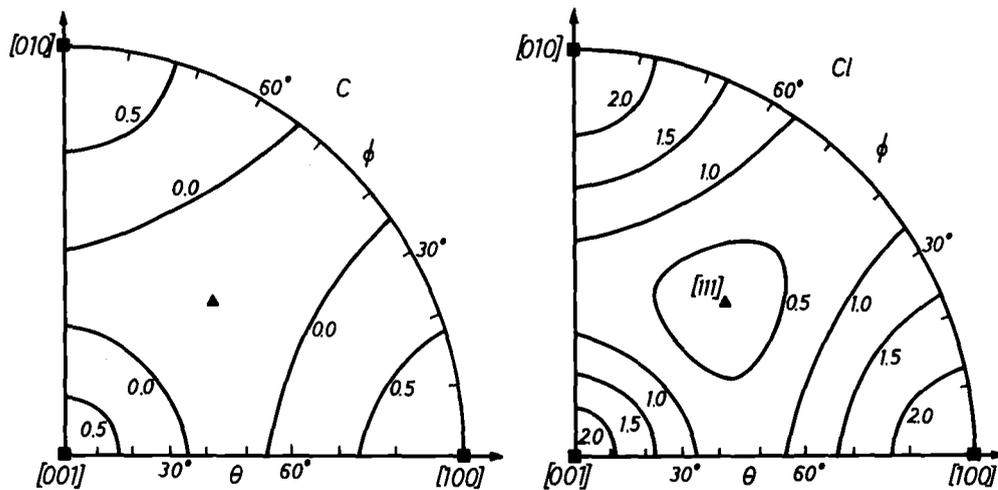


Abb. 2. Winkelabhängiger Anteil der Streudichtevertelung auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius R

a) für Kohlenstoff
 $R = 0.78 \text{ \AA}$
 $c_4 = 3.66$

b) für Chlor
 $R = 2.13 \text{ \AA}$
 $c_4 = 0.91$ $c_6 = -0.26$

Referenzen

- /1/ D. Hohlwein, W. Nägele, W. Prandl; vorausgehender Bericht
- /2/ P. Gerlach, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1979)
- /3/ W. Press, A. Hüller, Acta Cryst. A29, 252 (1972)

23. Neutronenbeugungsuntersuchungen an amorphen Proben aus dem System Cu-Zr.

P. Lamparter, S. Steeb

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

An drei amorphen Cu-Zr Proben mit den Konzentrationen 57 At.% Cu, 60 At.% Cu und 62 At.% Cu wurden Neutronenbeugungsexperimente am Pulverdiffraktometer P14/FR2 durchgeführt, deren Auswertung zur Zeit im Gange ist.

24. Neutronenbeugungsuntersuchungen an amorphen Proben aus dem System Cu-Pb.

P. Lamparter, S. Steeb

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

Von vier Schmelzen aus dem System Cu-Pb mit den Konzentrationen 35 At.% Cu, 65 At.% Cu, 87,3 At.% Cu und 100 At.% Cu wurden die Intensitätskurven und die dazugehörigen Eichkurven ermittelt. Die Auswertung der am Pulverdiffraktometer P14/FR2 durchgeführten Experimente ist zur Zeit im Gange.

25. Zur Kristallstruktur von NaNO_3

H. Weitzel, S. Göttlicher

Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Durch neue Röntgenbeugungsuntersuchungen am NaNO_3 /1/ hat sich ergeben, daß die NO_3 -Gruppe in dieser Verbindung nicht eben ist. Vorhergegangene Neutronenbeugungsexperimente fanden diese jedoch eben /2/.

Wir haben Pulver- und Einkristallexperimente mit Neutronenbeugung an dieser Verbindung durchgeführt und finden die alten Neutronenbeugungsexperimente beim gegenwärtigen Stand der Auswertung bestätigt. Die Resultate zeigt Tabelle I.

Tabelle I. Atomparameter von NaNO_3 in $\bar{R}3c$

	/2/	hier		/2/	hier
O: x_O	0.2450(2)	0.2440(2)	Na: β_{11}	0.0229	0.0297(9)
y_O	0	0	β_{33}	0.0017	0.0019(1)
z_O	1/4	1/4			
β_{11}	0.0238	0.0280(4)	N: β_{11}	0.0187	0.0224(4)
β_{22}	0.0387	0.0459(8)	β_{33}	0.0016	0.0018(0)
β_{33}	0.0029	0.0030(1)			
β_{12}	0.0193	0.0230(-)			
β_{13}	-0.0023	-0.0018(1)			
β_{23}	-0.0046	-0.0036(-)			

Die Auswertungen werden fortgesetzt, um zu einer endgültigen Aussage über die Gestalt der NO_3 -Gruppe und die Bindungseffekte im NaNO_3 zu gelangen.

Referenzen

- /1/ S. Göttlicher, C. D. Knöchel, Z. Kristallogr. 148, 101-105 (1978)
/2/ G. L. Paul, A. W. Pryor, Acta Crystallogr. B28, 2700-2702 (1972)

26. Kristallstrukturverfeinerung von Euxenit,
 $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$

H. Weitzel^a, H. Schröcke^b

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

^b *Institut für Kristallographie und Mineralogie, Abteilung physiko-chemische Mineralogie, der Universität München*

In einer früheren Arbeit /1/ sind die Kristallstrukturparameter von Columbiten $MeNb_2O_6$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni) und $MnTa_2O_6$ verfeinert worden. In diesen Verbindungen nehmen die Me-Ionen Gitterplätze in Oktaederlücken ein, die verhältnismäßig regulär sind. In dieser Arbeit soll der Frage nachgegangen werden, wie sich die Gestalt der Oktaederlücken beim Einbau des y^{3+} -Ions als eines Vertreters der Seltenen Erde-Ionen ändert. In Abb. 1 ist ein Neutronenbeugungspulverdiagramm der Verbindung $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ dargestellt. Mit dem PERNOD-Programm /2/ wurde eine Profilanalyse durchgeführt. In Abb. 1a sind die bisher bekannten Parameter von Aleksandrov /3/ für die Berechnung des Profils verwandt, in Abb. 1b jedoch die als Resultat dieser Arbeit erhaltenen Parameter /4/.

In Abb. 2 zeigt die Koordinationspolyeder des Me-Ions für $MnNb_2O_6$ /1/, $CaNb_2O_6$ (zweimal) /3/ und $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ (diese Arbeit und /4/). Man kann dem Columbit $MnNb_2O_6$ die Koordinationszahl [6] und dem Euxenit $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ die Koordinationszahl [8] zuordnen. Dann bildet der Fersmit $CaNb_2O_6$ ein Zwischenglied zwischen den beiden anderen Substanzen, was man durch eine Koordinationszahl [6+2] ausdrücken kann. Wie stark die dichten Kugelpackungen, einhergehend mit diesen Polyederverzerrungen, ihre Gestalt verändern, zeigt Abb. 3. Dargestellt ist jeweils eine Schicht von Sauerstoffionen zwischen den Me^{2+} - und Me^{6+} - bzw. Me^{3+} - und Me^{5+} -Ionen. Deutlich erkennt man den regelmäßigen Aufbau dieser Schicht beim $FeNbO_4$ /5/ und $MnNb_2O_6$ /1/ und die Verzerrung dieser Schicht beim $CaNb_2O_6$ /3/ und insbesondere beim $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ (diese Arbeit und /4/) und $M'-YTao_4$ /6/.

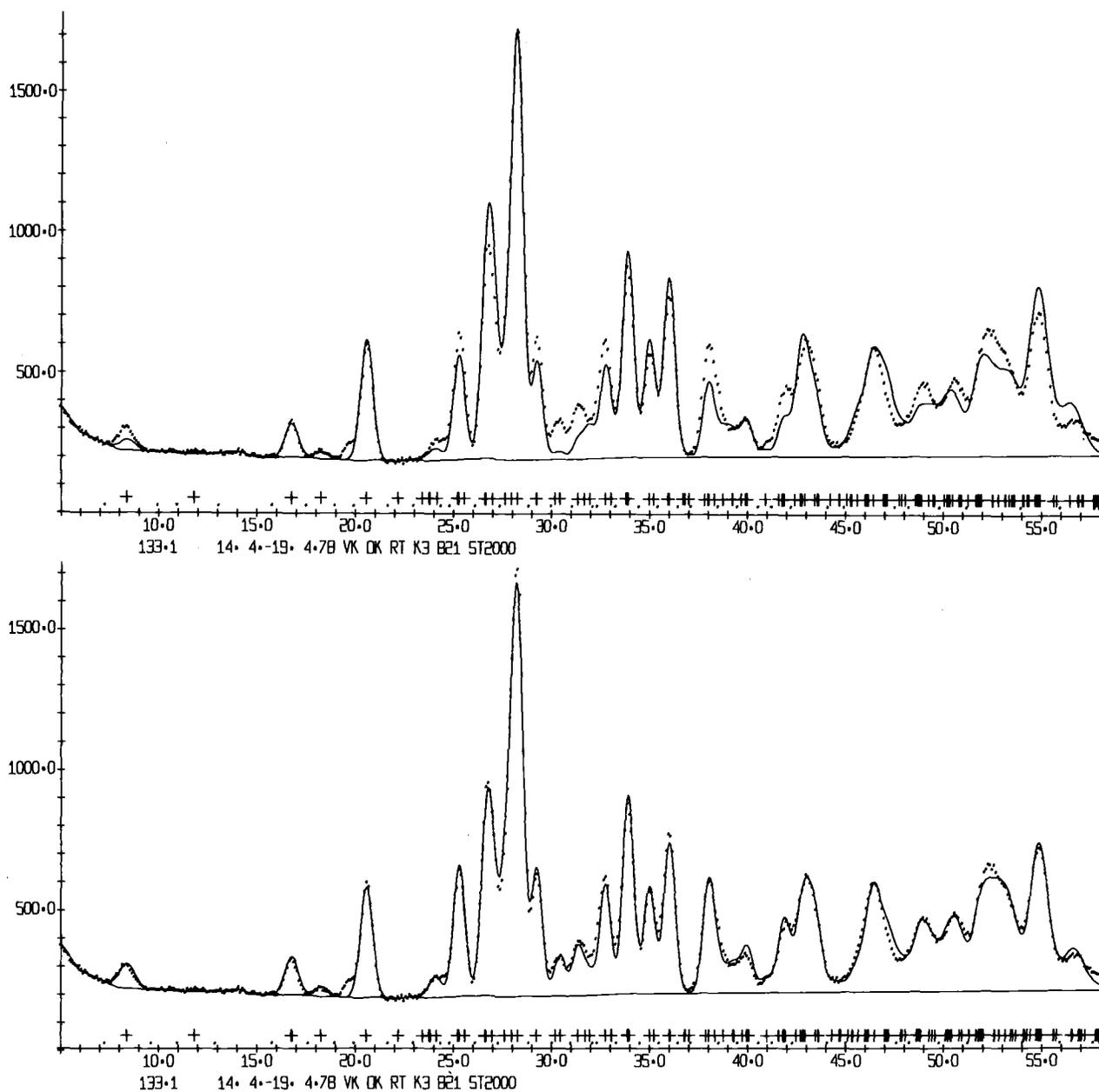


Abb. 1a,b. Neutronenbeugungspulverdiagramm von $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$. Die Punkte stellen die Meßwerte, die durchgezogene Linie das berechnete Profil dar a) mit den bisherigen Parametern /3/ und b) mit den Parametern dieser Arbeit /4/. Die untere, durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexlagen.

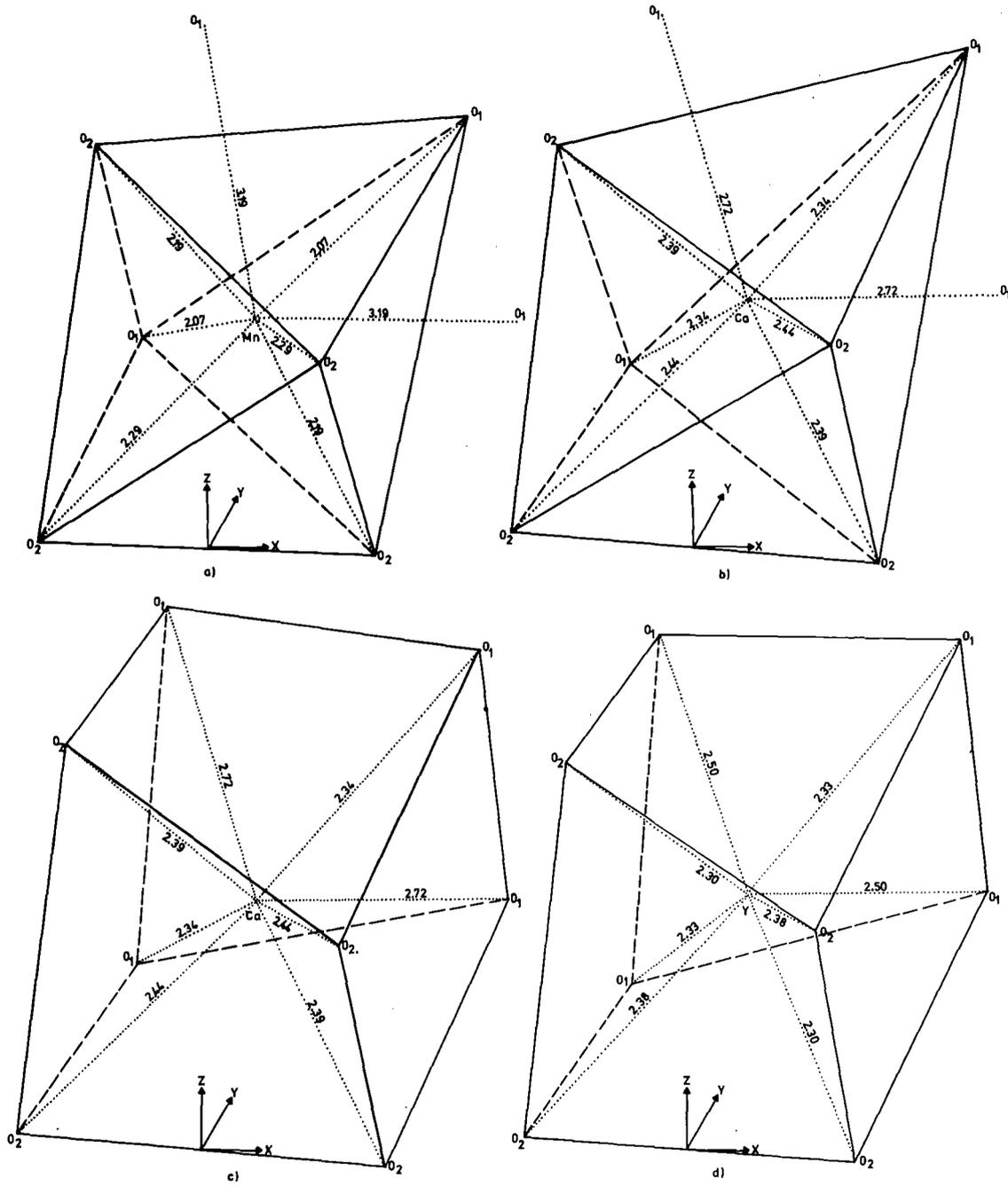


Abb. 2a,b,c,d. Me^{2+} - bzw. Me^{3+} -Koordinationspolyeder von a) $MnNb_2O_6$
 b,c) $CaNb_2O_6$ und d) $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$.

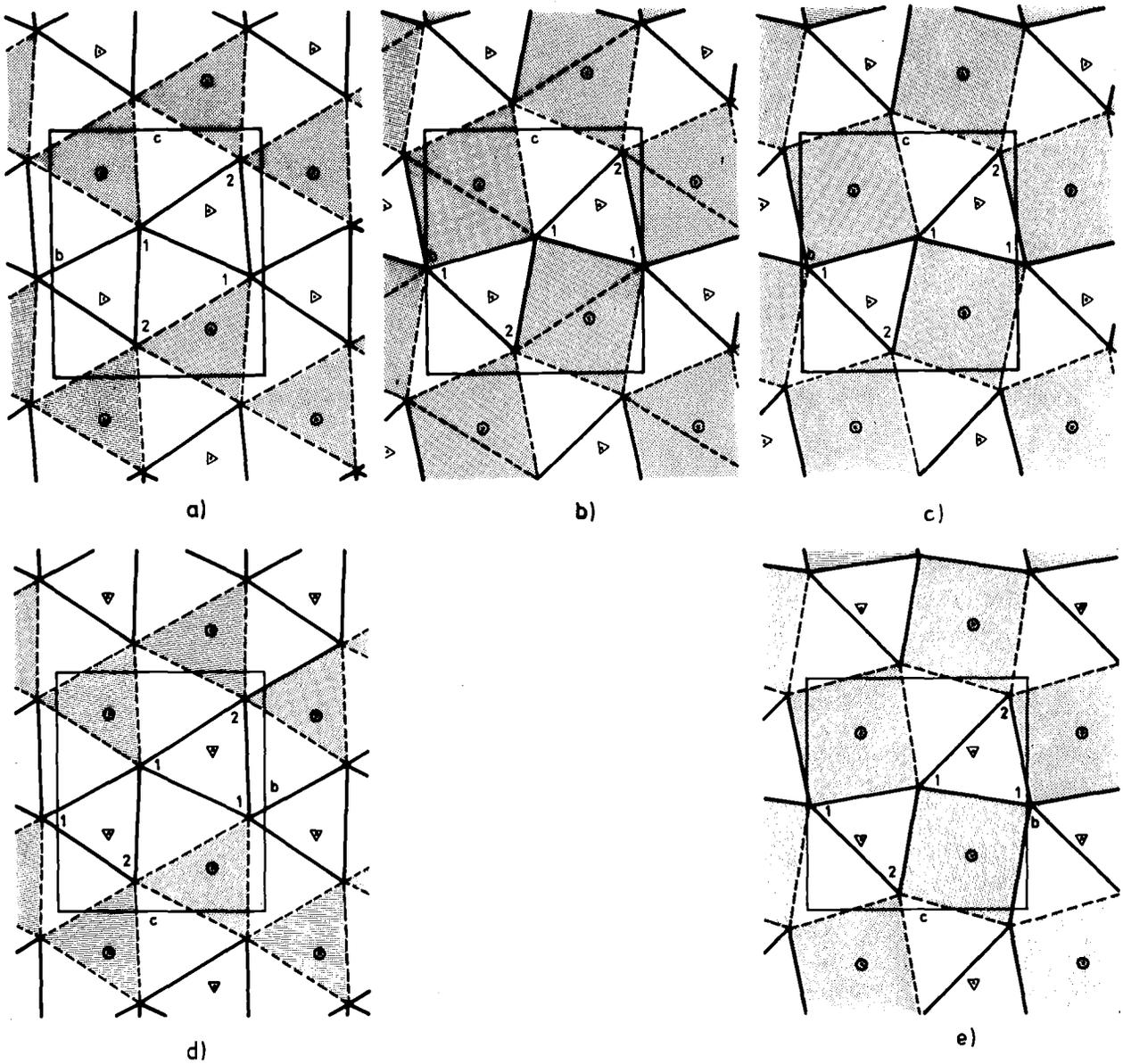


Abb. 3a,b,c,d,e. Schicht von Sauerstoffionen zwischen den Me^{2+} - und Me^{6+} - bzw. Me^{3+} - und Me^{5+} -Ionen in a) $MnNb_2O_6$ b) $CaNb_2O_6$ c) $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ d) $FeNbO_4$ e) $M'-YTao_4$. Dreiecke stellen die Lagen der hochwertigen Kationen oberhalb der Sauerstoffschicht dar, Kreise die Lagen der niedrigwertigen Kationen unterhalb der Sauerstoffschicht.

Referenzen

- /1/ H. Weitzel, Z. Kristallogr. 144, 238-258 (1976)
- /2/ S. Klein, H. Weitzel, J. Appl. Crystallogr. 8, 54-59 (1975)
- /3/ V. B. Aleksandrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR Earth Sci. Sect. 132, 597-600 (1961)
- /4/ H. Weitzel, H. Schröcke, Z. Kristallogr., im Druck
- /5/ H. Weitzel, H. Schröcke, N. Jahrb. Mineral. Abh. 119, 285-309 (1973)
- /6/ G. M. Wolten, Acta Crystallogr. 23, 939-944 (1967)

27. Kristallstrukturverfeinerung von M-Fergusonit, YNbO_4

H. Weitzel^a, H. Schröcke^b

^a Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

^b Institut für Kristallographie und Mineralogie, Abteilung physikochemische Mineralogie, der Universität München

Von YNbO_4 ist bekannt, daß es bei hohen Temperaturen in der tetragonalen Scheelitstruktur T (Raumgruppe $I4_1/a$) kristallisiert und bei tiefen Temperaturen in einer monoklin verzerrten Scheelitstruktur M, ohne daß Einzelheiten dieser Verzerrung bekannt sind /1/. Man weiß bislang nur, daß der M-T-Phasenübergang kontinuierlich abläuft und bei 700°C stattfindet /2/. Ein Neutronenbeugungspulverdiagramm der monoklinen M-Phase von YNbO_4 zeigt Abb. 1. In Abb. 1a sind die bisher bekannten Parameter von Komkov /1/, die im wesentlichen nur die in eine monokline Zelle transformierten Scheelitparameter sind, für die Berechnung des Profils verwandt. Eine Profilverfeinerung, durchgeführt mit dem Programm PERNOD /3/, führte zu dem in Abb. 1b dargestellten Resultat (Raumgruppe $C2/c$)/4/.

Die Y-Ionen verbleiben im M-YNbO_4 in einer [8]-Koordination. Bemerkenswert sind die in Abb. 2a, b dargestellten Koordinationsverhältnisse beim Nb-Ion. Dem Scheelit, für den im allgemeinen die Koordinationszahl [4] des Nb-Ions

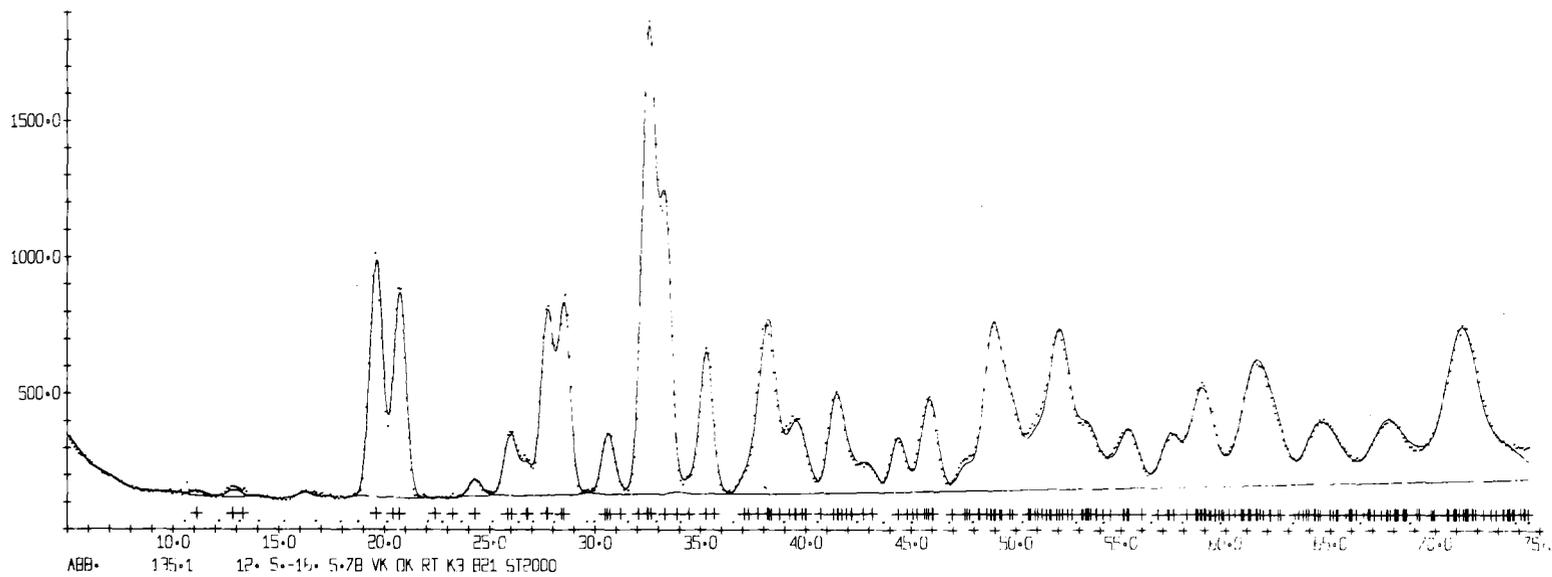
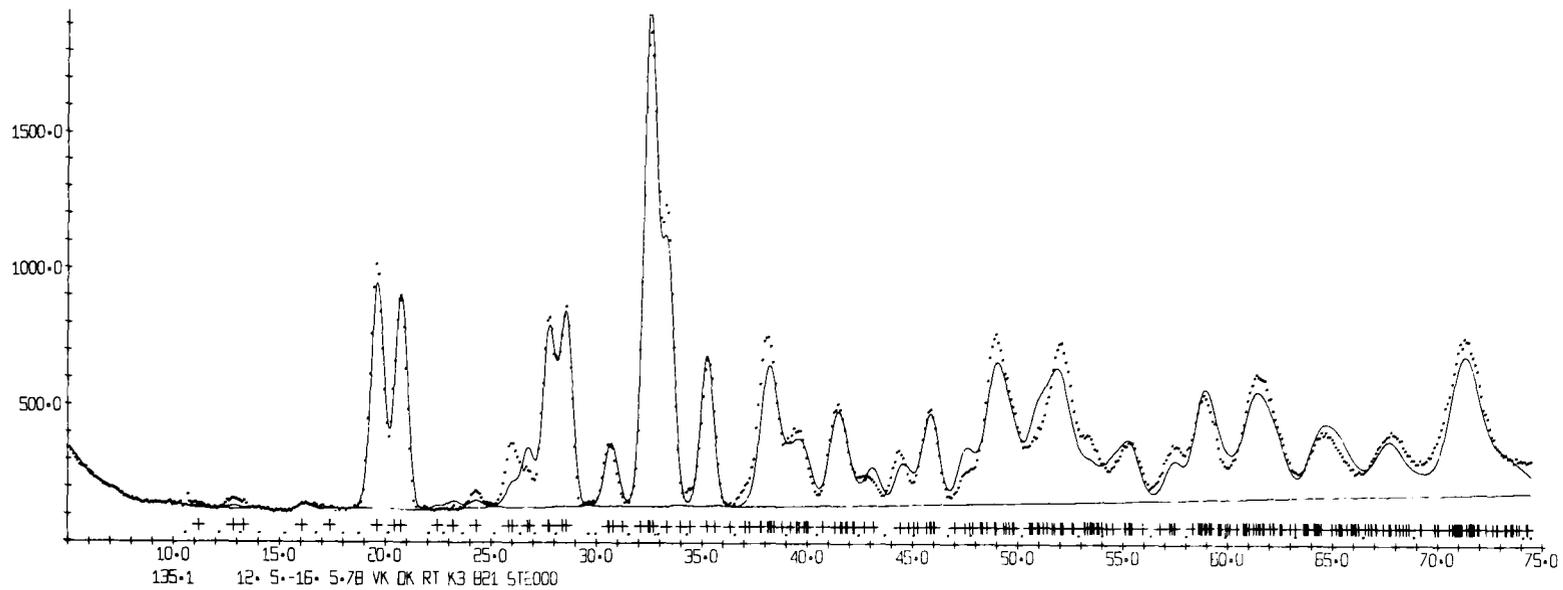


Abb. 1. Neutronenbeugungspulverdiagramm von $M\text{-YNbO}_4$; die durchgezogene Linie wurde berechnet a) mit den bisherigen Parametern /1/ und b) mit den Parametern dieser Arbeit /4/. Die untere, durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexlagen.

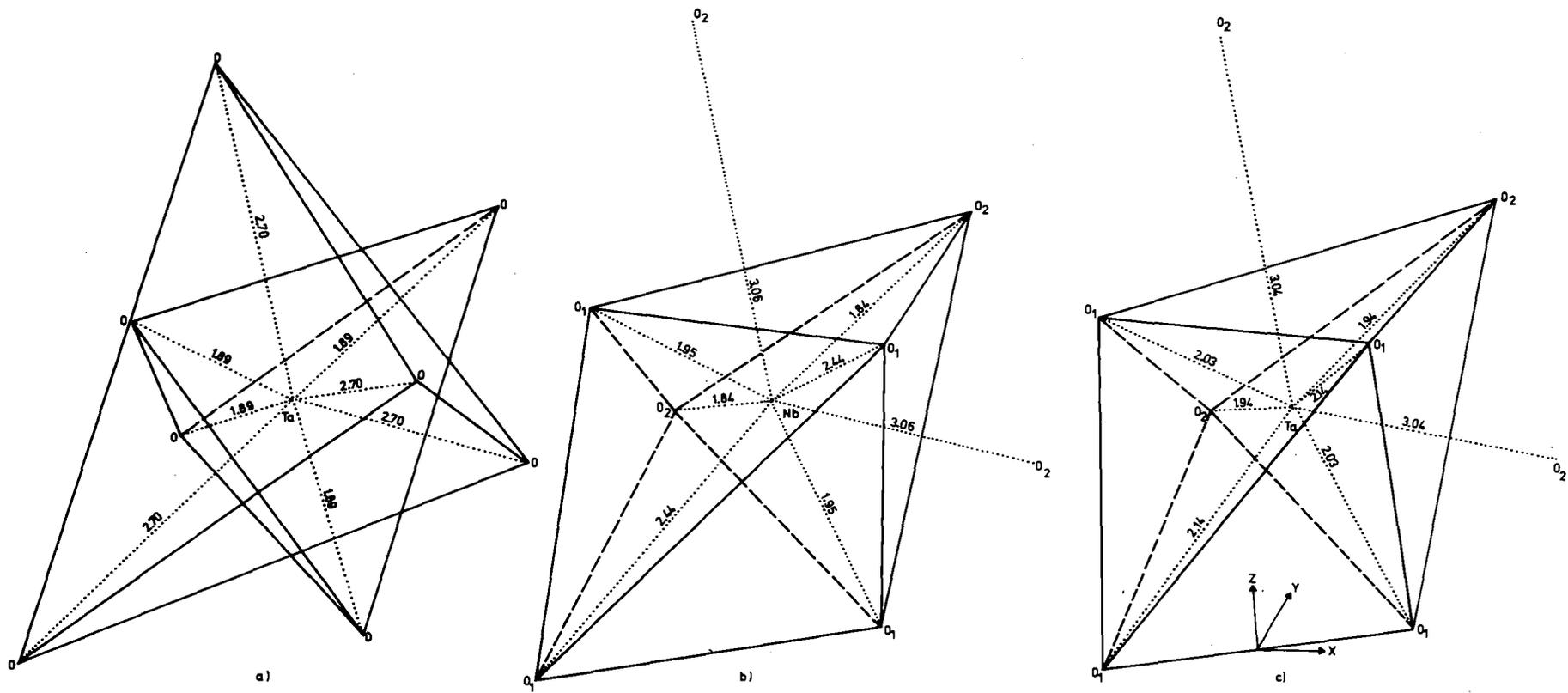


Abb. 2. Me⁵⁺-Koordinationspolyeder von a) T-YTaO₄ b) M-YNbO₄ und c) M'-YTao₄.

angegeben wird, wird man besser die Koordinationszahl [4+4] zuordnen. Im M-YNbO₄ wachsen zwei Nb-O-Abstände, zwei weitere sinken, woraus die Koordinationszahl [4+2] resultiert.

Neben dem kontinuierlichen M-T-Phasenübergang ist die monoklin verzerrte Scheelitstruktur noch aus einem zweiten Grund von allgemeinem Interesse. Sie stellt nämlich das lang gesuchte Bindeglied zwischen der dicht gepackten, mischoxid-artigen Wolframitstruktur und der nicht-dichtgepackten, salzartigen Scheelitstruktur dar. Vom YNbO₄ ist die Wolframitstruktur bis heute nicht bekannt, wohl aber konnte gezeigt werden /4/, daß die M'-Modifikation des YTaO₄ (Raumgruppe P2/c) /5/ diese Wolframitstruktur darstellt. Daß M'-YTao₄ in Wolframitstruktur kristallisiert, verdeutlicht Abb. 3e des vorhergehenden Berichtes. Die Koordinatenverhältnisse beim Ta-Ion in dieser Phase zeigt Abb. 2c; diese Phase setzt den Gang der Koordinationszahl von [4+4] beim Scheelit über [4+2] beim monoklin-verzerrten Scheelit bis zu [6] beim Wolframit fort. Einzelheiten der Strukturverwandtschaften werden an anderer Stelle mitgeteilt /4/.

Referenzen

- /1/ A. I. Komkov, Sov. Physics Crystallogr. 4, 796-800 (1959)
- /2/ H. P. Rooksby, E. A. D. White, Acta Crystallogr. 16, 888-890 (1963)
- /3/ S. Klein, H. Weitzel, J. Appl. Crystallogr. 8, 54-59 (1975)
- /4/ H. Weitzel, H. Schröcke, Z. Kristallogr. im Druck
- /5/ G. M. Wolten, Acta Crystallogr. 23, 939-944 (1967)

28. Magnetische Strukturen von CoNb_2O_6

W. Scharf^a, H. Weitzel^a, I. Yaeger^b, I. Maartense^c, B. M. Wanklyn^d

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

^b *Department of Physics, Ben Gurion University, Beersheva, Israel*

^c *Department of Physics, University of Manitoba, Winnipeg, Kanada*

^d *Clarendon Laboratory, Oxford OX1 3PU, England*

In einer früheren Arbeit war bereits über die magnetische Struktur von CoNb_2O_6 berichtet worden /1/. Allerdings konnte damals wegen fehlender experimenteller Ausrüstung nicht unter 2.0 K experimentiert werden. Aus Neutronenbeugungspulverdiagrammen bei $T = 2.0$ K konnte auf eine magnetische Struktur mit verdoppelter c-Achse geschlossen werden. Schwierigkeiten im Verständnis dieser Struktur ließen uns die alten Arbeiten mit verbesserten Tieftemperatureinrichtungen wieder aufgreifen. In Abb. 1a, b und c sind die Neutronenbeugungsdiagramme bei $T = 4.2$ K ($T > T_N$), 2.2 K und 1.8 K dargestellt. Die Analyse der Beugungsdiagramme war durch das Vorhandensein von $\lambda/2$ -Kernreflexen und $\lambda/2$ -Kryostatreflexen erschwert. Wegen der großen Elementarzelle und dem nicht sehr starken magnetischen Moment des CO^{2+} -Ions waren magnetische Reflexe nur bis $2\theta = 15^\circ$ im Diagramm erkennbar. Dennoch war es mittels Profilanalyse möglich, die magnetischen Reflexe zu indizieren und die Intensitäten einer Reihe von Reflexen zu bestimmen. Daraus ergaben sich eindeutig die magnetischen Strukturen. Danach liegt bei 1.8 K eine magnetische Struktur mit verdoppelter b-Achse vor, bei 2.2 K dagegen eine solche mit verfünffachter b-Achse. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigten, daß zwischen beiden Temperaturen ein Phasenübergang stattfindet, und daß oberhalb dieser Temperatur bis 2.96 K eine nicht-kommensurable, magnetische Struktur existiert. Die Diagramme ließen auf eine Schraubenstruktur mit einer Schraubenachse parallel zur b-Achse schließen, wobei die Periode der Schraubung temperaturabhängig ist. Dieses letzte Resultat erklärt auch die früher gefundene Verdoppelung der c-Achse /1/. In der Tat lassen sich bei 2.0 K die Reflexe auch anders indizieren. So können bei 2.0 K die Reflexe $1, \frac{1}{2} - \epsilon, 0$ und $0, \frac{1}{2} + \epsilon, 0$ auch wie bisher als $0, 0, \frac{1}{2}$ indiziert werden ($\epsilon \lesssim 1/10$), der Reflex $2, \frac{1}{2} + \epsilon, 0$ wie bisher als $2, 0, \frac{1}{2}$ sowie $3, \frac{1}{2} - \epsilon, 0$ und $0, \frac{1}{2} + \epsilon, 1$ wie bisher als $1, 1, \frac{1}{2}$. Ausgeschlossen werden konnte

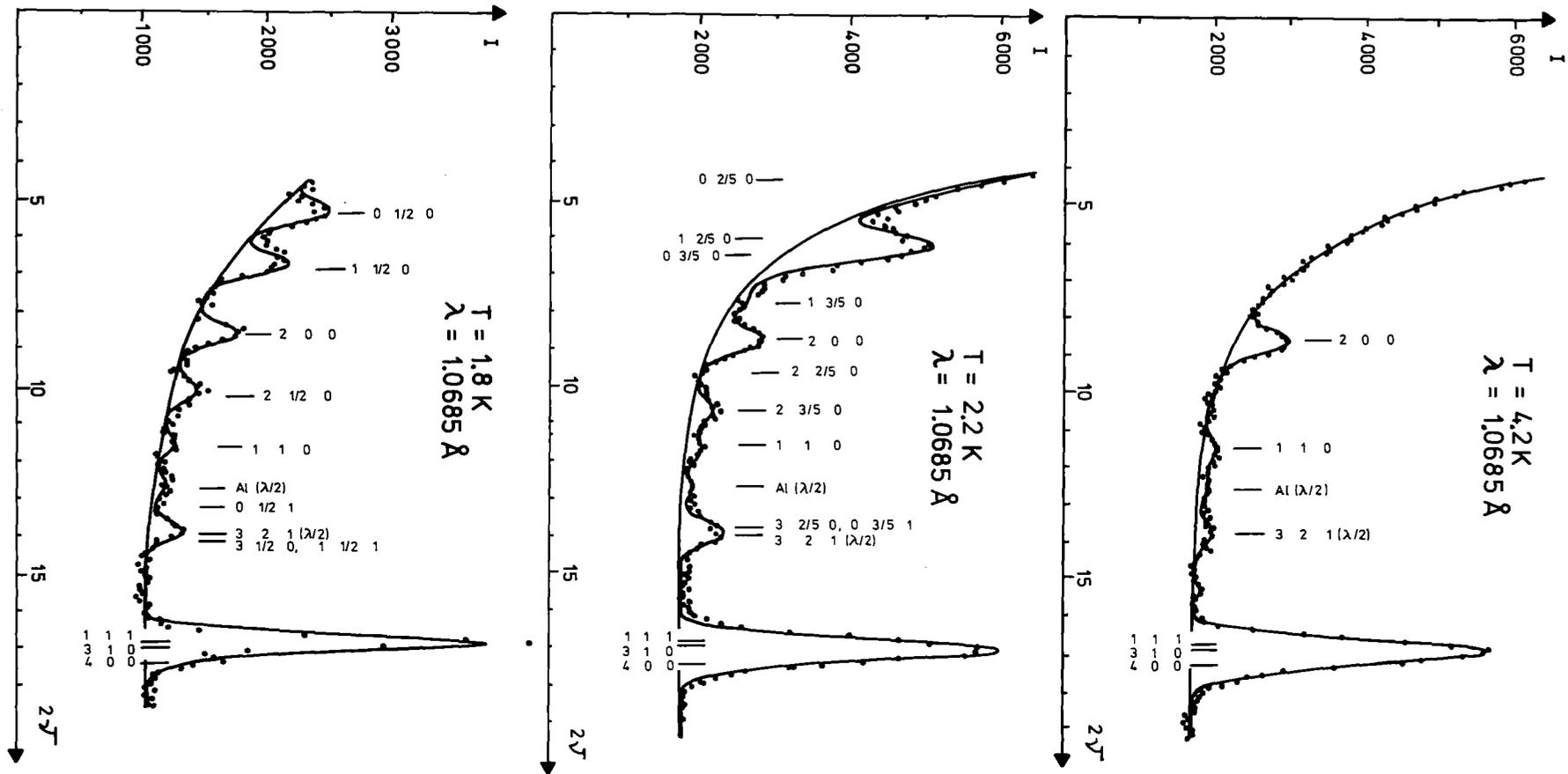


Abb. 1(a). Neutronenbeugungsdiagramm von CoNb_2O_6 bei 4.2 K. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund dar, die obere ein berechnetes Profil für die Kernreflexe, das aus den berechneten Reflexintensitäten gewonnen wurde.

(b). wie (a), jedoch bei 2.2 K. In der oberen Linie sind jedoch die Reflexe der magnetischen Schraubenstruktur mit ihren berechneten Intensitäten zu den Kernreflexen hinzugekommen.

(c). wie (a), jedoch bei 1.8 K. In der oberen Linie sind jedoch die Reflexe der magnetischen Struktur mit verdoppelter b-Achse mit ihren berechneten Intensitäten zu den Kernreflexen hinzugekommen.

die ursprüngliche Indizierung /1/ jedoch auf Grund der gefundenen Temperaturabhängigkeit der Lage der Reflexe.

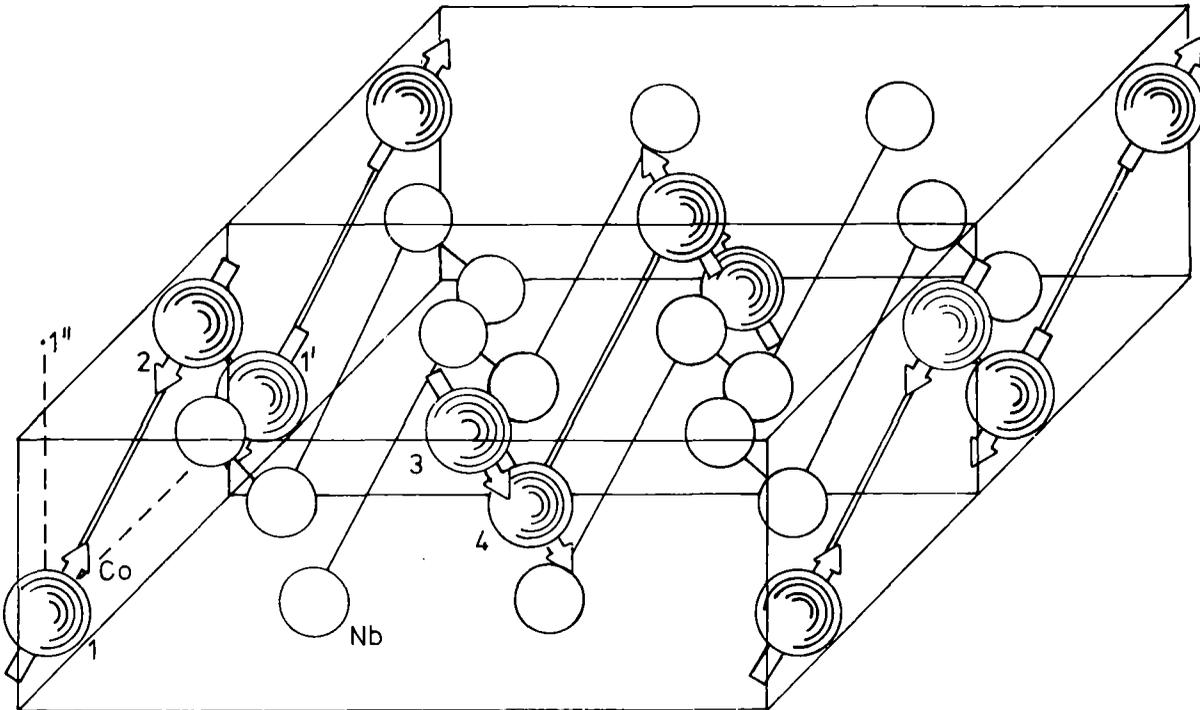


Abb. 2. Magnetische Struktur von CoNb_2O_6 unterhalb von 1.97 K.

Zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen wurden Einkristalle von CoNb_2O_6 zugänglich, mit denen die magnetische Struktur der Tieftemperaturphase sowie die Parameter der Schraubenstruktur bestimmt wurden /2/. In Abb. 2 ist die nicht-kollineare magnetische Struktur des CoNb_2O_6 unterhalb von 1.97 K dargestellt. In ihr ist die b-Achse der chemischen Zelle verdoppelt; d. h., die magnetische Struktur läßt sich als Schraubenstruktur mit einem Schraubenwinkel von 180° darstellen. Sie gehört zur Raumgruppe $P_{b_1 2_1 2_1 2_1}$ ($= P_{2b_1 2_1 2_1}$) und ist im wesentlichen gleich der magnetischen Struktur des FeNb_2O_6 /3/. Abb. 3 zeigt O k O - scans zwischen 1.52 K und 2.56 K. Deutlich erkennt man, daß der Tieftemperaturreflex $0, \frac{1}{2}, 0$ oberhalb 1.97 K in ein Satellitenpaar $0, \frac{1}{2} - \epsilon, 0$ und $0, \frac{1}{2} + \epsilon, 0$ aufspaltet. Bei 2.2 K lassen sich die Reflexe als $0, \frac{2}{5}, 0$ und $0, \frac{3}{5}, 0$ indizieren. Dies ergibt einen Schraubwinkel von 144° . Die Abhängigkeit dieses Schraubwinkels von der Temperatur ist in Abb. 4 dargestellt. Einzelheiten der magnetischen Schraubenstruktur werden zur Zeit ermittelt. Bei keiner Temperatur wurde eine y-Komponente der Momente gefunden.

Abb. 3. OkO-scan von CoNb_2O_6 bei verschiedenen Temperaturen.

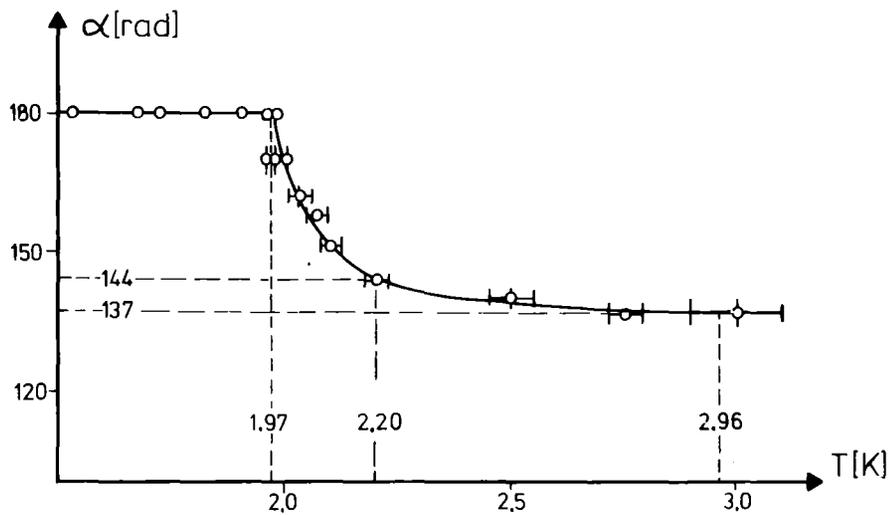
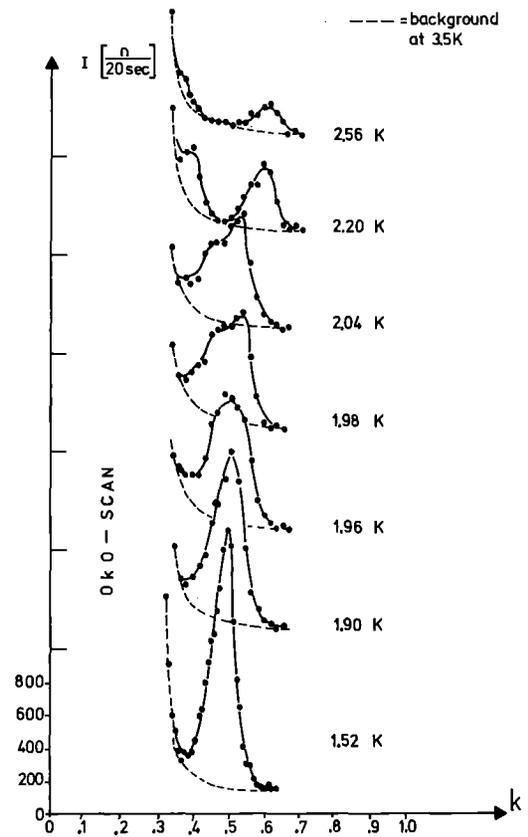


Abb. 4. Schraubenwinkel entlang der γ -Achse von CoNb_2O_6 als Funktion der Temperatur.

Referenzen

- /1/ H. Weitzel, S. Klein, *Solid State Commun.* 12, 113-116 (1972)
- /2/ W. Scharf, H. Weitzel, I. Yaeger, I. Maartense, B. M. Wanklyn, J. Magn. Mater. (1979) im Druck
- /3/ H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 380, 119-127 (1971)

29. Magnetische Phasenübergänge und kritische Streuung
des Spin-Flop-Magneten $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$

W. Scharf^a, H. Weitzel^a, O. V. Nielsen^b

^a Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

^b Department of Electrophysics, Technical University of Lyngby,
Dänemark

Das System $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$ besitzt im vierdimensionalen (H_x, H_y, H_z, T) -Raum (H ist ein angelegtes Magnetfeld) eine Reihe magnetischer Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung /1,2,3/. So existieren im (H_x, H_z, T) -Raum drei einfach kritische Flächen, die sich in drei bikritischen Linien treffen. Diese drei bikritischen Linien wiederum treffen sich in einem Punkt, den wir tribikritisch genannt haben (vergl. z. B. Abb. 1 in /2/ und in /4/). Auch im (H_x, H_y, T) -Raum sowie im (H_x, H_y, H_z) -Raum konnten Phasenübergänge besonderer Form (Schelfe mit kritischen Rändern) gefunden werden (vergl. Abb. 2,3 in /2/ und Abb. 1, 2 in /5/).

Greift man eine (H_x, H_z) -Ebene für $H_y = 0$ und $T = 1.7$ K aus dem vierdimensionalen Raum heraus, so ergibt sich aus den Experimenten das in Abb. 1 dargestellte Phasendiagramm. Für $T = 0$ K wurde versucht, dieses Phasendiagramm zu berechnen, um daraus Aussagen über die Stärke der Austauschwechselwirkungen in diesem System zu gewinnen. Es wurde ausgegangen von einem Hamiltonian

$$H = -2g\mu_B \sum_{i=1}^4 \underline{M}_i H + \sum_{i,j=1}^4 \underline{M}_i \underline{\Gamma}_{ij} \underline{M}_j, \text{ wobei}$$

\underline{H} das externe Magnetfeld, \underline{M}_i die Untergittermagnetisierung des i -ten Untergitters und $\underline{\Gamma}_{ij}$ einen Wechselwirkungstensor zwischen dem i -ten und j -ten Untergitter darstellen. Mit diesem Ansatz gelang es, das in Abb. 1 dargestellte Phasendiagramm zu berechnen und einen Satz von Zahlenwerten für die Austauschkonstanten in diesem magnetischen System zu gewinnen /2/.

Referenzen

- /1/ W. Scharf, H. Weitzel, *Solid State Commun.* 18, 249-252 (1976);
J. Magn. Magn. Mater. 4, 275-279 (1977); W. Scharf, H. Weitzel,
O. V. Nielsen, J. Magn. Magn. Mater. 6, 273-278 (1978);
W. Scharf, H. Weitzel, O. V. Nielsen, B. M. Wanklyn, V. Wagner,
J. Magn. Magn. Mater. 9, 1-3 (1978)
- /2/ W. Scharf, H. Weitzel, O. V. Nielsen, *Physics Letters*, 68A, 399-402
(1978)
- /3/ W. Scharf, Dissertation, TH Darmstadt (1978)
- /4/ W. Scharf, H. Weitzel, O. V. Nielsen, in KfK-Report 2719, 86-87 (1978)
- /5/ W. Scharf, H. Weitzel, O. V. Nielsen in KfK-Report 2719, 90-91 (1978)

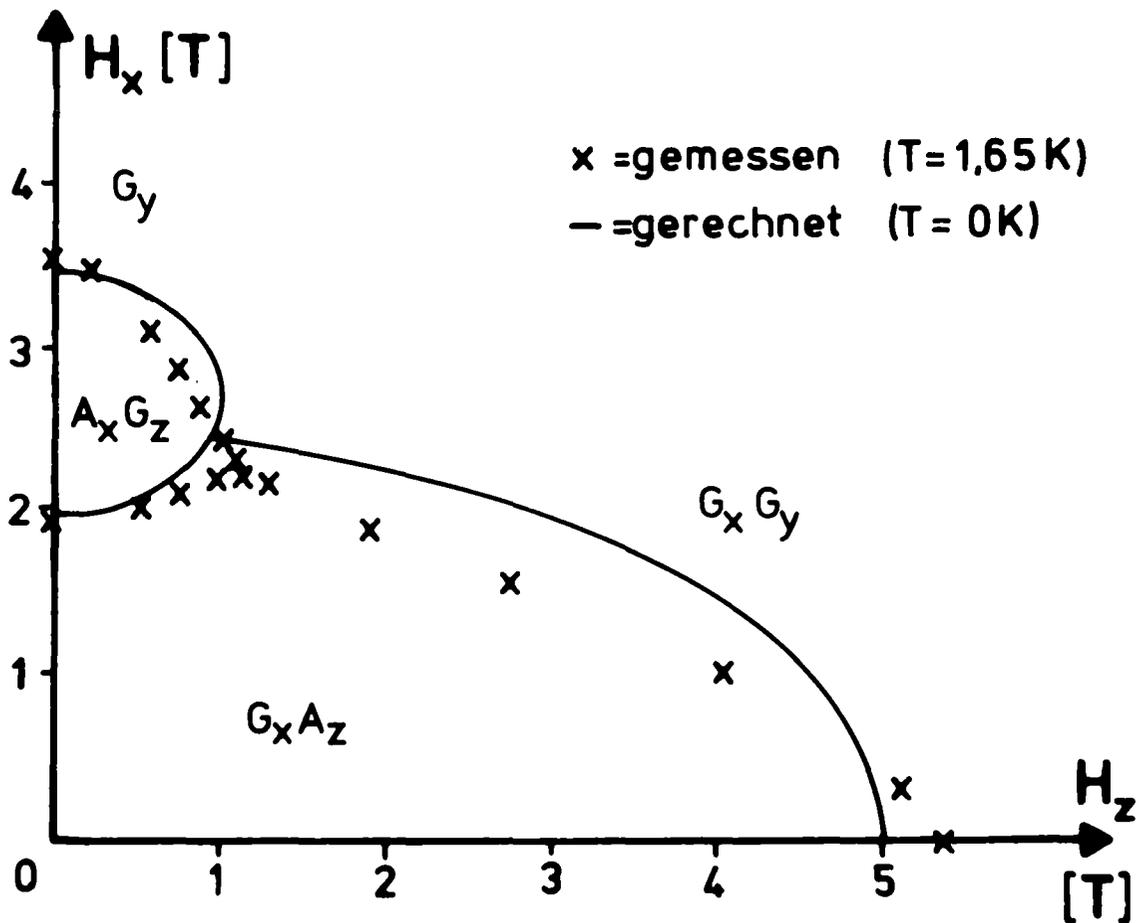


Abb. 1. H_x - H_z -Phasendiagramm für $T \ll T_c$. Die Meßpunkte (x) bei $T = 1.7$ K und ein theoretisches Phasendiagramm (-) bei $T = 0$ K sind dargestellt.

30. Multikritische Phänomene bei magnetfeldinduzierten Phasenübergängen des zweistufigen Metamagneten $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

J. Hirte, H. Weitzel

Fachgebiet Strukturforschung im Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Nach eingehender Bestimmung der magnetischen Phasen im (H,T)-Diagramm /1/ wird mit dieser Arbeit speziell die Untersuchung multikritischer Phänomene im $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen. Dieses System (Abb. 1 nach /1/) besitzt im Nullfeld bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Phase (AF). In einem Magnetfeld H_α parallel zur leichten Achse geht diese Phase in eine ferrimagnetische Phase (FI) über und bei weiterer Erhöhung des Feldes in eine paramagnetische Phase (P).

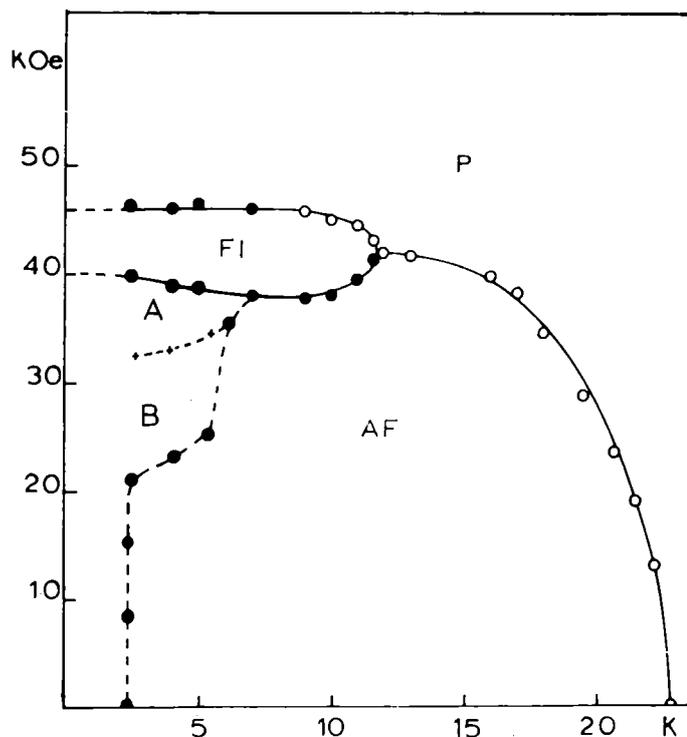


Abb. 1. Magnetisches Phasendiagramm von $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für Felder H_α parallel zur leichten Richtung α (nach /1/). Die AF, FI und P-Phase sind eingetragen. Im Bereich A liegt Remanenz der FI-Phase vor, im Bereich B sind die Braggreflexe sehr stark verbreitert. Geschlossene Kreise sind Phasenübergänge erster, offene solche zweiter Ordnung.

Der Phasenübergang FI-P ist bei tiefen Temperaturen von erster, bei hohen Temperaturen von zweiter Ordnung. Der Punkt im H-T-Diagramm, bei dem die FI-P-Phasenübergangslinie ihren Ordnungsgrad wechselt, ist ein trikritischer Punkt. Der Phasenübergang AF-FI ist von erster Ordnung, der Übergang AF-P dagegen von zweiter Ordnung (Abb. 2). Damit laufen beim Tripelpunkt, d. i. der Punkt, bei

dem sich AF-, FI- und P-Phase treffen, zwei Phasenübergangslinien zweiter Ordnung und eine Phasenübergangslinie erster Ordnung zusammen (Abb. 3). Solch ein Punkt (H_B, T_B) wird bikritisch genannt.

Unsere neuen Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen zeigen, daß die beiden kritischen Linien nahezu tangential in diesen Punkt einmünden (Abb. 3).

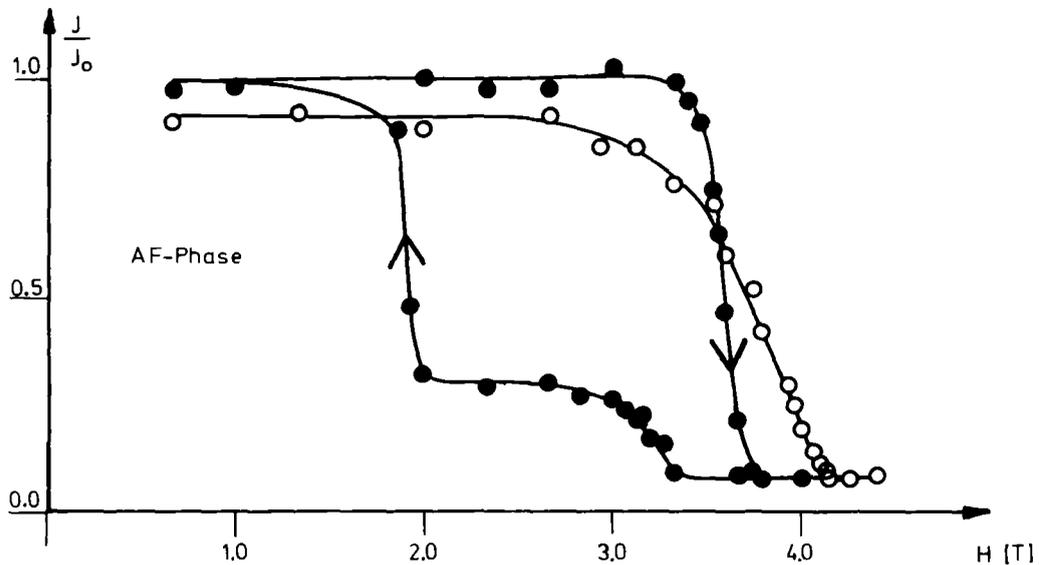


Abb. 2. Typischer Verlauf der Intensitäten in Abhängigkeit von einem Magnetfeld H_α bei den AF-FI- bzw. AF-P-Phasenübergängen. Geschlossene Kreise entsprechen Phasenübergängen erster, offene solchen zweiter Ordnung.

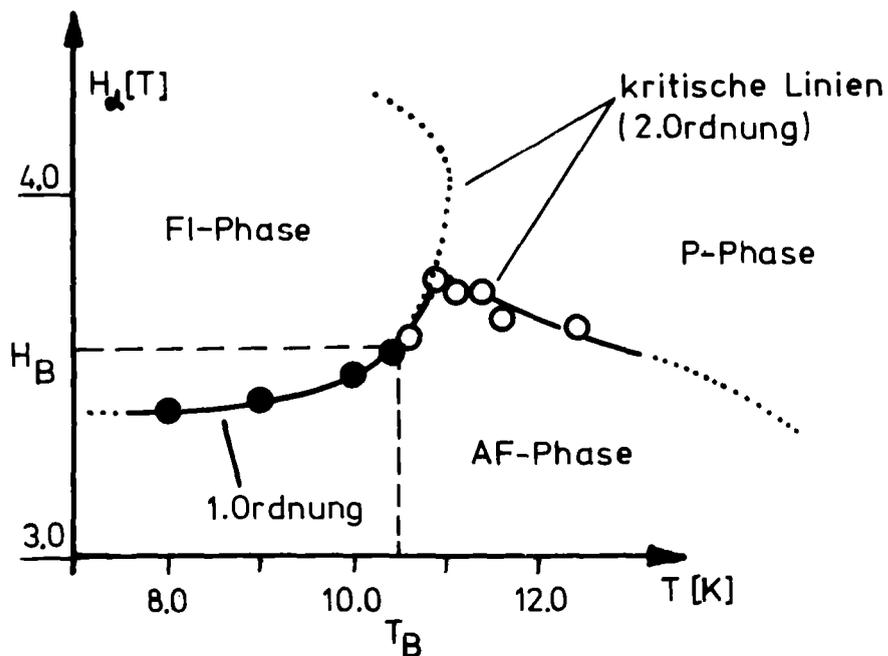


Abb. 3. Ausschnitt aus dem (H_α, T)-Phasendiagramm von Abb. 1 in der Nähe des bikritischen Punktes H_B, T_B .

Von großem Interesse ist die Frage, ob der kritische Exponent β , der aus der Untergittermagnetisierung $M_{St} \sim \left|1 - \frac{T}{T_K}\right|^\beta$ bestimmt werden kann, in den multikritischen Bereichen $(H,T) \rightarrow (H_M, T_M)$ feldabhängig wird. Außerhalb dieses Bereiches sollte es entlang kritischer Linien theoretisch /2/ keine Änderung der Exponenten geben, was bis zu Feldern von $H_\alpha = 3.6$ T experimentell bestätigt werden konnte. In Abb. 4 sind für zwei verschiedene Feldstärken die Spitzenintensitäten von (010)- ω -scans im doppeltlogarithmischen Maßstab über $\epsilon = \left|1 - \frac{T}{T_K}\right|$ aufgetragen. Es ergibt sich $\beta = 0.31 \pm 0.01$. Für $\epsilon \leq 10^{-3}$ müssen die Intensitäten in der Regel auf kritische Streuung korrigiert werden, doch genügt, wie man sieht, der Bereich $\epsilon > 10^{-3}$ zur Auswertung. Der Literaturwert für das (d=3)-Ising-Modell liegt bei $\beta = 0.312$ /3/. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

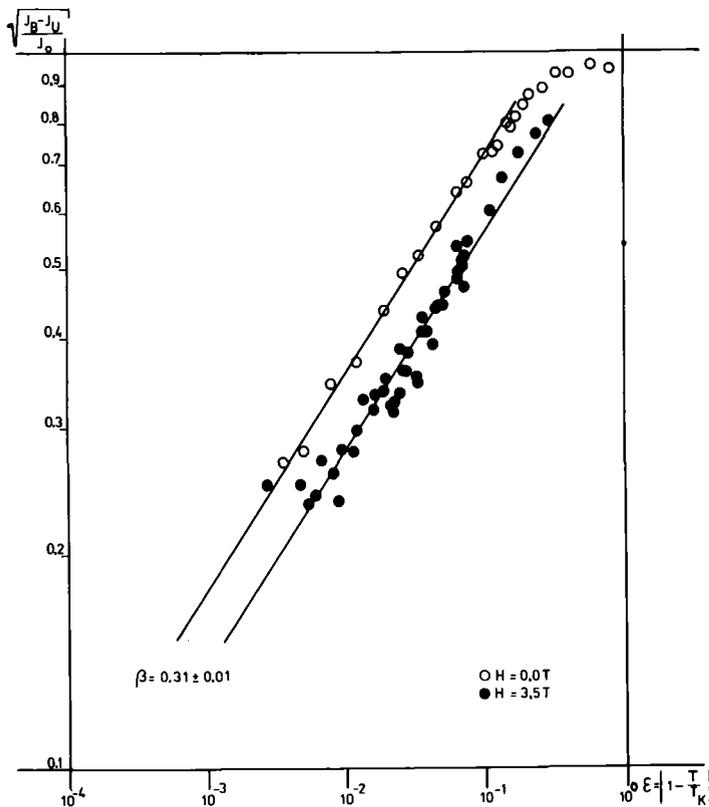


Abb. 4. Kritischer Exponent β beim AF-P-Übergang für $H_\alpha = 0$ T bzw. 3.5 T, bestimmt aus dem AF-Reflex 010.

Referenzen

/1/ W. Schneider, H. Weitzel, Solid State Commun. 13, 303-306 (1973); 18, 995-997 (1976) und Acta Crystallogr. A32, 36-37 (1976)
 /2/ R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. 24, 1479 (1970)
 /3/ C. Domb, in Phase Transitions and Critical Phenomena III, New York (1973)

31. Einfluß einer Kohlenstoffdotierung auf das Erholungsverhalten des elektrischen Widerstandes von Eisen nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung

W. Decker, J. Diehl, M. Weller

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Interstitielle Fremdatome in Metallen können grundsätzlich deren Erholungsverhalten nach einer Bestrahlung mit energiereichen Teilchen bei tiefen Temperaturen in dreierlei Weise beeinflussen.

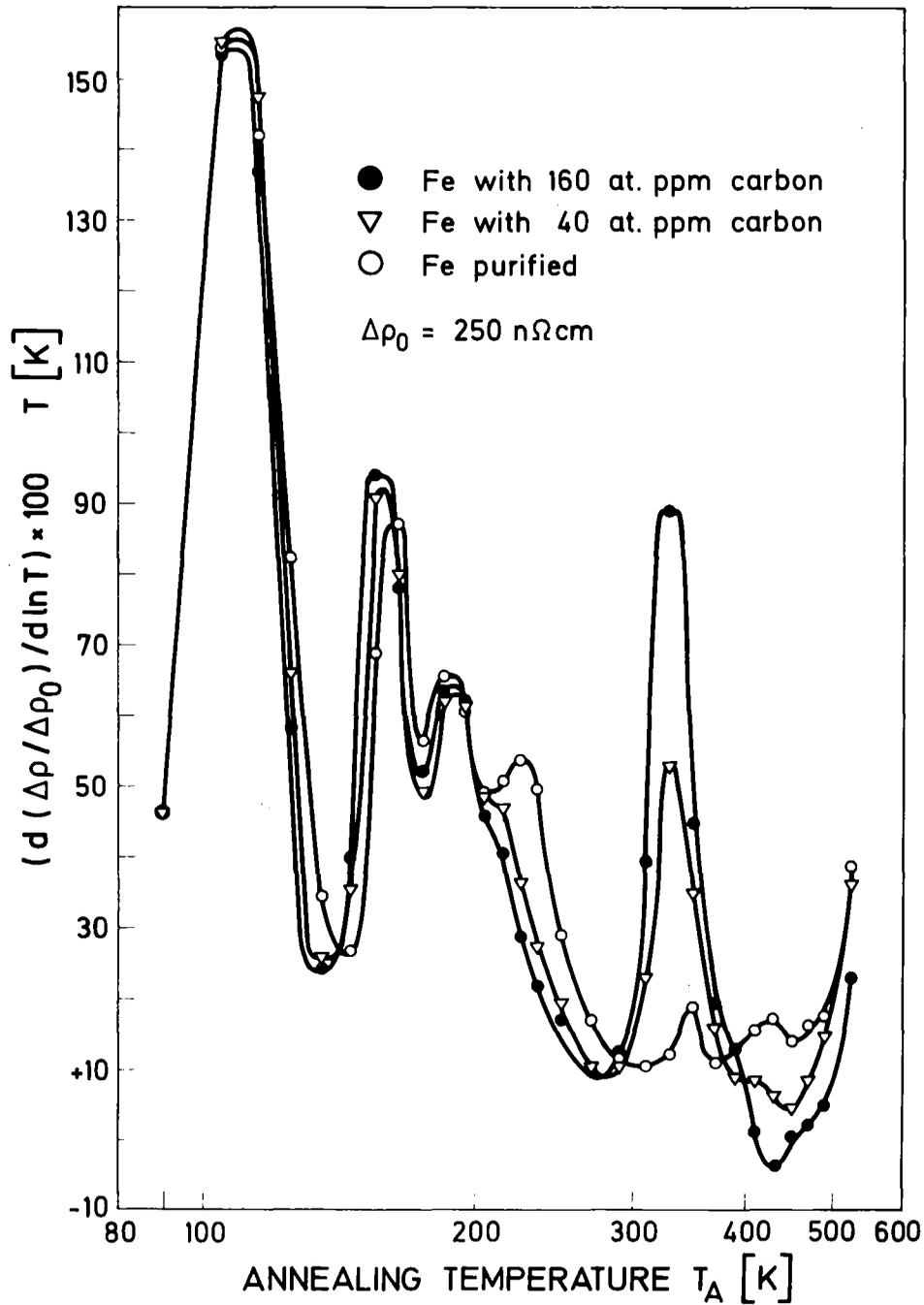
Das Erholungsverhalten ist gegenüber dem des reinen Metalles unterdrückt, wenn frei bewegliche Eigenfehlstellen von den Fremdatomen eingefangen und an ihrer Ausheilreaktion gehindert werden.

Die Erholung wird verstärkt, wenn die an den Fremdatomen angelagerten Eigenfehlstellen sich ablösen und rekombinieren oder zu größeren Clustern zusammenlagern oder aber wenn die interstitiellen Fremdatome selbst beweglich werden und agglomerieren oder mit Eigenfehlstellen reagieren.

Die Erholung bleibt unbeeinflusst, wenn die beweglichen Eigenfehlstellen nach nur wenigen Diffusionsschritten rekombinieren (lokale Reaktionen) oder wenn die Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und Eigenfehlstellen so gering ist, daß keine Einfangreaktionen stattfinden.

Ein Vergleich des Erholungsverhaltens beim Anlassen eines reinen und eines mit Fremdatomen dotierten Metalls nach Bestrahlung kann also, u.a. auch eindeutige Aussagen über das Temperaturgebiet ergeben, in dem Eigenfehlstellen oder die Fremdatome frei beweglich werden.

Ergänzend zu früheren Untersuchungen, siehe z.B. /1/, wurden deshalb Anlaßexperimente aus reinem und mit 40 und 160 atppm Kohlenstoffdotiertem Eisen nach einer Neutronenbestrahlung im FR 2 bei 19 K mit einer Fluenz von $\phi t = 3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ [E > 0,1 MeV] durchgeführt. Gemessen wurde der elektrische Widerstand drahtförmiger Proben bei einer Referenztemperatur von 20 K



Differentierte Erholung $d(\Delta\rho/\Delta\rho_0)/d\ln T$ des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ als Funktion der Anlaßtemperatur T_A von Eisen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt nach Neutronenbestrahlung bei 19 K mit $\phi t = 3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ [$E > 0,1 \text{ meV}$].

Meßtemperatur = 20 K, Anlaßzeit = 10 min, Magnetfeld = 1,2 KOe.

in einem longitudinalen Magnetfeld von 1,2 KOe (zwecks Unterdrückung des sonst von den Blochwänden verursachten störenden Widerstandsbeitrages) bei isochronem Anlassen, Haltezeit = 10 min. Die Abb. 1 zeigt die differenzierte Erholungskurve des spezifischen elektrischen Widerstandes zwischen 90 K und 550 K nach einer Anfangsschädigung von $\Delta\rho_0 = 250 \text{ n}\Omega\text{cm}$.

Aus der Kurve ist folgendes abzulesen: Die Erholungsstufe bei 110 K bleibt von der Dotierung unbeeinflusst. Die Stufe bei 130 K, die bei dieser Versuchsführung in der Flanke der vorhergehenden Stufe weitgehend verschwindet, aber aus anderen Untersuchungen bekannt ist /2/, und die Stufe bei 220 K werden beide durch die Dotierung unterdrückt. Das Erholungsverhalten bei 160 K erscheint im dotierten Eisen etwas verstärkt; die Stufe bei 330 K ist ausgeprägt nur im dotierten Eisen vorhanden.

Da bekannt ist, daß bei etwa 330 K der Kohlenstoff im Eisen frei beweglich wird und sich an Leerstellen anlagern kann /1/, ist diese Stufe der freien Wanderung des Kohlenstoffatoms und seiner Reaktionen zuzuordnen im Einklang mit dem Dotierungseinfluß auf die Höhe der Stufe.

Da Leerstellen in Eisen erst oberhalb etwa 450 K frei beweglich werden z.B. /3/ müssen die Erholungsstufen bei niedrigerer Temperatur auf Reaktionen mit Zwischengitteratomen zurückgeführt werden. Nach der o.a. Einteilung weist deshalb die Unterdrückung der Erholungsstufen bei 130 K und 220 K auf die freie Wanderung von Zwischengitteratomen, die Konstanz des Erholungsverhaltens bei 110 K auf lokale Rekombination und das verstärkte Ausheilen im dotierten Eisen bei 160 K auf die Ablösung eingefangener Zwischengitteratome in diesen Temperaturgebieten hin. Diese Schlußfolgerungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen /3/.

Referenzen

- /1/ M. Weller, J. Diehl KfK 2719/54
- /2/ H.E. Schaefer, D. Butteweg, W. Dander in Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, CONF-751006 (1976) 463
- /3/ W. Decker et al., phys. stat. sol (a) 52 (1979) 239

32. Unterschiedliche Mechanismen der anelastischen und ferromagnetischen Relaxation in neutronenbestrahltem Eisen

M. Weller, J. Diehl

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Anisotrope Gitterfehler in Eisen, wie sie z.B. durch Neutronenbestrahlung erzeugt werden, können durch Wechselwirkung mit elastischen oder magnetischen Feldern zu verschiedenen Relaxationserscheinungen führen. Solche äußern sich bei Messungen der inneren Reibung (anelastische Relaxation) im Auftreten von Dämpfungsmaxima /1, 2/, bei der magnetischen Desakkommodation nach Entmagnetisieren (MNW) in Nachwirkungserscheinungen /3/. Die Abb. 1 zeigt das Dämpfungsspektrum von Reineisen nach Neutronenbestrahlung mit $\phi t = 2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ [$E > 0,1 \text{ MeV}$] bei 20 K in der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage des FR 2.

Die Relaxationsprozesse können durch thermisch aktivierte Diffusions-sprünge verursacht werden, die zu Umorientierungen der anisotropen Gitterfehler führen. Für die Relaxationszeit τ gilt dann eine Arrheniusgleichung

$$\tau = \tau_0 \exp(H_R/kT) \quad (1)$$

In den meisten Fällen sind die Relaxationszeiten, die sich aus anelastischen und magnetischen Experimenten ergeben, gleich, d.h. sie können durch dieselbe Arrheniusgleichung (1) beschrieben werden. Das wurde für neutronenbestrahltes Eisen für die meisten Maxima, wie sie z.B. in Abb. 1 dargestellt sind, in /4/ gezeigt.

Eine Ausnahme bildet aber gerade der Relaxationsprozess II^* , dem das größte Dämpfungsmaxima bei $\sim 155 \text{ K}$ entspricht (Abb. 1). Hierfür ergab sich für die innere Reibung und die magnetische Nachwirkung keine gemeinsame Arrheniusgleichung entsprechend Gl. (1) /4/.

Die Ursache für dieses anomale Verhalten wurde näher untersucht, indem die folgenden Methoden zur Bestimmung von τ auf dieselbe Probe in einem umgekehrten Torsionspendel angewendet wurden:

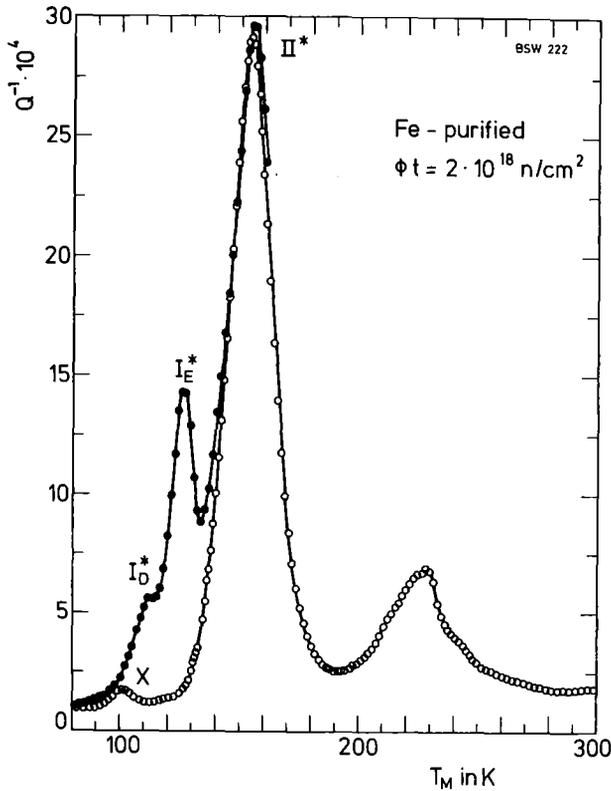


Abb. 1. Innere Reibung von gereinigtem Eisen nach Neutronenbestrahlung bei 20 K mit $2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ $[E > 0,1 \text{ MeV}]$
 ● erste Meßkurve
 ○ nach Anlassen auf 160 K

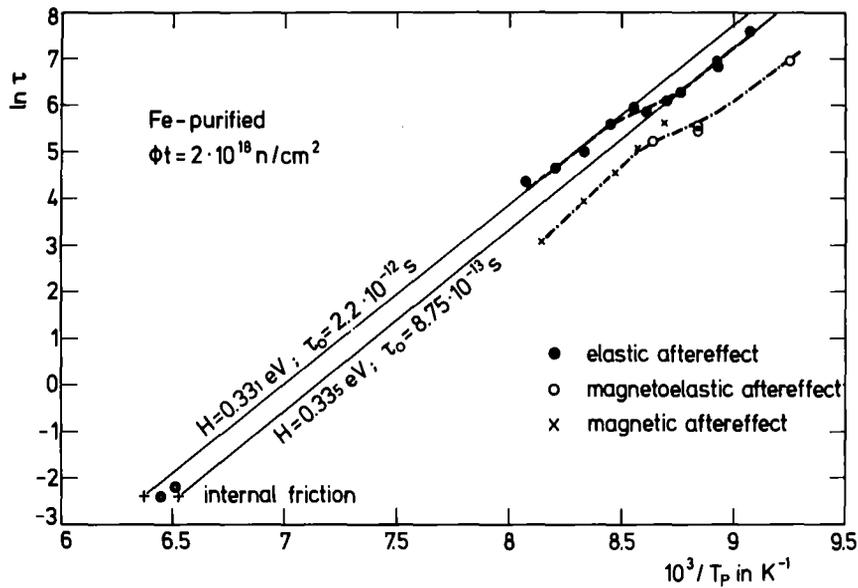


Abb. 2. Arrheniusdiagramm für das II_2^* -Maximum in gereinigtem Eisen nach Neutronenbestrahlung bei 20 K mit $2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ $[E > 0,1 \text{ MeV}]$ und Anlassen auf 160 K

Anelastische Relaxation

- a) Innere Reibung (IR): $\tau \approx 0,1$ sek.
- b) Elastische Nachwirkung (ENW): Nachwirkung der Dehnung $\varepsilon(t)$ nach plötzlicher Entlastung: $\tau \approx 50 \div 2000$ sek.

Magnetische Relaxation

Magnetelastische Nachwirkung (MENW): Abnahme der inneren Reibung nach Entmagnetisieren: $\tau \approx 100 \div 2000$ sek.

In der Abb. 2 sind die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Relaxationszeiten für den II_2^* -Relaxationsprozess (genauer für den Teil des Dämpfungsmaximums, der beim ersten Aufheizen nicht verschwindet und mit II_2^* bezeichnet wird /2/) zusammen mit Meßergebnissen der magnetischen Nachwirkung aus /4/ in einem $\ln\tau-1/T$ -Diagramm aufgetragen. Es ergaben sich zwei getrennte Kurven für die elastischen (IR und ENW) und für die magnetischen Relaxationsversuche (MENW und MNW) mit jeweils S-förmigem Verlauf.

Daraus ist zu schließen, daß die durch die Neutronenbestrahlung erzeugten Gitterfehler, die die II_2^* -Relaxation verursachen,

- a) unterschiedliche Wechselwirkung mit elastischen und magnetischen Feldern haben,
 - b) jeweils zwei unterschiedliche, eng benachbarte Relaxationszeiten aufweisen.
- Es wird angenommen, daß es sich hierbei um relative stabile Agglomerate aus Zwischengitteratomen (vermutlich 3 oder 4) handelt. Die beiden ferromagnetischen Nachwirkungen beruhen auf unterschiedlichen Mechanismen der Blochwandbewegung (irreversibel bzw. reversibel) und führen trotzdem im Überlappungsbereich zu einheitlichen Relaxationszeiten. Dies wird in /5/ näher diskutiert.

Referenzen

- /1/ M. Weller, J. Diehl, Proceedings of the ICIFUAS-6, p. 425, University of Tokyo Press 1978
- /2/ M. Weller, J. Diehl, KfK 2719/52
- /3/ W. Mensch, J. Diehl, KfK 2719/51
- /4/ J. Diehl, W. Mensch, M. Weller, phys. stat. sol. (a) 43, K 179 (1977)
- /5/ M. Weller, J. Diehl, Proc. of the 3rd ECIFUAS, Manchester 1979

33. Ein fahrbarer, abgeschirmter Kryostat zum Umschleusen radioaktiver Proben

W. Mensch^a, K. Hain^b, D. Brunner^a, W. Decker^a, J. Diehl^a

^a Max-Planck-Institut für Metallforschung

Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

^b Hauptabteilung Ingenieurtechnik, KfK Karlsruhe

Die Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage (TTB) am FR 2 /1, 2/ ist mit einer Einrichtung versehen, in der Proben unmittelbar nach der Bestrahlung außerhalb der Bestrahlungsfelder des Reaktors mit verschiedenen Meßmethoden untersucht werden können. Für bestimmte Untersuchungen z.B. Langzeitmessungen oder solche, die besondere Temperaturkonstanz bzw. die Möglichkeit rascher Temperaturwechsel und die Abwesenheit elektromagnetischer Störfelder erfordern, wurde ein fahrbarer, abgeschirmter Umschleuskryostat (FARUK) vom MPI zusammen mit dem KfK entwickelt und von dem KfK gebaut, mit dem die Proben aus der TTB entnommen und ohne Erwärmung in externe Kryostaten umgesetzt werden können. Der FARUK mußte die folgenden Anforderungen erfüllen:

Maximalhöhe 30 cm, Maximaldurchmesser 25 cm einschließlich aller Anschlüsse (ohne Abschirmung, s.u.); Kühlung mit fl. Helium auf $T < 30$ K bei minimalem Kühlmitteldurchsatz; fernbedientes Ankuppeln flexibler Versorgungs- und Meßleitungen; Unterbringung der 6 m langen Kapillare, an der die Probe bei der Bestrahlung hängt und die auf 1,7 m Länge aktiviert wird, beim Umschleusen auf kleinstem Raum unter Erhaltung ihrer Gasdichtheit; Abschirmung der Strahlung auf die zulässige Stärke.

Abb. 1 zeigt den FARUK im Schnittbild während des Transports, in Abb. 2 ist er mit einem Meßkryostaten verbunden. Er ist im wesentlichen aus folgenden Komponenten aufgebaut: Umschleuskryostat (USK), Kapillar-Wickelmaschine (WM), Abschirm- und Transportvorrichtung, Komponenten zur Kühlung.

Im USK, in Abb. 3 links schematisch dargestellt, wird die Probe während des Umschleusens gekühlt. Während der Bestrahlung sitzt er ohne die anderen Teile des FARUK auf der TTB; die Probe wird durch ihn hindurch in die TTB geschoben. In einem zylindrischen Metallgefäß (Durchmesser 16 cm) ist er aus konzentrischen Räumen aufgebaut. Der Probenraum im Innern ist vom Verdampferraum umge-

ben. Der Probenraum kann nach unten durch ein zweiteiliges, pneumatisch gesteuertes Schieberventil, das auch im gekühlten Zustand gasdicht ist, abgeschlossen werden. Die obere Öffnung des Probenraums wird beim Einbau der Probe durch eine Kupfermanschette und eine Kapillardurchführung verschlossen. Diese Manschette wird an den Verdampferraum angeschraubt und fängt durch elastischen und guten thermischen Kontakt zur Kapillare die von oben längs der Kapillaren zuströmende Wärme ab. Der doppelwandige Verdampferraum besitzt eine große innere Oberfläche und wird vom doppelwandigen Strahlungsschild umgeben. Diese Komponenten sind mechanisch sehr stabil aber schlecht wärmeleitend im Isoliervakuum des USK aufgehängt. Isoliervakuum und Probenraum sind zum Übergang auf die TTB und auf den Meßkryostaten nach unten rüsselförmig herausgeführt.

Abb. 3 zeigt rechts das Fließschema des Kühlmittels. Flüssiges Helium wird aus einer Kanne über einen flexiblen Heber in den Verdampferraum gesaugt oder gedrückt, verdampft dabei und kühlt die Wand des Probenraums, das Schieberventil und die Kupfermanschette; statisches Heliumgas im Probenraum und die Manschette und Kapillare vermitteln den thermischen Kontakt zur Probe. Der abgasgekühlte Strahlungsschild fängt die zugestrahlte Wärme ab. Die Außenwand des USK trägt im wesentlichen folgende Bedienungselemente: Tieftemperaturstutzen zum fernbedienten Kuppeln der flexiblen He-Heber; Gasanschlüsse zu den Innenräumen und zum Isoliervakuum; Stecker und Durchführungen für 6 Temperaturfühler; Vorrichtungen zum fernbedienten Zentrieren und Kuppeln des USK mit der TTB bzw. dem Meßkryostaten.

Zum Umschleusen wird die Kapillare mit der auf den USK gesetzten Wickelmaschine aufgewickelt und dadurch die Probe in den USK gezogen, dann wird das Schieberventil geschlossen, die Anordnung von der TTB gelöst und in die Blei-Abschirmung der Transportvorrichtung gezogen. Nach dem Transport werden Umschleuskryostat und Wickelmaschine auf einen Meßkryostaten gesetzt, das Ventil geöffnet und die Probe durch Abwickeln der Kapillaren in den Meßkryostaten geschoben.

Die Wickelmaschine besteht aus einer Trommel mit Nut, in die die Kapillare gedrückt wird und einem Fernantrieb, der eine sehr genaue Probenpositionierung im USK und im Meßkryostaten erlaubt. Die Transportvorrichtung nimmt den Umschleuskryostat samt Wickelmaschine während des Umschleusens auf und schirmt die radioaktive Strahlung ab. Alle Hilfsmittel (Pumpen und Batterien, He-Kanne und

He-Flaschen, Meßgeräte etc.) sind auf der Transportvorrichtung untergebracht.

Die Umschleusvorrichtung erfüllt die Anforderungen zuverlässig und wird derzeit zum Transfer von Proben aus der TTB in einen externen Kryostaten zur Messung der magnetischen Nachwirkung /3, 4/ eingesetzt.

Zusammenstellung der wichtigsten Daten des FARUK bzw. eines Umschleusvorganges:

Probengröße und zul. Aktivität:	$L \leq 120 \text{ mm}$, $D \leq 10 \text{ mm}$, $\leq 400 \text{ Ci}$
mittlere Dicke und Gewicht der Pb-Abschirmung:	20 cm; 40 000 N
Probentemperatur:	$\leq 25 \text{ K}$
Zeit- und He-Bedarf für einen Umschleusvorgang:	ca. 4 h; ca. 30 ltr fl. He

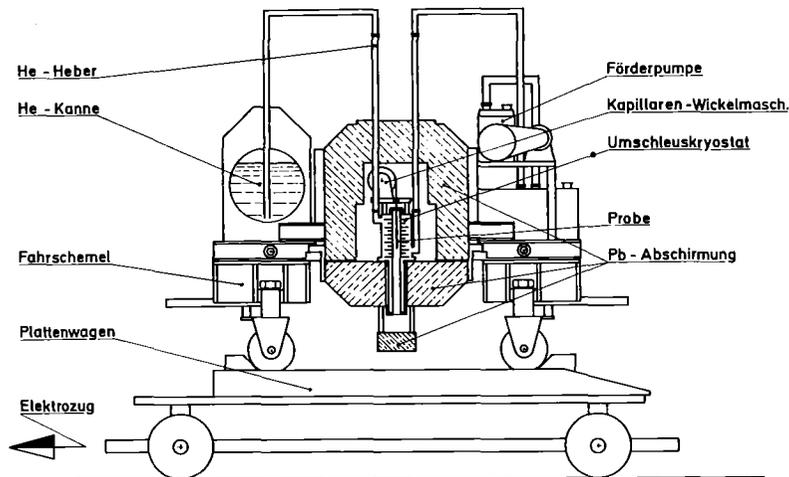


Abb. 1 Schematisches Schnittbild durch den FARUK

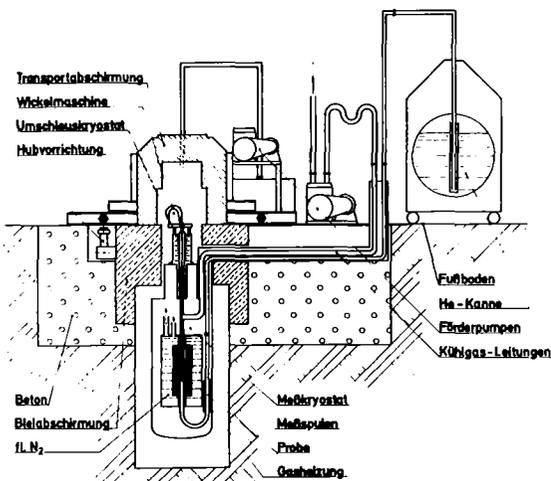


Abb. 2 Schematisches Schnittbild durch den FARUK und einen Meßkryostaten

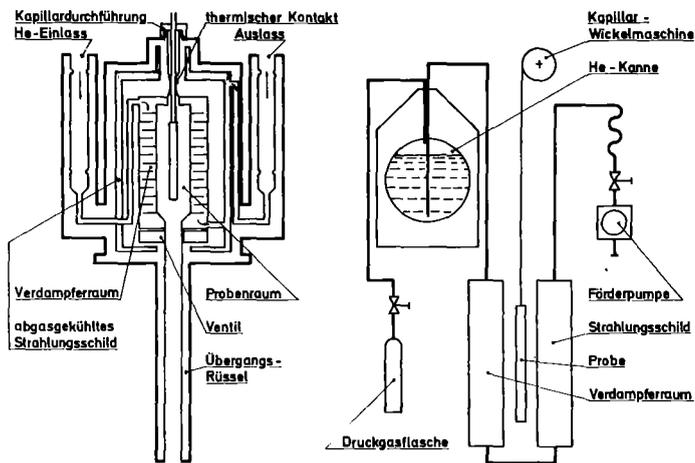


Abb. 3 Schematisches
Schnittbild durch
den USK und Kühlmittel-
Fließschema

Referenzen

- /1/ W. Decker, J. Leitz, K. Hain, H. Katheder, Ch. Leitz, Kerntechnik 8, S. 257 (1966)
- /2/ J. Diehl, W. Decker, KfK 2719, S. 98 (1978)
- /3/ W. Mensch, J. Diehl, phys. stat. sol. (a) 43, K 175 (1977)
- /4/ J. Diehl, W. Mensch, M. Weller, phys. stat. sol. (a) 43, K 179 (1977)

34. Spannungsrelaxation und Aktivierungsvolumen im Fließbereich kaltverformter und neutronenbestrahlter Cu-Einkristalle

D. Brunner, J. Diehl

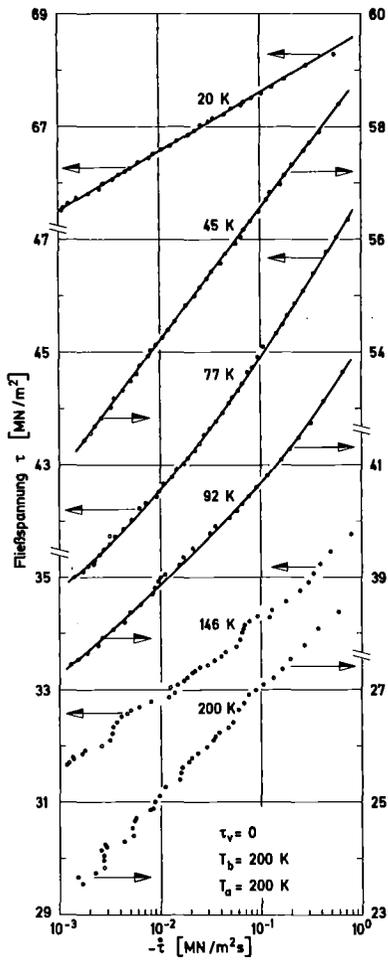
Max-Planck-Institut für Metallforschung

Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

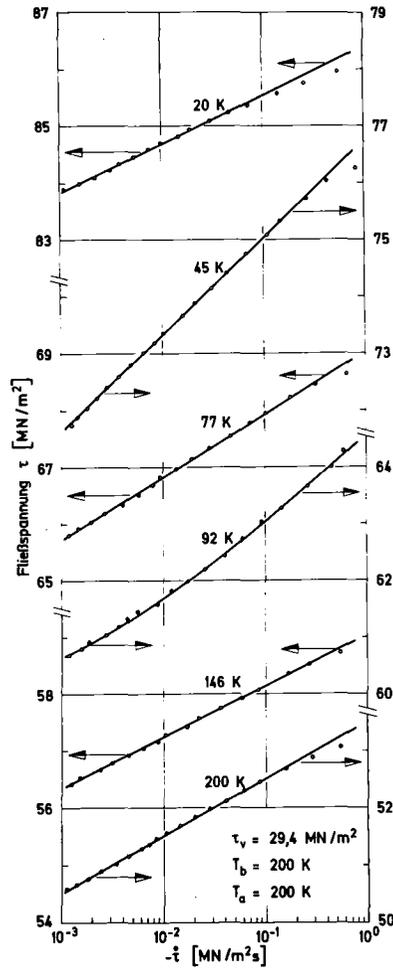
Um Verfestigungsmechanismen zu untersuchen, deren Ursache die Behinderung der Versetzungsbewegung durch Hindernisse ist, die mittels thermischer Aktivierung überwunden werden können, wird oft das effektive Aktivierungsvolumen v^* als charakteristischer Parameter herangezogen⁺. v^* wird meist aus der Geschwindigkeitsempfindlichkeit der Fließspannung $\partial\tau/\partial\ln \dot{a}$ (\dot{a} = Ableitgeschwindigkeit) bei konstanter Verformungstemperatur T_d ermittelt: $v^* = kT_d(\partial\tau/\partial\ln \dot{a})^{-1}|_{T_d}$. Die Geschwindigkeitsempfindlichkeit wird bevorzugt mit Hilfe des Spannungsrelaxationsversuchs bestimmt. Bei Gültigkeit einer Proportionalität zwischen der im Spannungsrelaxationsversuch gemessenen zeitlichen Änderung der Fließspannung, $-\dot{\tau}$, und der Ableitgeschwindigkeit \dot{a} /1/ gilt: $\partial\tau/\partial\ln \dot{a} = \partial\tau/\partial\ln(-\dot{\tau})$. Beim Vorliegen einfacher Verhältnisse nimmt die Fließspannung τ innerhalb eines Relaxationsversuches linear mit $\ln(-\dot{\tau})$ ab /2, 3/, was ein spannungsunabhängiges Aktivierungsvolumen anzeigt. Beträchtliche Abweichungen hiervon werden bei den hier vorgestellten Messungen gefunden, bei denen Bestrahlungsverfestigung durch schnelle Neutronen und die Überlagerung von Verformungsverfestigung und Bestrahlungsverfestigung untersucht werden.

Die Messungen wurden durchgeführt mit hochreinen Cu-Einkristallen, von denen ein Teil vor der Neutronenbestrahlung vorverformt wurde. Die Vorverformung erfolgte bei 77 K auf eine Vorverfestigung $\tau_v = 29,4 \text{ MN/m}^2$. Bei allen Zugversuchen betrug die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Bestrahlt wurden die Kristalle mit einer festen Fluenz von $\phi t = 1,1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ [$E > 0,1 \text{ MeV}$] bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen ($T_b = 20 \text{ K}, 200 \text{ K}, 420 \text{ K}$). Die Spannungsrelaxationsversuche wurden innerhalb des Fließbereichs der bestrahlten Kristalle bei verschiedenen Verformungstemperaturen $20 \text{ K} \leq T_d \leq 200 \text{ K}$ durchgeführt.

⁺ Bei Gültigkeit einer einfachen Arrheniusgleichung für die Ableitgeschwindigkeit $\dot{a} = \dot{a}_0 \exp(-\Delta G(\tau)/kT)$, ist v^* mit der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie ΔG von der Schubspannung im Gleitsystem verknüpft: $v^* = -(\partial\Delta G/\partial\tau)_{T_d}$.



a)



b)

Abb. 1

Relaxationsdiagramme
bei verschiedenen
Verformungstem-
peraturen nach
Bestrahlung bei 200 K

a) nicht vorver-
festigter Kristall

b) vorverfestigter
Kristall

Die Meßergebnisse von Spannungsrelaxationsversuchen werden in sogenannten Relaxationsdiagrammen, τ gegen $\ln(-\dot{\tau})$, dargestellt. Typische Relaxationsdiagramme bei verschiedenen Verformungstemperaturen zeigt Abb. 1 für einen nicht vorverfestigten und einen vorverfestigten Kristall nach Bestrahlung bei 200 K. Abb. 1 zeigt, daß abhängig von Verformungstemperatur und Vorverformung folgende Typen von Abweichungen von Geraden beobachtet werden:

- I starke Streuung von Meßpunkten, die systematisch zu sein scheint,
($\tau_v = 0$ bei hohen T_d),
- II monoton gekrümmte Kurven,
- III Abweichungen von Geraden zu Relaxationsbeginn, wie es bei dem vorverfestigten Kristall bei tiefen T_d zu erkennen ist.

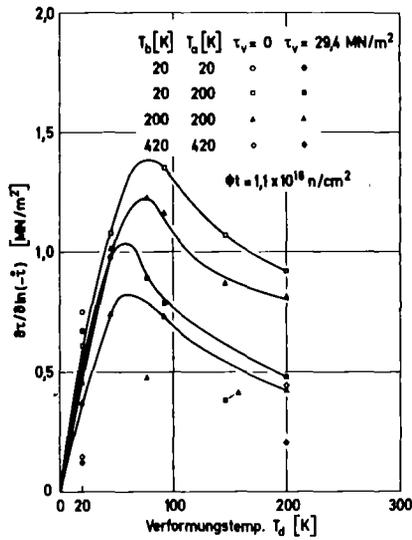


Abb. 2 $\partial\tau/\partial\ln(-\dot{\tau})$ als Funktion der Verformungstemperatur

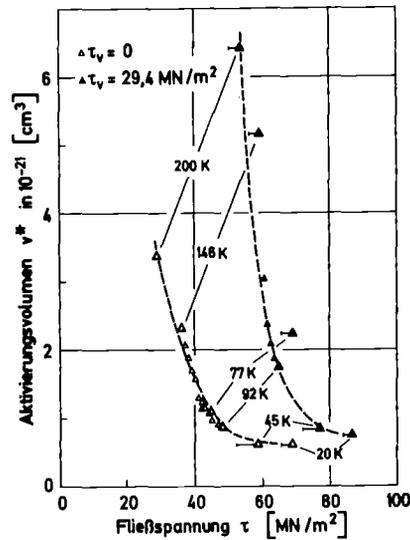


Abb. 3 Aktivierungsvolumen als Funktion der Fließspannung

In Abb. 2 ist die aus Relaxationsdiagrammen für den Relaxationsbeginn bestimmte Geschwindigkeitsempfindlichkeit gegen die Verformungstemperatur aufgetragen, unter Berücksichtigung aller Bestrahlungstemperaturen. Hierfür besteht besonderes Interesse, da der Relaxationsbeginn mit den Verhältnissen bei der dynamischen Verformung identisch ist. Man findet, daß $\partial\tau/\partial\ln(-\dot{\tau})$ bei allen Verformungstemperaturen mit wachsender Verformung (bei $T_b = \text{const.}$) und mit steigender Bestrahlungstemperatur kleiner wird. Entsprechend ändert sich das effektive Aktivierungsvolumen. Diese Veränderungen der Geschwindigkeitsempfindlichkeit bzw. des Aktivierungsvolumens mit der Vorverformung und der Bestrahlungstemperatur sind qualitativ mit Modellvorstellungen im Einklang.

Eine weitere Fragestellung bei der Analyse der Verfestigungsmechanismen ist, ob eine eindeutige Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens (bzw. der Aktivierungsenergie) von der Schubspannung τ besteht. Hierzu sind in Abb. 3 für eine Bestrahlungstemperatur (200 K) die der Abb. 2 entsprechenden Werte des Aktivierungsvolumens gegen die der jeweiligen Verformungstemperatur entsprechende Fließspannung aufgetragen (große Symbole). Die Veränderung von v^* innerhalb eines einzelnen Relaxationsversuchs mit der Schubspannung (bei konstantem T_d !) sind für lineare Relaxationskurven als horizontale Balken und für monoton gekrümmte Kurven durch kleine Symbole gekennzeichnet. Man sieht, daß ein eindeutiger Zusam-

menhang $v^*(\tau)$ im allgemeinen nicht vorliegt. Phänomenologisch läßt sich dies als eine explizite Abhängigkeit von der Verformungstemperatur beschreiben.

Bei einer mikroskopischen Beschreibung muß man berücksichtigen, daß der Verformungsvorgang lokal inhomogen erfolgt, insbesondere da im vorliegenden Fall zu Verformungsbeginn im allgemeinen ein Fließbereich auftritt. Mit Hilfe eines früher vorgeschlagenen Modells für die Verformung innerhalb des Fließbereichs können die Ergebnisse qualitativ erklärt werden, wenn außer dem inhomogenen Verformungsvorgang auch die Verformungsverfestigung berücksichtigt wird /4/. Dies erlaubt eine weitgehende Beurteilung der wirklichen Aktivierungsvolumina, auf die ein besseres Verständnis der Überlagerung der beiden hier betrachteten Verfestigungsmechanismen aufgebaut werden kann /5/.

Referenzen

- /1/ F. Guiu, F.L. Pratt, phys. stat. sol. 6, 111 (1964)
- /2/ H. Neuhäuser et al., phys. stat. sol. (a) 3, 585 (1970)
- /3/ T.J. Koppelaar, acta met. 15, 631 (1967)
- /4/ D. Brunner, J. Diehl, Proc. 5th Conf. Strength of Metals and Alloys p. 1383
Aachen, Germany (1979)
- /5/ D. Brunner, J. Diehl, KfK-Bericht 2719, p. 100 (1978)

35. The Investigation of Defects in Neutron-Irradiated Monocrystalline Al and Nb with Positive Muons

D. Herlach^a, W. Decker^b, M. Gladisch^c, W. Mansel^d, H. Metz^c, H. Orth^c,
G. zu Putlitz^c, A. Seeger^b, W. Wahl^c, M. Wigand^c

^a *Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität
Stuttgart*

^b *Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart*

^c *Physikalisches Institut der Universität Heidelberg*

^d *Physik-Departement der Technischen Universität München*

It is shown that defects introduced in Al and Nb by low-temperature neutron irradiation and subsequent annealing may be studied in considerable detail by the muon-spin-rotation (μ SR) technique. Trapping of positive muons by monovacancies and by small self-interstitial clusters has been identified.

To be published in Proc. 5th Intern. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, April 1979