

	CaCrO ₄ · 2 H ₂ O	SrCrO ₄	BaCrO ₄	PbCrO ₄
$\nu_1(A_1)$ at 300 °K	880	857/866	863	839
solubility [g/100 ml] at °C	22.4°	0,12 ¹⁵	0,00034 ¹⁶	0,0000058 ²⁵

Table 5. Wave number of $\nu_1(A_1)$ versus solubility at °C for various chromates.

It can also be argued that the deviation¹⁶ of the Cr—O—Cr bond angle from the ideal value 109.5° observed in crocoite originates from a strengthened Pb—O bond thus causing a decreased bonding power of the narrow tetrahedral d³s orbitals of chromium. This, in turn, would lead to a decrease in the $\nu_1(A_1)$ frequency as observed.

Acknowledgements

The authors are indebted to Miss C. G. RÜMKE, Geological Survey of South Africa and to Dr. E. B. FÖRTSCH, University of Pretoria, for the gift of the crocoite samples, and to Dr. J. P. R. DE VILLIERS, N.P.R.L., for valuable discussions.

Partielle Interferenz- und partielle Atomverteilungsfunktionen sowie elektrischer Widerstand von geschmolzenen Magnesium-Zinn-Legierungen *

H. F. BÜHNER und S. STEEB

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 1862—1867 [1970]; eingegangen am 7. Oktober 1970)

From measured intensity functions, published in a previous paper, partial interference functions, partial pair correlation functions, partial atomic distribution functions, and partial coordination numbers were calculated and discussed. According to the theory of Faber and Ziman, the electrical resistivity of molten Mg—Sn alloys was calculated from the partial interference functions and from pseudopotentials reported by Animalu and Heine. The calculated values, being normalized to the resistivity of the molten components, are in good agreement with values measured by a rotating field method.

The partial interference functions are derived by the assumption of independency of concentration. This assumption is proved by discussion of the partial coordination numbers and the results of electrical resistivity determinations.

Für die Berechnungen des elektrischen Widerstandes geschmolzener Legierungen aus Röntgen-Beugungsdaten nach FABER und ZIMAN¹ ist neben der Kenntnis der Pseudopotentiale² die der partiellen Interferenzfunktionen notwendig. Die partiellen Interferenzfunktionen wurden bisher für die Systeme Cu-Sn³, Ag-Mg⁴, sowie Au-Sn und Ag-Sn⁵⁻⁷ angegeben. In vorliegender Arbeit werden die partiellen Interferenzfunktionen für das System Mg-Sn aus

den in⁸ publizierten Röntgen-Beugungsexperimenten berechnet. Außerdem werden durch Fouriertransformation der partiellen Interferenzfunktionen die partiellen Atomverteilungsfunktionen und Teilkoordinationszahlen berechnet. Mit Hilfe der Interferenzfunktionen erfolgt die Berechnung des elektrischen Widerstandes, der außerdem mit direkt gemessenen Werten⁸ verglichen wird.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 92.

* Teil der Dissertation von H. F. BÜHNER.

¹ T. E. FABER u. J. M. ZIMAN, Phil. Mag. **11**, 153 [1965].

² A. O. E. ANIMALU u. V. HEINE, Phil. Mag. **12**, 1249 [1965].

³ J. E. ENDERBY, D. M. NORTH u. P. A. EGELSTAFF, Phil. Mag. **14**, 961 [1966].

⁴ H. F. BÜHNER u. S. STEEB, Z. Naturforsch. **24 a**, 428 [1969].

⁵ C. N. J. WAGNER, N. C. HALDER u. D. M. NORTH, Phys. Letters **25 A**, 663 [1967].

⁶ N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, J. Chem. Phys. **47**, 4385 [1967].

⁷ N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, Phys. Letters **24 A**, 345 [1967].

⁸ S. STEEB u. H. ENTRASS, Z. Metallkde. **57**, 803 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Totale Funktionen

Die an einer Schmelze kohärent gestreute Röntgen-Strahlenintensität $I_{\text{coh}}(s)$ berechnet sich nach⁹ zu

$$I_{\text{coh}}(s) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0] \frac{\sin s r}{s r} dr. \quad (1)$$

Dabei bedeutet:

f_i = Atomformfaktor der Atome der Sorte i ,

$$\langle f^2 \rangle = c_A f_A^2 + c_B f_B^2,$$

$$\langle f \rangle^2 = (c_A f_A + c_B f_B)^2,$$

ϱ_0 = mittlere Atomdichte in der Schmelze,

$\varrho(r)$ = gewichtete Atomdichte, die sich nach Gl. (2) aus den sogen. partiellen Atomdichten ϱ_{ij} zusammensetzt:

$$\varrho(r) = \sum \sum c_i f_i f_j \varrho_{ij}(r) / \left(\sum_{i=A}^B c_i f_i \right)^2. \quad (2)$$

Da die Anzahl der $i j$ -Paare unabhängig davon sein muß, ob man ein i - oder ein j -Atom als Ursprungsatom bei $r=0$ wählt, muß gelten:

$$c_i \varrho_{ij} = c_j \varrho_{ji}. \quad (3)$$

Die Interferenzfunktion $I(s)$ ist definiert als:

$$I(s) = 1 + \int_0^\infty 4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0] \frac{\sin s r}{s r} dr. \quad (4)$$

Diese läßt sich nach folgender Beziehung aus der kohärent gestreuten Intensität berechnen:

$$I(s) = [I_{\text{coh}}(s) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2] / \langle f \rangle^2. \quad (5)$$

Die sogenannte verkürzte Interferenzfunktion $F(s)$ erhält man aus der Interferenzfunktion $I(s)$ nach folgender Beziehung:

$$F(s) = s[I(s) - 1] = \int_0^\infty 4 \pi r [\varrho(r) - \varrho_0] \sin s r dr. \quad (6)$$

Unter der in⁹ gemachten Annahme läßt sich die verkürzte Interferenzfunktion Fourier-transformieren und liefert dann die Paarkorrelationsfunktion $G(r)$, die sich folgendermaßen darstellen läßt:

$$4 \pi r [\varrho(r) - \varrho_0] = G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(s) \sin s r ds. \quad (6')$$

⁹ R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, in: Local Atomic Arrangement studied by X-Ray Diffraction, J. B. COHEN und J. E. HILLIARD, Eds., Gordon and Breach, New York 1966.

1.2. Partielle Funktionen

Durch Einsetzen von Gl. (2) in (1) ergibt sich

$$I_{\text{coh}}(s) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 + c_A^2 f_A^2 I_{\text{AA}}(s) + c_B^2 f_B^2 I_{\text{BB}}(s) + 2 c_A c_B f_A f_B I_{\text{AB}}(s), \quad (7)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{AA}}(s) &= 1 + \int_0^\infty 4 \pi r^2 \left[\frac{\varrho_{\text{AA}}(r)}{c_A} - \varrho_0 \right] \frac{\sin s r}{s r} dr, \\ I_{\text{BB}}(s) &= 1 + \int_0^\infty 4 \pi r^2 \left[\frac{\varrho_{\text{BB}}(r)}{c_B} - \varrho_0 \right] \frac{\sin s r}{s r} dr, \\ I_{\text{AB}}(s) &= 1 + \int_0^\infty 4 \pi r^2 \left[\frac{\varrho_{\text{AB}}(r)}{c_B} - \varrho_0 \right] \frac{\sin s r}{s r} dr. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dabei geben die partiellen Interferenzfunktionen I_{AA} , I_{BB} und I_{AB} den auf ein streuendes Elektron normierten Beitrag der A-A, B-B- und A-B-Paare zur Gesamtintensität wieder ($I_{\text{AB}} = I_{\text{BA}}$). Diese Funktionen sind einmal winkelabhängig und zum anderen im allgemeinen Fall von Konzentration zu Konzentration verschieden, so daß man für jede Konzentration drei Streuexperimente zur Bestimmung dieser drei Funktionen nach Gl. (7) benötigt.

Liegen die partiellen Interferenzfunktionen einmal vor, dann können durch Fouriertransformation der Gl. (8) die partiellen Paarkorrelationsfunktionen in folgender Weise ermittelt werden:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{AA}}(r) &= 4 \pi r [\varrho_{\text{AA}}(r)/c_A - \varrho_0] \\ &= \frac{2}{\pi} \int s [I_{\text{AA}}(s) - 1] \sin s r ds, \\ G_{\text{BB}}(r) &= 4 \pi r [\varrho_{\text{BB}}(r)/c_B - \varrho_0] \\ &= \frac{2}{\pi} \int s [I_{\text{BB}}(s) - 1] \sin s r ds, \\ G_{\text{AB}}(r) &= 4 \pi r [\varrho_{\text{AB}}(r)/c_B - \varrho_0] \\ &= \frac{2}{\pi} \int s [I_{\text{AB}}(s) - 1] \sin s r ds. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Diese $G_{ij}(r)$ enthalten, wie aus Gl. (9) zu ersehen ist, die Konzentrationen der einzelnen Legierungen und die mittlere Atomdichte ϱ_0 . Sollen die partiellen Interferenzfunktionen jedoch von der Legierungskonzentration unabhängig sein, dann müssen die $G_{ij}(r)$ aus Gl. (9) ebenfalls von den Konzentrationen unabhängig sein. Das bedeutet aber, daß die folgende Beziehung gelten muß:

$$\frac{\varrho_{ij}(r)}{c_j} - \varrho_0 = \varkappa, \quad (10)$$

wobei \varkappa eine von der Konzentration c_j unabhängige Konstante ist. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, läßt sich eine im folgenden verwendete vereinfachte Be-

stimmung der partiellen Interferenzfunktionen durchführen.

Aus der totalen bzw. den partiellen Paarkorrelationsfunktionen $G(r)$ nach Gl. (6') bzw $G_{ij}(r)$ nach Gl. (9) lassen sich die entsprechenden Atomverteilungskurven nach folgender Beziehung berechnen: Für die totale Atomverteilungskurve (RDF) ergibt sich aus Gl. (6')

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + r G(r). \quad (11)$$

Für die partiellen Atomverteilungskurven folgt aus Gl. (9) in ähnlicher Weise:

$$\left. \begin{aligned} 4\pi r^2 \varrho_{AA}(r) &= c_1 [4\pi r^2 \varrho_0 + r G_{AA}(r)], \\ 4\pi r^2 \varrho_{BB}(r) &= c_2 [4\pi r^2 \varrho_0 + r G_{BB}(r)], \\ 4\pi r^2 \varrho_{AB}(r) &= c_2 [4\pi r^2 \varrho_0 + r G_{AB}(r)]. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

1.3. Koordinationszahlen

Aus der Atomverteilungskurve in Gl. (11) lässt sich die Anzahl der nächsten Nachbarn um ein beliebiges Bezugsatom finden. Dazu berechnet man die Fläche unter dem ersten Maximum dieser Atomverteilungskurve, indem man vom Ursprung bis zu einem auf verschiedene Arten festzulegenden Punkte integriert. Die dabei erhaltene Zahl wird auch als Koordinationszahl bezeichnet und folgt aus der Beziehung:

$$z = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 \varrho(r) dr. \quad (13)$$

Setzt man die Gl. (2) für die allgemeine Atomdichte $\varrho(r)$ als Funktion der partiellen Atomdichten in Gl. (13) für die Koordinationszahl z ein, dann erhält man:

$$z = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 \cdot \frac{c_A f_A^2 \varrho_{AA}(r) + c_B f_B^2 \varrho_{BB}(r) + 2 c_A f_A f_B \varrho_{AB}(r)}{(c_A f_A + c_B f_B)^2} dr. \quad (14)$$

Definiert man nun als Teilkoordinationszahl

$$z_{ij} = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 \varrho_{ij}(r) dr, \quad (15)$$

dann lässt sich Gl. (14) auch folgendermaßen schreiben:

$$z = \frac{c_A f_A^2}{\langle f \rangle^2} z_{AA} + \frac{c_B f_B^2}{\langle f \rangle^2} z_{BB} + 2 \frac{c_B f_A f_B}{\langle f \rangle^2} z_{AB}. \quad (16)$$

Die Güte der benutzten Näherung bei der Berechnung der partiellen Atomverteilungskurven lässt sich durch Vergleich der Koordinationszahl, die man ein-

mal aus Gl. (13) und einmal aus Gl. (16) gewinnt, etwa abschätzen. Ergibt sich zwischen den beiden Koordinationszahlen eine größere Differenz, dann sind bei der Berechnung der partiellen Interferenzfunktionen und bei der entsprechenden Fourier-Transformation unzulässige Näherungen angewandt worden.

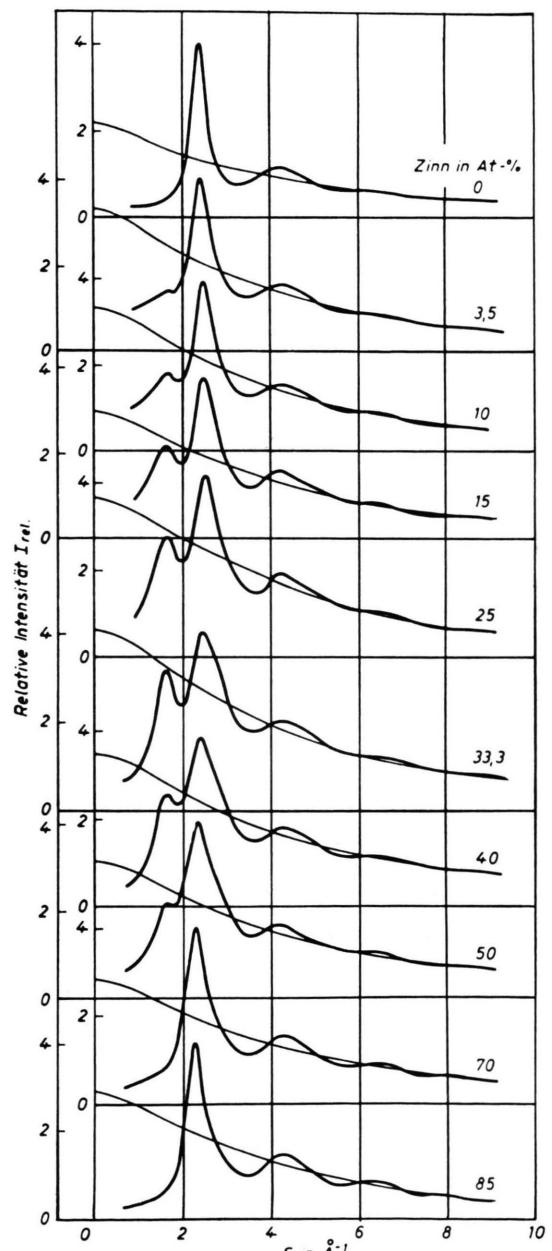


Abb. 1. System Magnesium-Zinn: Intensitätskurven geschmolzener Legierungen.

2. Berechnung der partiellen Interferenzfunktionen

Die Grundlage der Berechnung der partiellen Interferenzfunktionen für das System Mg – Sn bilden die gemessenen Intensitätskurven⁸, die in Abb. 1 wiedergegeben sind. Unter der Annahme, daß die partiellen Interferenzfunktionen von der Konzentration unabhängig sind, können diese punktweise aus einem System dreier Gleichungen berechnet werden, von denen jede der Gl. (7) entspricht. Dabei unterscheiden sich diese drei Gleichungen jeweils nur in den Konzentrationen c_A und c_B . Im vorliegenden Fall wurden zur Verfeinerung sechs Intensitätskurven aus Abb. 1 entnommen. Aus diesen folgen nach der Methode der kleinsten Quadrate die drei gesuchten Interferenzfunktionen. Diese sind in Abb. 2 als Funktion von s dargestellt.

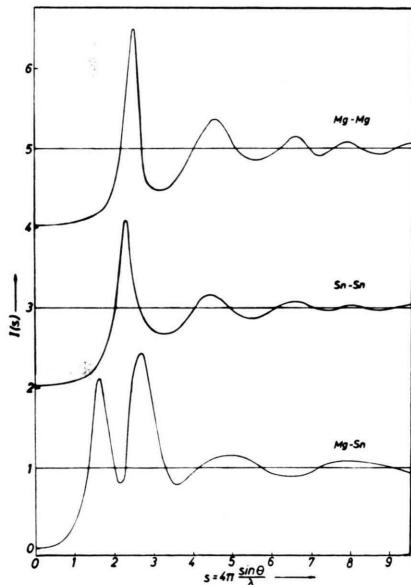


Abb. 2. System Magnesium-Zinn: Partielle Interferenzfunktionen.

Diese partiellen Funktionen $I_{\text{Mg-Mg}}$ und $I_{\text{Sn-Sn}}$ sind den Interferenzfunktionen der reinen Komponenten sehr ähnlich, während die Funktion $I_{\text{Mg-Sn}}$ vor allem dadurch auffällt, daß ihr Hauptmaximum bei wesentlich größeren s -Werten auftritt, als es bei einer statistischen Verteilung der Fall sein müßte. Ferner zeigt die Kurve ein sehr starkes Vormaximum, das die in den Intensitätskurven sichtbaren Vormaxima beschreibt. Die Differenz in der Höhe, die bei $I_{\text{Mg-Sn}}$ zwischen dem Hauptmaximum und

dem Maximum bei $s = 5 \text{ Å}^{-1}$ auftritt, ist unverhältnismäßig groß, was man damit erklären kann, daß sich die Funktion $I_{\text{Mg-Sn}}$ aus Interferenzbeiträgen statistischer Anteile und verbindungsähnlicher Bestandteile zusammensetzt und letztere infolge einer fehlenden Fernordnung nur bei kleinen s -Werten eine merkliche Intensität liefern.

3. Berechnung der partiellen Atomverteilungsfunktionen und der zugehörigen Teilkoordinationszahlen

3.1. Partielle Teilkoordinationszahlen

Aus den in Abb. 2 gegebenen partiellen Interferenzfunktionen erhält man durch Fourierumkehr der Gl. (8) die partiellen Paarkorrelationsfunktionen G_{ij} , die formelmäßig in Gl. (9) dargestellt sind.

Abb. 3 zeigt die für das System Mg – Sn erhaltenen Paarkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit von r .

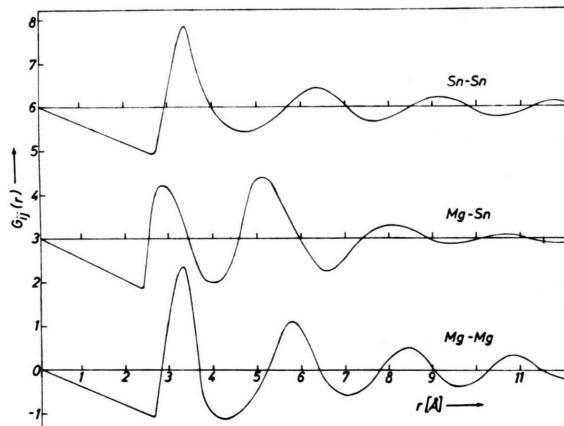


Abb. 3. System Magnesium-Zinn: Partielle Paarkorrelationsfunktionen.

Die Kurven G_{MgMg} und G_{SnSn} sind bezüglich Lage und Form des Hauptmaximums den Paarkorrelationsfunktionen der reinen Stoffe sehr ähnlich. $G_{\text{Mg-Sn}}$ zeigt jedoch ein ungewöhnliches Aussehen: Das zweite Maximum ist gegenüber dem ersten leicht erhöht.

Die $G_{\text{Mg-Sn}}$ -Kurve, die aus einer Interferenzfunktion mit einem starken Vormaximum hervorgeht, zeigt, daß sich in der Umgebung des zweiten Maximums größere Atomanhäufungen befinden als im Normalfall. Die Atome, die zum r -Abstand des zweiten Maximums von $G_{\text{Mg-Sn}}$ gehören, sind für das

Vormaximum in der $I_{\text{Mg-Sn}}$ -Kurve verantwortlich und eine Folge der starken Tendenz zur Verbindungsbildung in diesem System.

3.2. Partielle Atomverteilungsfunktionen und Teilkoordinationszahlen

Die partiellen Atomverteilungsfunktionen wurden für die Schmelzen des Systems Mg–Sn nach Gl. (12) aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen berechnet. Das Hauptbestimmungsstück derartiger Kurven sind die Teilkoordinationszahlen, die nach Gl. (15) unmittelbar berechnet werden können. Diese sind in Abb. 4 über der Zinnkonzentration dargestellt. Berechnet man aus den z_{ij} entsprechend Gl.

auch deutlich aus den partiellen Funktionen hervor. Das zeigt, daß im System Mg–Sn die partiellen Interferenzfunktionen offenbar von der Konzentration unabhängig sind und deshalb zur Beschreibung des Systems und zur Berechnung des elektrischen Widerstandes herangezogen werden können.

4. Berechnung des elektrischen Widerstandes und Vergleich mit direkt gemessenen Werten

Mit der Kenntnis der partiellen Strukturfaktoren kann nach einer von FABER und ZIMAN¹ (vgl. auch⁴) angegebenen Beziehung der elektrische Widerstand einer Legierungsschmelze ermittelt werden. In diese Beziehung gehen ein die Fourier-Transformierten $U_i(s)$ des Pseudopotentials für die Atomsorte i . Bei Verwendung der Pseudopotentiale U_i^{AH} nach ANIMALU und HEINE² müssen diese folgendermaßen modifiziert werden, um die für die Widerstandsberechnung notwendigen Werte $U(s)$ zu erhalten:

$$U_i(s) = \frac{k_F i}{k_F \varrho_i} U_i^{\text{AH}}. \quad (17)$$

In der Widerstandsberechnung in⁴ waren die verwendeten Potentiale nach folgender Umformung erhalten worden:

$$U_i(s) = \frac{U_i^{\text{AH}}(s)}{\varrho_i}, \quad (18)$$

wobei in den Gln. (17) und (18) ϱ_i die mittlere Anzahldichte der Metallatome bedeutet. $k_F i$ ist die Fermi-Grenze des reinen Metalls i und k_F die Fermi-Grenze der Legierung.

In Legierungssystemen, in denen die Fermi-Vektoren der Randkomponenten nur einen geringen Unterschied aufweisen, kann zur Berechnung der Potentiale Gl. (18) statt Gl. (17) herangezogen werden. Ein Beispiel dafür bildet das System Ag–Mg, wo der Unterschied zwischen den mit Hilfe von Gl. (17) und den mit Hilfe von Gl. (18) berechneten Widerstandswerten im gesamten Konzentrationsbereich unter 1% liegt.

Aus den bekannten Interferenzfunktionen und Pseudopotentialen wird der elektrische Widerstand für eine Temperatur von 900 °C berechnet. Die untere, strichpunktierter Kurve in Abb. 5 stellt diese Widerstandsisotherme als Funktion der Zinnkonzentration dar.

Die durchgezogene Kurve in Abb. 5 zeigt diejenigen Werte für eine Widerstandsisotherme, die aus den Messungen an einer Drehfeldapparatur erhal-

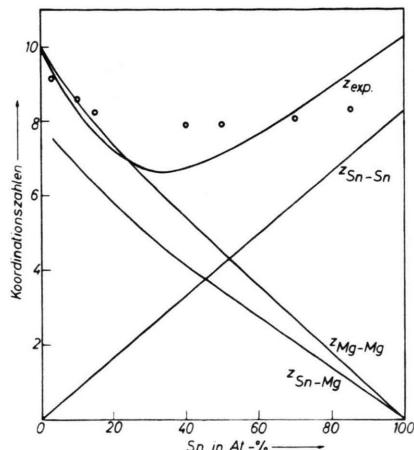


Abb. 4. System Magnesium–Zinn: Teilkoordinationszahlen z_{MgMg} , z_{SnSn} und z_{MgSn} nach Gl. (15). Experimentell bestimmte Gesamtkoordinationszahl $z_{\text{exp.}}$ aus den Atomverteilungskurven; berechnete Gesamtkoordinationszahlen z (○ ○) nach Gl. (16).

(16) die Gesamtkoordinationszahl, dann erhält man die in Bild 4 mit 0 markierten Punkte. Sie liegen fast alle über den experimentell gefundenen $z_{\text{exp.}}$ -Werten, die in¹⁰ aus den in⁸ berechneten Elektronenverteilungskurven ermittelt wurden. Die Abweichung ist dabei relativ gering und beträgt bei keiner Legierungskonzentration mehr als 10%. Die wichtigere Tatsache ist jedoch, daß die aus den Teilkoordinationszahlen berechneten Werte ebenfalls deutlich unter dem für eine statistische Verteilung gültigen Verlauf liegen (die statistische Gerade erhält man durch Verbindung der Koordinationszahlen der reinen Komponenten). Die Tendenz zur Verbindungsbildung, die in⁸ gefunden wurde, geht also

¹⁰ S. STEEB u. H. F. BÜHNER, Z. Naturforsch. **24a**, 1737 [1969].

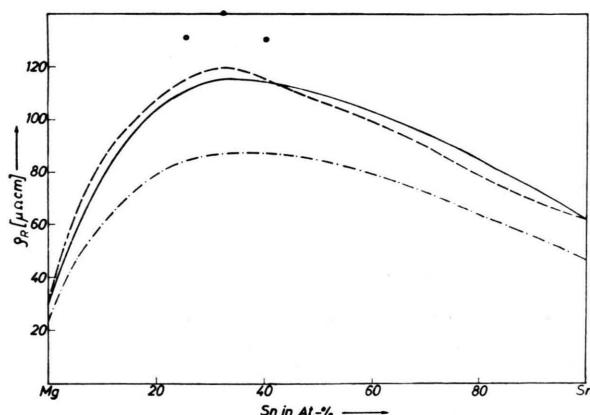


Abb. 5. System Magnesium-Zinn: Aus Röntgen-Daten berechnete (----) und gemessene (—) Werte des elektrischen Widerstandes.

ten⁸ und hier mittels der Dichtewerte nach¹¹ berechnet wurden. In der Publikation⁸ waren die Werte der Arbeit¹¹ nicht berücksichtigt worden, sondern

¹¹ F. SAUERWALD, Z. Metallkde. **38**, 188 [1947].

¹² I. LAUERMANN u. G. METZGER, Z. Phys. Chem. **216**, 37 [1961].

es wurde dort die Dichte nach der Mischungsregel aus den Dichtewerten für Sn¹² bzw. Mg¹³ interpoliert. Dadurch ergaben sich seinerzeit die durch Punkte in Abb. 5 angedeuteten Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes im Gebiet der intermetallischen Verbindung Mg₂Sn.

Durch Vergleich der gemessenen (durchgezogenen Kurve) mit den berechneten (strichpunktierter Kurve) Widerstandswerten stellt man fest, daß die für Magnesium und Zinn bekannten Werte¹⁴ etwa um 30% über den berechneten liegen. Paßt man die Pseudopotentiale von Mg und Sn, deren Absolutwerte ohnehin etwas unsicher sind, an die gemessenen Widerstandswerte an, indem man ihre Beträge um etwa 12% erhöht, dann erhält man über den gesamten Konzentrationsbereich eine hervorragende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, was aus Abb. 5 durch Vergleich der durchgezogenen experimentellen Kurve und der berechneten Kurve (gestrichelt) hervorgeht.

¹³ P. J. McGONIGAL, A. D. KIRSCHENBAUM u. A. V. GROSSE, J. Phys. Chem. **66**, 737 [1962].

¹⁴ R. N. LYON, Liquid Metals Handbook, Washington 1954.