

Die magnetische Suszeptibilität von Titan und Vanadin zwischen 100 und 2000 °K

RUDOLF KOHLHAAS und WOLF DIETER WEISS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1227—1229 [1965]; eingegangen am 6. August 1965)

Mit dieser Notiz soll die Berichterstattung über Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität der Übergangsmetalle der ersten großen Periode fortgesetzt werden, die mit den Mitteilungen von WEISS und KOHLHAAS¹ über das Chrom und von KOHLHAAS² über Eisen, Kobalt und Nickel oberhalb des CURIE-Punktes bis in den Temperaturbereich der Schmelze begonnen wurde. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, die experimentellen Voraussetzungen für eine elektronentheoretische Analyse der magnetischen Suszeptibilität der Übergangsmetalle bei hohen Temperaturen zu erarbeiten.

Zur Absolutmessung der spezifischen magnetischen Suszeptibilität χ wurde die von KOHLHAAS und LANGE³ geschilderte Durchfahrmethode eingesetzt. Die hierbei auftretende Meßunsicherheit beträgt maximal $\pm 1,5\%$. Relativ zu einem so bestimmten Eichwert wurde der Temperaturverlauf der Suszeptibilität oberhalb Raumtemperatur mit einer automatisch kompensierten Pendelwaage (ausführlich bei KOHLHAAS² beschrieben) unter Argonatmosphäre von etwa 500 Torr Überdruck kontinuierlich bestimmt. Die in den Abbildungen eingezeichneten Punkte kennzeichnen somit nur Stellen, an denen die von einem X-Y-Schreiber geschriebene Kurve ausgewertet wurde. Die Meßunsicherheit bezogen auf den Eichwert bei Raumtemperatur betrug bei 300 °K etwa $\pm 0,5\%$ und bei den höchsten erreichten Temperaturen noch etwa $\pm 1\%$. Unterhalb Raumtemperatur wurde der Temperaturverlauf der Suszeptibilität punktuell bestimmt. Hier ist die Meßunsicherheit bei 300 °K etwa $\pm 0,2\%$ und bei 100 °K immer noch besser als 0,5%. Oberhalb Raumtemperatur erfolgten alle Messungen während des Aufheizens mit etwa 5 Grad/min, im Umwandlungsbereich des Titans mit etwa 1 Grad/min; unterhalb Raumtemperatur wurden die Meßpunkte während des Abkühlens mit etwa 2 Grad/min gewonnen.

Für die Untersuchungen standen Titan- und Vanadinproben verschiedener Reinheit und Herstellungsart zur Verfügung.

Titan

1. Barren; Verunreinigungen in Gew.-Proz.: 0,001 C; 0,002 O₂; weniger als 0,01 H₂; 0,002 N₂; weniger als 0,075 sonstige. — Herkunft: Battelle Memorial Institute, Columbus (USA).

2. Jodid-Kristall; keine Analyse bekannt, aber vom Hersteller als sehr rein bezeichnet. Eine typische Analyse für auf die gleiche Art hergestelltes Material ist: 0,001 C; 0,002 N₂; 0,002 O₂; 0,005 Al; 0,002 Fe. — Herkunft: Battelle Memorial Institute, Columbus (USA).

3. Stab; Verunreinigungen: 0,01 Fe; 0,0015 Mn; 0,0015 Si; 0,001 Cu, Ni und Zn; weniger als 0,0001 Mg; C und gasförmige Verunreinigungen nicht angegeben. — Herkunft: Johnson, Matthey & Co., Ltd.

Vanadin

1. Elektrolytisch; im Lichtbogen erschmolzen; Verunreinigungen: 0,032 C; 0,07 O₂; 0,031 N₂; 0,001 H₂; weniger als 0,095 sonstige. — Herkunft: Battelle Memorial Institute, Columbus (USA).

2. Elektrolytisch; im Tiegel vakuumerschmolzen; Verunreinigungen: 0,05 Fe; 0,001 Mg; 0,024 Ni; 0,06 Si; 0,02 C; 0,004 H₂; 0,08 O₂; Al vorhanden, aber keine Mengenangabe möglich. — Herkunft: Vakuumschmelze AG, Hanau.

Aus diesen Probenmaterialien wurden zylinderförmige Proben mit Gewichten zwischen 300 und 400 mp bei Titan und 500 und 600 mp bei Vanadin hergestellt.

Titan besitzt bei Raumtemperatur eine hexagonal dicht gepackte Struktur. Nach McQUILLAN und McQUILLAN⁴ wandelt sich dieses sogenannte α -Titan bei $(882 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ in das kubisch raumzentrierte β -Titan um. Der zuverlässigste Wert für den Schmelzpunkt liegt nach den gleichen Verfassern bei $(1668 \pm 5)^\circ\text{C}$. Es sei darauf hingewiesen, daß ein hexagonaler Titan-Einkristall in den beiden kristallographischen Hauptrichtungen in der Suszeptibilität anisotrop ist. McQUILLAN und McQUILLAN⁴ bringen eine Zusammenstellung von Messungen des Temperaturverlaufs der magnetischen Suszeptibilität von polykristallinem Titan im Bereich der α -Phase, die von verschiedenen Autoren bis zum Jahre 1955 ausgeführt wurden. In späteren Untersuchungen

¹ W. D. WEISS u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforschg. **19 a**, 1631 [1964].

² R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenwes. **36**, 437 [1965].

³ R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **17**, 448 [1964].

⁴ A. D. McQUILLAN u. M. K. McQUILLAN, Titanium, Butterworths Scientific Publications, London 1956.



wurde der Meßbereich bis in das Gebiet der β -Phase erweitert: KOJIMA, TEBBLE und WILLIAMS⁵ (von 293 bis 1620 °K), SPYRA⁶ (von 293 – 1473 °K).

Dabei zeigte sich, daß der Temperaturbereich der Phasenumwandlung sich um so mehr verengt, je reiner das Probenmaterial ist. Abb. 1 a zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität χ der Proben Titan 1 und Titan 2

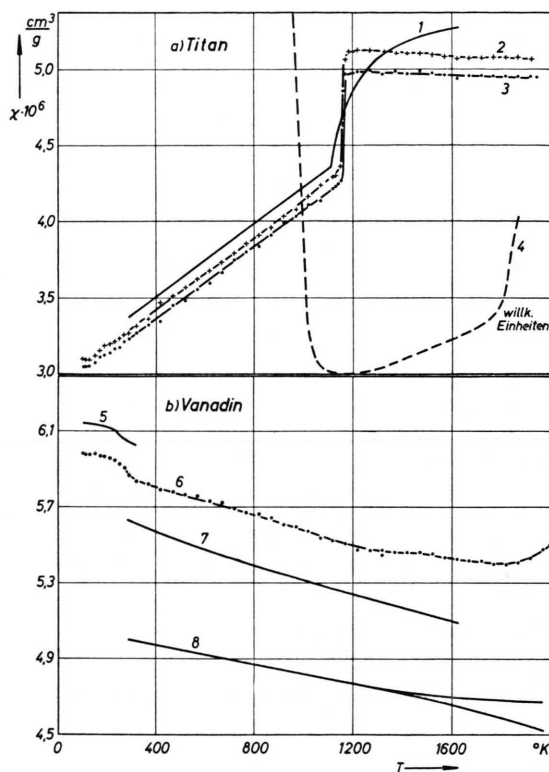


Abb. 1. Die spezifische magnetische Suszeptibilität χ von Titan und Vanadin in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Ziffern bedeuten: 1 Messung von KOJIMA, TEBBLE und WILLIAMS⁵; 2 eigene Messung Titan 2; 3 eigene Messung Titan 1; 4 Suszeptibilitätsverlauf des Reaktionsproduktes Titan 2 mit Al_2O_3 (willkürliche Einheiten); 5 Messung von BURGER und TAYLOR¹⁰; 6 eigene Messung Vanadin 1; 7 Messung von TANIGUCHI, TEBBLE und WILLIAMS⁹; 8 Messung von KRIESSMAN⁷.

zusammen mit der Messung von KOJIMA, TEBBLE und WILLIAMS⁵, die offensichtlich an Material geringerer Reinheit durchgeführt wurde. Die Messung von SPYRA⁶ an Jodid-Titan sowie die bei McQUILLAN und McQUILLAN⁵ zitierten Messungen stimmen mit den eigenen Untersuchungen so gut überein, daß sie in die Abbildung nicht eingetragen wurden. Von 100 bis 1125 °K, dem Einsatzpunkt der α - β -Um-

wandlung, steigt die magnetische Suszeptibilität linear an. In einem Temperaturbereich von etwa 20 °K erfolgt dann die Phasenumwandlung, die sich in einem sprunghaften Anwachsen der Suszeptibilität äußert. Im Temperaturbereich der β -Phase ist der Suszeptibilitätsverlauf nahezu horizontal mit leicht fallender Tendenz. In dem ganzen eingezeichneten Temperaturbereich von 100 bis 1940 °K ist die Messung in den oben angegebenen Grenzen re-

T °K	$\chi \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$		
	Titan 1	Titan 2	Vanadin 1
100	3,052	3,101	5,979
150	3,080	3,115	5,985
200	3,131	3,190	5,962
250	3,186	3,231	5,929
293	3,230	3,270	5,870
	3,410 (Ti 3)		5,640 (V 2)
320	3,27	3,31	5,84
370	3,32	3,36	5,82
420	3,34	3,47	5,79
470	3,46	3,51	5,78
520	3,49	3,58	5,76
570	3,56	3,63	5,76
620	3,60	3,68	5,73
670	3,67	3,74	5,72
720	3,75	3,80	5,69
770	3,80	3,86	5,67
820	3,84	3,91	5,66
870	3,92	3,97	5,64
920	3,99	4,03	5,61
970	4,04	4,08	5,60
1020	4,10	4,16	5,57
1070	4,14	4,24	5,54
1120	4,22	4,29	5,52
1140	4,25	4,36	—
1150	4,27	4,37	—
1160	4,86	4,64	—
1170	4,97	5,07	5,51
1220	4,99	5,14	5,49
1270	5,00	5,13	5,47
1320	4,98	5,13	5,47
1370	4,99	5,10	5,46
1420	4,98	5,11	5,46
1470	4,99	5,10	5,46
1520	4,97	5,09	5,46
1570	4,96	5,09	5,43
1620	4,94	5,09	5,43
1670	4,96	5,08	5,41
1720	4,96	5,08	5,41
1770	4,96	5,08	5,40
1820	4,96	5,08	5,39
1870	4,96	5,07	5,41
1920	4,96	5,06	5,43
1940	4,95	5,06	—
1970	—	—	5,47
2020	—	—	5,50

Tab. 1. Die spezifische magnetische Suszeptibilität χ von Titan und Vanadin (vgl. Abb. 1).

⁵ H. KOJIMA, R. S. TEBBLE u. D. E. G. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. Lond. A 260, 237 [1961].

⁶ W. SPYRA, D.E.W.-Techn. Ber. 5, 20 [1965].

produzierbar. Das Probengewicht änderte sich nie um mehr als 2 mp während eines Meßgangs. Sobald jedoch bei etwa 1940 °K der Schmelzpunkt erreicht wird, reagiert das Titan heftig mit dem Al_2O_3 -Tiegel, in dem es sich während der Messung befindet. Über die Suszeptibilität des Titans im flüssigen Zustand kann deshalb keine Aussage gemacht werden, obwohl sich mit dem Molybdänofen etwa 2200 °K erreichen lassen. Eine Suszeptibilitätskurve des Reaktionsproduktes ist in willkürlichen Einheiten in Abb. 1 a mit eingezeichnet.

Das Vanadin besitzt – soweit bekannt – nur eine kubisch raumzentrierte Modifikation. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dieses Metalls wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren in unterschiedlichen Temperaturbereichen untersucht: KRIESSMAN⁷ (von 1150 bis 1970 °K); CHILDS, GARDNER und PENFOLD⁸ (Proben verschiedener Reinheit mit je einem Meßwert bei 20, 77 und 293 °K); KOJIMA, TEBBLE und WILLIAMS⁵ (von 293 bis 1620 °K); TANIGUCHI, TEBBLE und WILLIAMS⁹ (von 293 bis 1620 °K); BURGER und TAYLOR¹⁰ (von 100 bis 310 °K). Die hierbei mitgeteilten Absolutwerte bei Raumtemperatur weichen teilweise erheblich voneinander ab. Hierbei entsprechen offensichtlich die höheren Suszeptibilitätswerte dem reineren Vanadin. Abb. 1 b zeigt die eigenen Meßergebnisse an Vanadin 1 zusammen

mit den Kurven von BURGER und TAYLOR¹⁰, TANIGUCHI, TEBBLE und WILLIAMS⁹ sowie der Untersuchung von KRIESSMAN⁷. Ab etwa 1450 °K weist die Messung von KRIESSMAN eine sehr große Streuung der Meßpunkte auf, die in der Abb. 1 b durch das Aufspalten der gezeichneten Kurve angedeutet wird.

Die magnetische Suszeptibilität des Vanadins fällt von Raumtemperatur bis etwa 1600 °K stetig ab, steigt dann aber nach einem langgestreckten Minimum wieder an. Oberhalb 2000 °K war dieser Anstieg noch steiler und zeigte eine Temperaturhysterese. Da jedoch oberhalb 2000 °K ein Apparatfehler vorerst nicht ausgeschlossen werden kann, sind diese Meßwerte nicht eingezeichnet. Bei etwa 320 °K zeigt sich eine Anomalie ähnlich derjenigen, die von BURGER und TAYLOR¹⁰ bei 245 °K gefunden wurde.

Tab. 1 bringt die Suszeptibilitätswerte von Titan 1, Titan 2 und Vanadin 1 in dem gesamten durchgemessenen Temperaturbereich und die Raumtemperaturwerte von Titan 3 und Vanadin 2.

Herrn Prof. Dr. H. LANGE danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. Die Proben Titan 1 und 2 sowie Vanadin 1 überließ uns freundlicherweise Herr Dr. J. G. BOOTH, Battelle Memorial Institute, Columbus (USA). Die Vanadinprobe 2 erhielten wir von Herrn Dr. F. ASSMUS, Vakuumschmelze AG, Hanau. Beiden Herren danken wir herzlich.

⁷ C. J. KRIESSMAN, *Rev. Modern Phys.* **25**, 122 [1953].

⁸ B. G. CHILDS, W. E. GARDNER u. J. PENFOLD, *Phil. Mag.* **5**, 1267 [1960]; s. a. *Phil. Mag.* **4**, 1126 [1959].

⁹ S. TANIGUCHI, R. S. TEBBLE u. D. E. G. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **265**, 502 [1962].

¹⁰ J. P. BURGER u. M. A. TAYLOR, *Phys. Rev. Letters* **6**, 185 [1961].

Metastable Ion Intensities and Fragmentation Energies in Benzene

CH. OTTINGER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1229–1231 [1965]; received 30 July 1965)

The previously described new method^{1, 2} of investigating metastable ions has been applied to benzene. A search was carried out for a number of metastable ion decompositions, of which twelve were found. They are summarized in Table 1. Other suspected processes which could not be detected were $78^{++} \rightarrow 77^{++} + 1$, $78^+ \rightarrow 63^+ + 15$, $77^+ \rightarrow 76^+ + 1$,

$76^+ \rightarrow 74^+ + 2$, $73^+ \rightarrow 72^+ + 1$, $39^+ \rightarrow 38^+ + 1$, $38^+ \rightarrow 37^+ + 1$, and any processes leading to 27^+ and 26^+ . The detection sensitivity was generally of the order of 10^{-5} relative to the mass 78 intensity, but for $77^+ \rightarrow 76^+ + 1$ only 10^{-3} due to the background of $78^+ \rightarrow 76^+ + 2$.

The measurements were performed using a low accelerating field, $E = 100$ or 200 V/cm, so that the energy homogeneity of the ions leaving the ion source, as measured by the half-width $\Delta E'$ of the so-called "main peak" representing the profile of the molecular beam, was only a few volts. The so-called "satellite peak" originating from metastable ions was then scanned slowly at a rate of about 0.03 V/s

¹ CH. OTTINGER, *Phys. Lett.* **17**, 269 [1965].

² O. OSBERGHAUS and CH. OTTINGER, *Phys. Lett.* **16**, 121 [1965].