

and hence at a correspondingly high temperature there holds a relationship

$$M_1 \approx -K/2 H_{\text{ex}}, \quad (10)$$

with $K < 0$. Since, according to Fig. 3, at high values of H_{ex} the "resonance temperature" T approaches a limiting value T_1 , M_1 as well as K do not longer depend on H_{ex} . Thus, in the case of high dc -fields, Eq. (10) describes the approach to saturation magnetiza-

tion above the Curie point by the same kind of relationship that also holds true with regard to single-domain particles below the critical point.

Acknowledgements

I am very indebted to Prof. Dr. F. FRAUNBERGER by whom I came into contact with the outlined problems.

Elastische und thermoelastische Konstanten des monoklinen Zinndifluorids

E. ACKER und K. RECKER

Mineralog.-Petrolog. Institut der Universität Bonn

und S. HAUSSÜHL und H. SIEGERT

Institut für Kristallographie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 26 a, 1766–1768 [1971]; eingeg. am 4. September 1971)

All elastic and thermoelastic constants and the coefficients of thermal expansion of monoclinic SnF_2 are measured. These properties deviate strongly from the behaviour of other difluorides such as CaF_2 and MgF_2 . The high anisotropy, the large bulk compressibility and the departures from the Cauchy relations suggest the existence of strong covalent binding components between tin and fluorine atoms. The thermal properties are in accordance with Grüneisen's rule.

Das in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisierende Zinndifluorid¹, das wegen seiner Isotopenreinheit auch für bestimmte Anwendungen in der Neutronspektroskopie und für Mössbauer-Experimente geeignet ist, nimmt unter den Fluoriden der zweiwertigen Kationen hinsichtlich seiner Struktur und seiner physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Mit dem folgenden Beitrag wollen wir auf die Besonderheiten im elastischen und thermoelastischen Verhalten sowie in der thermischen Ausdehnung hinweisen.

Die für die Messungen erforderlichen wasserklaren Einkristalle optischer Qualität mit Abmessungen bis zu 4 cm züchteten wir aus wässrigen Lösungen sowohl durch Verdampfen als auch durch langsames Senken der Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 30 °C. Über die Erfahrungen bei der Züchtung und die Ergebnisse der ersten Messungen an diesen Kristallen berichteten wir schon an anderer Stelle².

Die elastischen Konstanten c_{ij} wurden aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in sieben etwa gleichmäßig über die Lagekugel verteilten Richtungen mit Hilfe des von HAUSSÜHL und SIEGERT bei triklinen Kristallen angewandten Verfahrens³ ermittelt. Für die Messung dieser Schallgeschwindigkeiten benutzten wir das verbesserte Schaefer-Bergmann-Verfahren

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. HAUSSÜHL, Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 49.

¹ G. BERGERHOFF, Acta Cryst. 15, 509 [1962].

ren bei etwa 20 °C (Beugung von Licht an stehenden Ultraschallwellen in dicken Platten bei etwa 15 MHz). Ferner wurden die Temperaturkoeffizienten dieser Wellengeschwindigkeiten aus der Verschiebung der Eigenfrequenzen dicker Platten im Bereich von etwa 20 bis –20 °C gemessen. Für die Berechnung der dreizehn unabhängigen elastischen Konstanten standen insgesamt 16 Gleichungen zur Verfügung. Für die Bestimmung der thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$ (T Temperatur) zogen wir die Gleichungen für 20 ° und die daraus mit Hilfe der bekannten Temperaturkoeffizienten abgeleiteten Gleichungen für 0 ° heran. Beide Gleichungssysteme sind mit nahezu denselben relativen Fehlern behaftet. Die für 20 und 0 °C daraus berechneten elastischen Konstanten besitzen demnach ebenfalls fast dieselben Fehler.

Aus den Differenzen dieser Konstanten für 20 und 0 °C ließen sich dann die thermoelastischen Konstanten wesentlich genauer erfassen als durch direkte Messungen der Wellengeschwindigkeit bei 20 und 0 °C, weil die Verschiebung von Eigenfrequenzen viel genauer gemessen werden konnte als entsprechende Änderungen der Wellengeschwindigkeiten bei Anwendung des Schaefer-Bergmann-Verfahrens.

Zur Bestimmung des vollständigen Tensors der thermischen Ausdehnung haben wir longitudinale Effekte in mehreren Richtungen mittels eines Fizeau-Interferometers zwischen 20 und 0 °C gemessen.

Die Achsen e_i des kartesischen Bezugssystems für den Elastizitätstensor und den Tensor der thermischen Ausdehnung sind gemäß

$$e_1 \parallel a_1, \quad e_2 \parallel a_2 \quad \text{und} \quad e_3 = e_1 \times e_2$$

an die kristallographischen Achsen angeschlossen. Diese sind durch das Achsenverhältnis $a_1 : a_2 : a_3 = 1,4086 : 1 : 2,7291$ und den Winkel $\alpha_2 = 109^\circ$ charakterisiert. In dieser Aufstellung nehmen die wichtigsten Wachstumsformen folgende Indizierung an: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{111\}$. Für das spezifische Gewicht bei 20 °C wurde in den Rechnungen der Wert $4,8749 \text{ g cm}^{-3}$ eingesetzt.

Für die in Tab. 1 aufgeführten Werte gelten folgende Schranken für die relativen wahrscheinlichen Fehler:

² E. ACKER, S. HAUSSÜHL u. K. RECKER., Vortrag 3. Internationale Konferenz über Kristallwachstum, Marseille 1971. Im Druck in J. Crystal Growth.

³ S. HAUSSÜHL u. H. SIEGERT, Z. Kristallogr. 129, 142 [1969].



Tab. 1. Elastische Konstanten c_{ij} und daraus berechnete Elastizitätskoeffizienten s_{ij} für 20 °C, thermoelastische Konstanten T_{ij} für 10 °C und Koeffizienten der thermischen Ausdehnung für 0 °C von monoklinem SnF_2 . Einheiten: c_{ij} : $10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$; s_{ij} : $10^{-11} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^3$; T_{ij} : $10^{-3}/^\circ\text{C}$; α_{ij} : $10^{-6}/^\circ\text{C}$.

ij	11	22	33	12	13	23	44
c_{ij}	4,789	2,065	3,355	0,932	0,528	1,484	1,735
s_{ij}	0,2486	0,7734	0,4674	-0,1256	-0,0097	-0,3061	0,6053
T_{ij}	-0,675	-0,524	-0,723	0,247	-1,83	-0,837	-1,005
ij	55	66	15	25	35	46	
c_{ij}	1,293	1,441	-0,510	0,314	0,655	0,346	
s_{ij}	0,9307	0,7290	0,1336	-0,0825	-0,1663	-0,1454	
T_{ij}	-0,774	-0,829	-0,77	-1,76	-0,613	-1,110	
$\alpha_{11}=16,7$; $\alpha_{22}=37,7$; $\alpha_{33}=58,4$; $\alpha_{13}=-5,5$.							

c_{11}, c_{22}, c_{33} : 2%; c_{12}, c_{13}, c_{23} : 2%; c_{44}, c_{55}, c_{66} : 1%;
die übrigen c_{ij} : 5%.

T_{11}, T_{22}, T_{33} : 3%; T_{44}, T_{55}, T_{66} : 10%; die übrigen T_{ij} :
teils > 10%.

$\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$: 3%; α_{13} : 10%.

Diskussion

SnF_2 weist eine hohe elastische Anisotropie auf. Der longitudinale elastische Widerstand c'_{11} , bezogen auf ein beliebiges kartesisches Bezugssystem mit den Achsen e'_i nimmt innerhalb der Symmetrie-Ebene (010) ein absolutes Maximum von $5,025 \cdot 10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ unter einem Winkel von $-11,95^\circ$ gegen e_1 und ein relatives Minimum von 2,640 unter einem Winkel von $-66,8^\circ$ gegen e_1 an (Drehsinn $e_1 \rightarrow e_3$). Das absolute Minimum beobachtet man in Richtung der zweizähligen Achse mit $c_{22}=2,065$. Das Verhältnis der absoluten Extremwerte liegt mit 2,43 weit über den entsprechenden Zahlen anderer Fluoride (CaF_2 : 1,28; BaF_2 : 1,01; MgF_2 : 1,50; MnF_2 : 1,55). Dies mag als ein erster Hinweis auf Besonderheiten in den Bindungen in SnF_2 gegenüber anderen Fluoriden angesehen werden.

Noch eindrucksvoller tritt dieses unterschiedliche Verhalten in der Beziehung zwischen Molvolumen V_{Mol} und der Volumenkompressibilität K hervor. In isotypen Reihen von Ionenkristallen und auch bei nichtisotypen, jedoch chemisch strukturell verwandten Kollektiven von Ionenkristallen gilt für je zwei Glieder I und II der Reihe⁴:

$$\frac{K(\text{I})}{K(\text{II})} = \frac{Q(\text{II})}{Q(\text{I})} \cdot \frac{V_{\text{Mol}}(\text{I})^{1/3}}{V_{\text{Mol}}(\text{II})^{1/3}} \cdot \frac{z(\text{II})^2}{z(\text{I})^2}.$$

z ist die mittlere Ionenwertigkeit, Q ein vom Molvolumen unabhängiger Koeffizient, der solche Beiträge zu den elastischen Größen berücksichtigt, welche auf die vom Coulomb-Potential nicht erfaßten speziellen Eigenschaften der Bausteine, wie z. B. Polarisierbarkeit, Symmetrie und Zustände der Elektronenhülle, zurückzuführen

sind. Der Vergleich der Kompressibilitäten läuft demnach auf eine Diskussion der Q -Werte hinaus. Bei verwandten Kristallarten findet man nur geringe Unterschiede in den Q -Werten. Zum Beispiel ist

$$Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{MgF}_2)^5 = 1,125;$$

$$Q(\text{BaF}_2)/Q(\text{CaF}_2)^4 = 1,14$$

und $Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{Ca-Formiat})^6 = 1,10$.

Aus den hier gemessenen elastischen Konstanten erhält man für SnF_2 eine Volumkompressibilität von $0,606 \cdot 10^{-11} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ und mit den bekannten Molvolumina für $Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{SnF}_2)$ den Wert 3,54, wenn man für beide Kristalle eine gleiche mittlere Ladung annimmt. Als Ursache für die wesentlich erhöhte Kompressibilität und die vergleichsweise geringeren elastischen Widerstände ist eine starke kovalente Bindung zwischen Zinn- und Fluor-Atomen anzunehmen, die zu einer Verringerung der effektiven Ladung der Bausteine und damit zu einer erheblichen Schwächung der Ionenbindung führt.

In welchem Umfang sich dabei SnF_2 -Moleküle bilden, kann mit diesen Daten allein noch nicht entschieden werden.

Ein empfindliches Kriterium für die Existenz bestimmter Bindungsanteile liefern die Abweichungen von den Cauchy-Relationen⁷, die eine Tensorinvariante zweiter Stufe des Elastizitätstensors darstellen. Übertreffen die Scherwiderstände $c_{9-i-j, 9-i-j}$ die entsprechenden Querkontraktionskoeffizienten bei weitem wie im Falle von SnF_2 ($c_{66} > c_{12}$; $c_{55} > c_{13}$; $c_{44} > c_{23}$), so kann auf die Existenz starker kovalenter oder anderer gerichteter Bindungsanteile geschlossen werden. Ähnlich wie SnF_2 verhält sich in dieser Hinsicht auch α -Schwefel⁸, dessen kovalent gebundene S_8 -Ringe ein Molekülgerüst aufbauen.

Die thermoelastischen Konstanten, die die relative Abnahme der elastischen Widerstände mit steigender Temperatur beschreiben, erreichen in SnF_2 mehr als das Dreifache der Werte anderer Difluoride, wie z. B.

⁴ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **3**, 1072 [1963].

⁵ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **28**, 127 [1968].

⁶ S. HAUSSÜHL, Z. Kristallogr. **118**, 33 [1963].

⁷ S. HAUSSÜHL, Phys. kondens. Materie **6**, 181 [1967].

⁸ S. HAUSSÜHL, Z. Naturforsch. **24a**, 865 [1969].

CaF_2^4 , BaF_2^4 , MgF_2^5 , MnF_2^5 . Dasselbe gilt für den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten. Die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung können qualitativ mit Hilfe der Grüneisenschen Beziehung aus der höheren Kompressibilität gedeutet werden. Da die thermoelastischen Konstanten mit der thermischen Ausdehnung über die Abhängigkeit der elastischen Kon-

stanten von den Gitterdimensionen verknüpft sind, ist auch das thermoelastische Verhalten von SnF_2 qualitativ verständlich.

Ein tieferer Einblick in die Bindungsverhältnisse des SnF_2 kann erst durch eine detaillierte Strukturbestimmung, verbunden mit einer Analyse der spektroskopischen Eigenschaften, gewonnen werden.

Reaktionen von pulsradiolytisch erzeugtem $\text{CH}(^2\Pi)$ mit Methan und anderen Substanzen

M. W. BOSNALI und D. PERNER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich, GmbH

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1768—1769 [1971]; eingeg. am 18. August 1971)

In der Photolyse¹ und Radiolyse² von Methan wird neben anderen kurzlebigen Produkten das CH -Radikal als wichtiges Zwischenprodukt gebildet. Ausführliche Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionen des CH machten BRAUN und Mitarbeiter^{1,3}. Bei den in unserem Laboratorium am Methan unternommenen pulsradiolytischen Untersuchungen wurde die Kinetik des $\text{CH}(^2\Pi)$ -Radikals mit Hilfe kinetischer Absorptionsspektroskopie erneut untersucht. Dabei ergaben sich starke Abweichungen von den in der Literatur zitierten Geschwindigkeitskonstanten.

Experimentelles und Resultate

Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in einer früheren Arbeit⁴. Die Zeitauflösung der hier verwendeten Meßanordnung betrug maximal etwa 2 ns. Die Kinetik der nach pseudo 1. Ordnung ablaufenden Reaktionen wird trotz der Lichtlaufzeit von 6,6 ns für 2 m Lichtweg bei Beachtung gewisser Voraussetzungen nicht verändert⁴. Die Anregung erfolgte mit 600 kV-Elektronenpulsen von 3 ns Halbwertsdauer. Nach einer primären Identifikation der $\text{CH}(^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi)$ -Bande bei 314,44 nm durch photographische Aufnahmen wurden alle weiteren Messungen im intensivsten Bereich der Bande mit einer Bandbreite von 0,04 nm durchgeführt. Die Anwendbarkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes war gegeben, wie eine Überprüfung durch Variation der Lichtweglänge zeigte.

Tabelle 1 gibt die Ausbeute an CH und die Geschwindigkeitskonstante k_2 für verschiedene Methandrucke. Deutlich sieht man, daß bei 202 Torr CH_4 die Reaktion bereits zu rasch verlief, um mit unserer Anordnung noch einwandfrei gemessen werden zu können. Das CH bildete sich sofort währenddes Elektronen-

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k_2 und optische Dichte des $\text{CH } ^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$ -Übergangs für verschiedene Methandrucke und absorbierte Energien.

Methan- druck Torr	Licht- weg m	Optische Dichte $\log(I_0/I)$	$k \times 10^{-10}$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Dosis ^b $\times 10^{-18}$ eV/Puls
11,15	6	0,180	1,99	1,9
19,1	6	0,176	2,10	2,5
52	2	0,108	2,09	4,9
103	2	0,106	1,89	5,8
202	2	0,073	(1,60) ^a	6,7

^a Wert wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

^b N_2O -Dosimetrie, $G(\text{N}_2) = 12,4$ (der Unterschied der „Stopping Power“ von N_2O und CH_4 wurde berücksichtigt¹¹).

pulses, eine sekundäre Entstehung wurde nicht beobachtet.

Um Reaktionen des CH mit anderen Stoffen zu messen, wurden Gemische von etwa 15 Torr Methan mit Zusätzen unterschiedlicher Menge bestrahlt. Die aus Stern-Volmer-Auftragungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von CH mit verschiedenen Substanzen.

Substanz	$k \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ diese Arbeit	Literatur
CH_4	$(2,01 \pm 0,05) \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^9$ ^a
C_3H_8	$(8,2 \pm \frac{1}{2}) \times 10^{10}$	
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	$(7,8 \pm 0,7) \times 10^{10}$	
C_2H_4	$(6,9 \pm 0,6) \times 10^{10}$	
C_2H_2	$(4,5 \pm \frac{0,9}{0,4}) \times 10^{10}$	
H_2O	$(2,7 \pm \frac{0,5}{0,2}) \times 10^{10}$	
NH_3	$(5,9 \pm \frac{0,9}{0,5}) \times 10^{10}$	6×10^7 ^b
N_2	$(6,1 \pm \frac{1}{3}) \times 10^8$	$4,3 \times 10^7$ ^a
H_2	$(1,05 \pm 0,12) \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^8$ ^a
O_2	$\leq 2,4 \times 10^{10}$	
CO	$2,9 \times 10^9$	

^a Zitat¹.

^b D. R. SAFRANY, R. R. REEVES u. P. HARTECK, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3160 [1964].

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. PERNER, Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ W. BRAUN, K. H. WELGE u. J. R. MCNESBY, J. Chem. Phys. **45**, 2650 [1966].

² S. GORDON, W. A. MULAC u. P. NAGIA, Proc. IV. Intern. Congr. Rad. Res., Evian 1970, in press.

³ W. BRAUN, J. R. MCNESBY u. A. M. BASS, J. Chem. Phys. **46**, 2071 [1967].

⁴ D. PERNER u. J. W. DREYER, Ber. Bunsenges. **75**, 420 [1971].

¹¹ D. W. HUYTON u. T. W. WOODWARD, Rad. Res. Rev. **2**, 205 [1970].