

Nachweis einer Mischungslücke im System Cu—Ni durch Elektronenbestrahlung

GEORG MARIA SCHWAB und FRIEDRICH VON STUTTERHEIM

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 1607—1612 [1969]; eingegangen am 30. Juni 1969)

In äquiatomaren Cu—Ni-Legierungen werden durch Elektronenbestrahlung Frenkel-Defekte erzeugt, die den Diffusionskoeffizienten erhöhen. Dadurch wachsen durch Cu-Diffusion ferromagnetische nickelreiche Bereiche, während der Paramagnetismus der Matrix abnimmt. Damit ist das Vorhandensein der Mischungslücke auch in kompaktem Material nachgewiesen. Die kritische Mischungstemperatur ist zwischen 270 und 300 °C zu suchen.

In den letzten Jahren haben sich wiederholt Autoren mit dem Legierungssystem Cu—Ni befaßt; die Fragestellung zielte auf das Problem einer begrenzten oder unbegrenzten Mischbarkeit der Komponenten hin, denn durch die Arbeiten^{1—4} war die Existenz einer Mischungslücke bei Temperaturen unter ca. 380 °C nicht ausgeschlossen.

RYAN, PUGH und SMOLUCHOWSKI⁵ fanden das Auftreten von Superparamagnetismus nach Bestrahlung von Cu—Ni-Legierungen mit Neutronen; diesem Phänomen konnten cluster nickelreicher Zusammensetzung zugrunde gelegt werden. SACHTLER und DORGELO⁶ fanden eine Entmischung zuvor homogenisierter und anschließend getemperter Aufdampfschichten, deren Dicke allerdings kleiner als 10³ Å war. Während die Arbeit⁵ noch den Zweifel offen ließ, daß Ni(n,p)Co-Aktivierungsprozesse die Entmischung induzieren können, schrieb man die Ergebnisse von⁶ Oberflächeneffekten zu. Aussagen über das Verhalten kompakten Materials waren auf Grund dieser Arbeit nicht möglich. Die Ergebnisse von BURGER und AUER⁷ waren uns bei Fertigstellung unserer Messungen und deren Auswertung nicht bekannt. So stellte sich für uns die Frage: existiert eine Mischungslücke des Legierungssystems auch bei kompaktem Material?

In Anbetracht der Voraussetzungen für die Entmischung eines binären Mischkristallsystems⁸ gingen wir von einer Zusammensetzung 50 : 50 Gew.-Proz. aus. Die Legierungen lagen in Folienform vor (Dicke 20 µm). Der Zustand der Legierungen war

nicht streng magnetisch homogen; dies ist ein wesentlicher Vorteil für das Aufweisen einer Entmischung, besonders dann, wenn Kristallkeime aus dem Mischungsbereich zwischen der Spinodale und der Kurve der Sättigungszusammensetzung vorliegen.

Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten durch Fehlstelleninduzierung bewirkten wir durch Elektronenbestrahlung an einem Van De Graaff-Elektronenbeschleuniger. Die Beschleunigungsspannung war 2000 keV. Als Meßmethode wählten wir eine Suszeptibilitätsmessung an einer magnetischen Waage. Die Messungen gaben Raumtemperatursuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Feldstärke des Magnetfeldes.

Durchführung der Bestrahlungsversuche

Den Versuchsaufbau bei der Bestrahlung der Folien ersieht man aus Abb. 1. Ein wassergekühltes Austrittsfenster wird an den Beschleuniger angeflanscht. Als Fensterfolie verwendeten wir 50 µm Aluminium. Konzentrische Abstandsringe — je nach Strahlauffächerung in verschiedener Länge — verbinden das Austrittsfenster mit dem Kühlteil der Proben. Die Proben werden gegen Kontaminierung durch das Fenstermaterial mit einer Kupferfolie abgedeckt und auf einen Elektrolytkupferblock aufgepreßt. Die Kontaktfläche hat einen Durchmesser von 10 mm, einen konvexen Krümmungsradius von 22 mm und ist poliert. Von hinten in den Kühlblock ragen Mantelthermoelemente hinein; sie sind bis auf 0,2 mm an die konvexe Kühlfläche herangeführt und dienen als Temperaturmeßstellen. Die Temperatur

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. G. M. Schwab, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstr. 11.

¹ O. KUBASZEWSKI, W. A. DENELS u. V. GENTA, Proc. Symposium National Physical Laboratory **9**, 1958 [1959].

² R. A. RAPP u. F. MAAK, Acta Met. **16**, 62 [1962].

³ A. A. VECHER u. YA. I. GERASIMOV, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **37**, 254 [1963].

⁴ R. A. ORIANI u. W. K. MURPHY, Acta Met. **8**, 23 [1960].

⁵ F. M. RYAN, E. W. PUGH u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **116**, 1106 [1959].

⁶ W. H. M. SACHTLER u. G. J. H. DORGELO, J. Catalysis **4**, 665 [1965].

⁷ R. BURGER u. J. AUER, Z. Naturforsch. **23 a**, 2125 [1968].

⁸ I. PRIGOGINE u. R. DEFAY, Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.



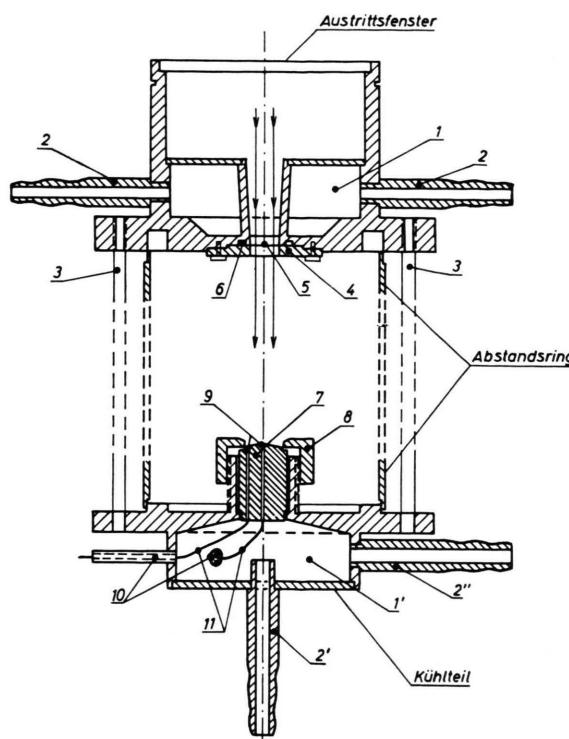


Abb. 1. Austrittsfenster, Abstanderring und Kühlvorrichtung sind in zusammengesetzter Aufbauweise im Schnitt gezeichnet. 1, das Kühlvolumen mit konzentrischer kegelförmiger Innenbegrenzung; 2, Wasseranschlüsse; 3, Verbindungsschrauben zum Kühlteil; 4, Flansch zum Anpressen der Fensterfolie; 5, Fensterfolie; 6, ringförmiger Nut zum Aufnehmen des Dichtungsringes; 7, Cu-Kühlzylinder; 8, Überwurfmutter zum Anpressen von Deck- und Probenfolie; 9, Bohrungen für Mantelthermoelemente; 10, Durchführungen der Mantelthermoelemente durch das Kühlvolumen; 11, Mantelthermoelemente; 1', Kühlvolumen; 2' und 2'', Ein- und Auslauf des Kühlwassers.

der Meßstellen wird mit einem Knick-Millivoltmeter gegen Eis-Wassergemisch gemessen.

Während der Bestrahlung wird die Temperatur der Folien durch Veränderung der Strahlstromstärke geregelt, die Beschleunigungsspannung hält man dabei konstant auf 2000 keV. Ein Temperaturgefälle längs des Folienradius lässt sich nicht vermeiden, bei 300 °C Bestrahlungstemperatur beträgt das Gefälle vom Zentrum zur Peripherie 17,5 °C, bei 140 °C nur 4,5 °C. Die Strahlstromstärken betragen je nach Versuchstemperatur um 250 μ A.

Die Bestrahlungsversuche wurden bei Temperaturen von 100–300 °C durchgeführt; dabei war die Bestrahlungszeit 3–4 Stunden. Neben dieser Versuchsfolge wurden bei der Temperatur von 200 °C Proben während 7,5; 15; 30; 60; 120 und 240 min bestrahlt. Sämtliche Folien wurden danach in verdünnter Salzsäure von feinen Anlaufschichten freigeätzt und anschließend unter Ausnutzung des Temperaturgefäßes in einem horizontalen Quarzrohröfen 10 Tage in H₂-Atmosphäre

getempert. Die Raumtemperatursuszeptibilitäten der so behandelten Proben wurden mit einer magnetischen Waage gemessen.

Magnetische Messungen

Die magnetische Waage hat einen Gesamtwägebereich von 20 mp. Die Nullpunkts-Einstellung wurde so gewählt, daß diamagnetische Kräfte bis –10 mp und paramagnetische Kräfte bis +10 mp gemessen werden konnten. Die Messungen wurden in Heliumatmosphäre von 1 Torr bei 20,3 und 20,7 °C vorgenommen; die Eichung der Waage geschah mit Kobaltrhodanid – Co(SCN)₃. Das Magnetfeld gestattet Feldstärken bis zu 4390 Oersted. Gemessen wurden die Kräfte auf die Probe gegen den Spulenstrom des Magnetfeldes.

Auswertung der magnetischen Messungen

Für paramagnetische und diamagnetische Substanzen ist das magnetische Moment oder die Magnetisierung σ proportional zur erzeugenden Feldstärke; der Proportionalitätsfaktor kann in der folgenden Form ausgedrückt werden:

$$\chi_g = \sigma/H \quad (1)$$

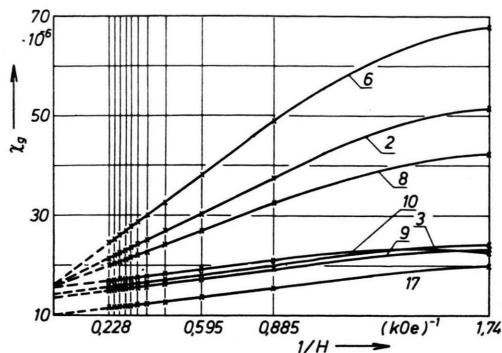
mit χ_g , der Grammsuszeptibilität, σ , der spezifischen Magnetisierung und H , der magnetischen Feldstärke (eigentlich H_i , der Feldstärke im Innern der Substanz). Für die genannten Magnetika ist also χ_g keine Funktion von H .

Liegen nun paramagnetische Substanzen vor, die ferromagnetische Verunreinigungen haben oder in denen sich eine ferromagnetische Substanz ausscheidet, so kann man die Suszeptibilität der Gesamtsubstanz – s. hierzu auch HONDA⁹ – in zwei Anteile aufspalten:

$$\chi_g = \chi_\infty + \sigma_{\text{ferro}}/H \quad (2)$$

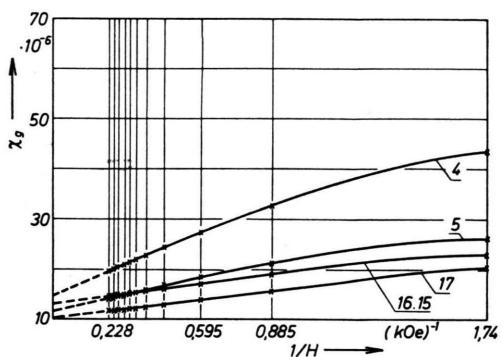
und den zweiten Summanden, der sich auf die Ausscheidung bezieht, durch σ_{ferro} , die ferromagnetische Magnetisierung, beschreiben. In Gl. (2) wird χ_g eine Funktion von H ; $\chi_\infty = \chi_{\text{para}}$ ist die paramagnetische Suszeptibilität der Matrix für $H \rightarrow \infty$. Trägt man χ_g gegen $1/H$ auf, so ist χ_∞ als Extrapolationswert für $1/H = 0$ bestimmt. Der Steigung der Kurven bei großen Feldstärken – kleinen Werten von $1/H$ – entnimmt man die spezifische Sättigungsmagnetisierung des Ferromagnetikums $\sigma_{g\infty}$. In Abb. 2 bis 4 sind die Funktionen nach Gl. (2) aufgetragen; der Kurvenverlauf des unbestrahlten Materials ist zum Vergleich eingetragen.

⁹ K. HONDA, Ann. Phys. Leipzig **12**, 1048 [1910].

Abb. 2. χ_g als Funktion von $1/H$ nach verschiedener Bestrahlung:

Kurve:	9	3	10	8	2	6
Temp.	100	120	130	140	160	180
Zeit	3	4	3,5	4	4	4

Kurve 17: unbestrahlt.

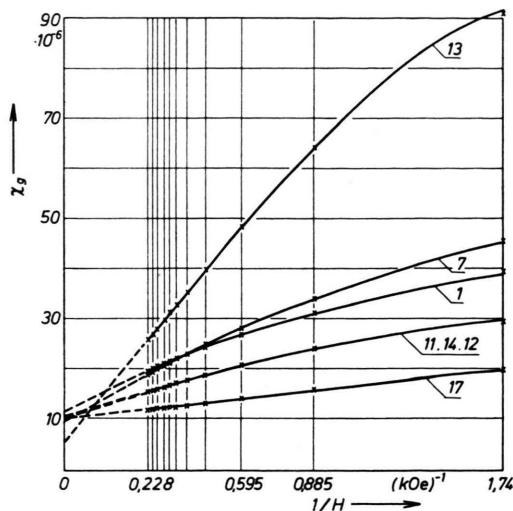
Abb. 3. χ_g als Funktion von $1/H$ bei verschiedener Bestrahlung (höhere Temperaturen):

Kurve:	15	16	5	4
Temp.	300	270	240	220
Zeit	4	4	2	2

Kurve 17: unbestrahlt.

Diskussion der Meßergebnisse

Zur Interpretation unserer Meßergebnisse zeigt die Abb. 5 die Atomsuszeptibilität der Mischkristalle über ihrer Zusammensetzung. Die strichpunktuierten Koordinaten markieren den Punkt des Diagramms, der der Ausgangszusammensetzung unserer Proben entspricht. Über einen ziemlich großen Bereich der Zusammensetzung ließe sich die Funktion in der Umgebung des ausgezeichneten Punktes als Gerade wiedergeben. Bei gleichmäßiger Entmischung in kupferreiche und nickelreiche Mischkristalle ließe

Abb. 4. χ_g als Funktion von $1/H$ nach verschiedenen Bestrahlungszeiten bei 200 °C:

Kurve:	11	14	12	1	7	13
Zeit	7,5	15	30	60	120	200

Kurve 17: unbestrahlt.

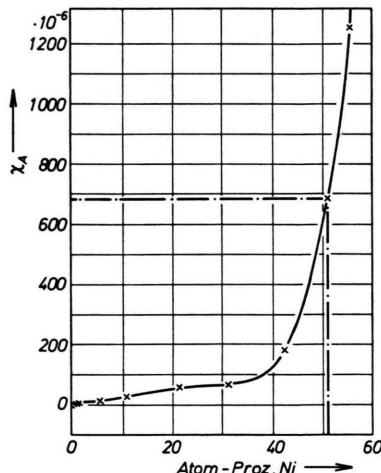


Abb. 5. Atomsuszeptibilität von Kupfer-Nickel-Legierungen als Funktion der Nickel-Konzentration in At.-Proz.

sich deswegen zu Beginn der Reaktion ein $\Delta\chi_{g\infty} = 0$ erwarten; statt dessen beobachten wir bei niedrigen Versuchstemperaturen (Abb. 2), wie auch bei kleinen Bestrahlungszeiten (Abb. 4) ein Ansteigen von $\chi_{g\infty}$ ($\Delta\chi_{g\infty} > 0$).

Zur qualitativen Verfolgung dieses Sachverhaltes tragen war in Abb. 6 die Werte für $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ über der Bestrahlungstemperatur ein; es werden zu

jeder Temperatur nur die Werte berücksichtigt, die zu der höchsten Strahlendosis gehören. Die Abb. 6 zeigt ein gegenläufiges Verhalten von $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$. Um einen Vergleich zur Ausgangszusammensetzung zu haben, sind $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ der unbestrahlten Substanz als Abszissenparallelen eingetragen.

Wir haben schon früher hervorgehoben, daß unsere Proben vor der Bestrahlung bereits ein endliches $\sigma_{g\infty}$ besitzen, also nicht streng magnetisch homogen sind. Für eine Entmischung bieten sich zwei Wege an; entweder bilden sich in der paramagnetischen Grundsubstanz Subkeime, die zu Keimen ferromagnetischen Charakters wachsen, oder es liegen in dem Mischungsspektrum der Inhomogenität bereits Keime der Gleichgewichtszusammensetzung vor, welche dann nur noch einem Wachstumsprozeß unterliegen. Die Veränderungen von $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ können deswegen nicht unabhängig voneinander sein, denn der Wachstumsprozeß der ferromagnetischen Keime führt zu einer erhöhten Verarmung der Restsubstanz an Nickel. Sehr auffallend sieht man dies sowohl an dem Minimum von $\chi_{g\infty}$ in Abb. 6 als auch in Abb. 7, in der die Veränderung von $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ über der Bestrahlungsdosis bei der Versuchstemperatur von 200 °C aufgetragen ist.

Bei niedrigen Temperaturen (100, 120, 130 °C) erhöht sich (Abb. 2) die Suszeptibilität, und die Sättigungsmagnetisierung fällt. Dies bedeutet, daß sich die ferromagnetischen Keime des Inhomogenitätsspektrums zu Beginn der Reaktion auflösen; auf Kosten ihres Nickelgehaltes wächst $\chi_{g\infty}$; daraus ließe sich schließen, daß eine Keimbildung über Kupferkeime verläuft, die Nickelkeime aber als Verarmungszonen entstehen. Diese Schlußfolgerung wird durch die Betrachtung der Bestrahlungseffekte noch eine Erhärtung finden. Ab 140 °C steigt die Sättigungsmagnetisierung stark an; anfänglich bleibt die Suszeptibilität nahezu konstant, bis bei 200 °C un-

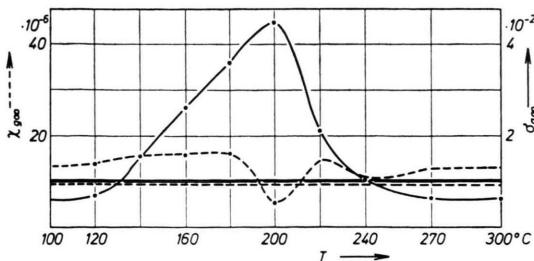


Abb. 6. Verlauf von $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ über der Temperatur von 100 bis 300 °C; gestrichelt: $\chi_{g\infty}$, durchgezogen: $\sigma_{g\infty}$.

ter dem Maximum von $\sigma_{g\infty}$ ein Minimum von $\chi_{g\infty}$ erscheint (Abb. 6). Von diesem $\sigma_{g\infty}$ -Wert an wird die Verarmung der nun nickelreichen Matrix an Cu-Atomen sprunghaft merkbar (der Nickelgehalt wächst über die Curie-Punktschwelle bei Zimmertemperatur hinweg). Hier ist erwähnenswert, daß die ferromagnetischen Mischkristalle mindestens 68 Gew.-Proz. Nickel aufweisen müssen, um mit ihrem Curie-Punkt oberhalb der Zimmertemperatur zu liegen.

Nach dem Maximum fällt $\sigma_{g\infty}$ stark. Zwischen 270 und 300 °C verläuft die Kurve parallel zur unbestrahlten Probe, auch $\chi_{g\infty}$ bleibt zwischen diesen Temperaturen unverändert (Abb. 6). Während $\chi_{g\infty}$ höher als der entsprechende Wert bei 0 °C liegt, verläuft $\sigma_{g\infty}$ unterhalb seiner Vergleichsgröße. Dies bedeutet ein Wachsen von $\chi_{g\infty}$ auf Kosten der ferromagnetischen Anteile. Dieser Vorgang ist als Homogenisierung zu verstehen und läßt folgern, daß für die Zusammensetzung der Ausgangslegierung zwischen 240 und 270 °C entweder die Spinodale auf der Cu-Seite oder der kritische Punkt überschritten wird. Im ersten Fall lägen nur die ferromagnetischen Anteile im Bereich der Instabilität gegenüber Diffusion. Im zweiten Fall läge das gesamte Spektrum der Ausgangszusammensetzung oberhalb der Mischungslücke, es fände eine einfache Homogenisierung statt. In bezug auf den kritischen Punkt würden sich nur kleine Unterschiede ergeben, denn wenn bei 51,9 Atom-Proz. Nickel erst die Cu-seitige Spinodale überschritten wird, so kann man nach dem Befund von SACHTLER und DORGELO⁶ auf unmittelbare Nachbarschaft des kritischen Punktes schließen. Prinzipiell läßt sich aber zwischen beiden Alternativen nicht entscheiden.

Abb. 7 zeigt den Verlauf von $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$ bei Veränderung der Strahlendosis und konstanter Versuchstemperatur (200 °C). Schon bei kleiner Strah-

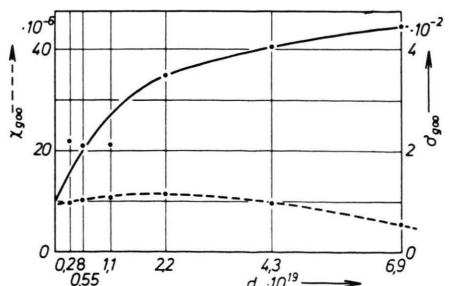


Abb. 7. Die Kurven zeigen die Auswertungsergebnisse der Abb. 5; gestrichelt: Verlauf der Suszeptibilität; durchgezogen: Sättigungsmagnetisierung über der Strahlendosis für die Bestrahlungstemperatur 200 °C nach Abb. 4.

lendosis steigen $\chi_{g\infty}$ und $\sigma_{g\infty}$. Während aber bei der Bestrahlungszeit von einer Stunde $\chi_{g\infty}$ ein flaches Maximum überwindet, um dann bei höheren Dosiswerten wieder zu kleineren Suszeptibilitäten abzufallen, steigt $\sigma_{g\infty}$ kontinuierlich an. Der Abfall von $\chi_{g\infty}$ bestätigt wieder die Verarmung der Restmatrix an Cu, so daß die nickelreichen Verarmungszonen auf Kosten der Restsuszeptibilität ferromagnetisch werden.

Auffallender ist das sofortige Ansteigen von $\sigma_{g\infty}$, das darauf hindeutet, daß die ursprünglich ferromagnetischen Anteile der Proben schon bei Beginn der Reaktion zu wachsen vermögen. Für diesen Prozeß scheint also die Temperatur von 200 °C hoch genug zu sein im Gegensatz zu dem früher erwähnten bei niedrigen Temperaturen.

Die Bestrahlungseffekte

Gleichung (3) gibt die Maximalenergie E_M an, die ein Elektron der Energie E_1 auf einen Gitterbaustein übertragen kann:

$$E_M = (4 m_0/M_2) \cdot E_1 (E_1/2 m_0 c^2 + 1) \quad (3)$$

mit m_0 , der Ruhemasse des Elektrons, $m_0 c^2$, der Ruheenergie (0,52 MeV) und M_2 , der Masse des Gitterbausteins.

Die Verlagerungsenergie E_v , die Mindestenergie, die ein Atom zur Verlagerung aus einem regulären Gitterplatz aufnehmen muß, entnehmen wir einer Tabelle in ¹⁰:

$$E_v = 25 \text{ eV (Cu)} \quad \text{und} \quad E_v = 34 \text{ eV (Ni).}$$

Mit $E_v = E_M$ ergibt sich für die Massenzahlen 50 und 60 eine Mindestenergie der Elektronen von 0,41 und 0,47 MeV. Kupfer und Nickel liegen mit ihren wichtigsten Isotopen in diesem Massenzahlbereich.

Der Energieverlust der Elektronen in der Fensterfolie, der Abdeckfolie und der Probe selbst kann hinreichend durch die Bethe-Bloch-Gleichung, eine relativistisch erweiterte Rutherford-Gleichung, behandelt werden, auch wenn sie streng nur bis zu Elektronenenergien von 1000 keV gilt. Gleichung (4) gibt sie in einer für unsere Zwecke umgeschriebenen Form wieder:

$$-\frac{1}{\varrho} \frac{dE}{dx} = 0,1516 \frac{\varepsilon}{\varepsilon-1} \frac{Z}{A} \ln 7,16 \cdot 10^8 E \frac{\varepsilon-1}{m c^2 Z^2} + \frac{1}{\varepsilon} \quad (4)$$

mit ϱ , der spezifischen Dichte, E , der kinetischen Energie der Elektronen, $\varepsilon = (E/m c^2 + 1)^2$, Z , der Kernladungszahl und A , der Atomzahl. Der Energieverlust in der 50 μm -Fensterfolie beträgt hiernach 21,8 keV, in der Kupferabdeckfolie 62,3 keV. Der mittlere Energieverlust der Elektronen vor Eintritt in die Probe ist somit ca. 84 keV; zu diesem Verlust ist noch ein weiterer durch Bremsstrahlung hinzuzurechnen, er wird mit $1/10 \Delta E$ abgeschätzt. Wir rechnen also mit einem Gesamtverlust von angenähert 100 keV, die Elektronenenergie bei Eintritt in die Proben beträgt also 1,9 MeV.

Der Wirkungsquerschnitt für die Verlagerung lautet in integrierter Form:

$$s_v = \frac{\pi}{4 b'^2} \left[\left(\frac{E_M}{E_v} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{E_M}{E_v} + \pi \alpha \beta \left\{ 2 \left[\left(\frac{E_M}{E_v} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] - \ln \frac{E_M}{E_v} \right\} \right] \quad (5)$$

mit $b'^2 = 2,495 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2 Z^2 \beta^{-4} \gamma^{-2}$, $\alpha = Z/137$, $\beta = v/c$ (v = Elektronengeschwindigkeit), $\gamma = 1/(1 - \beta^2)^{1/2}$.

Da die Verlagerungsenergie von Kupfer und Nickel um 9 eV differiert, ergeben sich sowohl für E_M als auch für s_v verschiedene Werte für beide Atomarten.

$$s_{v, \text{Ni}} = 132 \text{ barn} \quad \text{und} \quad s_{v, \text{Cu}} = 251 \text{ barn} \\ \text{bei } 2 \text{ MeV-Elektronen.}$$

$$E_{M, \text{Ni}} = 217 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_{M, \text{Cu}} = 201 \text{ eV} \\ \text{bei } 2 \text{ MeV-Elektronen.}$$

In einem Kaskadenmechanismus erzeugen die primär gestoßenen Atome ihrerseits weitere Frenkel-Defekte, wenn ihre mittlere kinetische Energie $E_w > E_v$ ist. Die Zahl der sekundär erzeugten Defekte ist also noch zu berücksichtigen:

$$n_2 = (E_M(E_M - E_v)^{-1}) \cdot [1 + \ln(E_M/2 E_v)]. \quad (6)$$

Die primären Frenkel-Defekte, die sich über die Verlagerungsquerschnitte errechnen, sind also noch mit der Vervielfachungsrate n_2 zu multiplizieren. Die primäre Defektzahl n_1 folgt aus Gl. (7) mit N_0 , der Zahl der Gitteratome pro cm^3 und Φt , der Flächendosis der Bestrahlung.

$$n_1 = N_0 s_v \Phi t. \quad (7)$$

Bei einem im Mittel angenommenen Strahlstrom von 250 μA errechnet sich die Produktionsrate der Frenkel-Defekte in unserem Beispiel auf

$$J = 1,03 \cdot 10^{15} \text{ Frenkel-Defekte } \text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

¹⁰ R. SIZMANN, Nukleonik 1, 357 [1959].

Wie sich diese Frenkel-Defekterzeugung auf den Diffusionskoeffizienten der Legierung auswirkt, läßt sich nicht abschätzen, da für ihn keine Werte im unbestrahlten Zustand bei den von uns gewählten Temperaturen bekannt sind.

Ein Sachverhalt läßt sich aber besonders hervorheben: Aus den Werten für die Einfangsquerschnitte

läßt sich sagen, daß eine Diffusion über Cu-Atome und Cu-Leerstellen bevorzugt erscheint; rückgreifend auf vorher Gesagtes könnte dies eine Bestätigung dafür sein, daß sich Cu-Keime als Diffusionskeime und Nickelkeime als Verarmungszonen bevorzugt bilden.

Strukturbestimmung des Dimethylsulfodiimins mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

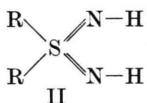
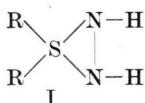
H. OBERHAMMER und W. ZEIL

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. 24 a, 1612—1616 [1969]; eingegangen am 5. Juli 1969)

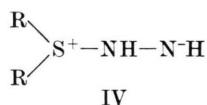
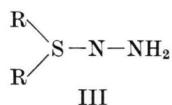
Die geometrischen Strukturparameter und Schwingungsamplituden des Dimethylsulfodiimins wurden durch Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Das Ergebnis zeigt, daß S—N-Doppelbindungen vorliegen und daß das Schwefelatom und die beiden Stickstoffatome keinen Dreiring bilden. Folgende Werte wurden für die geometrischen Parameter gefunden:
 $S-N = 1,533 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $S-C = 1,791 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $C-H = 1,085 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $N-H = 1,022 \pm 0,018 \text{ \AA}$,
 $\angle NSN = 135,0 \pm 1,2^\circ$, $\angle CSC = 101,2 \pm 1,4^\circ$, $\angle SNH_i = 114,1 \pm 2,4^\circ$, $\angle H_mCH_m = 108,2 \pm 1,1^\circ$
 $(H_m = \text{Methylwasserstoff}, H_i = \text{Iminwasserstoff})$.

COGLIANO und BRAUDE¹ isolierten aus den Reaktionsprodukten von Chloramin mit Dialkylsulfiden erstmals eine Klasse von Verbindungen, der sie die Struktur $R_2S^+ - NHN^-H_2$ zuschrieben. APPEL und Mitarbeiter² diskutieren für diese Verbindungen die beiden Molekülstrukturen



Sie weisen darauf hin, daß man sich bei der Dreiringstruktur eine Aufspaltung der N—N-Bindung auch bei der am Stickstoff unsubstituierten Verbindung vorstellen könnte, weil der nach dem Aufreißen der N—N-Bindung vorhandene Elektronenmangel des nicht protonierten Stickstoffatoms durch das einsame Elektronenpaar am Schwefel gedeckt werden kann. Die Ähnlichkeit der Massenspektren von Dimethylsulfon, Dimethylsulfoximin und Dimethylsulfodiimin spricht ebenso wie das chemische Verhalten von Dimethylsulfodiimin für Struktur II, jedoch kann dadurch Struktur I nicht ausgeschlossen werden.

LAUGHLIN und YELLIN³ schließen die beiden möglichen Strukturen



auf Grund des Raman-Spektrums aus, da dieses mit C_{2v} -Symmetrie konsistent ist.

Um eindeutig festzustellen, ob Struktur I oder II vorliegt, wurde eine Strukturaufklärung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt.

Meßergebnisse

Die Probe wurde von APPEL * zur Verfügung gestellt. Ihr Schmelzpunkt betrug 108 °C. Die von uns aufgenommenen IR-Spektren stimmten mit den von APPEL an früher hergestellten Proben aufgenommenen Spektren überein. Vor dem Beugungsexperiment durchgeführte Dampfdruckmessungen zeigten, daß sich die Substanz unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt, wobei starke Gasentwicklung eintritt und sich die zuerst klare Flüssigkeit gelblich verfärbt. Der Sublimationsdruck knapp unterhalb des Schmelzpunktes betrug ca. 2,5 bis 3 mm Hg. Der

* R. G. LAUGHLIN u. W. YELLIN, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2435 [1967].

* Wir danken Herrn Professor Dr. R. APPEL für Überlassung der Substanzprobe.

* Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. W. ZEIL, derzeit: D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

¹ J. A. COGLIANO u. G. L. BRAUDE, J. Org. Chem. **29**, 1397 [1964].

² R. APPEL, H. W. FEHLHABER, D. HANSSGEN u. R. SCHÖLLHORN, Chem. Ber. **99**, 3108 [1966].