

## Gitterparameter von Eis I bei tiefen Temperaturen

VON R. BRILL UND A. TIPPE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 1 Berlin-Dahlem 33, Faradayweg 4, Deutschland

(Eingegangen am 10. November 1966)

Lattice parameters of hexagonal ice have been determined in the temperature interval 15–200°K with a special X-ray powder camera allowing the application of the Straumanis method. Within this temperature interval any temperature can be adjusted with a relative accuracy of better than  $1 \times 10^{-2}$ . The relative error of the magnitude of both the parameters  $a$  and  $c$  is better than  $1 \times 10^{-4}$ . The expansion coefficients along the  $a$  and the  $c$  directions, calculated with these lattice parameters, agree very well with the results of dilatometric measurements. Earlier investigations are discussed.

### Einleitung

Messungen der Gitterparameter von hexagonalem Eis mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen liegen bisher nur für den Temperaturbereich zwischen 0°C und –180°C vor. In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt.

Die Werte der Tabellen 1 und 2 widersprechen sich in einigen Punkten. Betrachtet man das Achsenverhältnis  $c/a$ , das bei exakt tetraedrischer Anordnung der O-Atome den Wert 1,633 haben müsste, so deuten die Werte von Tabelle 1 auf eine Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses hin, während La Placa & Post (1960) ein konstantes, durchweg vom Idealwert abweichendes Achsenverhältnis erhalten. Berechnet man ferner aus den Werten beider Tabellen die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  senkrecht bzw. parallel zur  $c$ -Achse und vergleicht sie mit den direkten Messungen (Dantel, 1962; Jacob & Erk, 1959; Powell, 1958) dieser Größen, so treten auch hier Widersprüche auf (siehe Tabelle 3).

Alle angeführten Messungen (Dantel, 1962; Jacob & Erk, 1959; Powell, 1958) von  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  ergeben bei fallenden Temperaturen eine Verkleinerung der Ausdehnungskoeffizienten, dabei ist  $\alpha_a$  etwa gleich  $\alpha_c$ . Nach den Werten der Tabelle 1 nimmt  $\alpha$  mit fallender Temperatur zu und es gilt  $\alpha_a > \alpha_c$ . La Placa & Post (1960) bestätigen im wesentlichen die direkten Messungen. Sie weisen allerdings auf eine Anomalie des

Tabelle 2. Gitterparameter von Eis I, nach La Placa & Post (1960)

Temperatur	$a$	$c$	$c/a$
–10°C	4,5190 Å	7,3616 Å	1,6291
–20	4,5169	7,3570	1,6288
–40	4,5128	7,3500	1,6287
–60	4,5088	7,3440	1,6289
–80	4,5052	7,3388	1,6290
–100	4,5021	7,3344	1,6291
–120	4,5001	7,3304	1,6289
–140	4,4990	7,3267	1,6285
–160	4,4961	7,3233	1,6288
–180	4,4948	7,3201	1,6286

Tabelle 1. Gitterparameter von Eis I, nach Lonsdale (1958)

Temperatur	$a$	$c$	$c/a$	Autor
0°C	$4,5227 \pm 0,0014$ Å	$7,3671 \pm 0,0012$ Å	1,629	Megaw
–46	$4,5163 \pm 0,0005$	$7,3477 \pm 0,0009$	1,627	Truby
–66	$4,5177 \pm 0,0014$	$7,353 \pm 0,0035$	1,628	Megaw
–110	$4,493 \pm 0,004$	$7,337 \pm 0,006$	1,632	Blackman & Lisgarten
–185	$4,479 \pm$	7,308	1,632	Vegard & Hillesund

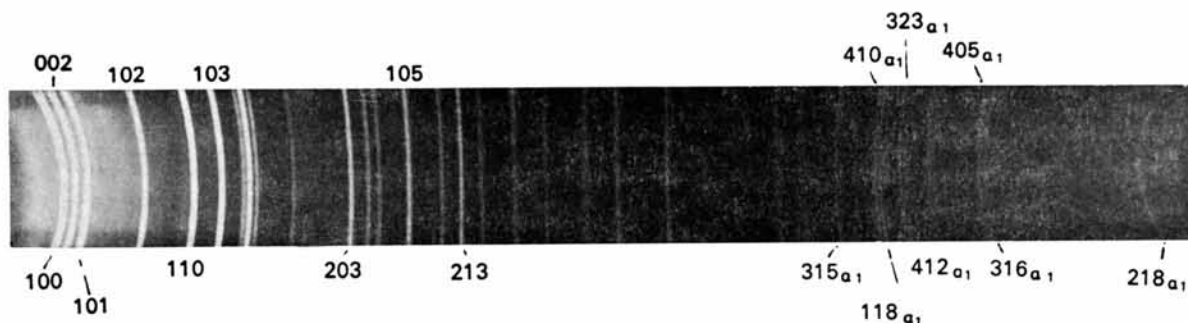


Fig. 1. Debye-Scherrer Diagramm von Eis I.

Parameters  $a$  im Temperaturbereich zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $-130^\circ\text{C}$  hin.

Eine Nachprüfung dieser Ergebnisse erscheint notwendig. Darüber hinaus sollten die Gitterparameter von Eis I auch bei Temperaturen unter  $-180^\circ\text{C}$  bestimmt werden.

### Experimentelles

Die Messungen wurden am Pulverpräparat nach der Debye-Scherrer Methode mit asymmetrischer Film-

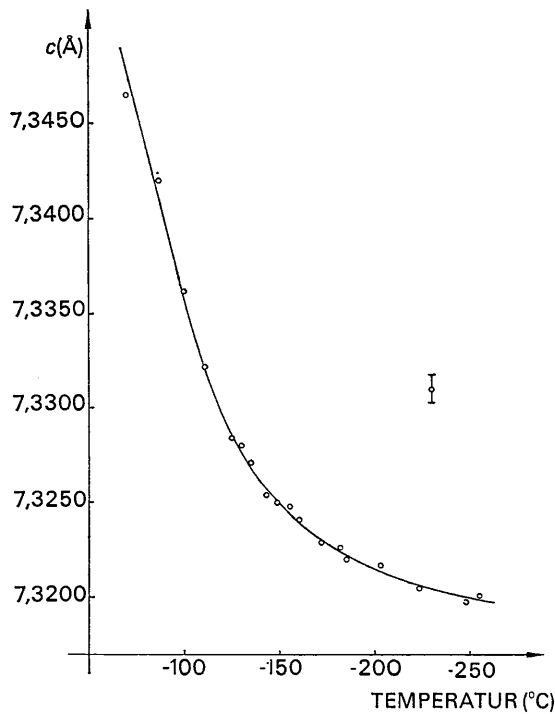


Fig. 2. Gitterparameter  $c$  als Funktion der Temperatur.

anordnung nach Straumanis (1936) durchgeführt. Zur Kühlung des Präparates mit Helium wurde nach einer von Klipping (1962) angegebenen Methode eine Tieftemperaturkamera (Brill, Klipping & Tippe, 1967) entwickelt. Mit dieser Kamera konnte am Präparat jede beliebige Temperatur zwischen  $10^\circ\text{K}$  und  $270^\circ\text{K}$  eingestellt werden. Die Temperaturkonstanz  $\Delta T/T$  war besser als  $1 \times 10^{-2}$ .

Das Präparat wurde bei *ca.*  $-50^\circ\text{C}$  als feinkristalliner Niederschlag aus mit dreifach destilliertem Wasser gesättigtem Äther gewonnen und in Kapillaren von  $0,3\text{ mm}$  Durchmesser gebracht. Für die Aufnahmen wurde gefilterte  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung benutzt. Fig. 1 zeigt eine solche Aufnahme.

Die Reflexe mit einem Glanzwinkel von  $\theta > 60^\circ$  wurden mit Hilfe der von Dietrich (1961) angegebenen Rechenprogramme  $X8$  und  $X14$  indiziert. Die Belichtungszeit betrug durchschnittlich 7 Stunden. Zwischen

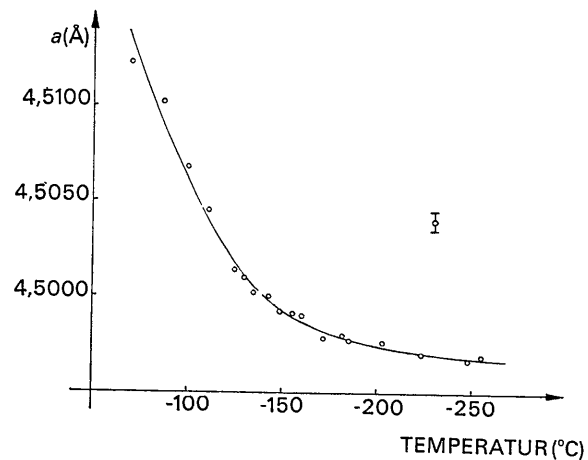


Fig. 3. Gitterparameter  $a$  als Funktion der Temperatur.

Tabelle 3. *Linearer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Eis I*

Aus direkten Messungen		Aus Gitterkonstanten berechnet			
Temperatur	$\alpha \cdot 10^6$	Temperatur	$\alpha_a \cdot 10^6$	$\alpha_c \cdot 10^6$	
$0^\circ\text{C}$	52,7 <sup>(a)</sup> ; 55 <sup>(b)</sup>	$0^\circ\text{C}$			
-80		-10	46 <sup>(e)</sup>	63 <sup>(e)</sup>	
-100	33,9 <sup>(a)</sup> ; 33 <sup>(b)</sup>	-20	45 <sup>(e)</sup>	37 <sup>(d)</sup>	32 <sup>(d)</sup>
-140		-40	44 <sup>(e)</sup>	44 <sup>(d)</sup>	36 <sup>(d)</sup>
-180	12 <sup>(b)</sup>	-60	40 <sup>(e)</sup>	41 <sup>(e)</sup>	
-200	0,8 <sup>(a)</sup> ; 8 <sup>(b)</sup>	-80	34 <sup>(e)</sup>	52 <sup>(d)</sup>	35 <sup>(e)</sup>
-250	-6,1 <sup>(a)</sup>	-100	22 <sup>(e)</sup>	52 <sup>(d)</sup>	30 <sup>(e)</sup>
		-120			27 <sup>(e)</sup>
		-140	12 <sup>(e)</sup>	25 <sup>(e)</sup>	
		-160	32 <sup>(e)</sup>	59 <sup>(d)</sup>	50 <sup>(d)</sup>
		-180	14 <sup>(e)</sup>	74 <sup>(d)</sup>	23 <sup>(e)</sup>
		-180		22 <sup>(e)</sup>	59 <sup>(d)</sup>

(a) Jacob & Erk (1959)  
(b) Powell (1958)

(c) La Placa & Post (1960)  
(d) Lonsdale (1958)

–70°C und –260°C wurden Aufnahmen im Temperaturabstand von ca. 10 Grad gemacht. Zwischen –90°C und –140°C (hier hatten Post und Mitarbeiter eine Anomalie des Parameters  $a$  festgestellt) wurde im Abstand von etwa 5 Grad gemessen. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Aufnahmen gemacht.

Für die Berechnung der Gitterparameter wurden nur Reflexe mit  $\theta > 60^\circ$  berücksichtigt. Es sind dies die acht Reflexe  $315\alpha_1$ ;  $410\alpha_1$ ;  $118\alpha_1$ ;  $323\alpha_1$ ;  $412\alpha_1$ ;  $405\alpha_1$ ;  $316\alpha_1$  und  $218\alpha_1$  (siehe Fig. 1). Das Ergebnis ist in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt.

Die Werte der Gitterparameter in Tabelle 4 sind aus den Kurven der Fig. 2 und Fig. 3 interpoliert worden. Der relative Fehler sowohl des Parameters  $a$  als auch  $c$  beträgt maximal  $1 \times 10^{-4}$ .

Tabelle 4. Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten von Eis I bei tiefen Temperaturen

Temperatur	$a$	$\alpha_a$	$c$	$\alpha_c$
–80°C	4,5108 Å	$51 \cdot 10^{-6}$	7,3438 Å	$53 \cdot 10^{-6}$
–100	4,5062	$41 \cdot 10^{-6}$	7,3360	$42 \cdot 10^{-6}$
–120	4,5025	$28 \cdot 10^{-6}$	7,3298	$25 \cdot 10^{-6}$
–140	4,5000	$14 \cdot 10^{-6}$	7,3261	$14 \cdot 10^{-6}$
–160	4,4987	$9 \cdot 10^{-6}$	7,3240	$10 \cdot 10^{-6}$
–180	4,4979	$5 \cdot 10^{-6}$	7,3225	$7 \cdot 10^{-6}$
–200	4,4974	$3 \cdot 10^{-6}$	7,3215	$5 \cdot 10^{-6}$
–220	4,4971	$2 \cdot 10^{-6}$	7,3208	$4 \cdot 10^{-6}$
–240	4,4969	$1 \cdot 10^{-6}$	7,3202	$3 \cdot 10^{-6}$
–260	4,4968		7,3198	

### Diskussion

Das Ergebnis der Arbeit stimmt im allgemeinen mit den Werten von La Placa und Post und den direkten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten (Jacob & Erk, 1929) überein. Von den älteren Messungen (siehe

Tabelle 1) ist eine solche Übereinstimmung nur mit den Werten von Megaw festzustellen. Trotz besonders sorgfältiger Messungen im Temperaturbereich zwischen –100°C und –130°C konnte die von La Placa & Post hier beobachtete Anomalie des Parameters  $a$  nicht bestätigt werden. Ein messbarer Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  wurde nicht gefunden. Das Achsenverhältnis  $c/a$  ist temperaturabhängig und erreicht auch bei tiefen Temperaturen den Idealwert 1,633 nicht. Sein Wert ist:  $c/a = 1,6280 \pm 0,0002$ . Das kann bedeuten, dass die O–O Abstände parallel zur  $c$ -Achse geringer sind als in anderen Richtungen und die Tetraederwinkel geringfügig (etwa um  $0,05^\circ$ ) vom Idealwert abweichen. Da bezüglich der Bindungsrichtungen an den O-Atomen Spiegelsymmetrie herrscht, besteht nach Brill (1962a, b) für die Richtigkeit einer solchen Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil dabei Anordnungen entstehen können, die die Bindung parallel zur  $c$ -Achse leicht verstärken.

### Literatur

- BRILL, R., KLIPPING, G. & TIPPE, A. (1967). In Vorbereitung.
- BRILL, R. (1962a). *Angew. Chem.* **74**, 895.
- BRILL, R. (1962b). *Angew. Chem.*, intern. Edit. **1**, 563.
- DANTEL, G. (1962). *Z. Phys.* **166**, 115.
- DIETRICH, H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 470.
- JACOB, M. & ERK, S. (1929). *Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanst.* **12**, 302.
- KLIPPING, G. (1962). *Kältetechnik*, **13**, 250.
- LA PLACA, S. & POST, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 503.
- LONSDALE, K. (1958). *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 424.
- POWELL, G. (1958). *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 464.
- STRAUMANIS, M. E. (1936). *Z. Phys.* **98**, 461.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 345

## Bestimmung von Gitterparameteränderungen ( $\Delta a/a$ ) mit einer differentiellen, diffraktometrischen Methode

VON H. SYHRE UND M. SCHENK

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, Abteilung Festkörperphysik, 8051 Dresden, Postfach 19, Deutschland

(Eingegangen am 30. Dezember 1966)

New differential diffractometric methods for the precision measurement of relative changes of lattice constants are reported. These methods are especially advantageous in the case of investigations at high or low temperatures. The measurement error  $\Delta a/a$  is ca.  $\pm 2 \times 10^{-6}$ . The recovery of the lattice parameters of cold-worked molybdenum in the temperature region of 20–700°C is given as an example of possible applications.

### Einleitung

In zahlreichen Fällen, in denen Gitterparameter verschiedener Substanzen bestimmt werden, interessiert

nur die relative Änderung des Gitterparameters, z.B. bei der Untersuchung von Gitterparameteränderungen durch Dotierung und Legierung oder durch Kristallbaufehler. Die zu bestimmenden Gitterparameterän-