

wurde nach der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Methode bestimmt⁴. Abb. 1 zeigt oben das Spektrum der translatorischen Energie in der Vorwärtsrichtung im Laboratorium- und unten im Schwerpunktssystem. Die Energie des einfallenden CD_3^+ -Ions betrug 3,7 eV. Die Form und Intensität des Spektrums waren unabhängig von der Beschleunigungsspannung hinter dem Stoßraum (vgl. U_1 in Abb. 1 der voranstehenden Mitteilung); dies bedeutet, daß nur Ionen registriert wurden, die unter weniger als 5° zur Vorwärtsrichtung im Laborsystem gestreut wurden.

Der größte Teil der C_2D_5^+ -Ionen wird im Schwerpunktssystem nach vorn gestreut. Bevorzugte Vorwärtsstreuung haben auch HERMAN et al. beobachtet⁵. Am häufigsten ist die Energie des Produkt-Ions im Schwerpunktssystem gleich 0,08 eV. Das D_2 -Teilchen wird dementsprechend bevorzugt nach hinten gestreut mit einer

Energie von

$$0,08 \cdot \frac{M(\text{C}_2\text{D}_5)}{M(\text{D}_2)} = 0,68 \text{ eV} \quad (M: \text{Masse}).$$

Die translatorische Wärmetonung der Reaktion (translatorische Energie der Produkte minus der Energie der Reaktanden im Laboratoriumssystem) beträgt $-1,2$ eV beim häufigsten Streuprozeß. Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung ist zu erwähnen, daß selbst komplizierte chemische Reaktionen unter Umständen impulsiv verlaufen können; die beobachtete Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions entspricht dem "Stripping"-Mechanismus, bei dem ein intermediärer „Komplex“ kürzer als eine halbe Rotationsperiode lebt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

⁵ Z. HERMAN, priv. Mitteilung.

⁴ A. DING, A. HENGLEIN u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 779 [1968].

Einfluß der Teilchengröße auf die Néel-Temperatur von Cr_2O_3 -Pulvern

W. GUNSSER, W. HILLE und A. KNAPPWOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **23 a**, 781—783 [1968]; eingegangen am 2. März 1968)

Eine Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bzw. der Magnetisierung ferro- und antiferromagnetischer Pulver von der Teilchengröße der Körner ist auf Grund der Néelschen Theorie des Superantiferromagnetismus¹ zu erwarten und wurde auch schon mehrfach gefunden², während im Falle des Kollektivparamagnetismus von Co-Teilchen die Magnetisierung der spontan magnetisierten Bereiche sich noch bei Teilchengrößen von ca. 15 Å gleich derjenigen des ausgedehnten Materials erwies³. Untersuchungen über Verschiebungen der Néel-Temperaturen an Proben verschiedener Teilchengröße liegen bis jetzt nicht vor.

Schwache paramagnetische Resonanzabsorptionseffekte an antiferromagnetischen Pulvern im Bereich unterhalb der Néel-Temperatur⁴, die darauf hindeuten, daß Pulveranteile geringerer Teilchengröße hier noch ein paramagnetisches Verhalten zeigen, geben den Anlaß, die Teilchengrößenabhängigkeit des antiferro-

magnetischen Umwandlungspunktes von Chromoxid näher zu studieren.

Zur Bestimmung des Überganges vom para- in den antiferromagnetischen Zustand werden neben der Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten hauptsächlich die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Molwärme herangezogen, um den am Néel-Punkt auftretenden Lambda-Übergang⁵ festzustellen. Im folgenden benutzten wir hierzu außer Molwärmemessungen die schon früher⁶ für andere Systeme erfolgreich angewandte Methode der Messung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenspinresonanzabsorption.

Chromoxid besitzt eine Néel-Temperatur, die nach Messungen von HONDA und SONÉ⁷ bei 34°C liegen soll. Spätere Messungen an polykristallinen Proben widen z. T. nicht unwesentlich von diesen Werten ab. Angegeben werden 50°C ⁸, 37°C ⁹ bzw. wieder 34°C ¹⁰. Wir fanden in einer früheren Untersuchung

$$T_N = (37 \pm 0,5)^\circ\text{C}^4.$$

Die T_N -Werte erweisen sich nach unseren Erfahrungen als geringfügig abhängig von der Herstellungsmethode.

Die Darstellung der Proben erfolgte nach zwei Verfahren: Einmal wurde in Anlehnung an Angaben von SRIVASTAVA¹¹ Chromhydroxid aus einer Chromnitrat-

¹ L. NÉEL, C. R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 [1961]; **253**, 9, 203 und 1286 [1961].

² L. BLANC u. G. CHAUDRON, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 289 [1925]. — L. BLANC, Ann. Chim. (10) **6**, 182 [1926]. — L. NÉEL, C. R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 [1961].

³ A. KNAPPWOST u. H. D. STEIN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1378 [1957]. — A. KNAPPWOST, A. ILLENBERGER u. L. J. NUNEZ, Z. phys. Chem. Frankfurt **23**, 10 [1960].

⁴ A. KNAPPWOST u. W. GUNSSER, Z. phys. Chem. Frankfurt **21**, 306 [1959].

⁵ A. KNAPPWOST, W. GUNSSER u. H. LECHERT, Z. phys. Chem. Frankfurt **47**, 207 [1965].

⁶ A. KNAPPWOST u. W. GUNSSER, Ber. Bunsenges. **67**, 588 [1963].

⁷ K. HONDA u. T. SONÉ, Sci. Rep. Tohoku Univ. **3**, 134 [1914].

⁸ G. FOEX u. M. GRAFF, C. R. Acad. Sci. Paris **209**, 160 [1939]. — D. E. COX, W. J. TAKEI u. G. SHIRANE, J. Phys. Chem. Solids **24**, 405 [1963].

⁹ J. JAFFREY u. J. VIOLEAU, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1701 [1948].

¹⁰ J. VOLGER, Nature London **170**, 1027 [1952].

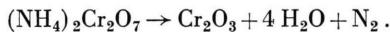
¹¹ K. G. SRIVASTAVA, C. R. Acad. Sci. Paris **253**, 2887 [1961]. — K. G. SRIVASTAVA u. R. SRIVASTAVA, Nuovo Cim. **39**, 71 [1965].



lösung gefällt, wobei sich streng genommen nicht Chromhydroxid sondern das Hydrat des Chrom(III)-oxids, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet.

Bei der Ausfällung wurde durch schnelles Fällen in der Kälte starke Übersättigung angestrebt, um möglichst kleine Teilchen zu erhalten. Das ausgefällte „Hydroxid“ wurde anschließend durch Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum entwässert.

Das zweite angewandte Verfahren bestand in der thermischen Zersetzung von analysenreinem Ammoniumchromat (Merck) :



Die Reste von nicht zersetzt Ammoniumdichromat wurden hierbei durch zweimaliges Auskochen mit Wasser entfernt. Anschließend wurden die Proben bei 80°C vorgetrocknet, 12 Stunden bei $95-105^\circ\text{C}$ im Vakuuttrockenschrank gehalten und schließlich an der Luft bei $450, 800$ bzw. 1100°C getrocknet.

Die Teilchengröße ermittelten wir über die Messung der Probenoberfläche. Dazu wurde das von GRUBNER¹² angegebene Wärmedesorptionsverfahren benutzt.

Röntgenographisch ließ sich aus der Breite der Debye-Scherrer-Interferenzen mit Kupfer- K_α -Strahlung die aus den spezifischen Oberflächen berechnete Reihenfolge in der Teilchengröße bestätigen. Auch elektronen-optische Aufnahmen (Abb. 1 *) stützten die Ergebnisse der Desorptionsmessungen.

Die Néel-Temperaturen ermittelten wir aus den Wendepunkten der Temperaturfunktion der Absorptionsstärke A der Elektronenspinresonanz. Zur Aufnahme der paramagnetischen Resonanzabsorption benutzten wir ein im Institut gebautes ESR-Spektrometer für das Q-Band, das an anderer Stelle beschrieben wurde¹³. In Abb. 2 ist am Beispiel der Probe Nr. II/3 die Temperaturfunktion $A(T)$ dargestellt.

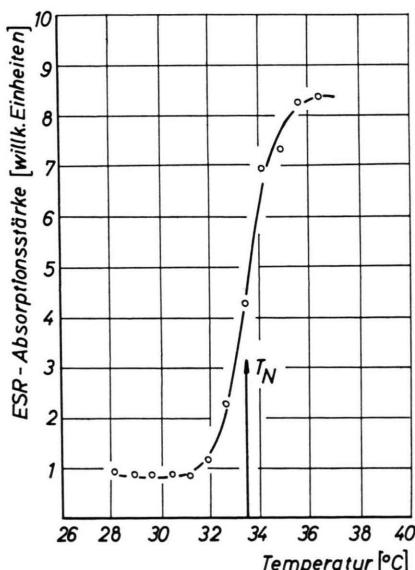


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ESR-Absorptionsstärke für Probe Nr. II/3 ($15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Den Temperaturgang der Molwärme bestimmten wir nach der Methode der Differentialthermoanalyse. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Ergebnisse dieselben, wie sie sich aus der Messung der Elektronenspinresonanzabsorption ergaben.

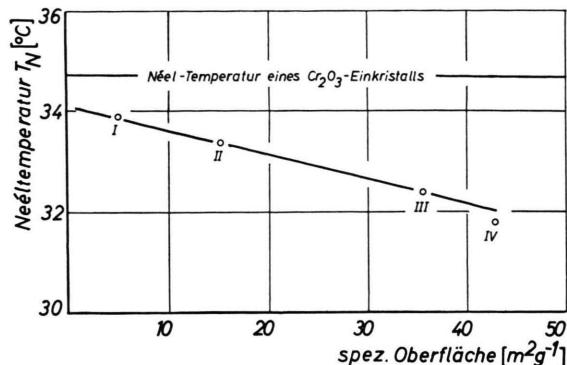


Abb. 3. Abhängigkeit der NÉEL-Temperatur von der Teilchenoberfläche.

Aus Abb. 3 ergibt sich eine deutliche Abnahme der Néel-Temperatur mit wachsender spezifischer Oberfläche, also abnehmender Teilchengröße. Dabei ist zu bedenken, daß die nach der Wärmedesorptionsmethode ermittelten Oberflächenwerte nicht mit der geometrischen Oberfläche der Teilchen identisch sein müssen und daß damit auch die berechneten Teilchengrößenwerte eventuell mit einem Korrekturfaktor zu versehen sind.

Die einzelnen T_N -Werte wurden jeweils aus 5-7 Absorptionsstärke-Temperaturkurven durch Mittelwertbildung bestimmt. Wir haben in das Diagramm zum Vergleich den in einer früheren Untersuchung¹⁴ bestimmten Néel-Punkt eines Chromoxid-Einkristalls eingezeichnet. Der hierfür gefundene etwas höhere T_N -Wert ist vermutlich auf eine unterschiedliche Temperaturmessung zurückzuführen.

Bei den $A(T)$ -Kurven der verschiedenen Pulver fiel besonders auf, daß bei den Proben, welche die kleinsten Teilchen enthalten, der Abfall der Resonanzabsorption in einem besonders großen Temperaturbereich stattfindet. Dieser Bereich wird mit abnehmender spezifischer Oberfläche der Proben kleiner. Diese Tatsache ist sicher auf verschiedene Größenverteilungsfunktionen bei den einzelnen Proben zurückzuführen. Die Streuung in der Teilchengröße ist auch aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (Abb. 1). Legt man eine Gaußsche Teilchengrößeverteilung zugrunde, dann hat man die den angegebenen Oberflächenwerten entsprechenden Teilchengrößen als Mittelwerte zu betrachten. Die gefundene geringere Steilheit unserer $A(T)$ -Kurven für große mittlere Oberflächen ist die Folge einer breiteren Größenstreuung. Auch aus

¹² O. GRUBNER, Z. phys. Chem. **216**, 287 [1961].

* Abb. 1 a und b auf Tafel S. 782 a.

¹³ D. WARKAS, Dissertation, Hamburg 1966.

¹⁴ D. OECHSSLER, Dissertation, Hamburg 1965.

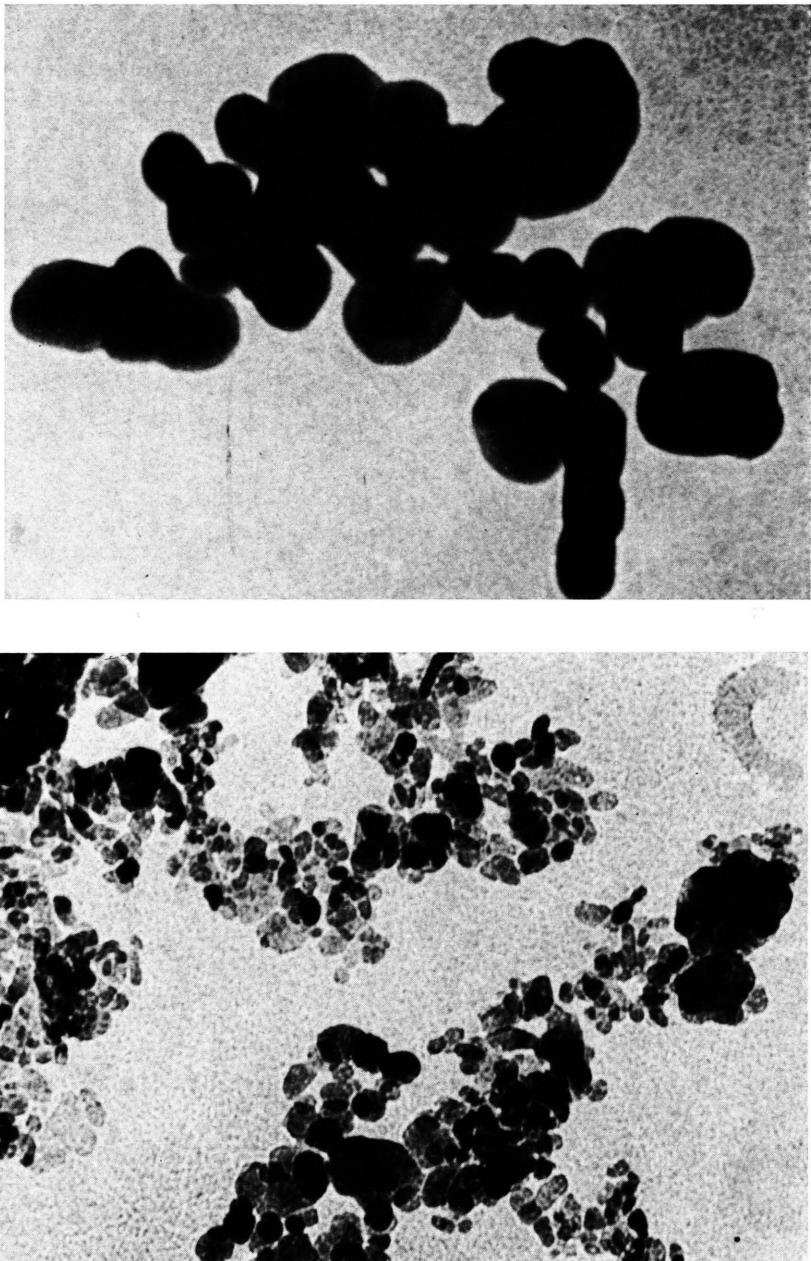


Abb. 1. Elektronenoptische Aufnahmen von Cr_2O_3 -Pulvern.
a) Probe Nr. I (Vergrößerung 80 000-fach, mittlere Oberfläche
 $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); b) Probe Nr. IV (Vergrößerung 120 000-fach,
mittlere Oberfläche $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

den elektronenoptischen Aufnahmen geht diese breitere Streuung deutlich hervor. Aus Abweichungen von der Symmetrie der $A(T)$ -Kurven lassen sich aus Aussagen über die Verteilungskurven machen, wenn man einen linearen Zusammenhang zwischen T_N und der spezifischen Oberfläche zugrunde legt.

Bei einer ersten Deutung der gefundenen Teilchengrößeabhängigkeit der Néel-Temperatur gehen wir davon aus, daß mit abnehmendem Durchmesser der Kristallite eine der Chromionenzahl im Kristallinnern vergleichbare Zahl von Ionen in der Oberflächenschicht eingelagert ist. Es tritt dadurch eine Abnahme der mittleren Anzahl von Cr-Cr- und Cr-O-Cr-Bindungen pro Chromion ein. Damit nimmt für die Randzone der Wert des Austauschintegrals J ab, und das mittlere Austauschintegral im Ausdruck für die Néel-Temperatur

¹⁵ M. M. SCHIEBER, Experimental Magnetochemistry, Amsterdam 1967, S. 43.

ratur¹⁵

$$T_N \sim \Delta = \frac{2 J z S(S+1)}{3 k}$$

wird kleiner (Δ = Weißsche Konstante, S = Gesamtspinquantenzahl, k = Boltzmann-Konstante, z = Zahl der nächstbenachbarten Metallionen).

Dieser Einfluß auf das Austauschintegral wird mit abnehmender Teilchengröße ausgeprägter. Inwieweit auch eine Zunahme von Gitterfehlstellen für die Abnahme der Néel-Temperatur mitverantwortlich gemacht werden muß, kann nach den vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden.

Herrn cand. chem. E. SCHAUMANN haben wir für die Herstellung der Proben sowie für seine Mithilfe bei den ESR-Messungen zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

Über die Temperaturleitfähigkeit des Eisens und eines austenitischen Stahles im Bereich hoher Temperaturen

HORST GONSKA, WERNER KIERSPE und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 23 a, 783—785 [1968]; eingegangen am 19. März 1968)

Im Rahmen der Ermittlung thermophysikalischer Eigenschaften von Metallen und metallischen Werkstoffen im Bereich hoher Temperaturen konnte ein Meßverfahren zur genauen Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mit Erfolg erprobt werden.

Zunächst wurde die *Wärmeleitungsgleichung* unter Berücksichtigung der Wärmeverluste an der Oberfläche einer sehr langen zylindrischen Probe formuliert und unter der Bedingung gelöst, daß ein Probenende *sinusförmigen* Temperaturschwankungen der Frequenz ω unterliegt. Wird nun an zwei Stellen auf der Probe, deren Entfernung voneinander x betrage, die Temperaturwelle verfolgt, so ergibt sich aus dem Amplitudenverhältnis q und der Phasenverschiebung φ zwischen den Meßstellen die Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda / \rho c_p$ zu

$$a = x^2 \frac{\omega}{2 \varphi \ln q}. \quad (1)$$

Es bedeuten ferner: λ = Wärmeleitfähigkeit, ρ = Dichte und c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Während der Messung befindet sich die etwa 20 cm lange und 0,5 cm dicke Probe in einem 60 cm langen elektrisch beheizten Röhrenofen, der als äußeres Temperaturbad betrachtet werden kann. Die sinusförmigen

Temperaturwellen werden durch elektrische Beheizung einer kleinen Heizwicklung mit Hilfe geeigneter elektronischer Hilfsmittel auf dem einen Ende der Probe erzeugt. Die mit einem speziellen Generator erzeugte stufenförmige Heizspannungsfunktion approximiert die Funktion $U = |U_0 \cdot \sin(\omega/2)t|$. Dadurch ergeben sich gute Form-, Amplituden- und Frequenzkonstanz und gleichzeitig schnelle Einstellbarkeit der Temperaturwelle.

Die an den Meßstellen abgegriffenen Temperaturdifferenzen Probentemperatur-Badtemperatur, die weitgehend von der Badtemperatur unabhängig und somit driftfrei sind, werden verstärkt und der X- bzw. Y-Achse eines Zwei-Koordinatenschreibers zugeführt. Während einer Schwingungsdauer registriert der Schreiber somit eine Lissajousche Figur — im vorliegenden Fall eine Ellipse —, aus der in bekannter Weise Phasenverschiebung und Amplitudenverhältnis der Temperaturwelle ermittelt werden kann. GONSKA¹ gibt auch ein Korrekturverfahren an, das bei langsamem Temperaturdriften eine Auswertung der dann nicht mehr geschlossenen Figuren ermöglicht.

Das hier angedeutete Verfahren stellt die Abwandlung einer von ÅNGSTRÖM² vorgeschlagenen Methode dar. Über ein ähnliches Verfahren haben in jüngster Zeit unabhängig von der eigenen Arbeit SHANKS, KLEIN und DANIELSON³ berichtet. Eine ausführliche Darstellung des eigenen Meßverfahrens werden GONSKA und KIERSPE⁴ zu einem späteren Zeitpunkt an anderer Stelle geben.

In einer Fehlerbetrachtung zeigt GONSKA¹, daß bei diesem und ähnlichen Verfahren die Genauigkeit der Messung stark von der Wahl der geeigneten Frequenz und Amplitude der Temperaturwelle abhängt. Es ergeben sich folgende grundsätzliche Regeln:

¹ H. R. SHANKS, A. H. KLEIN u. G. C. DANIELSON, J. Appl. Phys. 38, 2885 [1967].

² A. J. ÅNGSTRÖM, Ann. Phys. 114, 513 [1861].