

# Struktur des glasigen $B_2O_3$

Von F. HERRE und H. RICHTER

Aus dem RÖNTGEN-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem  
Institut für Metall-Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforschg. **12 a**, 545–550 [1957]; eingegangen am 5. April 1957)

Bortrioxyd ( $B_2O_3$ ) wurde in festem (glasigem) bzw. aufgeschmolzenem Zustand bei 20 °C bzw. bei 450 und 600 °C mit  $CuK_\alpha$ - und  $MoK_\alpha$ -Strahlung untersucht. Die Atomverteilungskurven wurden durch FOURIER-Transformation der Streukurven erhalten. Ein Vergleich der experimentellen Atomverteilungskurven mit den berechneten zeigt, daß in glasigem  $B_2O_3$ , je nach Herstellung, eine mehr oder weniger geordnete Schichtbildung aus Einzel- und Doppelschichten vorliegt. In der  $B_2O_3$ -Schmelze sind dagegen gestörte Einzelschichten vorhanden, die mit wachsender Temperatur eine weitgehend regellose Lagerung der  $BO_3$ -Gruppen im Sinne eines Netzwerkes (vgl. WARREN<sup>1</sup>) aufweisen.

Die erste röntgenographische Untersuchung an glasigem  $B_2O_3$  mittels FOURIER-Analyse stammt von WARREN, KRUTTER und MORNINGSTAR<sup>1</sup>; ihre Proben bestanden aus dünnen  $B_2O_3$ -Zylindern. Später untersuchten RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>2</sup> aus der Schmelze zu dünnen Plättchen gepreßtes  $B_2O_3$ . Diese Untersuchungen wurden fortgeführt und durch Streuaufnahmen an aufgeschmolzenem  $B_2O_3$  ergänzt.

## I. Aufnahmetechnik

Die Intensitätskurven wurden mit einem von BERTHOLD\* entwickelten Zählrohrgoniometer erhalten. Mit dieser Anordnung erfolgten die  $CuK_\alpha$ - und  $MoK_\alpha$ -Aufnahmen durch Reflexion an der freien Oberfläche der zu untersuchenden  $B_2O_3$ -Probe (vgl. RICHTER, FROHNMEYER und SCHMELZER<sup>3</sup>). Nur die gepreßten Plattenpräparate wurden nach dem photographischen Verfahren in Durchstrahlung und Reflexion untersucht (vgl. RICHTER und Mitarb.<sup>2</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>4</sup>). Beim Zählrohrgoniometer-Verfahren befand sich das Schmelzgut in einem flachen Tiegel aus Remanit-Stahl (Abmessungen: Durchmesser = 43 mm, Tiefe = 5 mm). Bei einem Einstrahlwinkel von 8,5° war die Anregung des Tiegelbodens zu vernachlässigen. Eine 50- $\mu$ -Al-Folie sorgte für die Ausschaltung eventuell auftretender Eigenstrahlung; gleichzeitig diente sie als Wärmeschutz für das Zählrohr bei Aufnahmen mit höherer Temperatur. Die genaue Justierung der Oberfläche geschah mittels einer Justierspitze. Bei den 450 °C- und 600 °C-Aufnahmen erfolgte das Aufschmelzen des glasigen  $B_2O_3$  mittels einer Bunsenflamme und die Temperaturmessung mit einem Fe-Konstantan bzw. Ni–NiCr-Thermoelement nach DIN von Heraeus. Während der Aufnahmezeit konnte die Temperatur der Probe auf  $\pm 10$  °C konstant gehalten werden. Besonders wichtig war ein

guter Wärmeschutz des Goniometers einschließlich des Zählrohrs und des Monochromators.

Das zur Verfügung stehende Bortrioxyd p. a. stammte von Merck. Es wurde zunächst bei 1100 °C mehrere Stunden lang in einem Rosenthal-Tiegel entwässert und entgast. Anschließend wurde das Schmelzgut bei etwa 600 °C in einen Remanit-Tiegel gegossen. Die hohe Zunderbeständigkeit des Tiegels machte es möglich, ihn auf etwa 700 °C zu erhitzen, ohne daß eine merkliche Verunreinigung der  $B_2O_3$ -Schmelze eintrat. Die Abkühlung im Tiegel erfolgte so langsam, daß beim Erstarren keine Risse und Sprünge in der Probe auftraten.

## II. Ergebnisse

### A. Intensitätskurven

In den Abb. 1 a und b sind je zwei Streukurven von glasigem und geschmolzenem  $B_2O_3$  wiedergegeben, und zwar links die Cu-Aufnahme und rechts die Mo-Aufnahme. Das erste Maximum ist in beiden Fällen von überragender Intensität, die weiteren Maxima klingen dagegen sehr rasch ab. Die Abb. 1a wurden bei Zimmertemperatur, also an glasigem  $B_2O_3$ , die Abb. 1b dagegen bei 600 °C, also an aufgeschmolzenem  $B_2O_3$ , erhalten. Die Cu-Aufnahmen beider Präparate unterscheiden sich praktisch nicht; nur die Mo-Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf. Hier sind die Maxima im mittleren und äußeren Teil der Intensitätskurve verschieden stark ausgeprägt. Die Streukurven der Abb. 1a wurden nach Anbringen der verschiedenen Korrekturen und nach Angleichen an die  $(f^2 + I_{\text{ink}})$ -Kurve in Abb. 2 ineinandergezeichnet.

<sup>1</sup> B. E. WARREN, H. KRUTTER u. O. MORNINGSTAR, J. Amer. Ceram. Soc. **19**, 202 [1936].

<sup>2</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. **40**, 482 [1953]; Z. Naturforschg. **9 a**, 390 [1954].

\* Laboratorium Prof. Dr. R. BERTHOLD, Wildbad/Schwarzwald.

<sup>3</sup> G. FROHNMEYER, H. RICHTER u. G. SCHMELZER, Z. Metallk. **46**, 689 [1955]. — G. FROHNMEYER u. H. RICHTER, Naturwiss. **42**, 256 [1955].

<sup>4</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **6 a**, 721 [1951].



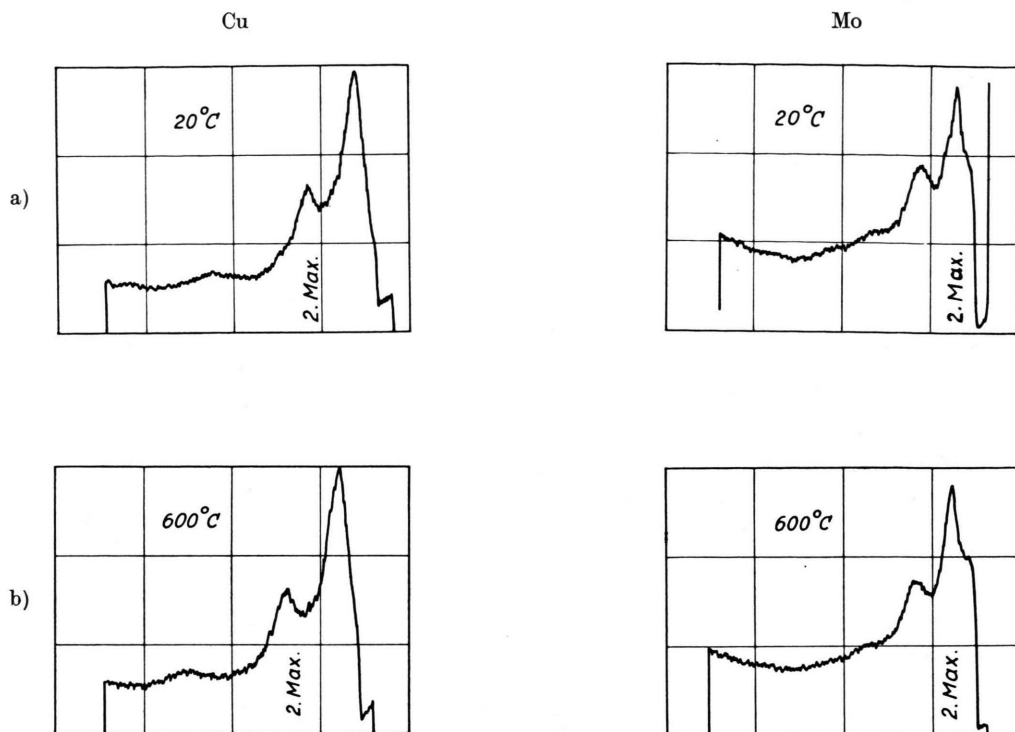


Abb. 1. Mit dem Zählrotrgoniometer erhaltene Streukurven von glasigem und aufgeschmolzenem  $B_2O_3$  ( $CuK_\alpha$ - und  $MoK_\alpha$ -Strahlung. a) Aufnahmen bei  $20^\circ C$ , b) bei  $600^\circ C$ .

### B. Atomverteilungskurven

Die radiale Atomverteilung wurde aus den Intensitätskurven mittels der WARRENSchen Gleichung

$$\sum K_m 4\pi r^2 \varrho_m(r) = \sum K_m 4\pi r^2 \varrho_0 \quad (1)$$

$$+ \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \frac{I(s) - N f_e^2}{N f_e^2} \sin r s \, ds$$

bestimmt.

In dieser Gleichung bedeuten:

$\Sigma$  = Summation über die molekulare Zusammensetzung,

$f_m$  = Atomformamplitude des Atoms  $m$ ,

$f_e = \Sigma f_m / \Sigma Z_m$ ,

$Z_m$  = Ordnungszahl des Atoms  $m$ ,

$K_m = f_m / f_e$ ,

$I(s)$  = kohärente Streuintensität,

$s = 4\pi \cdot (\sin \vartheta / \lambda)$ ,

$\varrho_0 = L \sigma \Sigma K_m M \cdot 10^{-24}$  mittlere Elektronenzahl pro  $\text{\AA}^3$ ,

$\sigma$  = makroskopische Dichte,

$L$  = LOSCHMIDTSche Zahl und

$M$  = Molekulargewicht.

Sämtlichen Atomverteilungskurven liegt die Dichte des glasigen  $B_2O_3$  mit  $\sigma = 1,844 \text{ g/cm}^3$  zugrunde. Die mittlere effektive Elektronenzahl wurde aus den

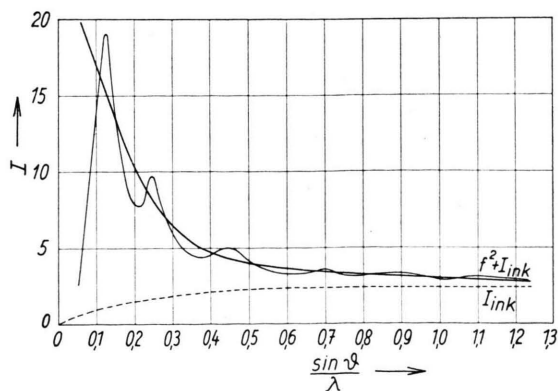


Abb. 2. Korrigierte Intensitätskurve von glasigem  $B_2O_3$  mit angeglicherer Atomformfaktorkurve ( $f^2 + I_{\text{ink}}$ ) und inkohärenter Streuung  $I_{\text{ink}}$ .

$f$ -Werten von VIERVOLL und ÖGRIM<sup>5</sup> zu  $\bar{K}_O = 7,95$  und  $\bar{K}_B = 5,00$  ermittelt.

### 1. Aus der Schmelze gepreßte Plattenpräparate

Die Atomverteilungskurven dieser Präparate zeigen sehr viele Maxima bei praktisch denselben Abstandswerten. In Abb. 3 ist eine Atomverteilungs-

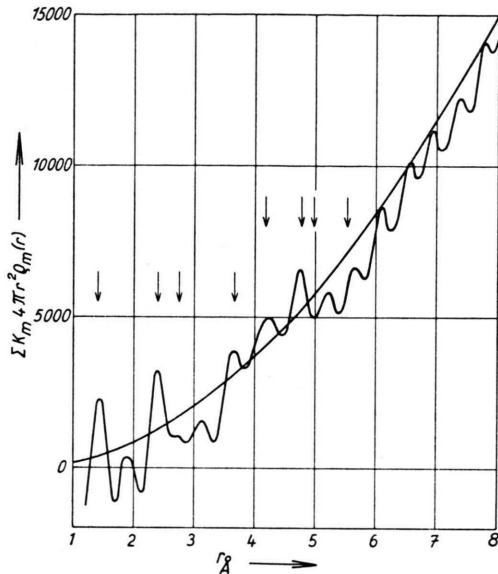


Abb. 3. Radiale Atomverteilungskurve von glasigem  $B_2O_3$ , aus der Schmelze durch Pressen rasch erstarrtes Präparat.

kurve dieser Präparategruppe wiedergegeben. Bis zu großen  $r$ -Werten findet man ausgeprägte Maxima vor; sie folgen mit zum Teil nahezu konstantem Abstand aufeinander.

### 2. Aus der Schmelze erstarrte Präparate

Hier zeichnen sich in der Atomverteilungskurve ebenfalls gut ausgeprägte Maxima ab, und zwar von der gleichen Lage und Form wie bei den gepreßten Plattenpräparaten. Wie Abb. 4 zeigt, nimmt jetzt die Bevorzugung bestimmter Abstandswerte mit wachsendem  $r$  vom Ausgangsatom rasch ab. So sind für  $r > 6$  Å nur noch geringe Oszillationen um die mittlere Verteilungskurve zu beobachten.

### 3. Geschmolzenes $B_2O_3$ bei 450 °C

Bringt man  $B_2O_3$  auf eine Temperatur von 450 °C, so erhält man aus seinem Streudiagramm die Atom-

verteilungskurve der Abb. 5. In dieser Kurve sind nur die Maxima bei  $r = 1,38$  und 2,40 Å scharf ausgeprägt, d. h. der Zustand der Ordnung ist hier

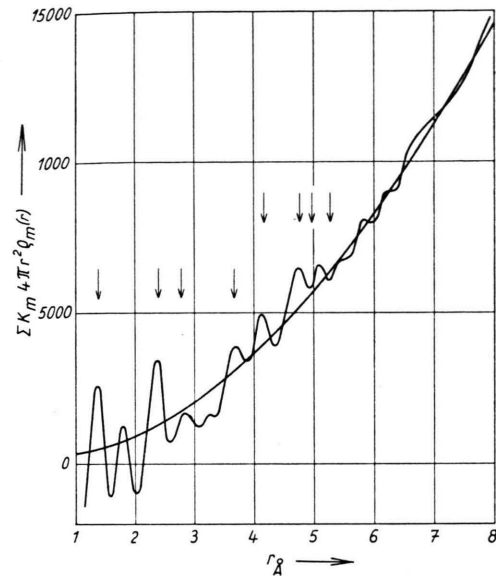


Abb. 4. Radiale Atomverteilungskurve von glasigem  $B_2O_3$ , aus der Schmelze langsam erstarrte Probe.

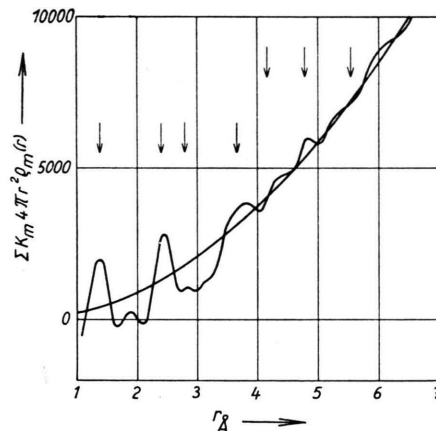


Abb. 5. Radiale Atomverteilung in aufgeschmolzenem  $B_2O_3$  bei 450 °C.

wesentlich geringer als in den  $B_2O_3$ -Präparaten, die zu den Atomverteilungskurven der Abb. 3 und 4 führten.

### 4. Geschmolzenes $B_2O_3$ bei 600 °C

Erhöht man die Temperatur der  $B_2O_3$ -Schmelze, so erhält man aus ihrem Streubild die Atomverteilungskurve der Abb. 6. Auch hier zeichnen sich le-

<sup>5</sup> H. VIERVOLL u. O. ÖGRIM, Acta Cryst. 2, 277 [1949].

diglich die ersten zwei Maxima scharf ab, weitere sind praktisch nicht vorhanden. Die Atomverteilungskurve oszilliert jetzt bereits für  $r > 3 \text{ \AA}$  mit leichten Wellungen um die  $\Sigma K_m 4 \pi r^2 \rho_0$ -Kurve;

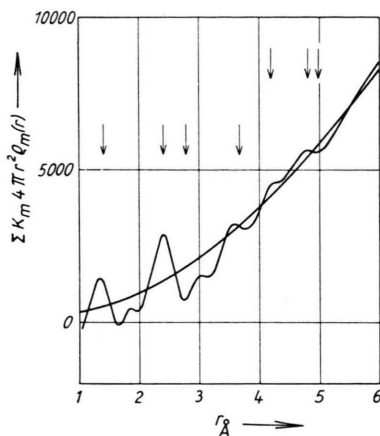


Abb. 6. Radiale Atomverteilung in aufgeschmolzenem  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei  $600^\circ\text{C}$ .

für  $r > 5 \text{ \AA}$  ist sie mit ihr praktisch identisch. Die Ordnung im aufgeschmolzenen  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist jetzt gegenüber der Aufnahmeserie bei  $450^\circ\text{C}$  noch geringer geworden.

### III. Diskussion der Ergebnisse

#### 1. Gepreßte Plattenpräparate

Die vielen zum Teil recht scharf ausgeprägten Maxima der Abb. 3 lassen analog zur Aktivkohle

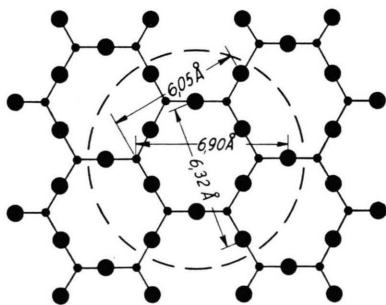


Abb. 7. Modell einer ebenen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht, aus  $\text{BO}_3$ -Gruppen bestehend (• = B-Atome, ● = O-Atome).

eine Schichtstruktur vermuten. Schichtstrukturen erhält man vorwiegend dann, wenn der Grundbaustein chemisch abgesättigt ist, seine Hauptvalenzen also gebunden sind. Solche Schichtbildungen kommen bei Kristallen häufig vor, z. B. bei  $\text{CdJ}_2$ , Graphit u. a.

Die beiden ersten Maxima der Abb. 3 lassen sich dem B–O- (Zentralabstand  $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$ ) und dem O–O-Abstand (Seitenkante  $r_2 = 2,39 \text{ \AA}$ ) eines ebenen gleichseitigen  $\text{BO}_3$ -Dreiecks zuordnen.

Zur Diskussion der Atomverteilungskurve in Abb. 3 wurde als erstes eine Aneinanderlagerung von einzelnen ebenen  $\text{BO}_3$ -Gruppen in Form einer Sechsering-Anordnung zu einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schicht vorgenommen (vgl. Abb. 7). Für einen begrenzten

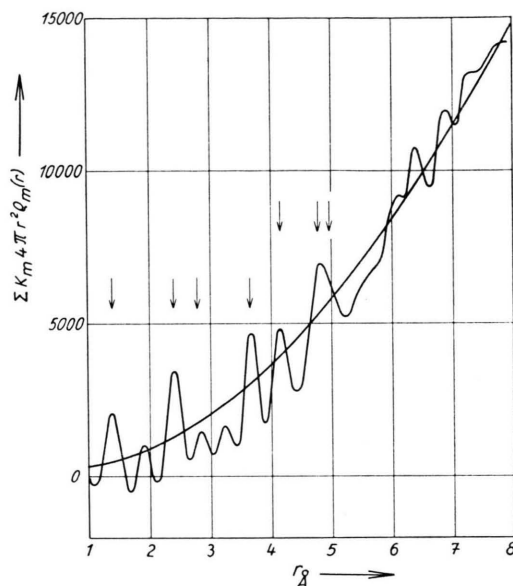


Abb. 8. Berechnete Atomverteilungskurve einer ebenen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Einzelschicht.

Bereich dieser Schicht – in Abb. 7 durch die gestrichelte Umrandung hervorgehoben – wurde die Atomverteilungskurve nach RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>6</sup> berechnet; sie ist in Abb. 8 dargestellt. Die für die Einzelschicht berechneten Abstandswerte sind in den Abb. 3, 4, 5, 6, 8 und 9 durch Pfeile markiert. Ein Vergleich der Abb. 8 mit der experimentellen Kurve in Abb. 3 zeigt bezüglich der vorderen Maxima eine gute Übereinstimmung. Auffallend ist aber, daß das nach Abb. 8 bei  $r = 4,15 \text{ \AA}$  zu erwartende Maximum in der experimentellen Kurve der Abb. 3 nach  $r = 4,25 \text{ \AA}$  verschoben und zudem viel breiter ist. Weiter liefert die berechnete Kurve zwischen  $r = 5$  und  $6 \text{ \AA}$  im Gegensatz zum Experiment, aber analog zur Verteilungskurve der Graphit-Einzelschicht (vgl. RICHTER u. Mitarb.<sup>6</sup>) keine Maxima. Als nächster Schritt wurde daher eine zweite Schicht

<sup>6</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. **42**, 151 [1955]; Z. angew. Phys. **8**, 433 [1956].

gleicher Bauweise über die erste gelagert. Der kürzeste Abstand von Schicht zu Schicht beträgt dabei  $r_{K1} = 2,40 \text{ \AA}$ . Die zweite Schicht ist gegenüber der ersten um  $\Delta l = 1,38 \text{ \AA}$  so verschoben, daß die B-Atome über den O-Atomen zu liegen kommen. Berechnet man die Verteilungskurve für eine solche Schichtlagerung mit 50-proz. Anteil an Einzelschicht-

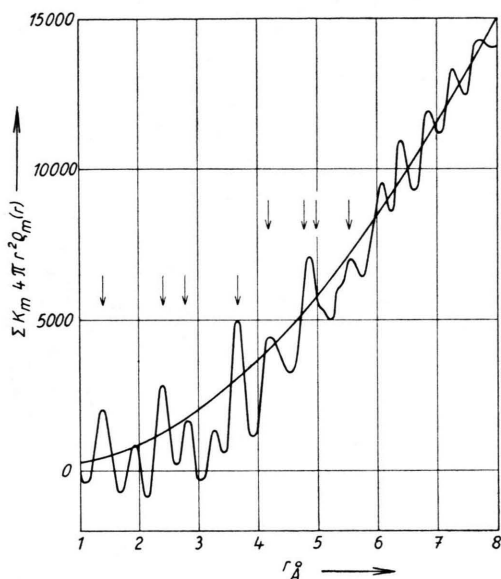


Abb. 9. Berechnete Atomverteilungskurve einer hälftigen Mischung aus ebenen  $B_2O_3$ -Einzel- und -Doppelschichten.

ten, also für eine hälftige Mischung beider Modelle, so erhält man die Atomverteilungskurve der Abb. 9. Dieses Ergebnis steht, wie ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, in gutem Einklang mit dem experimentellen Befund.

In den gepreßten  $B_2O_3$ -Präparaten liegt offensichtlich ein Nebeneinander von Einzel- und Doppelschichten mit Abmessungen von etwa  $15 \text{ \AA}$  vor, die Berechnung der Atomverteilungskurve spricht sehr hierfür. Die Ausdehnung der geordneten Bereiche sagt dabei nichts über die Teilchengröße selbst aus. Die fehlende Kleinwinkelstreuung deutet vielmehr auf eine Vernetzung dieser Bereiche durch Übergangsgebiete hin, so daß eine kontinuierliche Raumerfüllung vorliegt. Bei der Aktivkohle sind dagegen Einzelteilchen von sehr geringer Größe vorhanden, wie auch aus der beobachteten Kleinwinkelstreuung folgt. Im glasigen  $B_2O_3$  sind die einzelnen geordneten Bereiche neben den angrenzenden ungeordneten Übergangsgebieten wesentliche Bestandteile eines Riesenpartikels, eines Netzwerkes.

## 2. Aus der Schmelze erstarrte Präparate

Kühlt man geschmolzenes Bortrioxyd von  $600^\circ \text{C}$  sehr langsam ab, so erhält man aus seiner unmittelbar aufgenommenen Streukurve Atomverteilungskurven nach Art der Abb. 4. Diese Verteilungskurve besitzt Maxima bei denselben Abstandswerten wie die von gepreßten Plattenpräparaten (vgl. Abb. 3), nur pendelt sie jetzt schon bei  $r > 6 \text{ \AA}$  in die mittlere Atomdichtekurve ein. Aus ihrem Verlaufe folgt, daß jetzt keine ausgeprägten Übereinanderlagerungen von  $B_2O_3$ -Schichten mehr vorkommen. Die in den Abb. 8 und 9 betrachtete Schichtbildung bzw. Schichtanordnung liefert nämlich bei großen Abstandswerten noch deutliche Maxima (vgl. Abb. 4 mit 8 und 9). In Abb. 4 tritt wohl z. Tl. durch Überlagerung bei  $r \approx 6,25 \text{ \AA}$  und  $r \approx 6,90 \text{ \AA}$  je ein kleines Maximum auf; die Abszissenwerte der zugehörigen nicht überlagerten Maxima (vgl. Abb. 8) entsprechen bestimmten Atomabständen innerhalb des eingezeichneten Kreises der Abb. 7. Schon die äußeren 6 Atome des zentralen Sechsecks besitzen demnach nicht mehr die ideale Lage, sondern streuen um diese, d. h. der Sechsering aus den ebenen starren  $BO_3$ -Gruppen ist gestört, er ist wellig. In Abb. 4 sind daher die Maxima für  $r > 3 \text{ \AA}$  stark abgeflacht. Offenbar liegen im glasig erstarrten  $B_2O_3$  Einzelschichten mit starker Streuung der Atomlagen vor. Die Größe der geordneten Bereiche ist hier kleiner als bei den gepreßten Plattenpräparaten, da keine äußeren, ordnenden Kräfte während des Erstarrens wirksam waren.

## 3. Geschmolzenes $B_2O_3$

Die Atomverteilungskurven von flüssigem  $B_2O_3$  bei  $450^\circ \text{C}$  (vgl. Abb. 5) und bei  $600^\circ \text{C}$  (vgl. Abb. 6) besitzen nur zwei scharf ausgeprägte Maxima, deren Abszissenwerte mit den Abmessungen des Grundbausteines, der  $BO_3$ -Gruppe, übereinstimmen. Eine Reihe schwacher (flacher) Maxima folgt ihnen. Diese flachen Maxima liegen praktisch bei den  $r$ -Werten, wie man sie rechnerisch für das ebene Sechseck erhält, d. h. die Sechseck-Bildung aus  $BO_3$ -Gruppen ist in der Schmelze wohl noch vorhanden, doch ist sie zum Teil gestört. Im Sechseck stellen die  $BO_3$ -Gruppen sehr stabile und starre Bauelemente dar. Die Atome zweier benachbarter  $BO_3$ -Gruppen liegen nicht, wie in Abb. 7 gezeichnet, in einer Ebene, sondern ihre Ebenen bilden einen von  $180^\circ$  verschiedenen Winkel miteinander. Die kugel-



artigen Drehpunkte der  $\text{BO}_3$ -Gruppen sind die Sauerstoff-Atome des Grunddreiecks. Durch Kippen und Verdrehen der Dreiecke um diese Atome werden die Atomabstände im Sechsering für  $r > 3 \text{ \AA}$  erheblich gestört; sie zeichnen sich daher in der Atomverteilungskurve nur schwach ab (vgl. die Abb. 5 und 6). Die Struktur des geschmolzenen  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Temperaturgebiet von 450 bis  $600^\circ\text{C}$  besteht somit aus unebenen Einzel-Schichten, die sich aus gewellten Sechseckringen aufbauen. Mit dieser Schichtvorstellung läßt sich der große Einfluß des Pressens auf die Schicht- und Doppelschicht-Bildung in festem, glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  erklären. Das Vorhandensein von Einzelschichten im

aufgeschmolzenen  $\text{B}_2\text{O}_3$  wird auch durch die neueren Betrachtungen von RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>7</sup> über den Aufbau einatomiger Metallschmelzen nahegelegt.

Das glasige  $\text{B}_2\text{O}_3$  zeigt also in kleinsten Bereichen eine ausgesprochene Schichtstruktur. Diese Struktur bildet sich beim Pressen der Präparate aus der Schmelze verstärkt aus; auch Doppelschichten können hierbei entstehen. Geschmolzenes  $\text{B}_2\text{O}_3$  besteht dagegen aus stark gestörten Einzelschichten, die sich aus starren ebenen  $\text{BO}_3$ -Gruppen aufbauen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

<sup>7</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. 44, 109 [1957].

## Magnetische Eigenschaften dünner elektrolytisch niedergeschlagener und aufgedampfter Nickel- und Eisenschichten

Von LUDWIG REIMER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 12 a, 550—557 [1957]; eingegangen am 12. April 1957)

In Ergänzung einer früheren Arbeit über die Koerzitivkraft dünner Nickel- und Eisenschichten<sup>1</sup> werden Messungen der Sättigungsmagnetisierung, Remanenz, Permeabilität und reversiblen Magnetisierungsarbeit an denselben Schichten diskutiert. Es ergibt sich bei den elektrolytisch niedergeschlagenen Schichten auf verschiedener Unterlage und bei heiß aufgedampften Schichten ( $400^\circ\text{C}$ ) unterhalb Schichtdicken von  $1000 \text{ \AA}$  gute Übereinstimmung mit Formeln, die für die Eindomänenstruktur dieser Schichten zusammengestellt werden. Nur auf kalter Unterlage aufgedampfte Nickelschichten zeigen Abweichungen, die nicht eindeutig erklärt werden können.

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß die Koerzitivkraft elektrolytisch niedergeschlagener Nickel- und Eisenschichten unterhalb  $1000 \text{ \AA}$  Schichtdicke durch die in diesem Bereich auftretende Eindomänenstruktur erhöht wird und der Maximalwert der Koerzitivkraft durch die Größe und Form der Kristallite innerhalb der Schicht bestimmt ist. Es wurden vor allem zwei Schichttypen näher diskutiert:

I. Elektrolytisch abgeschiedene Nickelschichten auf ebenfalls elektrolytisch niedergeschlagenen Kupferschichten ( $5 \mu$ ) als Unterlage. Diese Schichten zeigten nach elektronenmikroskopischen Ergebnissen<sup>1, 2</sup> ausgedehnte Einkristallamellen mit einer mittleren Ausdehnung von  $0,5 \mu$  in Schichtebene, da die

Nickelschichten orientiert auf der Unterlage aufwachsen. Es wurden Maximalwerte der Koerzitivkraft von  $240 \text{ Oe}$  beobachtet, die einwandfrei auf Form-Anisotropie zurückzuführen sind.

II. Elektrolytisch abgeschiedene Nickelschichten mit auf Glas aufgedampfter Kupferschicht als Unterlage. Diese Schichten zeigten einen feinkristallinen Aufbau, bei dem die Ausdehnung der Kristallite in Schichtebene in der Größenordnung der Schichtdicke lag. Bei diesen Schichten wurde die Koerzitivkraft im Eindomänenbereich vorwiegend durch Kristall-Anisotropie bestimmt, was vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft belegt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit sollen Messungen der Remanenz, der Permeabilität im Remanenzpunkt und der reversiblen Magnetisierungsarbeit an denselben Schichten näher diskutiert werden.

<sup>1</sup> L. REIMER, Z. Naturforsch. 11 a, 649 [1956]; ebd. 10 a, 1030 [1955].

<sup>2</sup> L. REIMER, Z. Metallkde. 47, 631 [1956].