



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

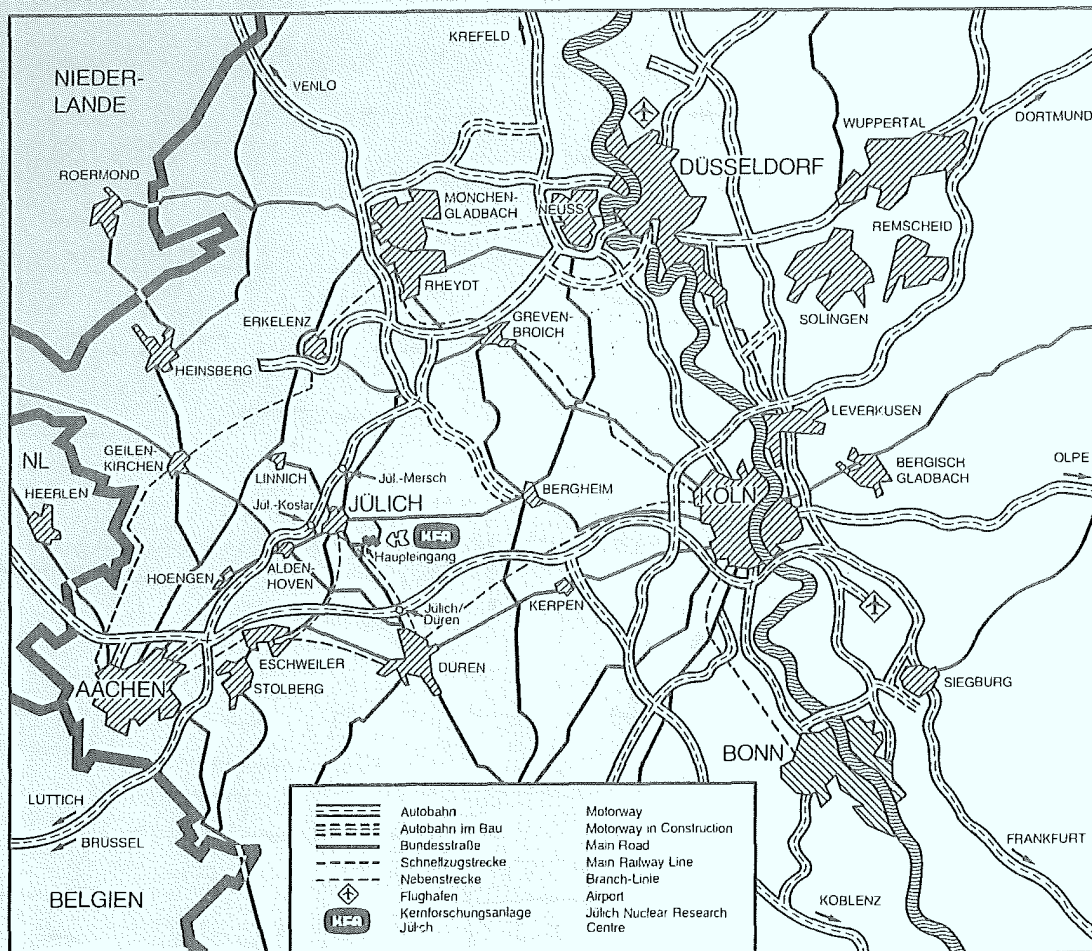
Institut für Festkörperforschung

**Isotopenmischungen des Wasserstoffs
in Vanadium**

von

P. Mecking-Schloetensack

Jül - 1779
März 1982
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1779

Institut für Festkörperforschung Jül - 1779

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Isotopenmischungen des Wasserstoffs in Vanadium

von

P. Mecking-Schloetensack

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Abstract

The properties of isotope-mixtures of Protium and Deuterium stored in Vanadium have been studied. Protium and Deuterium are existing as interstitial-atoms on tetrahedral sites as well as on octahedral sites in this system. This feature leads to large isotopic-effects between the two isotopes.

The dependence of the thermodynamic functions like heat of solution, nonconfigurational entropy, specific heat and ordering temperatures from the composition of the isotope-mixture has been determined.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	
1.	Einleitung	1
2.	Das V-H-D System: Phasendiagramme und Strukturen	3
2.1.	Phasenübergänge	4
2.1.1.	VH	4
2.1.2.	VD	4
3.	Meßapparaturen	7
3.1.	Meßtechnik	10
3.2.	Fehlerbetrachtung	13
4.	Probenpräparation	17
5.	Meßergebnisse und Diskussion	18
5.1.	Isothermenmessung an Vanadium-Protium	18
5.2.	Auswertung der V-H-Isothermen	18
5.3.	Isothermenmessung an V-T	19
5.4.	Messung am U-T-System	19
5.5.	Messungen der spezifischen Wärme	20
5.6.	Charakterisierung der Phasenübergänge	21
5.7.	Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Isotopenverhältnis	22
5.8.	Ausbildung von Domänen	23
5.9.	Phasenübergänge bei Gesamtkonzentrationen $\neq 0,5$	23
5.10.	Messungen von Phasenübergängen bei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen und unterschiedlichen Isotopenverhältnissen	25
5.11.	Neutronenbeugungsexperimente zur Bestimmung des Besetzungsplatztyps	39
6.	Thermodynamische Grundlagen	42
6.1.	Berechnung der Konfigurationsentropie im V-H-D-System	44
6.2.	Das Einstein-Modell zur Bestimmung der spezifischen Wärme	46

6.3.	Berechnung der Schwingungsentropie nach dem Einstein-Modell	47
6.4.	Phasenübergangstemperaturen	48
6.5.	Berechnung der Konfigurationsenthalpie aus den Phasenübergangstemperaturen	50
6.6.	Umwandlungsenthalpien und -Entropien	52
Anhang:		
	Detaillierte Beschreibung der automatischen Beladungsapparatur	54
A.1.	Aufbau der Apparatur	54
A.1.1.	Expansionsvolumen	55
A.1.2.	Abpumpen der Anlage	56
A.2.	Tritium-Apparatur	56
A.3.	Meß- und Steuergeräte	56
A.3.1.	Ventile	56
A.3.2.	Druckmessung	57
A.3.3.	Temperaturmessung	58
A.3.4.	Temperaturregelung	58
A.3.5.	Digitalvoltmeter	58
A.3.6.	Meßstellenumschalter	58
A.3.7.	Vordruckmessung	59
A.3.8.	UHV-Druckmessung	59
A.4.	Rechnerkonfiguration	59
A.5.	Anschluß: Experiment - Rechner	60
A.5.1.	Druckauslesung	60
A.5.2.	Temperaturansteuerung	61
A.5.3.	Regelung der Probertemperatur	61
A.5.4.	Vordruckmessung	62
A.5.5.	UHV-Druck-Messung	62
A.6.	Betriebssystem und Software	63
A.6.1.	Systemgenerierung	64
A.6.2.	Software	66

A.6.2.1.	Beschreibung der CAMAC TASK	67a
A.6.3.	CAMAC-Interrupt-Routinen	75
A.6.4.	Software zum HP 2647/A	79
A.6.4.1.	Allgemeine Software zum RSX 11M V.3.1	79
A.6.4.2.	HP Terminal OFFLINE-HP 2647/A BASIC	79
A.6.4.3.	HP 2647A ON LINE	80
A.6.4.4.	Vorbereitung des HP 2647/A für graphische Anwendungen	82
A.6.4.5.	HP 2631/6 als Schnelldrucker unter RSX 11M V.3.1	83
A.6.5.	FORTTRAN CAMAC CALLS	86
A.6.5.1.	Indirekte Kommando Files	87
A.6.6.	Datenverwaltung	90
A.6.6.1.	COMMON-Bereiche	90
A.6.6.2.	Datenverwaltung im COMMON	91
A.6.6.3.	Protokollierung der COMMON Daten	91
A.6.6.4.	Zuweisung der COMMON-Bereiche	92
A.6.6.5.	Direct Access Files	92
A.6.7.	Synchronisierung über System Flags	93
A.6.8.	Abbild des Experiments im COMMON III	94
A.6.9.	Beispiel für ein Meßprogramm	95
	Literatur	107
	Danksagung	110

Zusammenfassung

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde die Einlagerung von Isotopengemischen des Protons und des Deuteriums in Vanadium untersucht. Beide Isotope werden in diesem Metall sowohl auf Oktaeder- als auch auf Tetraederzwischengitterplätzen eingelagert. Diese Besonderheit führt zu sehr großen Isotopieeffekten zwischen den Systemen V-H und V-D. Es wurde die Abhängigkeit thermodynamischer Parameter, wie der Lösungswärme und der Nichtkonfigurationsentropie, der spezifischen Wärme sowie der Ordnungstemperaturen von der Zusammensetzung des eingelagerten Gemisches untersucht.

In Kürze die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit:

1. Sowohl für die Systeme $\text{VH}_{0,5}$, $\text{VD}_{0,5}$ als auch für $\text{VH}_{0,25}\text{D}_{0,25}$ ist das Einstein-Modell für die Beschreibung der spezifischen Wärme ein guter Ansatz. Die H- und D-Atome sind also auch im Isotopengemischsystem $\text{VH}_{0,25}\text{D}_{0,25}$ als unabhängige Einstein-Oszillatoren anzusehen.
2. Das Modell von Entin /29/ wurde zur Erklärung des großen Isotopieeffektes der Phasenübergangstemperaturen bei V_2D und V_2H herangezogen. Die Verschiebung der Ordnungstemperaturen entsteht dabei durch die Massenabhängigkeit der Schwingungsenergien und durch Potentialverschiebungen der Schwingungsenergieniveaus von Oktaeder- und Tetraederplätzen. Die gemessenen Übergangstemperaturen sind jedoch nur zu erklären, wenn zusätzlich die Schwingungsentropie einbezogen wird, und wenn ein zusätzlicher Unterschied in der Konfigurationsenthalpie zwischen Oktaeder- und Tetraederplätzen berücksichtigt wird. Der statische Unterschied in den Energieniveaus für Tetraeder- und Oktaederplätzen beträgt für V_2H -20 meV.
3. Neutronenbeugungsexperimente zur Platzbestimmung lassen vermuten, daß im System VHD eine gleichzeitige Besetzung von Oktaeder- und Tetraederplätzen in der ungeordneten Phase möglich ist.
4. Es wurden Lösungswärmen und nichtkonfigurative Entropien für das VH und das VT-System bestimmt ($\Delta \bar{H}_\text{H} = -27,1 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$, $\Delta \bar{S}_\text{H}^\text{nc} = -67,7 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $\Delta \bar{H}_\text{T} = -31,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$, $\Delta \bar{S}_\text{T}^\text{nc} = -76,2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$), die für VH in gutem Einklang mit der Literatur stehen. Für das System VT erhält man eine erhöhte Lösungswärme und Nichtkonfigurationsentropie.

5. Es wurde die Verschiebung von Phasengrenzlinien im V-H-D system bei verschiedenen Isotopenverhältnissen bestimmt. Es zeigt sich, daß schon geringe Zumischungen von D eine relativ starke Veränderung der Phasengrenzlinien des V-H Phasendiagramms bewirken. Mit steigender D-Zumischung sinken die Übergangsenthalpien der für das V-H System charakteristischen Phasenübergänge ab und die für das V-D System charakteristischen Phasenübergänge treten stärker in Erscheinung.
6. Es wurde gezeigt, daß der Übergang $\beta' \rightarrow \beta$ im V_2H -System von 2. Ordnung ist.
7. Durch den Bau einer rechnergesteuerten Apparatur konnte die Probenpräparation, die Messung thermodynamischer Parameter von Metall-Wasserstoff-Systemen sowie die Datenerfassung und -auswertung verbessert werden. Weitere Experimente können durch die Universalität des Rechnersystems leicht angeschlossen werden.
8. Für das System U-T wurden Plateaudruckmessungen durchgeführt. Man erhält größenordnungsmäßig gleiche Übergangsenthalpien und Entropien wie bei U-H und U-D.

1. Einleitung

In Wissenschaft und Technik ist in letzter Zeit das Interesse an Metall-Wasserstoff-Systemen stark angestiegen. Dies ist aus mehreren Gründen zu erklären: Der Wasserstoff wird als einer der vielversprechendsten Sekundärenergieträger angesehen, da er leicht zu transportieren ist und durch Verbrennung sehr umweltfreundlich wieder in Wärme umzuwandeln ist. Durch die Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Prozeßwärme des Hochtemperaturreaktors könnte ein sehr großes Energiereservoir ausgeschöpft werden.

In der Fusionsreaktortechnologie gilt das Interesse der Wissenschaftler dem Wasserstoff in seinen Isotopen Deuterium (D_2) und Tritium (T_2), die als Ausgangsstoffe zur Energiegewinnung durch Kernfusion zu Helium dienen sollen.

In vielen weiteren Bereichen, z.B. in der Automobilindustrie oder bei der Herstellung von Wärmepumpen spielt der Wasserstoff eine wichtige Rolle.

Metall-Wasserstoff-Systeme stoßen in all diesen Bereichen auf zunehmendes Interesse. Dies ist durch ihre folgenden Eigenschaften zu erklären:

1. Metall-Wasserstoff-Verbindungen lassen sich als sichere und wirtschaftliche Speicher großer Mengen Wasserstoffs verwenden.
2. Durch ihre selektive Speichereigenschaften bieten sie außerdem eine sehr starke Reinigungswirkung für den aufgenommenen Wasserstoff. Die Punkte 1 und 2 werden bereits technisch durch FeTi-Speicher ausgenutzt [19].
3. Einige Wasserstoff-Speichermaterialien zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten auf die drei Isotope Protium (H_2), Deuterium (D_2) und Tritium (T_2). Dies könnte für die Gewinnung von einem D_2 oder T_2 aus dem natürlich vorkommenden Wasserstoff interessant sein.

Ein Metall, das besonders in dieser Hinsicht sehr interessant erscheint, ist das Vanadium. Aufgrund seines sehr stark unterschiedlichen Verhaltens bei der Lösung von Protium und Deuterium ist es eine der Modellsubstanzen, an denen Isotopieeffekte untersucht werden.

So ist z.B. am V-H-D System bisher zum ersten Mal bei einem Ordnungs-Unordnungsphasenübergang ein Wechsel des Besetzungstyps des Zwischengitterplatzes beobachtet worden. Die beiden Platztypen (Oktaeder- und Tetraederplatz) sind in Abb. 3 und Abb. 4 zu sehen.

Es erscheint nun sehr interessant, zu beobachten, wie der starke Isotopieeffekt zwischen V-H und V-D sich auswirkt, wenn dem Vanadium ein Gemisch beider Isotopen angeboten wird.

Die Themen dieser Arbeit waren die folgenden:

- a) Der Bau einer Apparatur, mit der die Untersuchung von Lösungseigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen in großer Zahl, sowie die Präparation von Metall-Wasserstoff-Proben reproduzierbar ermöglicht wird. Dies bedingt eine Automatisierung der Meß- und Präparationstechnik.
- b) Messung von thermodynamischen Parametern der Wasserstoffspeicherung, wie der Lösungsenthalpie und -Entropie an den Systemen V-T und V-H, sowie Messung der Phasenumwandlungsenthalpie und -Entropie am System U-T.
- c) Untersuchungen des Verhaltens der Phasengrenzen bei Einlagerung von Isotopengemischen des Protiums und des Deuteriums im V-H-D System. Hier wurden Proben mit unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen und verschiedenen Isotopenverhältnissen präpariert und die Veränderungen der Phasengrenzlinien mit Hilfe thermoanalytischer Messverfahren untersucht.
- d) Untersuchung der "lokalisierten Schwingungsmoden" des Wasserstoffs auf den Zwischengitterplätzen mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme.

2. Das V-H-D System: Phasendiagramme und Strukturen

Das Vanadium fällt unter allen Metallen, die in der Lage sind, Wasserstoff zu speichern, wegen seines großen Isotopieeffektes zwischen Protium und Deuterium auf. In Abb. 1 und Abb. 2 sind die beiden Phasendiagramme der Systeme VH und VD gegenübergestellt.

Im folgenden soll kurz auf die Struktur der bei beiden Systemen auftretenden Phasen eingegangen werden. Die Strukturen sind sowohl mit Hilfe der Röntgenbeugung /23,28/ als auch mit Neutronenbeugung /26,27,28/ und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht worden. Da große Unterschiede zwischen den beiden Phasendiagrammen bestehen, werden im folgenden die Phasenbezeichnungen mit H oder D indiziert, z.B. β_H oder β_D .

- a) Die Einheitszelle des Wirtsgitters ist kubisch raumzentriert mit dem Gitterparameter $a_0 = 3,16 \text{ \AA} /23/$.
- b) In verdünnter Lösung und bei hohen Temperaturen wird Protium und Deuterium auf Tetraederzwischengitterplätzen eingelagert (α_H , α_D -Phase). In Abb. 3 ist eine Vanadium-Einheitszelle mit den zur Verfügung stehenden 24 Tetraederplätzen dargestellt. Pro Vanadiumatom existieren also 6 mögliche Plätze zur Einlagerung des Protons bzw. Deuterons.
- c) Die β_H -Phase ist isomorph mit der β_D -Phase und zeigt monokline Struktur.

Röntgenmessungen an $VH_{0,8}$ -Pulver /23/ ergaben eine quasi-tetragonale Verzerrung mit $a = 3,025 \pm 0,0002 \text{ \AA}$
und $c = 3,441 \pm 0,002 \text{ \AA}$

In der β -Phase wird der Wasserstoff auf Oktaederzwischengitterplätzen eingebaut. Bei der Konzentration $x_{H,D} = 0,5$ ergibt sich eine vollständig geordnete Phase, bei der nur bestimmte Oktaederplätze besetzt werden. In Abb. 5 ist die Struktur von V_2H bzw. V_2D dargestellt. Es werden nur die mit vollen oder offenen kleinen Kreisen gezeichneten Oktaederplätze besetzt. Bei höheren Konzentrationen als 0,5 werden die zusätzlichen Plätze, die mit Dreiecken gekennzeichnet sind, aufgefüllt.

Im V-H System tritt bei Konzentrationen, die größer als 0,4 sind, zusätzlich die β' -Phase auf. Neutronenstreumessungen ergaben, daß in der β' -Phase alle in Abb. 5 durch volle Kreise und Dreiecke dargestellten O_z -Oktaederplätze statistisch besetzt werden.

Das Wasserstoff-Untergitter hat hier die gleiche Periodizität wie das Wirtsgitter.

- d) Die Tieftemperaturphase δ_H ist geordnet mit der Zusammensetzung V_3H_2 . Sie zeigt monokline Struktur. Der Wasserstoff wird ebenfalls auf Oktaederlagen eingebaut.
- e) Im V-D-System tritt bei Konzentrationen $> 0,7$ der größte Unterschied zum V-H System auf. Die δ_D -Phase wurde als orthorhombisch mit Besetzung von Tetraederlagen beschrieben /36/. Die γ_D -Phase mit der Zusammensetzung V_4D_3 existiert unterhalb -122°C . Sie entsteht durch Ordnung der Leerstellen in der δ_D -Phase /36,37/. Die VD_2 -Phase (ϵ_D) wurde als isomorph zur CaF_2 -Struktur bestimmt, ist also kubisch raumzentriert.

2.1. Phasenübergänge

2.1.1. V-H:

Die Temperaturen der verschiedenen Phasenübergänge werden bei Schober /20/ mit folgenden Werten angegeben:

$$\begin{array}{ll} \alpha \rightarrow \beta' & 197 \pm 1^\circ\text{C} \\ \beta' \rightarrow \beta & 173 \pm 1^\circ\text{C} \\ \delta \rightarrow \beta + \beta' & -51 \pm 1^\circ\text{C} \end{array}$$

Der Übergang $\alpha \rightarrow \beta'$ ist wegen des dabei stattfindenden Wechsels des Besetzungstyps (Tetraederplätze $\rightarrow$ Oktaederplätze) besonders interessant. Dieser Übergang wird von Asano et al. /24/ als Phasenübergang 1. Ordnung angesehen. Der Übergang $\beta' \rightarrow \beta$ ist durch eine Umordnung auf den besetzten Oktaederplätzen gekennzeichnet. Hier findet keine strukturelle Änderung mehr statt, der Übergang ist lediglich durch eine Änderung der Entropie gekennzeichnet. Dies spricht dafür, daß diese Phasenumwandlung von 2. Ordnung ist, was auch in dieser Arbeit bestätigt wird.

2.1.2. V-D:

- a) Das System V-D zeigt im Bereich von $x_D = 0$ bis $x_D = 0,5$ die schon besprochenen Phasen α und β . Die Umwandlungstemperaturen liegen allerdings wesentlich tiefer als bei VH. Die Übergangstemperatur von α nach β wurde zu $133,5^\circ\text{C}$ /20/ bestimmt. Eine der β' -Phase analoge Phase existiert bei V-D nicht
- b) Im Bereich der Konzentrationen, die größer als 0,6 sind, unterscheidet sich das V-D-Phasendiagramm ganz erheblich vom V-H-System. Auffallend ist, daß bei Konzentrationen $> 0,75$ sich das System bei Raumtemperatur noch in der α -Phase befindet.

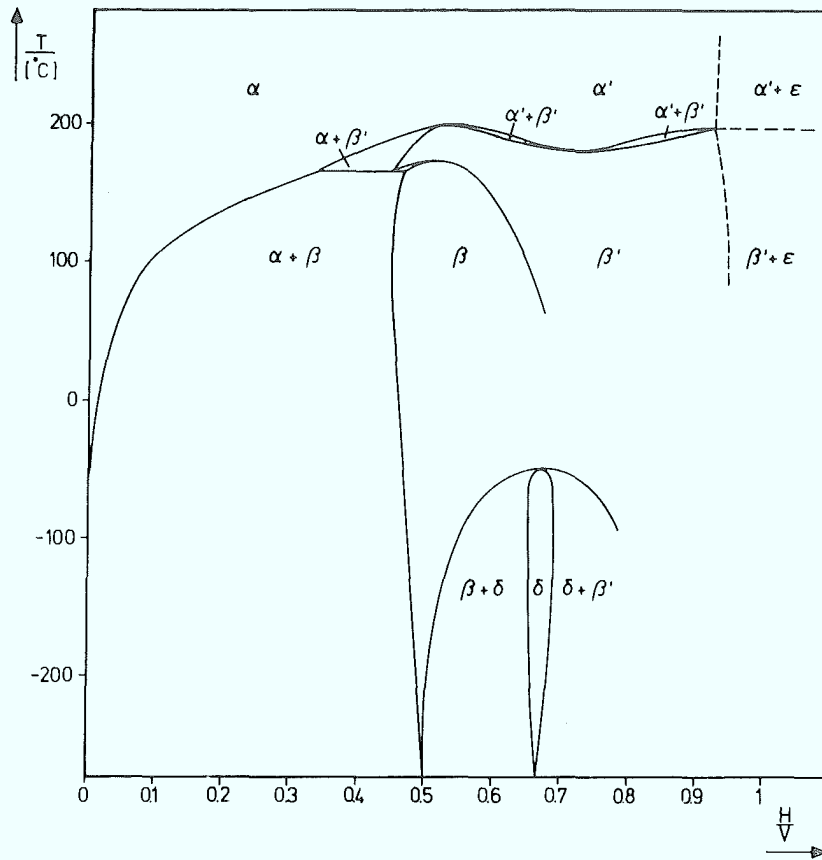


Abb. 1: V-H-Phasendiagramm nach /34/

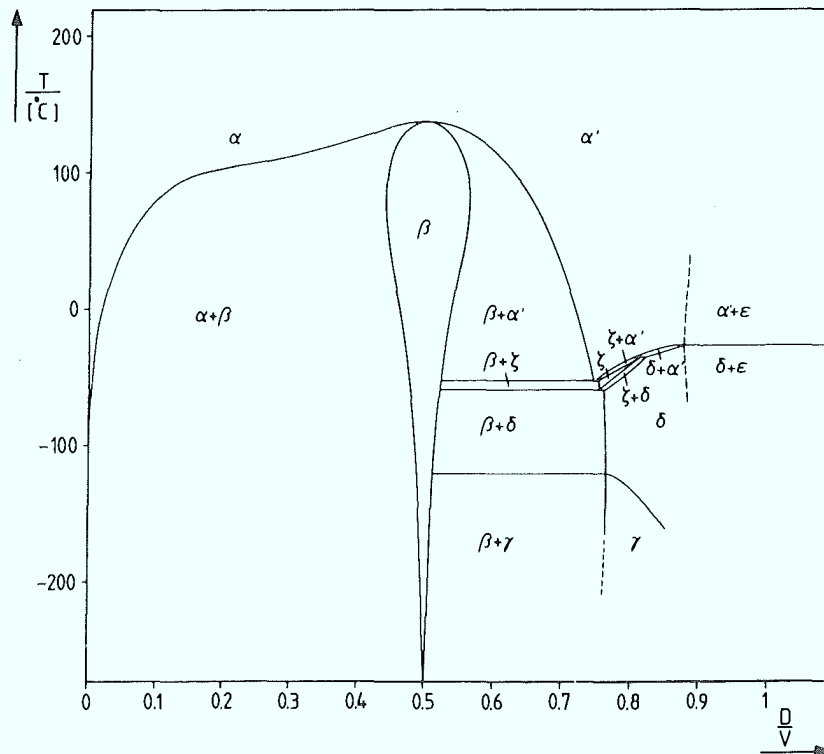


Abb. 2: V-D-Phasendiagramm nach /34/

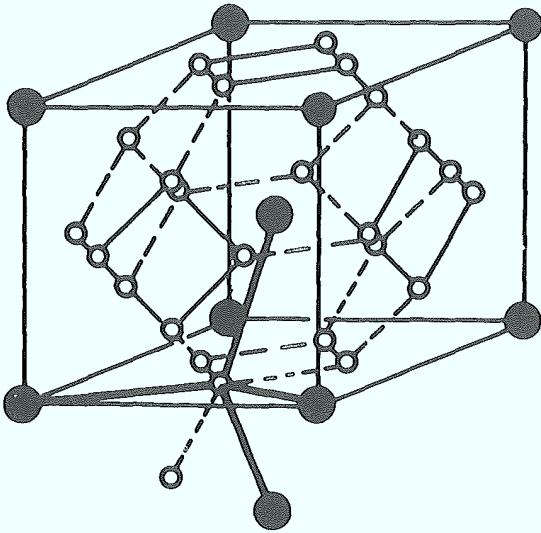


Abb. 3: Tetraederlagen im k.r.z.
Gitter /20/

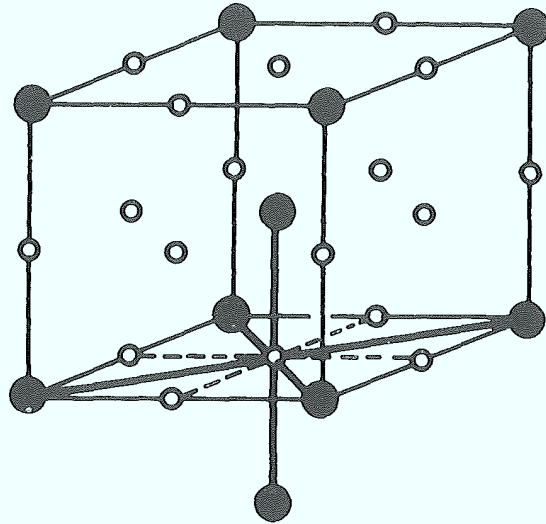


Abb. 4: Oktaederlagen im k.r.z.
Gitter /20/

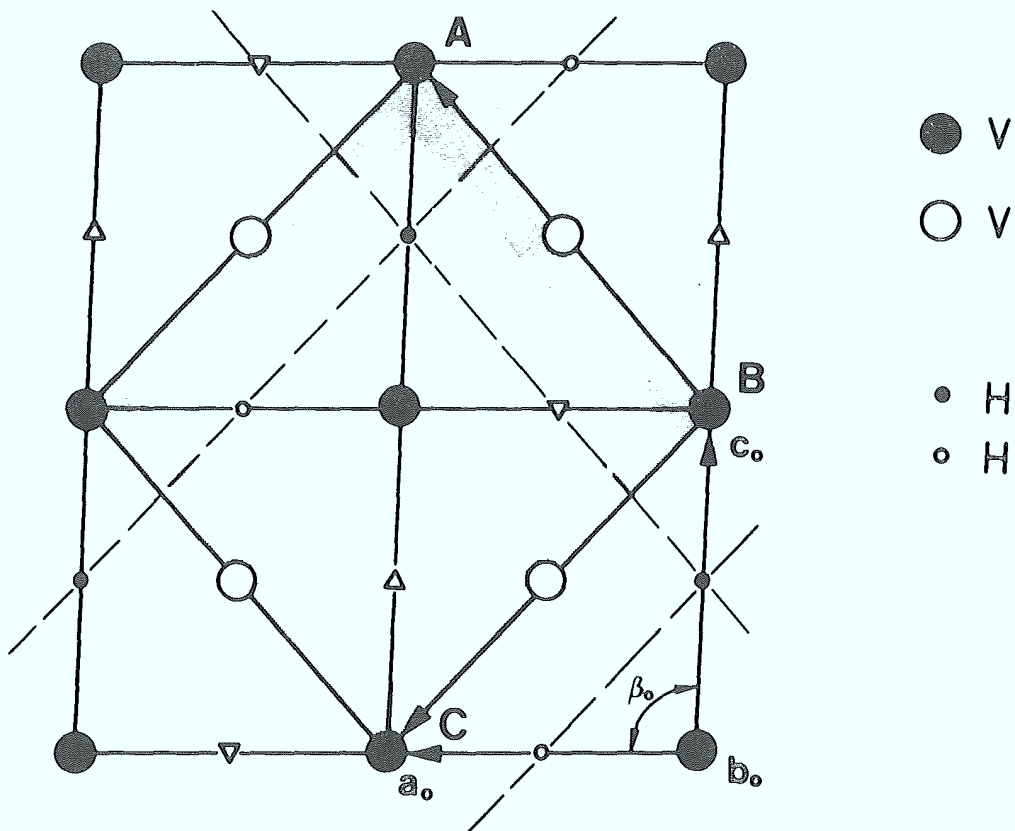


Abb. 5: Monokline Struktur von β_H und β_D /20/

3. Meßapparatur

- 3.1. Zur Präparation von Metall-Wasserstoff-Proben definierter Zusammensetzung und zur Messung von Druck-Konzentrationsisothermen (p-x-T-Diagrammen) wurde eine neuartige Beladungs- und Analyseapparatur entwickelt. Um die Experimentabläufe reproduzierbar und möglichst wenig bedienungsintensiv zu machen, wurde zur Steuerung ein Prozeßrechner eingesetzt. In Abb. 6 ist ein Schaubild der funktionellen Zusammenhänge dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Apparatur ist im Anhang A zu finden.
- 3.2. Zur Messung der spezifischen Wärme und zur Messung von Phasenübergangstemperaturen bzw. -enthalpien wurde eine Differentialthermoanalyseapparatur eingesetzt. Es handelt sich um das Thermoanalysesystem Mettler TA 2000 (B). Eine Darstellung dieser Apparatur mit kurzer Erläuterung ist in Abb. 7 zu sehen. (Entnommen aus dem zugehörigen Handbuch). Die Kalibrierung wurde mit Hilfe der Schmelzwärme hochreinen Indiums vorgenommen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Meßsystems ist bei Schober /20/ zu finden.
- 3.3. Zur Messung von p-x-T-Diagrammen im U-T und U-V-System wurde eine Tritium-Beladungsapparatur eingesetzt. Die Funktionsweise dieser Apparatur entspricht im wesentlichen der im Anhang beschriebenen. Prinzipielle Unterschiede sind die folgenden:
- a) Die Ventile sind nur von Hand zu betätigen.
 - b) Durch den Betrieb mit Tritium sind spezielle sicherheitstechnische Maßnahmen erforderlich gewesen. So sind z.B. alle wichtigen Ventile doppelt vorhanden, so daß eventuelle Leckagen nicht zum Austritt von Tritium führen können. Die Temperatur- und Druckmessung ist mit dem Prozeßrechner gekoppelt.

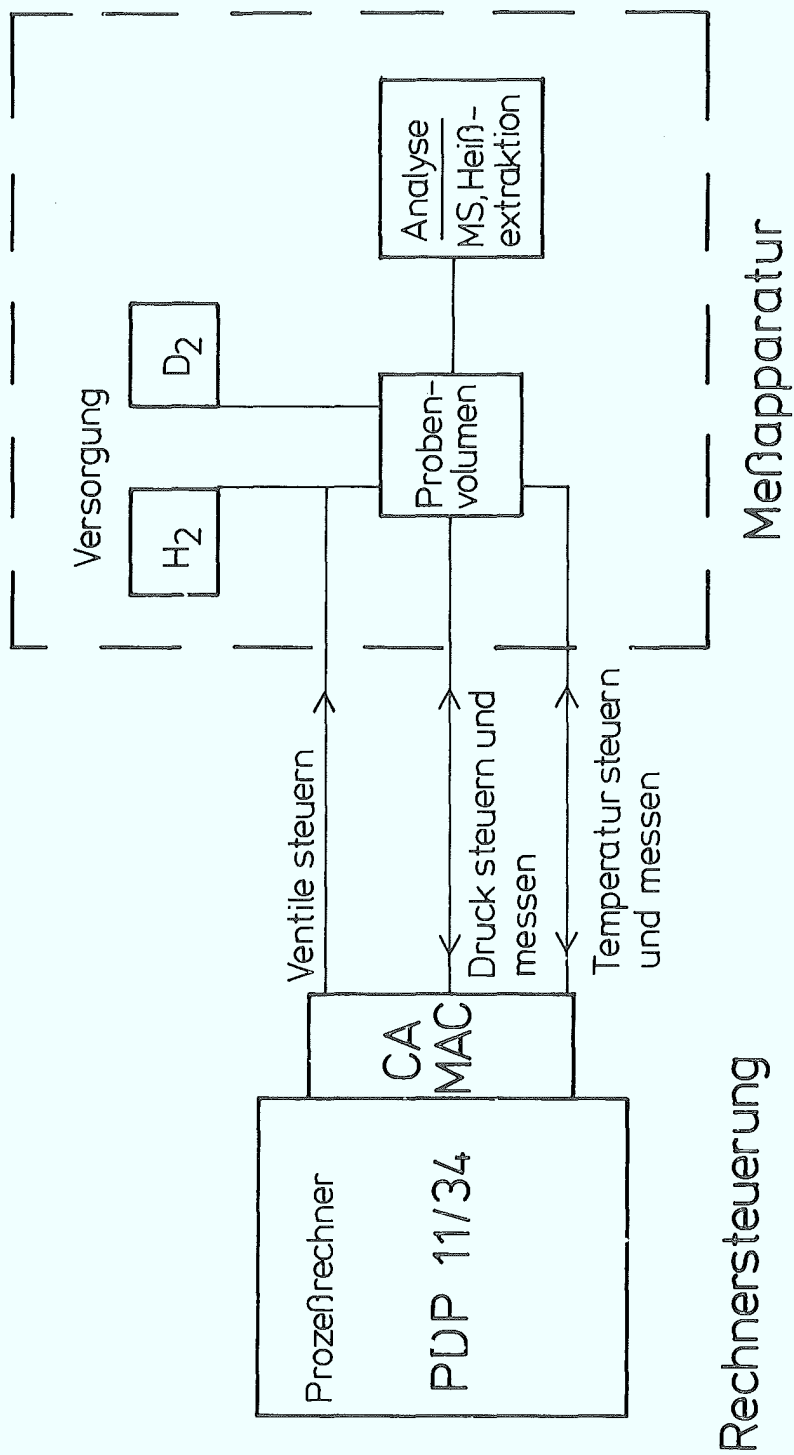
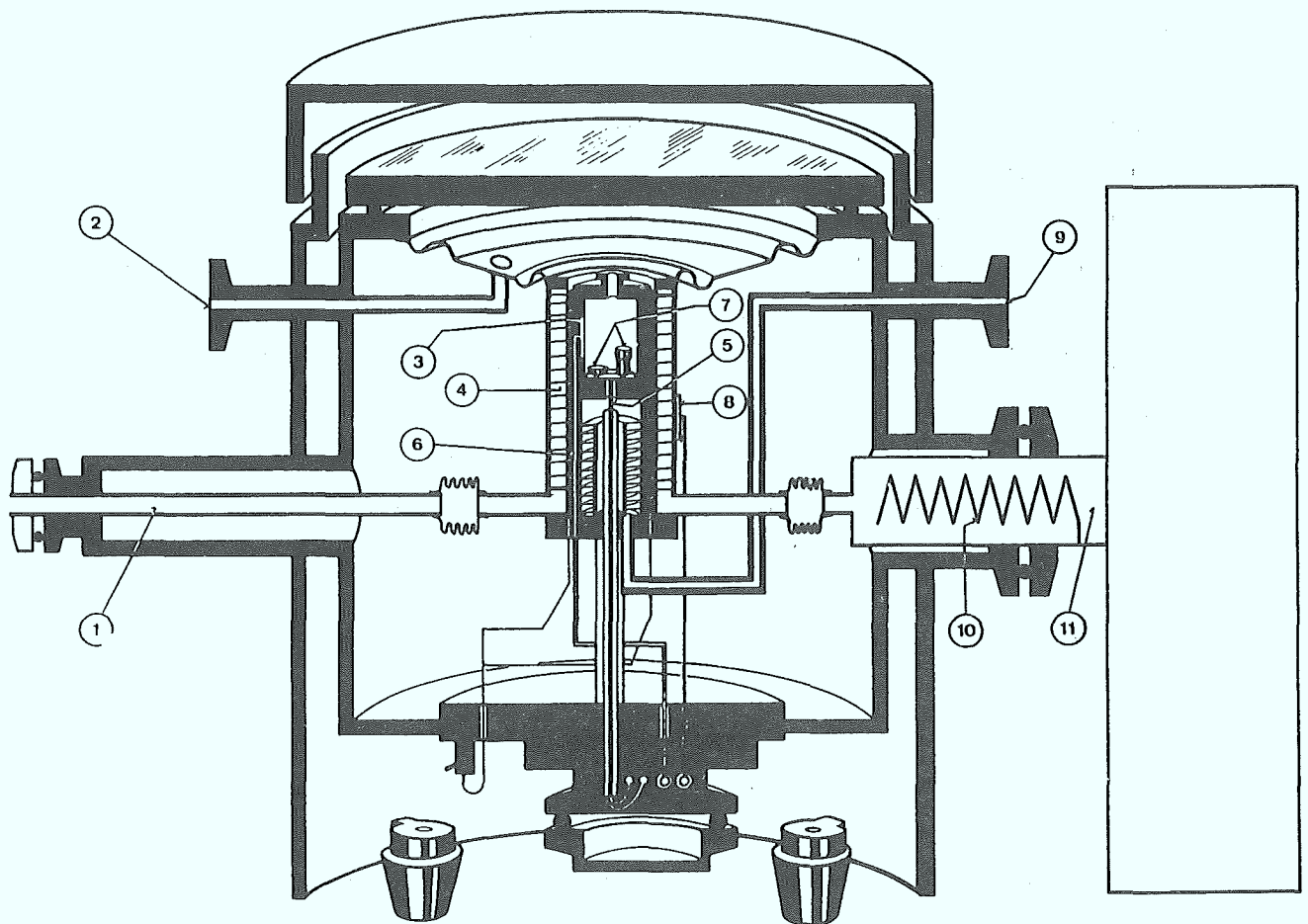


Abb. 6: Schemazeichnung der automatischen Beladungs- und Analysenapparatur

DTA-Messzelle TA11

- | | |
|-------------------|----------------------|
| 1 Kühlgaseintritt | 7 Tiegel |
| 2 Vakuumanschluss | 8 PT100/2 |
| 3 PT100/1 | 9 Spülgaseintritt |
| 4 Kühlmantel | 10 Kühlgas - Heizung |
| 5 DTA-Messfühler | 11 Kühlgas-Austritt |
| 6 Ofen | |



Der DTA-Messfühler besteht aus einem Spezial-Glasplättchen mit aufgedampften 5-fach Thermosäulen, welche den Unterschied der Wärmeströme zwischen Probe- und Referenztiegel in eine proportionale Spannung umwandeln. Die genaue Position der Tiegel ist durch Zentrierlöcher auf dem Messfühler und durch Führungsstifte an den Tiegeln gewährleistet. Die Erfassung der Ofentemperatur erfolgt durch den Platinfühler 3 (PT100/1). Die Messzelle besitzt Anschlüsse für Spülgas* und Kühlgas. Das Spülgas wird konditioniert. Für einen Gaswechsel kann der Messraum (über den Vakuumanschluss) bis zu 10^{-6} bar evakuiert werden. Während Analysen ist in der Messzelle ein Druck von 10mbar bis 1bar anzuwenden. Der zweite Platinfühler (PT100/2) erfasst die Temperatur im Kühlmantel.

Abb. 7: Aufbau der DTA-Meßzelle (entnommen aus der Bedienungsanleitung)

3.1. Meßtechnik

Messung von Isothermen

Das erste Meßproblem, das mit der rechnergesteuerten Anlage gelöst werden sollte, war die Messung von Druck-Konzentrationsisothermen. Einige solcher Isothermen sind in idealisierter Form in Abb. 8 zu sehen. Die Kurven bestehen im allgemeinen aus drei verschiedenen Bereichen:

- a) dem Löslichkeitsbereich bei niedrigen Konzentrationen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Wasserstoffatome statistisch auf den zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätzen verteilt sind. In diesem Bereich gilt das Sievert'sche Gesetz, das eine Proportionalität zwischen der Wasserstoffkonzentration und der Wurzel des Drucks vorhersagt.
- b) dem Plateau-Bereich, in dem der Druck annähernd konstant bleibt, was durch die Koexistenz eines Zwei-Phasengebiets bedingt ist. Hier steht die Löslichkeitsphase im Gleichgewicht mit der geordneten Hydridphase.
- c) dem einphasigen Bereich der Hydridphase, in dem der Druck wiederum mit der Konzentration stark ansteigt.

Für die Messung solcher Druck-Konzentrationsisothermen gibt es zwei Verfahren.

1. Durch Änderung der Konzentration bei konstanter Temperatur. Hierbei ist es erforderlich die Gasmenge im Probenraum durch Hinzufügen bzw. Wegnehmen von Wasserstoff zu verändern und nach Erreichen des Gleichgewichts den Druck zu messen. Der Vorteil dieser Methode ist, daß man eine gewünschte Isotherme in einem Meßzyklus bestimmen kann und daß die Dauer einer solchen Messung verhältnismäßig klein ist. Dadurch ist gewährleistet, daß systematische Fehler wie z.B. kleine Lecks der Apparatur keine wichtige Rolle spielen. Der Nachteil dieser Meßmethode ist die schlechte Nachprüfbarkeit des Gleichgewichtszustandes und die Tatsache, daß dieser Meßablauf schwer zu automatisieren ist.
2. Durch Änderung der Temperatur bei konstanter Gasmenge im Probenraum. Hierbei wird zu Anfang eine bestimmte Gasmenge in das Probenvolumen eingelassen und dann bei verschiedenen Temperaturen der Gleichgewichtsdruck bestimmt.

Man sammelt bei dieser Methode Punkte auf sogenannten Isopleten (Linien gleicher Gasmenge) wie in Abb. 8 gezeigt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß immer gleichzeitig eine ganze Schar von Isothermen gemessen werden muß.

Dies bedingt eine große Meßzeit an einer Probe, wodurch kleine Leckraten der Apparatur stärker ins Gewicht fallen. Der Vorteil dieser Meßmethode ist ihre gute Automatisierbarkeit und die Vielzahl von Meßpunkten, die im Verlaufe einer Messung aufgenommen werden können.

Da beide Verfahren genau gegensätzliche Vor- und Nachteile aufweisen, wurde in den meisten der hier beschriebenen Experimente die Methode der Isopletenbestimmung angewandt, die sich besser für eine Automatisierung eignet.

3.2. Fehlerbetrachtung

Bei der Messung von Druck-Konzentrationsisothermen können im wesentlichen nur drei Fehlerquellen die Meßergebnisse verfälschen.

1. Fehler der Druckmessung

Die Druckmessung durch Kapazitätsmanometer vom Typ Barocel 572A ist mit einem maximalen Gesamtfehler von ± 1 % behaftet. Durch die ausgezeichnete Linearität und Reproduzierbarkeit ist der Fehler der Druckmessung daher nahezu vernachlässigbar.

2. Fehler der Temperaturmessung

Die Temperaturmessung der Probe ist ein sehr wichtiger Teil der Messung einer Druck-Konzentrations-Isotherme. Kleine Änderungen der Temperatur können wegen der Abhängigkeit

$$\ln p = - A/T + B$$

große Änderungen des Druckes erzeugen. Aus diesem Grunde ist das Proben-thermoelement mit Hilfe eines hochgenauen Spannungsgebers und eines Platin-Widerstandstemperaturfühlers an das auslesende Meßgerät angepaßt worden. Der Fehler der Temperaturmessung kann daher mit ca. ± 1 °C abgeschätzt werden.

3. Fehler der Messung des Gleichgewichts

Ein Problem bei der Messung von Isothermen ist die Entscheidung, ob die Probe mit dem umgebenden Gas im Gleichgewicht steht, d.h. ob die aufgenommene Gasmenge auch der maximalen Löslichkeit bei den vorliegenden Randbedingungen (Druck, Temperatur) entspricht. Es reicht nicht aus, diese Entscheidung davon abhängig zu machen, daß der Druck einen konstanten Wert erreicht hat, da oftmals gerade bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Bei den in den vorliegenden Experimenten verwendeten Vanadium-Proben zeigen sich unterhalb von 200 °C Versiegelungseffekte der Oberfläche, so daß in diesen Fällen das Gleichgewicht nur sehr schwer zu erreichen ist. Es wurde daher ein Entscheidungsmechanismus entwickelt, der aus folgenden Schritten besteht:

- a) Es wird gewartet bis sich nach einer Temperaturänderung ein konstanter Druck einstellt. Die zugehörigen Werte werden abgespeichert.
- b) Es wird eine sehr kleine Temperaturerhöhung vorgenommen (ca. 3 °C). Steigt nun der Druck in höherem Maße als durch die Temperaturerhöhung bedingt, so muß dies durch die Ausgasung der Probe geschehen sein und man kann annehmen, daß der Zustand a) ein Gleichgewicht war.
Durch diese Methode konnten Fehler in der Gleichgewichtsbestimmung klein gehalten werden.

4. Fehler durch Temperaturgradienten im Probenvolumen

Da bei den durchgeführten Experimenten eine Innenheizung des Probenraumes verwendet wurde, treten innerhalb des Probenvolumens Temperaturgradienten auf. Dem wurde durch folgende Überlegungen Rechnung getragen:

Für ein ideales Gas, als das der Wasserstoff näherungsweise angesehen werden kann, gilt folgende Beziehung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- p - Druck des Gases
- V - Volumen der Gasmenge
- n - Gasmenge (Zahl der Mole)
- T - Temperatur des Gases in Kelvin
- R - allgemeine Gaskonstante

Das bedeutet, daß für eine bestimmte Menge an Wasserstoff (n_1) in einem festen Volumen (V_1) der Druck in folgender Weise von der Temperatur abhängt:

$$p = (n_1 \cdot R / V_1) \cdot T \quad \text{oder} \\ p = K_1 \cdot T$$

Dies ergibt also eine lineare Beziehung des Drucks zur Temperatur. Probleme ergeben sich, wenn es in dem abgeschlossenen Volumen, in dem der Druck gemessen wird, an verschiedenen Stellen unterschiedliche Temperaturen gibt, d.h. ein Temperaturgradient vorliegt. Nun gilt die lineare Beziehung der allgemeinen Gasgleichung zwischen dem Druck und der an einer (!) Stelle gemessenen Temperatur nicht mehr.

Da es im betreffenden Volumen verschiedene Temperaturen gibt, muß eine effektive Temperatur bestimmt werden, für die die Gasgleichung wieder gilt. Diese Effektivtemperatur ist für das gewählte Volumen und die apparative Anordnung also z.B. Ort des Meßthermoelements, Aufbau und Größe des Volumens eine charakteristische Größe. Es gilt, ihre Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur zu bestimmen.

Dazu wird zunächst eine bestimmte Menge an Gas bei Raumtemperatur in das Probenvolumen eingelassen. Bei dieser Temperatur gibt es keinen Temperaturgradienten innerhalb des Probenvolumens, und es muß gelten:

$$T_{\text{eff}} = T_r = T_m$$

T_{eff} - Effektivtemperatur; T_r - Raumtemperatur

T_m - gemessene Temperatur

Der Druck bei dieser Temperatur (p_r) wird festgehalten und die Temperatur in Schritten erhöht.

Nun steigt mit der gemessenen Temperatur auch der Druck und es ergibt sich folgende Beziehung:

$$T_{\text{eff}} (T_m) = p_m / p_r \cdot T_r$$

T_{eff} - Effektivtemperatur

T_m - gemessene Temperatur

p_m - gemessener Druck

p_r - Druck bei Raumtemperatur

T_r - Raumtemperatur

So ergibt sich eine Abhängigkeit der Effektivtemperatur von der gemessenen Temperatur.

Die Kenntnis der Effektivtemperatur ist von großer Wichtigkeit, um aus den bei einer Beladung gemessenen Druckabfällen die Wasserstoffkonzentration in der Probe zu bestimmen.

Die hier beschriebene Messung wurde mit Hilfe des Rechners automatisch durchgeführt und ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abb. 9 zu sehen.

EFFEKTIVTEMPERATUR: PROBENVOLUMEN

MECKING 02-MAY-80

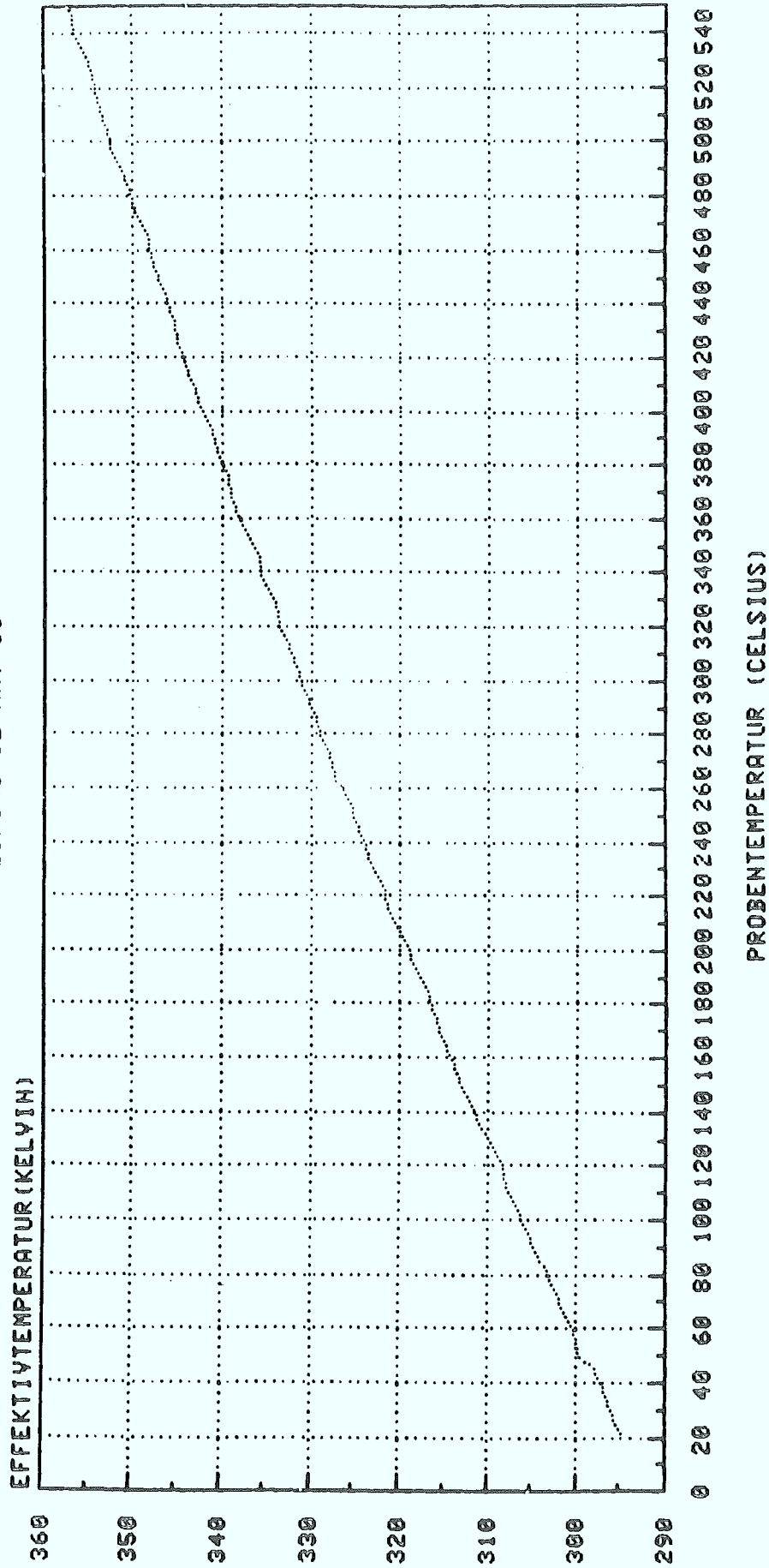


Abb. 9: Bestimmung der Effektivtemperatur des Probenvolumens

4. Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial für alle Messungen am V-H-D-System wurde Reinstvanadium der Fa. Metals Research, Melbourn, Royston Herts, England, verwendet. Es handelte sich um Einkristalle der Reinheit besser als 99,95 %. Der Durchmesser der Einkristalle war etwa 10 mm, ihre Achsenorientierung war $\langle 100 \rangle$.

Für die Messung der Druck-Konzentrationsisothermen wurden die Proben in folgender Weise hergestellt:

- a) Es wurden Scheiben von etwa 1 mm Dicke senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung funkenerosiv geschnitten und halbiert, so daß halbkreisförmige Proben entstanden.
- b) Diese Proben wurden in einer Lösung von 3 : 1 HNO_3 : HF ca. 2 min lang geätzt.
- c) Die Oberfläche der Proben wurde in einem UHV-System durch Ionenbeschuß (Argon) abgesputtert und sofort danach mit etwa 1000 Å Palladium bedampft.

Für DTA-Messungen wurden die Proben folgendermaßen vorbereitet:

- a) Es wurden aus dem Einkristall funkenerosiv Würfel von etwa 2,5 mm Kantenlänge herauspräpariert, deren Stirnflächen $\langle 100 \rangle$ Orientierung hatten.
- b) Diese Würfel wurden in eine Magnesiumperchloratlösung bei etwa -30 °C elektrochemisch poliert.
- c) Eine Stirnfläche wurde für optische Untersuchungen mechanisch mit einem Schleifmittel der Körnung 0,1 µm poliert.

5. Meßergebnisse und Diskussion

5.1. Isothermenmessung an Vanadium-Protium

Als erste Messung mit der automatischen Beladungs- und Analyseapparatur wurden Druck-Konzentrationsisothermen des Systems VH bestimmt. Wie beschrieben, wurden dabei Isoplethen gemessen, d.h. jede Messung ergab mehrere Punkte auf verschiedenen Isothermen. Der Druck lag im Bereich zwischen 0.1 mbar und 1000 mbar und die Temperatur wurde zwischen 450 und 800 K variiert. Es wurde in Desorption gemessen, d.h. ein Meßzyklus sah folgendermaßen aus:

- a) Einbringen der Gasmenge ins Probenvolumen bei kalter Probe
- b) Heizen der Probe bis ca. 800 K
- c) Langsames Abkühlen bis Zimmertemperatur
- d) Stufenweises Aufheizen mit Gleichgewichtsdruckmessung und Gleichgewichtskontrolle

In dieser Weise wurden die Isothermen, die in Abb.10 zu sehen sind, gemessen.

5.2. Auswertung der V-H-Isothermen

In Abb. 11 ist die aus den p-x-T-Kurven graphisch ermittelte relative partielle molare Entropie aufgetragen. Sie beinhaltet also die Änderung der Konfigurationsentropie, der Vibrationsentropie und der Gasentropie. In gleicher Weise ermittelt wurde die relative partielle molare Enthalpie, die in Abb. 12 aufgetragen ist.

Mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = A + \frac{B}{T} + \log x$$

die in Kapitel 6 besprochen wird, kann man die thermodynamischen Parameter A und B bestimmen. Es ergab sich

$$A = 2.76 \quad B = -1417$$

Damit ergibt sich für den nicht konfigurativen Anteil der Lösungsentropie:

$$\Delta \bar{S}_H^{\text{nc}} = - 67,7 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

und für die Lösungswärme

$$\Delta \bar{H}_H = -27,1 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

5.3. Isothermenmessungen an V-T

In der gleichen Weise, wie im Kapitel 5.1 beschrieben, wurden p-x-T-Messungen an V-T durchgeführt. Diese Isothermen sind in Abb. 13 zu sehen. Durch die maximal zur Verfügung stehende Menge an T_2 von 100 Ci konnte ein Druck von ca. 300 Torr nicht überschritten werden. In Abb. 14 ist, ausgewertet aus diesen Messungen für die Konzentration $x = 0,01$ und $x = 0,05$ der Gleichgewichtsdruck über der reziproken Temperatur aufgetragen. Für diese beiden Konzentrationen wurde mit Hilfe des Sieverts'schen Gesetzes aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Parameter A und B wie folgt bestimmt /18/

$$A = 3,2 \quad B = -1661$$

Daraus folgt:

$$\Delta \bar{S}_T^{\text{nc}} = -76,2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{und} \quad \Delta \bar{H}_T = -31,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Nichtkonfigurationsentropie und Lösungswärme sind also im V-T System größer als im V-H System.

5.4. Messung am U-T-System

Zur Speicherung von Tritium wird wegen seiner thermodynamisch günstigen Eigenschaften oft das Uran verwendet. Auch das Tritium in der hier verwendeten Apparatur wird in abgereichertem Uran gespeichert. Um eine Vorstellung von den thermodynamischen Eigenschaften dieses System zu bekommen, wurde eine Druck-Temperatur-Charakteristik dieser Uranquelle aufgenommen. Es wurde also der Tritium-Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dies geschah sowohl in Absorption als auch in Desorption. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 15 zu sehen. Zusätzlich sind die von Wicke und Otto /16/ an den Systemen UH_3 und UD_3 gemessenen Werte eingetragen. Es ergibt sich größenordnungsmäßig eine Übereinstimmung der Werte. Zur Auswertung dieser Meßwerte muß hier die van t'Hoff'sche Beziehung herangezogen werden:

$$\log \frac{p_{H_2, T_2}}{\text{bar}} = M + \frac{N}{T}$$

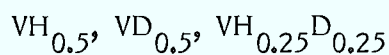
Die beiden Parameter A und B geben hier ein Maß für die Enthalpie- bzw. Entropieänderungen bei der Phasenumwandlung an ($U-UT_3$, $U-UH_3$). Aus der Messung ergibt sich

Absorption: A = 3240 B = 4.8

Desorption: A = 3410 B = 5.8

5.5. Messungen der spezifischen Wärme

Eine Methode, um das Schwingungsverhalten der Zwischengitteratome in einer VH_x , VD_x oder VH_xD_y -Legierung zu untersuchen, ist die Messung der spezifischen Wärme. Die eingelagerten Protium- bzw. Deuteriumatome liefern zusätzlich zur spezifischen Wärme des Vanadiums einen Anteil, der im wesentlichen auf ihre Vibration zurückzuführen ist. Der elektronische Anteil zur spezifischen Wärme ist, wie auch die Messungen zeigen, zu vernachlässigen. Es wurden Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, c_p an folgenden Proben durchgeführt:



Außerdem wurde als Referenz die spezifische Wärme von reinem Vanadium gemessen und mit den Literaturwerten verglichen.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 16 bis Abb. 18 zu sehen.

Es zeigte sich, daß zur Beschreibung des Schwingungsbeitrages zur spezifischen Wärme der Wasserstoffatome das Einstein-Modell ein guter Ansatz ist.

Die Messung der spezifischen Wärme der Probe $\text{VH}_{0,25}\text{D}_{0,25}$ zeigt, daß auch hier das Einstein-Modell eine gute Beschreibung der Meßwerte gibt. Dies läßt vermuten, daß hier die H- und D-Atome unabhängig voneinander mit den durch Neutronenstreuung gemessenen Anregungsenergien schwingen.

5.6. Charakterisierung der Phasenübergänge

Wie aus den Phasendiagrammen (Abb. 1 und Abb. 2) ersichtlich ist, durchlaufen Proben der Zusammensetzung $\text{VH}_{0,5}$ folgende Phasenübergänge:

Oberhalb von 470 K befindet sich eine solche Probe in der α -Phase. Hier sind die Wasserstoffatome statistisch auf Tetraederzwischengitterplätzen verteilt [34]. Bei der Temperatur von ca. 470 K geht die Probe in die β' -Phase über. Hier werden die Wasserstoffatome auf Oktaederzwischengitterplätzen eingebaut, wobei eine bestimmte kristallographische Richtung bevorzugt wird. Die Struktur der β' -Phase ist nahezu tetragonal, d.h. es stellt sich ein Achsenverhältnis von $Z > Y = X$ ein. Die Wasserstoffatome werden nur auf Oktaederplätzen auf der z-Achse eingelagert, wobei in der β' -Phase alle diese O_z -Plätze statistisch gleichwertig besetzt werden. Der Übergang $\alpha \rightarrow \beta'$ ist ein Phasenübergang 1. Ordnung, was durch folgende Tatsache belegt ist:

Die Übergangstemperatur zeigt, wie in Abb. 16 und 17 zu sehen ist, eine starke Hysterese zwischen Aufheizung und Abkühlung. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Phasenübergang bei einer Abkühlung eine Keimbildung von β' -Phase erfordert. Ausgehend von den Keimen der β' -Phase muß dann ein räumliches Wachstum der β' -Phase erfolgen.

Bei ca. 446 K geht die Probe mit der Zusammensetzung $\text{VH}_{0,5}$ in die β -Phase über. Dieser Phasenübergang ist durch eine Umordnung der Besetzung der O_z -Plätze gekennzeichnet. In der β -Phase werden nur bestimmte ausgezeichnete O_z -Plätze bevorzugt besetzt. Dieser Umordnungsprozeß kennzeichnet diesen Übergang als Phasenübergang 2. Ordnung. Er benötigt keinerlei Keimbildungsprozeß und zeigt daher auch keine Hysterese zwischen Aufheizung und Abkühlung. Dies wird durch die Messung, wie in Abb. 16 und Abb. 17 zu sehen ist, bestätigt.

5.7. Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Isotopenverhältnis

Es wurde eine Reihe von Proben der Zusammensetzung VH_xD_y , wobei $x + y = 0,5$ war, präpariert, und die Phasenübergangstemperaturen genau bestimmt. In Abb. 19 sind die gemessenen Phasenübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Isotopenverhältnis aufgetragen. Die Gesamtkonzentration ist $x_{\text{H}} + x_{\text{D}} = 0,5$. Die Grenzfälle der reinen Isotope entsprechen den bisher bekannten Übergangstemperaturen. Ausgehend vom reinen Protium ist zu sehen, daß durch Zumischung von Deuterium die Übergangstemperaturen der Übergänge $\alpha \rightarrow \beta'$ und $\beta' \rightarrow \beta$ absinken. Die beiden Übergangstemperaturen nähern sich einander mit steigender Deuteriumzumischung. Ab einer Zusammensetzung von $\text{VH}_{0,2}\text{D}_{0,3}$ ist nur noch ein Übergang aufzulösen, dessen Übergangstemperatur dann auf den Wert des reinen $\text{VD}_{0,5}$ absinkt.

5.8. Ausbildung von Domänen

Ein Charakteristikum des Phasenüberganges $\alpha \rightarrow \beta$ ist die Ausbildung von Domänen. Dies bedeutet folgendes: In der β -Phase ergibt sich durch die bevorzugte Besetzung einer bestimmten Art von Oktaederplätzen, nämlich der O_z -Plätze, eine Aufweitung einer Achse, der z-Achse und damit eine tetragonale Struktur. Beim Übergang von der α - in die β -Phase werden sich nun an verschiedenen Stellen der Probe kleine Gebiete der β -Phase bilden, die sich dadurch auszeichnen, daß immer die gleiche kristallographische Richtung als bevorzugte Besetzungsrichtung ausgewählt wird. Diese Gebiete werden Domänen genannt. Bedingt durch die Struktur können sich also drei Arten von Domänen ausbilden, die sich dadurch unterscheiden, daß eine jeweils andere Richtung durch die Besetzung der O_z -Plätze ausgezeichnet wird. Bei Kristallen, die sich in der β -Phase befinden, lassen sich diese Bereiche optisch sehr gut durch ihre unterschiedliche Reflektivität unterscheiden. In Abb. 21 und Abb. 22 sind Oberflächen von Proben der Konzentration $VH_{0,5}$ zu sehen. Die Probenform war kubisch mit der Richtung 100 als Flächennormale der Kubusflächen. Wie erwartet bilden sich die Domänen bevorzugt in den drei 100 -Richtungen aus. Die Domänenausbildung ist auf der gesamten Probenoberfläche festzustellen, da die Probe konzentrationsbedingt einphasig sein sollte.

5.9. Phasenübergänge bei Gesamtkonzentrationen $\neq 0,5$

Um eine Vorstellung von der Größe des Isotopieeffektes im V-H-D-System zu bekommen, wurde eine Serie von Proben der Zusammensetzung VH_xD_y , wobei $x + y = 0,5$ war, präpariert. Es wurden zunächst einige Proben hergestellt, bei denen das Isotopenverhältnis $\frac{x_H}{x_D} \approx 1$ war.

An diesen Proben wurden DTA-Messungen durchgeführt, wobei die Phasenübergangstemperaturen beim Aufheizen bestimmt wurden, und über die Fläche des DTA-Signals auch die Übergangsenthalpie errechnet wurde.

Eine Übersicht über diese Proben zeigen die Tabelle 1 und Abb. 20.

Probenzusammen- setzung	Übergangs- Temperaturen/°C	Domänen bei Zimmertemperatur	<u>Übergangsenthalpie</u> J / mol
$VH_{0,43}D_{0,43}$	- 38,1 - 42,5 + 73	ja	232,54 440,95 1
$VH_{0,37}D_{0,34}$	- 82 104	ja	692,3 473,4
$VH_{0,32}D_{0,37}$	-77 115	ja	699,7 363,3
$VH_{0,3}D_{0,38}$	-93 110	ja	759,12 406,03
$VH_{0,27}D_{0,28}$	157,5 165	ja	1147,3 809,1

5.10. Messungen von Phasenübergängen bei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen und unterschiedlichen Isotopenverhältnissen

Es wurden einige Proben mit verschiedenen Gesamtkonzentrationen und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt. Eine Übersicht über diese Proben zeigt die Tabelle 2.

Die Zahl der untersuchten Proben ist zu klein, um einen systematischen Überblick über den gesamten Konzentrations- und Isotopenverhältnisbereich zu bekommen. Es können jedoch einige Hinweise auf das Verhalten der Phasendiagramme aus den Daten entnommen werden. Man stellt ausgehend von reinem Protium eine starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen von schon kleineren Deuteriumzumischungen fest. Speziell im Konzentrationsbereich zwischen $c = 0,7 - 0,8$, in dem es den größten Temperaturunterschied zwischen den Phasengrenzlinien des Protium- und des Deuteriumsystems gibt, scheinen zwei Effekte vorherrschend zu sein.

- a) Bei Zumischung von Deuterium sinkt die Phasengrenzlinie $\alpha' \rightarrow \beta'$ schnell mit zunehmender D-Konzentration ab.
- b) Die Übergangsenthalpie dieses Phasenübergangs sinkt ab, und neue, für das V-D System charakteristische, Tieftemperaturübergänge tauchen auf, deren Übergangsenthalpien mit zunehmendem D-Anteil wachsen. Proben mit einem größeren H/D-Verhältnis als 1 zeigen im allgemeinen bei Zimmertemperatur keine Domänen mehr, was den starken Einfluß des Deuteriums nachweist. Besonders deutlich ist dies an den letzten beiden Proben der Tabelle 2 zu sehen. Hier wird bei etwa gleicher Gesamtkonzentration das Isotopenverhältnis ungefähr umgekehrt, was eine völlige Änderung der Phasenzusammensetzung zur Folge hat. Abschließend ist zu sagen, daß eine sehr große Zahl von Proben präpariert werden müßte, um einen vollständigen Überblick über die Phasengrenzlinien im Bereich zwischen den Reinsystemen VH und VD zu bekommen.

Probenzusammen- setzung	Domänen bei Zimmertemperatur	Phasenübergangs- temperatur/°C	Übergangs- enthalpien $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\text{VH}_{0,43}\text{D}_{0,18}$	ja	-70 142	427,1 321,8
$\text{VH}_{0,48}\text{D}_{0,25}$	ja	-70 135	661,9 337,4
$\text{VH}_{0,29}\text{D}_{0,48}$	nein	-54 -81 -136	416,4 40,6 134,5
$\text{VH}_{0,49}\text{D}_{0,31}$	ja	-72 104	564,2 284,1
$\text{VH}_{0,40}\text{D}_{0,44}$	nein	-41 -48	235,1 598,1
$\text{VH}_{0,41}\text{D}_{0,46}$	nein	-40 -44	298,9 790,1
$\text{VH}_{0,61}\text{D}_{0,26}$	ja	146 -44	
$\text{VH}_{0,32}\text{D}_{0,55}$	nein	-50	

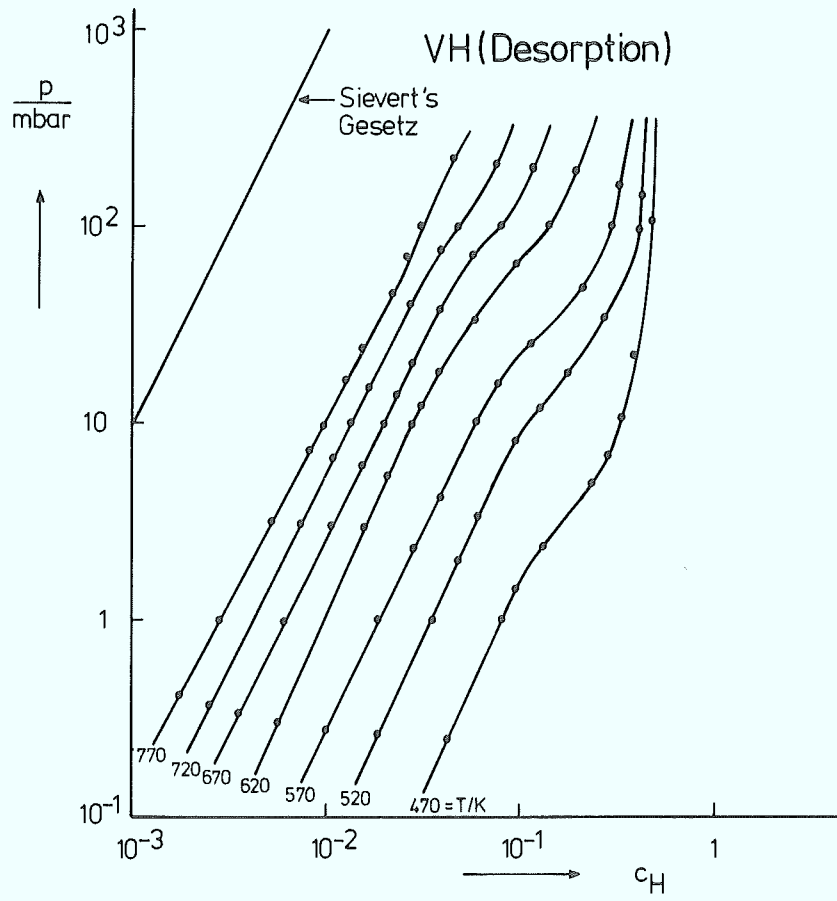


Abb. 10: Desorptions-Isothermen von V-H

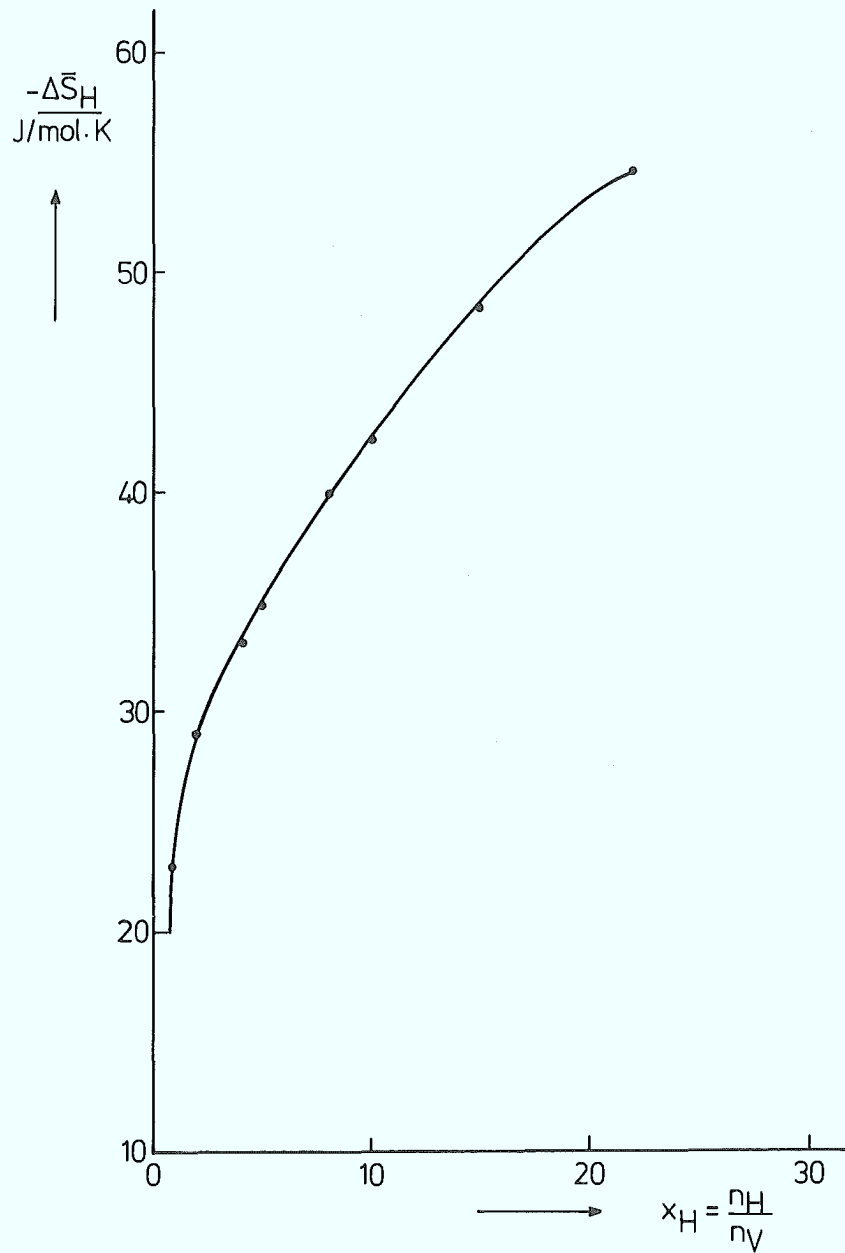


Abb. 11: Relative molare partielle Entropie von V-H

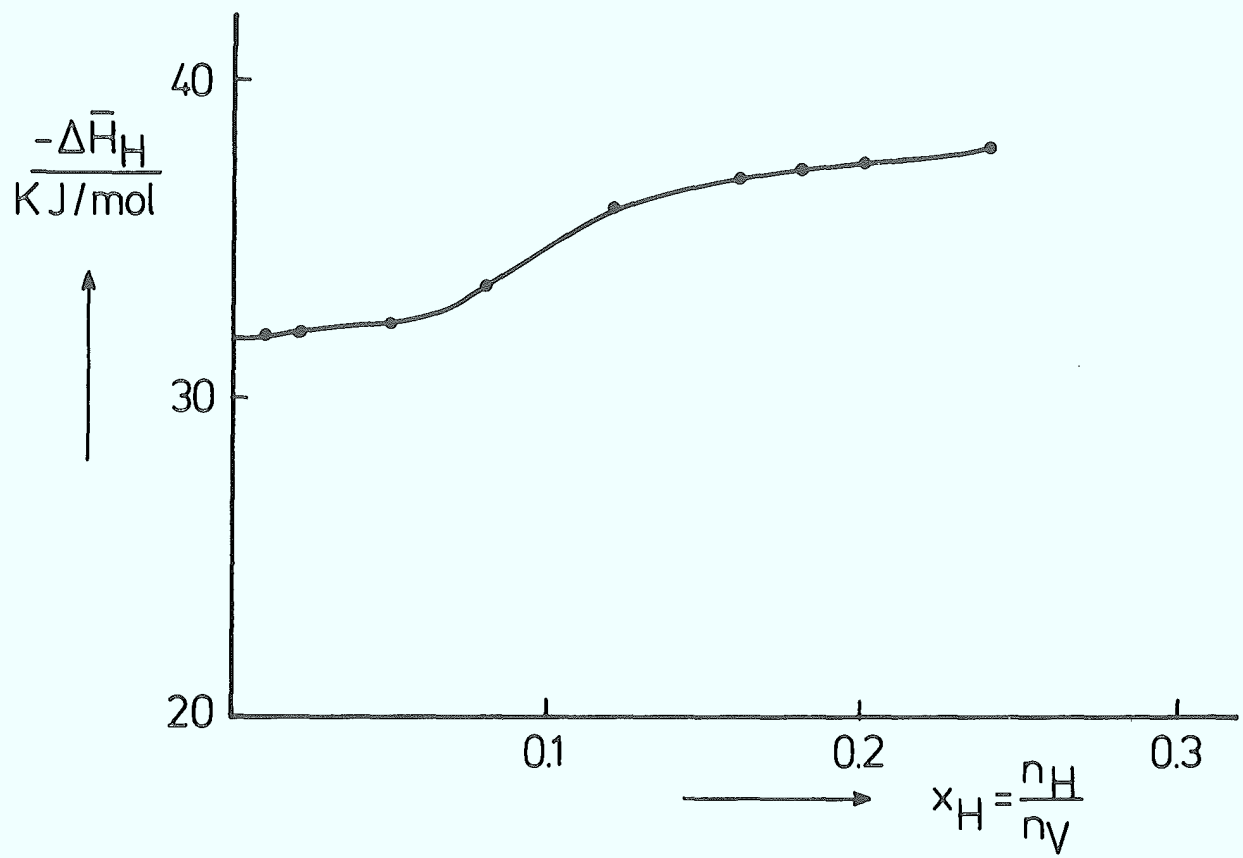


Abb. 12: Relative molare partielle Enthalpie von V-H

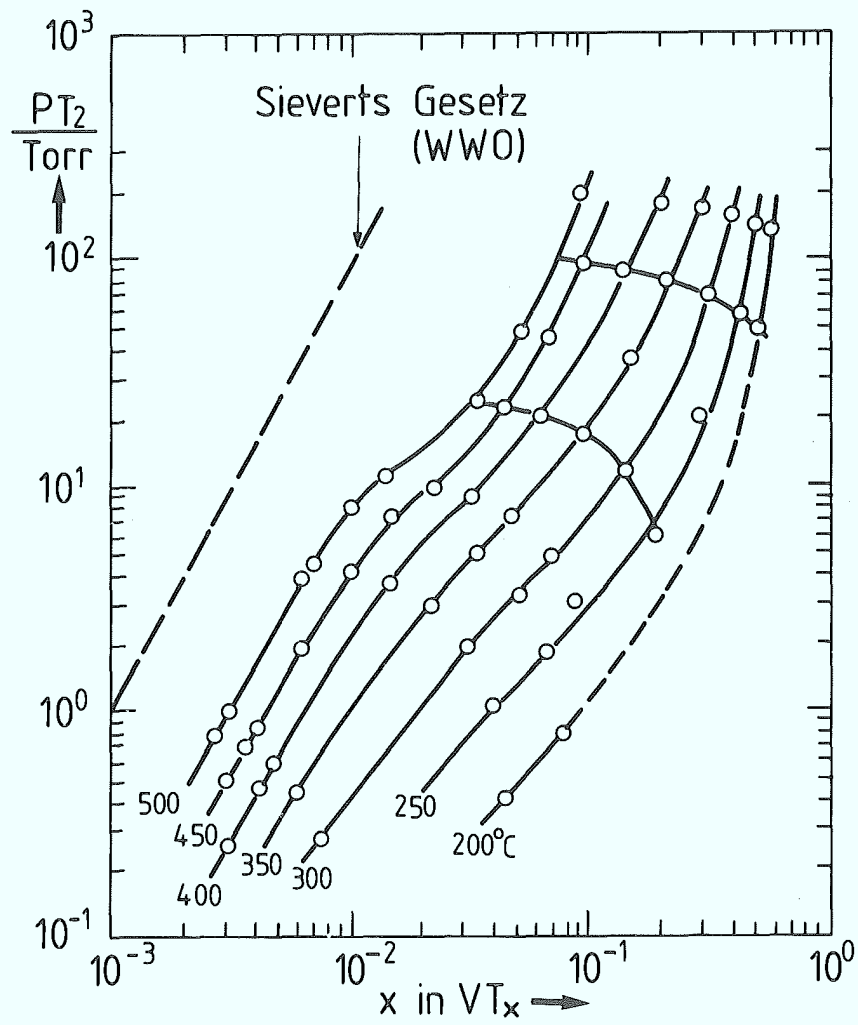


Abb. 13: Desorptions-Isothermen von V-T

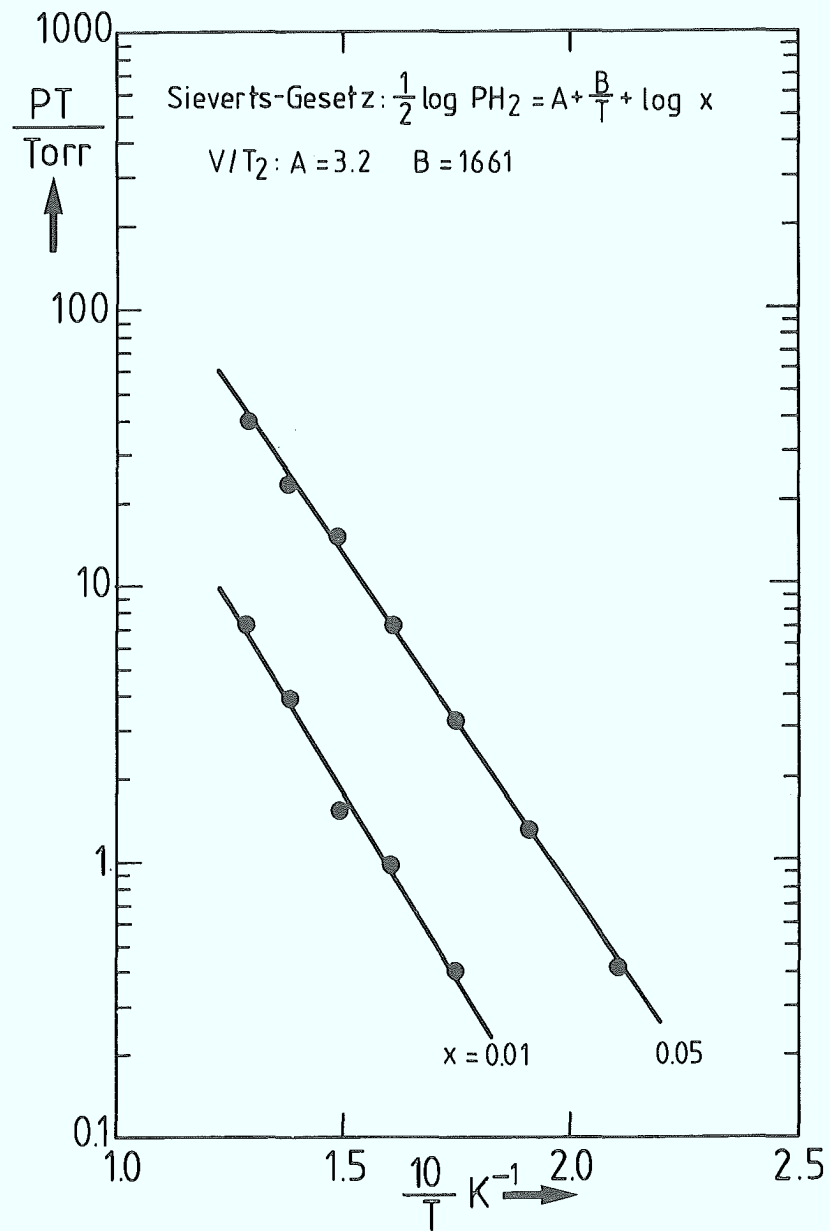


Abb. 14: Auswertung der Isothermenmessung an V-T

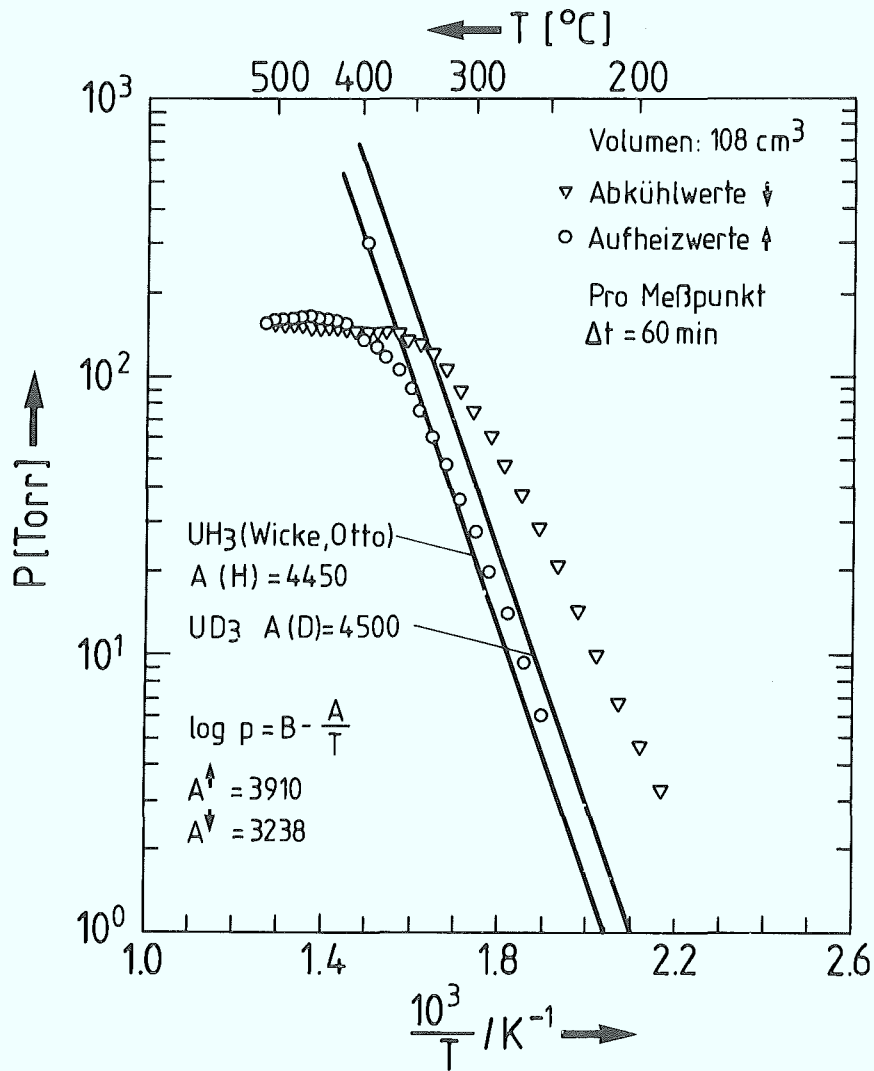


Abb. 15: Plateaudruckmessung an U-T

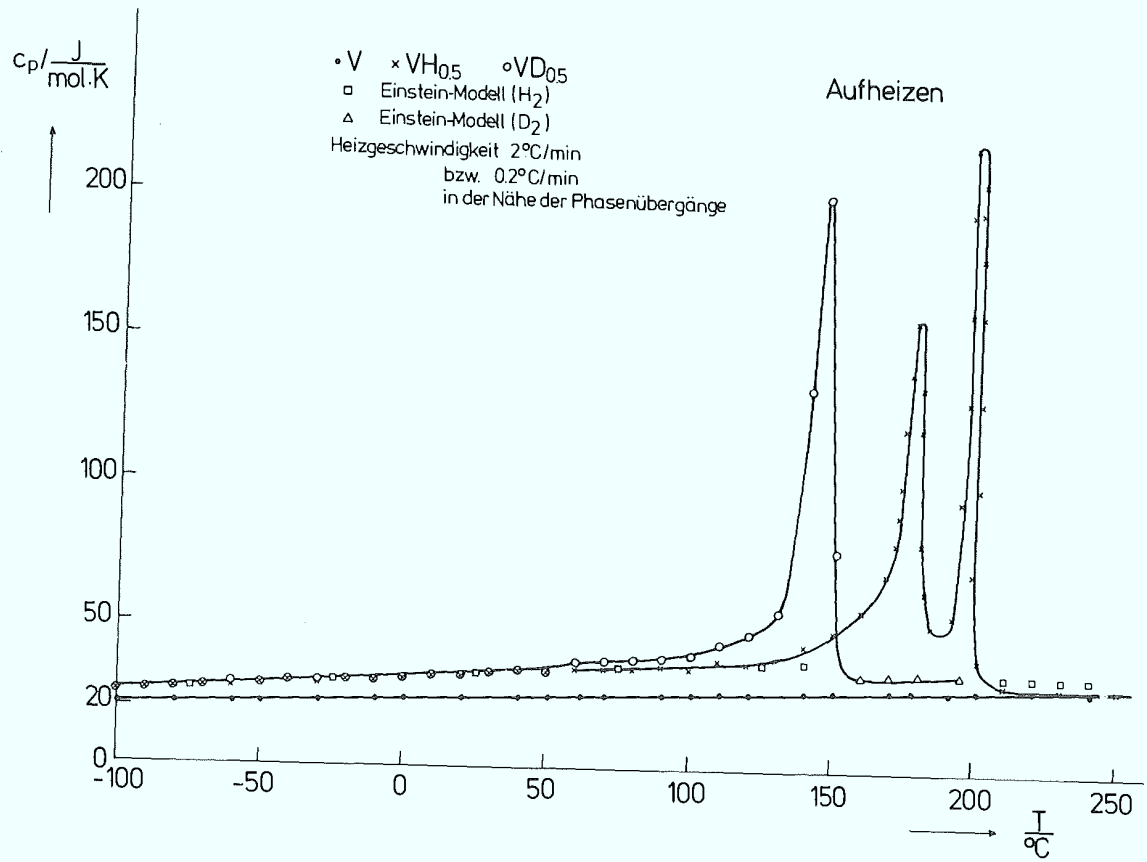


Abb. 16: Messung der spezifischen Wärme (Aufheizen)

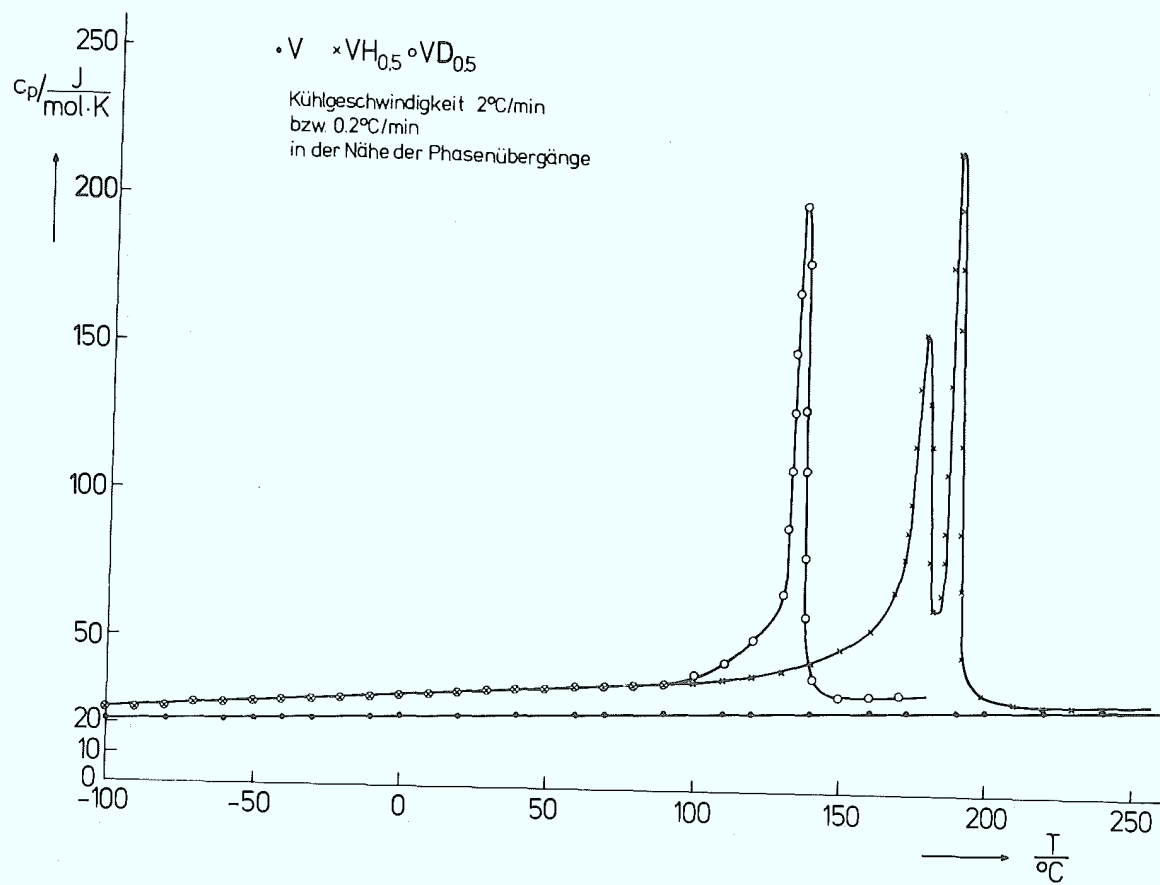


Abb. 17: Messung der spezifischen Wärme (Abkühlung)

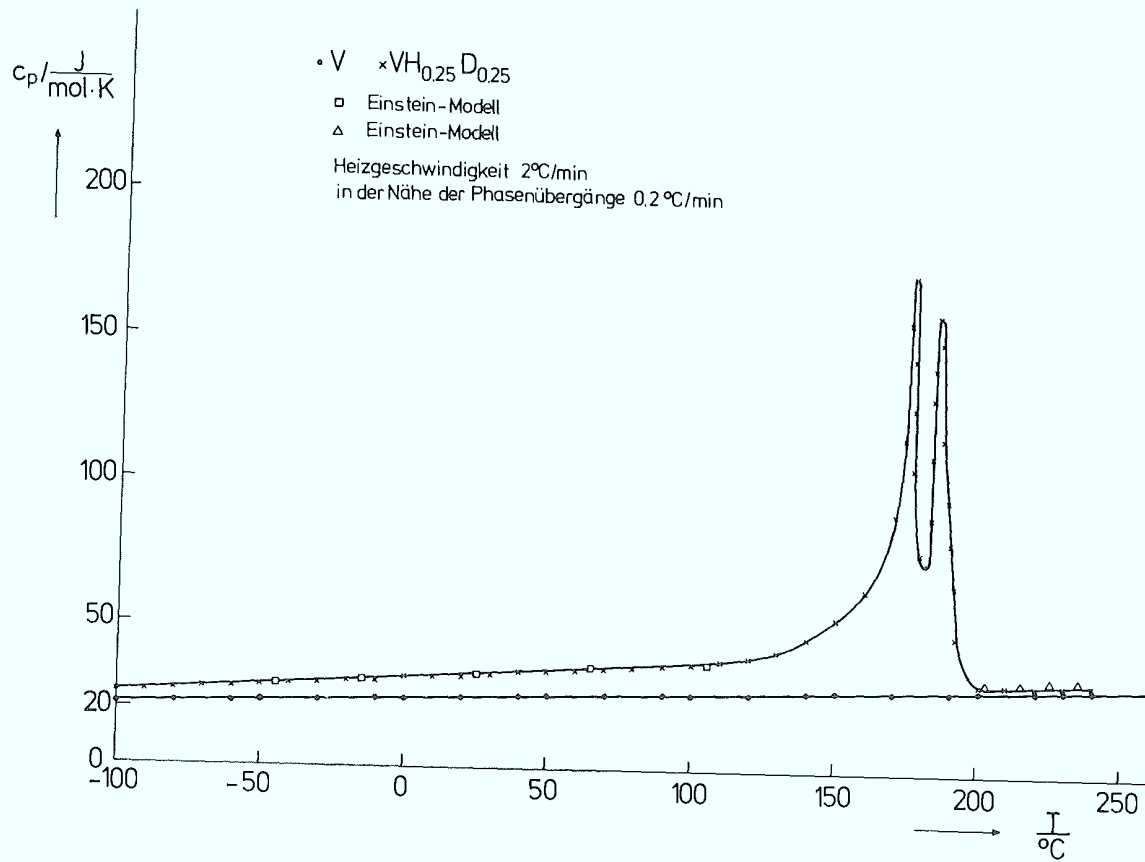


Abb. 18: Messung der spezifischen Wärme an $\text{VH}_{0.25}\text{D}_{0.25}$ (Aufheizen)

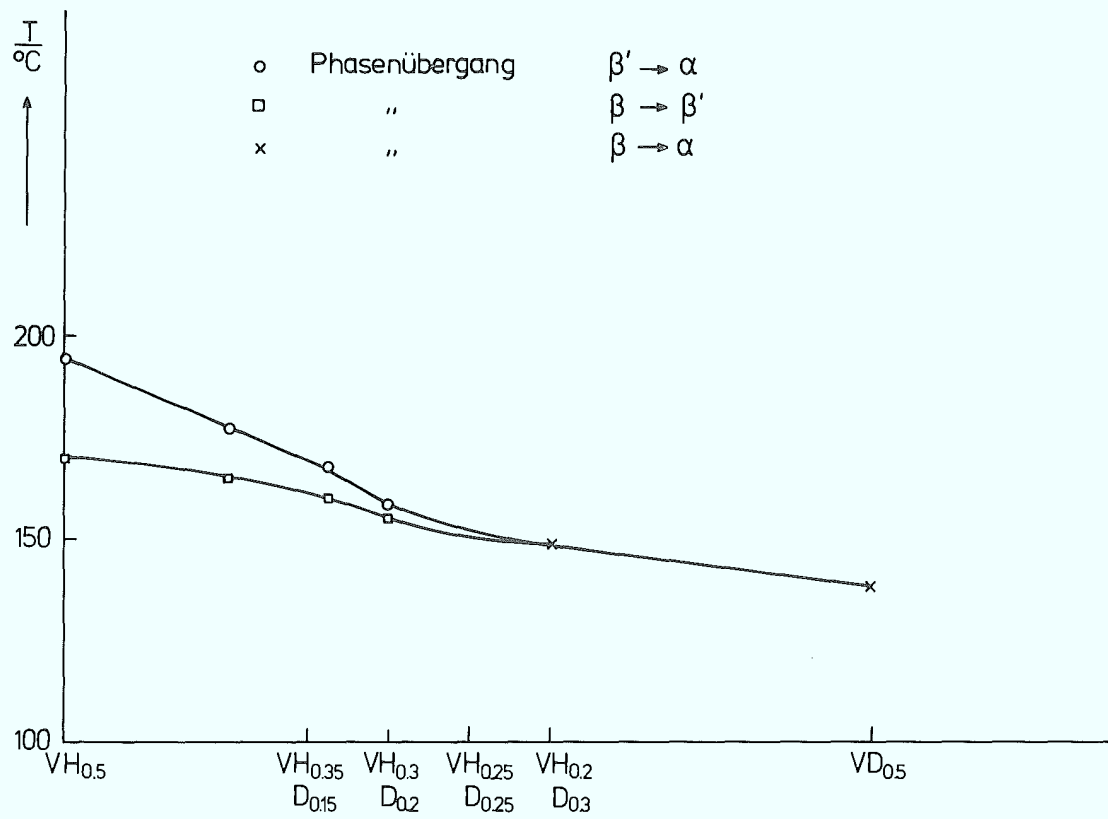


Abb. 19: Verlauf der Phasenübergangstemperatur für sich änderndes Isotopenverhältnis

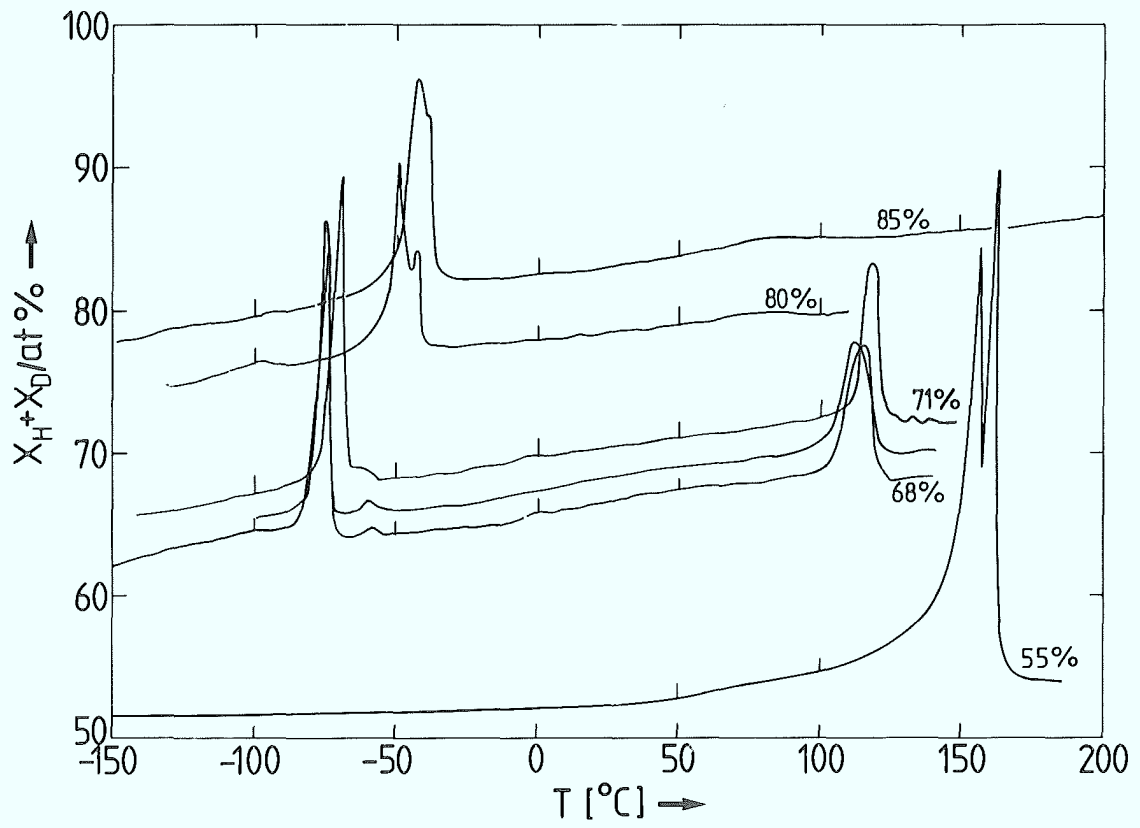


Abb. 20: DTA-Meßkurven

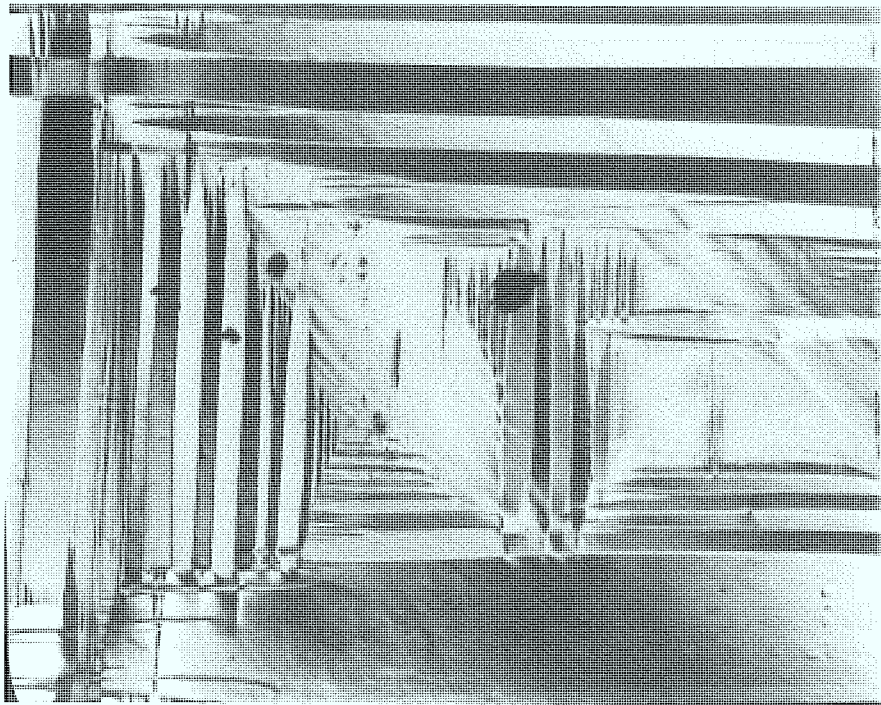
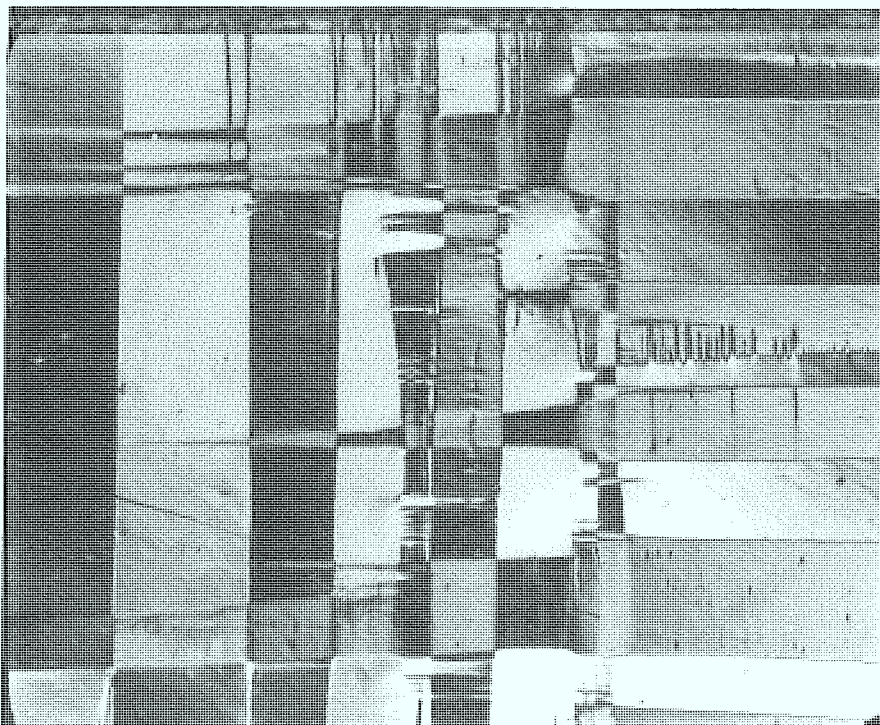


Abb. 21 und 22: Domänenausbildung bei einer Probe der Konzentration $VH_{0,5}$



5.11. Neutronenbeugungsexperimente zur Bestimmung des Besetzungsplatztyps

Um eine Information darüber zu bekommen, welche Platztypen bei Einlagerung eines Isotopengemisches in Vanadium besetzt werden, wurden Neutronenbeugungsexperimente am Forschungsreaktor DIDO der KFA Jülich durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe der Zusammensetzung $\text{VH}_{0,36}\text{D}_{0,36}$ präpariert. Proben ähnlicher Zusammensetzung befinden sich nach den DTA-Ergebnissen in der α' -Phase, zeigen also noch keine Ordnungsphase.

Die Neutronenbeugungsexperimente zeigen ebenfalls keinen Hinweis auf eine Überstruktur. Das Beugungsbild ist in Abb. 23 aufgezeichnet.

Von Herrn Dr. W. Schäfer, Mineralogisches Institut der Universität Bonn, wurden Modellrechnungen durchgeführt unter der Annahme, daß die eingelagerten H und D-Atome statistisch verteilt sind. Für eine Vanadium-Einheitszelle mit den Gitterparametern $a_0 = 3,16 \text{ \AA}$ und einer Neutronenwellenlänge von $\lambda = 1,206 \text{ \AA}$ wurden folgende 5 Modelle gerechnet:

- a) H und D sind statistisch auf 6 Oktaederplätzen und 12 Tetraederplätzen in der Elementarzelle verteilt.
- b) H und D sind statistisch auf 6 Oktaederplätzen verteilt.
- c) H und D sind statistisch auf 12 Tetraederplätzen verteilt.
- d) H ist statistisch auf 6 Oktaederplätzen und D statistisch auf 12 Tetraederplätzen verteilt.
- e) D ist statistisch auf 6 Oktaederplätzen und H auf 12 Tetraederplätzen verteilt.

Für diese fünf Möglichkeiten wurden die relativen Intensitäten der auftretenden Beugungspeaks ausgerechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tabelle 3 zu sehen.

Im gemessenen Beugungsdiagramm ist lediglich ein Reflex von der V-H-D Matrix zu finden und zwar der (110)-Reflex. Alle anderen auftretenden Peaks sind Beugungsreflexe des Aluminiumprobenhalters.

Dies läßt von den fünf gerechneten Modellen nur die Möglichkeiten a und c zu. Um eine weitere Information zu erhalten, wurde zusätzlich noch ein Beugungsexperiment in der Nähe des (222)-Reflexes durchgeführt. Dieser konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Dies legt folgenden Schluß nahe:

Die Probe der Zusammensetzung $\text{VH}_{0,36}\text{D}_{0,36}$ befindet sich in der ungeordneten Phase mit einer statistischen Besetzung von Oktaeder- und Tetraederplätzen. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Experimente, z.B. Neutronenspektroskopieuntersuchungen notwendig.

Tabelle 3

Reflex	Beugungswinkel 2Θ	Relative Intensität Modell				
		a	b	c	d	e
110	31,3	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
200	44,9	0,03	0,37	0,00	0,81	2,12
211	55,7	0,21	1,43	0,01	1,76	6,82
220	65,3	0,08	0,41	0,57	6,39	5,83
310	74,2	0,96	0,95	0,96	0,96	0,95
222	82,8	0,28	0,20	1,05	8,43	5,44
321	91,1	0,23	1,55	0,01	1,90	7,39

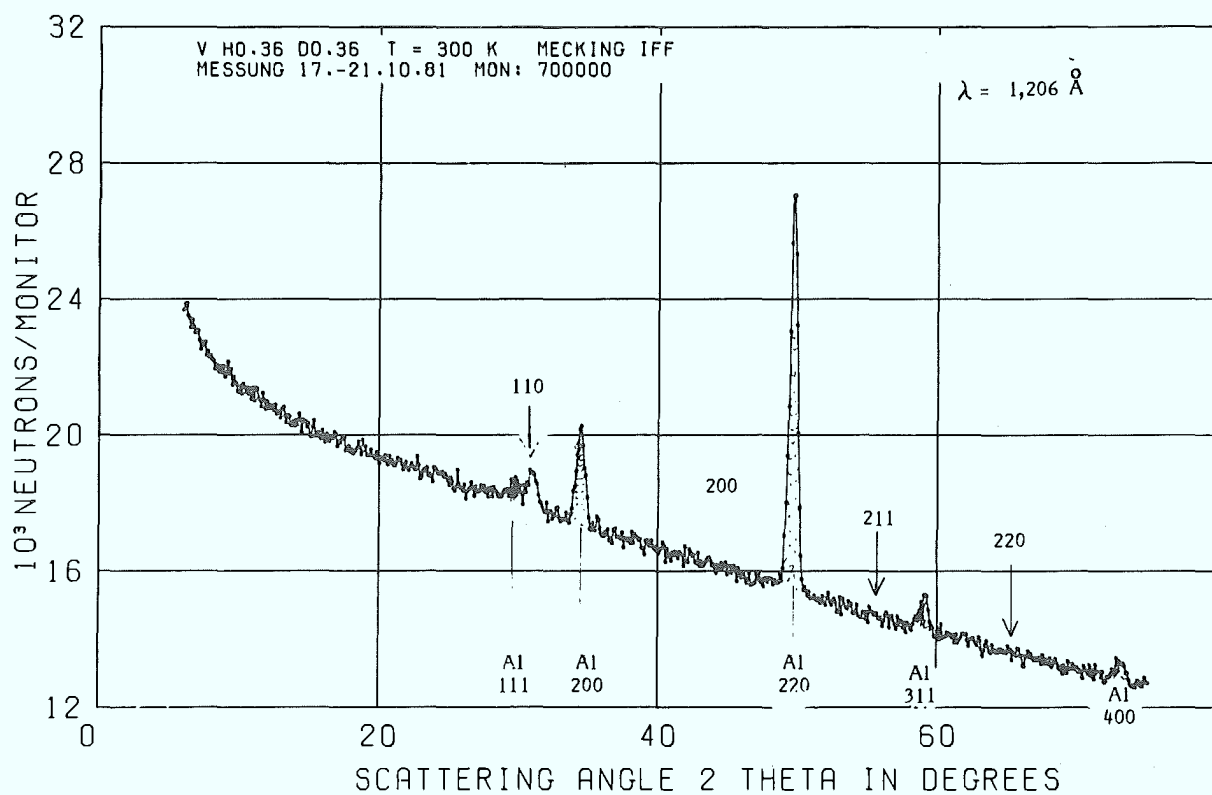


Abb. 23: Neutronenbeugungsspektrum von VH_{0.36}D_{0.36}

6. Thermodynamische Grundlagen

Um aus den gewonnenen Meßergebnissen einige thermodynamische Parameter bestimmen zu können, muß kurz auf die dazugehörigen Grundlagen eingegangen werden.

Die Lösung von Wasserstoff in Metallen läßt sich durch folgende Darstellung beschreiben.



Das heißt, daß der gasförmige Wasserstoff (H_2) an der Oberfläche dissoziiert und atomar eingelagert wird.

Aus obiger Gleichung folgt, daß die partiellen Gibbsschen Freien Energien des gasförmigen und des gelösten Wasserstoffs sich wie folgt verhalten müssen:

$$\bar{G}_{\text{H}} = \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2} \quad (2)$$

Für ein ideales Gas, als das der Wasserstoff in einem weiten Druckbereich angesehen werden kann, gilt:

$$\bar{G}_{\text{H}_2} = \bar{G}_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2} \quad (3)$$

wobei der Index o den Wert bei Standardbedingungen ($p = 1 \text{ atm.}$, $T = 298 \text{ K}$) bezeichnet.

Für die relative partielle molare Freie Enthalpie gilt dann

$$\Delta \bar{G}_{\text{H}} = \bar{G}_{\text{H}} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2}^{\circ} = \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{H}_2} \quad (4)$$

Diese Größe setzt sich wie folgt aus Entropie und Enthalpie zusammen:

$$\Delta \bar{G}_{\text{H}} = \Delta \bar{H}_{\text{H}} - T \Delta \bar{S}_{\text{H}} \quad (5)$$

$\Delta \bar{H}_{\text{H}}$ ist die relative partielle molare Enthalpie und $\Delta \bar{S}_{\text{H}}$ die relative partielle molare Entropie des im Metall gelösten Wasserstoffs. Die relative partielle molare Entropie läßt sich in einen konfigurationellen und einen nichtkonfigurationellen Teil aufspalten

$$\Delta \bar{S}_H = \Delta \bar{S}_H^C + \Delta \bar{S}_H^{nc} \quad (6)$$

Der nichtkonfigurationelle Teil wird im wesentlichen durch Schwingungen der Wasserstoffatome und durch die Entropie des Gases bestimmt.

Der konfigurationelle Teil läßt sich im Falle idealer Mischungen (keine Platzblockierung) durch Permutation berechnen und man erhält (siehe Kapitel 6.1.):

$$\Delta \bar{S}_H^C = R \ln \left(\frac{Z-x}{x} \right) \quad (7)$$

wobei $x = \frac{N_H}{N_M}$ die Zahl der Wasserstoffatome pro Metallatom und Z die Zahl der möglichen Plätze pro Metallatom ist.

Aus den obigen Gleichungen läßt sich nun ableiten:

$$\ln p_{H_2} = \frac{2}{RT} \Delta \bar{H}_H - \frac{2}{R} \Delta \bar{S}_H^{nc} + 2 \ln \left(\frac{x}{Z-x} \right) \quad (8)$$

Diese Gleichung wird in der Literatur meist umgeformt zu

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = \frac{1}{RT \ln 10} \Delta \bar{H}_H - \frac{1}{R \ln 10} \Delta \bar{S}_H^{nc} + \log \left(\frac{x}{Z-x} \right) \quad (9)$$

Für sehr verdünnte Phasen, also wenn $Z \gg x$ ist, kann man setzen:

$$Z - x \approx Z$$

und dann ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = \frac{1}{RT \ln 10} \Delta \bar{H}_H - \frac{1}{R \ln 10} \Delta \bar{S}_H^{nc} + \log x - \log Z$$

(Sieverts'sches Gesetz) (10)

Schreibt man diese Gleichung nun vereinfacht als

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = A + \frac{B}{T} + \log x \quad (11)$$

so bedeuten die Parameter:

$$A = \frac{1}{R \ln 10} \Delta \bar{S}_H^{\text{nc}} - \log Z$$

$$B = \frac{1}{R \ln 10} \Delta \bar{H}_H$$

beziehungsweise:

$$\Delta \bar{S}_H^{\text{nc}} = -A R \ln 10 - R \ln Z$$

$$\Delta \bar{H}_H = B \ln 10 R$$

6.1. Berechnung der Konfigurationsentropie im V-H-D-System

Betrachtet man eine Zwischengitterlegierung in der beide Isotope also H und D vertreten sind, so kann man für den Fall einer idealen Mischung, d.h. daß durch die Besetzung eines Zwischengitterplatzes kein weiterer blockiert wird, schreiben:

$$S^C = k \ln \frac{(Z N_M)!}{N_H! N_D! (Z N_M - N_H - N_D)!} \quad (12)$$

wobei Z die Zahl der pro Metallatom zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze, N_M die Zahl der Metallatome, N_H und N_D die Zahlen der H-, bzw. D-Atome sind. Mit Hilfe der Stirling'schen Formel läßt sich obiger Ausdruck vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} \frac{S^C}{k} &= Z N_M \ln (Z N_M) - N_H \ln N_H - N_D \ln N_D \\ &\quad - Z N_M \ln (Z N_M - N_H - N_D) \\ &\quad + N_H \ln (Z N_M - N_H - N_D) \\ &\quad + N_D \ln (Z N_M - N_H - N_D) \end{aligned} \quad (13)$$

Betrachtet man einmal eine spezielle Probenzusammensetzung, nämlich $VH_x D_{0.5-x}$, also Proben mit der Gesamtkonzentration

$$\frac{n_H + n_D}{n_V} = 0,5$$

so kann man folgendes annehmen:

Bei hohen Temperaturen befindet sich diese Legierung in der Löslichkeitsphase α , wobei die H- und D-Atome statistisch auf 6 pro Metallatom zur Verfügung stehenden Tetraederplätzen verteilt sind. Hier muß also $Z = 6$ gesetzt werden. Beim Übergang in die geordnete β -Phase stehen den H- und D-Atomen nur noch pro Metallatom 0,5 Plätze zur Verfügung, es gilt also $Z = 0.5$. Mit Hilfe dieser Annahmen kann nun die Änderung der Konfigurationsentropie beim Übergang von der α -Phase in die β -Phase errechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 24 zu sehen. Für diese Rechnung gilt: $x_H + x_D = 0,5$. Auf der Abszisse ist die Konzentration $x_H = n_H/n_V$ aufgetragen, die mit x_D über den Zusammenhang $x_D = 0,5 - x_H$ verknüpft ist. Man sieht, daß in beiden Phasen die Konfigurationsentropie maximal bei einem Mischungsverhältnis $x_H/x_D = 1$ wird, da dort die Zahl der möglichen Konfigurationen maximal wird. Außerdem zeigt die Rechnung, daß die Differenz $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^C = S_{\alpha}^C - S_{\beta}^C$ unabhängig vom Isotopenverhältnis ist.

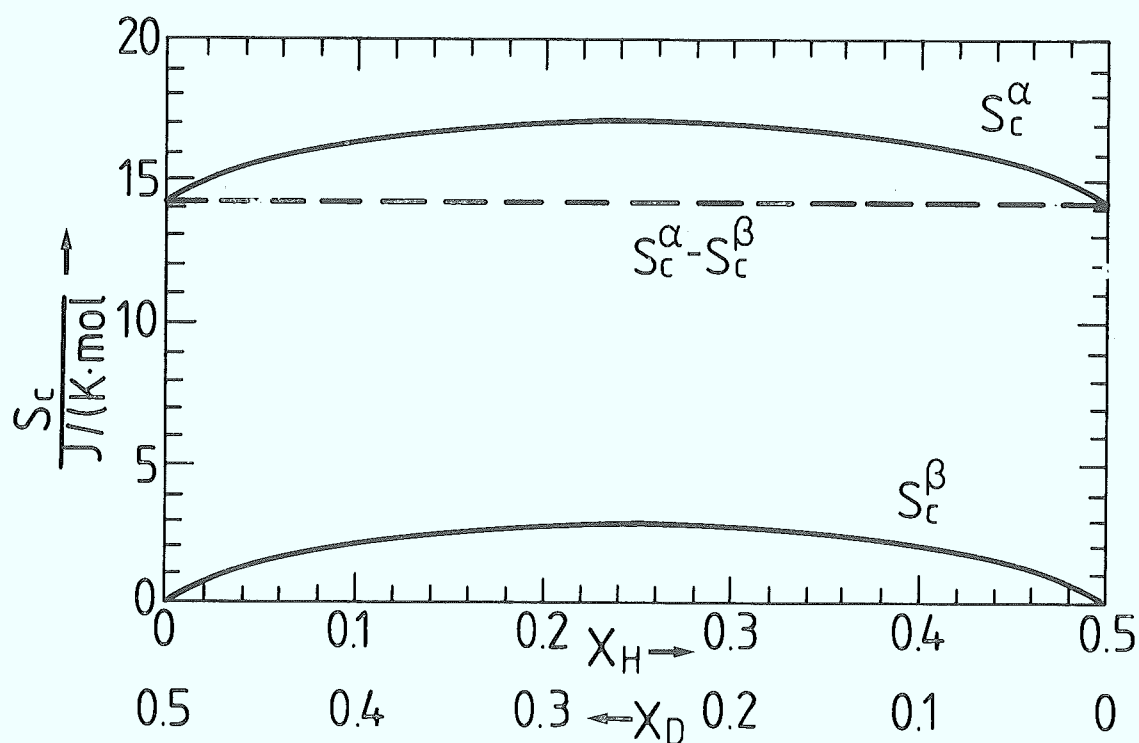


Abb. 24: Konfigurationsentropien der α - und der β -Phase in VH_xD_y
($x + y = 0,5$)

6.2. Das Einstein Modell zur Beschreibung der spezifischen Wärme

Durch Einlagerung von Protium oder Deuterium auf Zwischengitterplätzen wird die spezifische Wärme des Gesamtsystems erhöht. Dies geschieht im wesentlichen durch die zusätzlichen Schwingungen der H und D-Atome auf ihren Plätzen. Eine gute Beschreibung dieses Schwingungsbeitrages liefert hier das Einstein-Modell.

Man betrachtet hier alle Wasserstoffatome in Kristall als Oszillatoren mit der gleichen Resonanzfrequenz ω . Dann ist die mittlere Energie von N Atomen:

$$E = \frac{3 N h \omega}{e^{\frac{h \omega}{k_B T}} - 1} + E_0 \quad (E_0 = \text{Nullpunktsenergie})$$

da jedes Atom drei Freiheitsgrade besitzt.

Die spezifische Wärme dieser Oszillatoren ist dann

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 N k_B \left(\frac{h \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h \omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{h \omega}{k_B T}} - 1)^2}$$

Für die Berechnung von C_V von Protium oder Deuterium in Vanadium nach diesem Modell müssen nun die Resonanzfrequenzen der Oszillatoren bekannt sein.

Die leistungsfähigste Möglichkeit, diese Frequenzen zu bestimmen, ist die Neutronenspektroskopie. Die Energie der sogenannten "lokalisierten Schwingungen" der Wasserstoffatome wurde von Klauder und Lottner et al. für $VH_{0.51}$ bestimmt. /39/.

Klauder und Lottner erhalten die folgenden Werte für die "lokalisierten Moden":

Phase	$h \omega_1$	$h \omega_2$	$h \omega_3$
α	113	180	180
β'	52,5	112,5	210
β	56	56	221

Überträgt man nun diese Energien in das Einstein-Modell, so kann man den Beitrag der Schwingungen der Wasserstoffatome zur spezifischen Wärme abschätzen.

Geht man davon aus, daß es sich bei den Schwingungen des Wasserstoffatoms um harmonische Oszillationen handelt, so müßte die Anregungsenergie des Deuteriumatoms wegen seiner doppelten Masse durch Division durch $\sqrt{2}$ aus der Anregungsenergie des Wasserstoffatoms hervorgehen. Dies ist für die α -Phase recht gut erfüllt. Rowe /31/ maß für diesen Fall die Energien $\hbar \omega_1 = 80$ meV und $\hbar \omega_2 = 120$ meV.

Für die β -Phase allerdings wird in den bisherigen Messungen für Deuterium die Anregungsenergie von 47 meV /31/ gefunden. Dies läßt vermuten, daß das Wasserstoff- bzw. Deuteriumatom bei seiner sehr "weichen" Schwingung mit relativ großer Amplitude große Anharmonizitäten des Potentials sieht, und nicht mehr als harmonischer Oszillator zu betrachten ist.

6.3. Berechnung der Schwingungsentropie nach dem Einstein-Modell

Betrachtet man das Wasserstoffatom auf seinem Zwischengitterplatz als Einstein-Oszillator der Frequenz ω , so ist der Schwingungsbeitrag zur Entropie

$$S_v = - 3 R \left[\ln \left(1 - e^{\left(\frac{-\hbar \omega}{kT} \right)} \right) + \frac{\hbar \omega / kT}{1 - e^{\left(\hbar \omega / kT \right)}} \right]$$

Setzt man hier wiederum die von Klauder et al. /39/ gemessenen Werte für $\hbar \omega$ ein, so erhält man für Protium

$$S_v^t = 3,68 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{bei 500 K}$$

für Tetraederplätze ($\hbar \omega_{1/2} = 180$ meV, $\hbar \omega_3 = 113$ meV)

$$S_v^o = 9,91 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{bei 300 K}$$

für Oktaederplätze ($\hbar \omega = 56$ meV)

für die Phasenübergangstemperatur ($\alpha \rightarrow \beta'$) bei $\text{VH}_{0,5}$ findet man

$$S_v^t = 3,13 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (\alpha\text{-Phase})$$

und $S_v^o = 9,08 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (\beta'\text{-Phase})$

Für Deuterium erhält man

$$S_V^t = 7,88 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{bei } 500 \text{ K}$$

und

$$S_V^o = 8,95 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{bei } 300 \text{ K}$$

Für die Übergangstemperatur ($\alpha \rightarrow \beta$) bei $VD_{0,5}$ findet man:

$$S_V^t = 5,14 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

und

$$S_V^o = 13,45 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Man erhält also für den Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta'$ bei $VH_{0,5}$ eine Änderung in der Schwingungsentropie von

$$\Delta S_V^{\alpha-\beta'} = -5,95 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

und für den Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ bei $VD_{0,5}$

$$\Delta S_V^{\alpha-\beta} = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

6.4. Phasenübergangstemperaturen

Betrachtet man einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang, so z.B. den Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta'$ für Protium bzw. $\alpha \rightarrow \beta$ für Deuterium, so fällt auf, daß die Ordnungstemperatur T_c stark unterschiedlich für diese beiden Isotopen ist. Entin et al. /29/ haben für diesen Fall den Versuch einer Erklärung unternommen: Für den Fall eines kongruenten Phasenübergangs erster Ordnung gilt:

$$\Delta \bar{H}_H = T_c \cdot \Delta \bar{S}$$

wobei T_c die Übergangstemperatur und $\Delta \bar{H}_H$ bzw. $\Delta \bar{S}_H$ die Änderungen der Enthalpie und Entropie sind. $\Delta \bar{H}_H$ und $\Delta \bar{S}_H$ setzen sich im wesentlichen aus Konfigurations- und Vibrationstermen zusammen (elektronische Terme vernachlässigt), so daß gilt:

$$T_c = \frac{\Delta \bar{H}_H^C + \Delta \bar{H}_H^{\text{vib}}}{\Delta \bar{S}_H^C + \Delta \bar{S}_H^{\text{vib}}}$$

Um nun die Temperaturdifferenz zwischen den Phasenübergängen für H und D bestimmen zu können, wurde von Entin /29/ zur Vereinfachung der Vibrationsterm der Entropie $\Delta \bar{S}_H^{\text{vib}}$ vernachlässigt. Entin et al. erhalten für die Differenz der Übergangstemperaturen:

$$T_c^D - T_c^H = \frac{(\frac{1}{2} - 1) \Delta \bar{H}_H^{\text{vib}}}{\Delta \bar{S}_H^C}$$

wobei die Autoren für $\Delta \bar{H}_H^{\text{vib}}$ einsetzen:

$$\Delta \bar{H}_H^{\text{vib}} = \frac{3}{2} (\hbar \omega^t - \hbar \omega^o)$$

wobei t und o für Tetraeder- und Oktaederzwischengitterplätze stehen. Mit der Annahme daß

$$\Delta \bar{H}_H^{\text{vib}} = \sqrt{2} \Delta \bar{H}_D^{\text{vib}}$$

erhalten die Autoren für V_2H ein ΔT_c von 90 K, was dem Experiment, das 64 K liefert, gut entspricht.

Diese einfache Abschätzung scheint jedoch einige Schwächen aufzuweisen. Entin et al. gehen von folgenden Werten aus:

$$\hbar \omega^t = 110 \text{ meV} \quad \hbar \omega^o = 50 \text{ meV}$$

und setzen die $\sqrt{2}$ -Abhängigkeit zwischen H und D voraus. Nach neueren Neutronenspektroskopieexperimenten gelten jedoch die von Klauder et al. /39/ ermittelten Werte (siehe Seite 46).

Außerdem wurde gemessen, daß für die Oktaederplätze die $\sqrt{2}$ -Abhängigkeit der Anregungsenergien nicht zu gelten scheint. Es gilt:

$$h\omega_{H_{1/2}}^o = 56 \text{ meV} \quad h\omega_{H_3}^o = 221 \text{ meV}$$

$$h\omega_{D_{1/2}} = 47 \text{ meV} \quad /31/ \quad h\omega_{D_3}^o = ?$$

Für die Tetraederplätze gilt weiterhin:

$$h\omega_{H_{1/2}}^t = 180 \text{ meV} \approx \sqrt{2} \cdot h\omega_D^t = \sqrt{2} \cdot 120 \text{ meV}$$

$$h\omega_{H_3}^t = 113 \text{ meV} \approx \sqrt{2} \cdot h\omega_D^t = \sqrt{2} \cdot 80 \text{ meV}$$

Mit Hilfe dieser Werte kann man unter Berücksichtigung der Vibrationsanteile die Ordnungstemperaturen der Übergänge $\alpha_H \rightarrow \beta'_H$ und $\alpha_D \rightarrow \beta_D$ errechnen.

Man erhält:

$$T_C^{\alpha_D \rightarrow \beta_D} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{jedoch } T_C^{\alpha_H \rightarrow \beta'_H} = 829 \text{ }^\circ\text{C} !$$

Das Modell kann in dieser Form den Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta'$ bei $VH_{0.5}$ nicht erklären. Es ist daher notwendig, auch eine Änderung der Konfigurationsenthalpie beim Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta'$ in Betracht zu ziehen.

6.5. Berechnung der Konfigurationsenthalpie aus den Phasenübergangstemperaturen

Wie in Kapitel 6.4 besprochen, gilt:

$$T_C = \frac{\Delta \bar{H}_H^C + \Delta \bar{H}_H^{\text{vib}}}{\Delta \bar{S}_H^C + \Delta \bar{S}_H^{\text{vib}}} \quad (14)$$

Für den Übergang $\alpha \rightarrow \beta'$ bei $VH_{0,5}$ gilt, wie gezeigt:

$$\Delta S_{\text{vib}}^{\alpha \rightarrow \beta'} = -5,96 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta S_C^{\alpha \rightarrow \beta'} = 8,43 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

H_H^{vib} kann nach dem Einstein-Modell aus der Formel

$$H_H^{\text{vib}} = \frac{3 N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} + \frac{3}{2} N \hbar \omega$$

berechnet werden.

Für die Übergangstemperatur $T_C(\alpha \rightarrow \beta') = 197 \text{ °C}$ bei $VH_{0,5}$ findet man:

$$H_{\alpha}^{\text{vib}} = 2,39 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

und

$$H_{\beta'}^{\text{vib}} = 2,08 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

also

$$H_{\alpha \rightarrow \beta'}^{\text{vib}} = 0,31 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Setzt man diese Ergebnisse in (1) ein, so kann der Wert ΔH_H^C , also die Änderung der Konfigurationsenthalpie berechnet werden:

$$\Delta H_H^C = T_C (\Delta S_H^C + \Delta S_H^{\text{vib}}) - \Delta H_H^{\text{vib}}$$

Man erhält für den Übergang $\alpha \rightarrow \beta'$ bei $VH_{0,5}$:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta'}^C = -1935 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \hat{=} 20 \text{ meV/atom}$$

6.6. Umwandlungsenthalpien und -Entropien

Bei einem Phasenübergang, also im Gleichgewicht dreier Phasen (2 Hydridphasen, 1 Gasphase) gilt die van t'Hoff-Beziehung:

$$\log \left(\frac{p_{H_2}}{\text{bar}} \right) = M + \frac{N}{T}$$

wobei die Parameter M und N hier ein Maß für die Phasenumwandlungsenthalpie bzw. -Entropie sind:

$$\Delta H = N \cdot \ln 10 \cdot R$$

und $\Delta S = -M \cdot \ln 10 \cdot R$

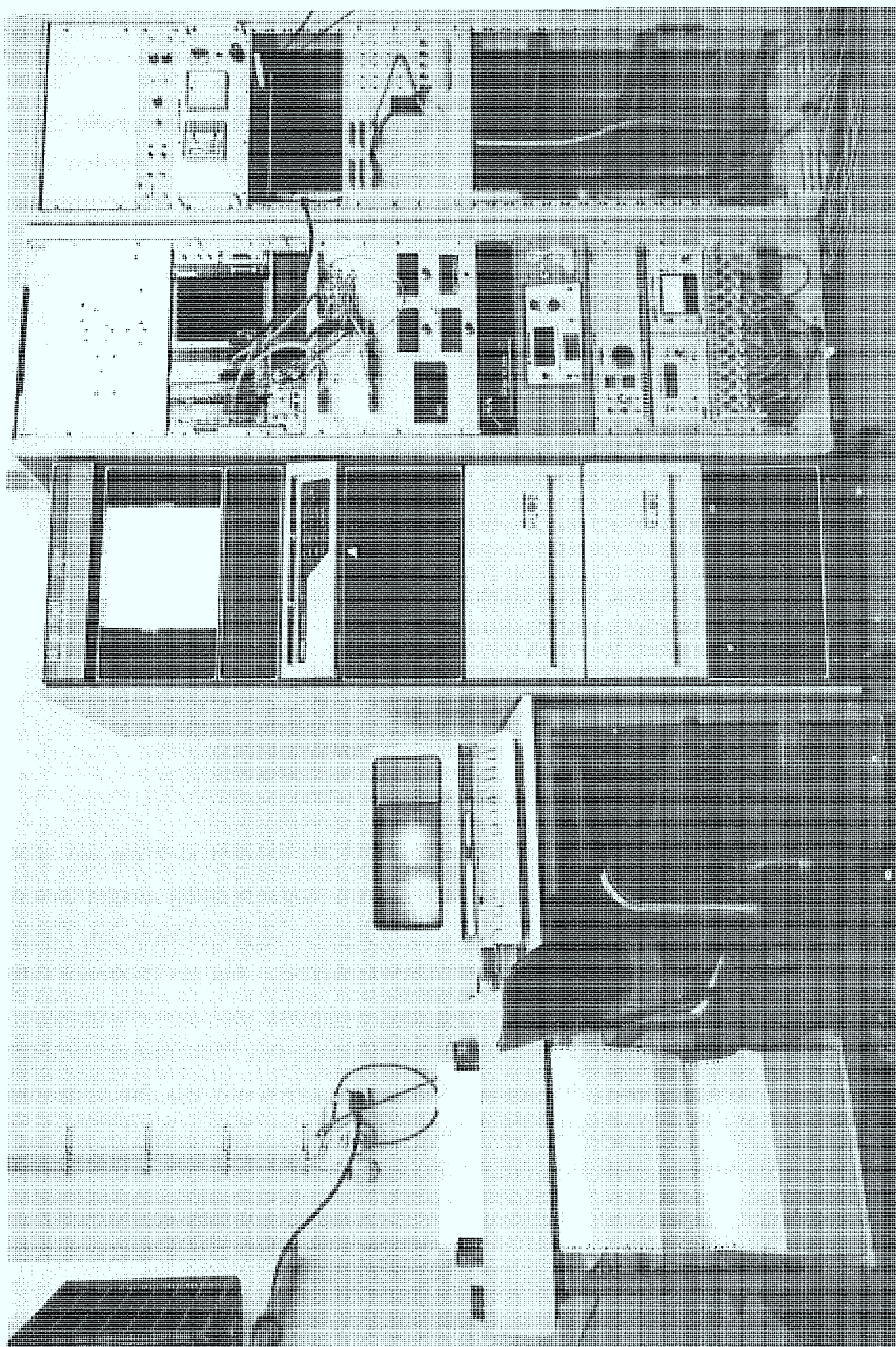


Abb. 25: Rechnersteuerung der automatischen Analysen- und Beladungsapparatur

Anhang:

Detaillierte Beschreibung der automatischen Beladungsapparatur

Es sollte eine Apparatur aufgebaut werden, mit deren Hilfe eine große Zahl von Proben von definiertem Metall-Wasserstoff-Verhältnis hergetellt werden kann. Weiterhin sollte es möglich sein, die bei Be- und Entladungen mit Wasserstoff auftretenden Meßgrößen zu erfassen, zu speichern und auszuwerten. Um Verunreinigungseffekte möglichst klein zu halten, sollte die Apparatur alle Eigenschaften einer Ultrahochvakuumanlage besitzen, zusätzlich aber, um einen weiten Konzentrationsbereich abzudecken, für Drücke bis 70 bar ausgelegt sein.

Um die Meßvorgänge reproduzierbar und möglichst wenig bedienungsintensiv zu machen, bot sich die Ankopplung an einen Prozeßrechner an. Die Aufgabe des Rechners umfaßt im wesentlichen vier Vorgänge:

- a) Regelung und Messung der Temperatur der Probe
- b) Regelung und Messung des Gasdrucks
- c) Steuerung (d.h. Öffnen und Schließen) der Ventile
- d) Auswertung (zum Teil graphische) der Meßergebnisse

A.1. Aufbau der Apparatur: (Abb. A1)

Zentralstück des Aufbaus ist die Beladungszelle. Es handelt sich um ein ultrahochvakuumdichtes Volumen bestehend aus einem doppelwandig ausgeführten V2A-Rohr, das durch einen CF35 Doppelschneidenflansch abgeschlossen ist. Hierin befindet sich am Flansch befestigt, ein Quarzröhrchen, das als Probenbehälter dient (Abb. A2). Zur Temperaturmessung und -regelung sind zum Außenraum zwei NiCr-Ni Thermoelemente durchgeführt. Die Heizung des Probenraums erfolgt über einen Molybdändraht, der um das Quarzrohr gewickelt ist. Die doppelwandige Ausführung der Beladungszelle dient dazu, diese durch Wasserdurchfluß zu kühlen, und so zu verhindern, daß sich die restliche Apparatur langsam durch Wärmeleitung aufheizt.

Um den Gasdruck in der Beladungszelle zu messen, können wahlweise verschiedene kapazitive Absolutdruckaufnehmer angebracht werden. Abhängig vom Druck wurden verwendet:

10^{-1}	-	70 bar	SETRA Serie 204
10^{-2}	-	5000 Torr	Barocel Typ 572A - 5000
10^{-3}	-	1000 Torr	Barocel Typ 572A - 1000
10^{-4}	-	100 Torr	Barocel Typ 572A - 100

Das Probenvolumen und die in der Abb. A1 stark durchgezogenen dargestellten Volumina sind bis zu einem Druck von 70 bar ausgelegt. Das Probenvolumen ist über einen CF 16 Doppelschneidenflansch an die Restapparatur angeschlossen. Das Ventil V7 dient zum Abschluß der Beladungszelle von der Restapparatur.

Um nun Wasserstoff (H_2) oder Deuterium (D_2) in die Beladungszelle einlassen zu können, muß in die Vorvolumina die sich zwischen den Ventilen V4 und V5 bzw. V1 und V2 befinden, ein bestimmter Anfangsdruck eingelassen werden. Die Vorvolumina bestehen aus 12 x 1 mm V2A-Rohren, und haben jeweils ein Volumen von etwa 33 cm^3 . Hieran angebracht sind wiederum jeweils ein kapazitiver Absolutdruckaufnehmer (SETRA Serie 204).

Der in den Vorvolumina aufgebaute Druck kann über die Ventile V2 bzw. V5 und V6 und V7 in das Probenvolumen eingelassen werden. Die Ventile sind durch 12 x 1 mm Rohre aus V2A-Stahl miteinander verbunden.

A.1.1. Expansionsvolumen

Um andererseits schon mit H_2 oder D_2 beladene Proben durch Aufheizung wieder zu entgasen, und den dabei entstehenden Druckanstieg zu messen, ist ein Expansionsvolumen von ca. 1 l Größe angebracht worden. Dies ist deshalb so groß gewählt worden, um bei einer Entgasung der Probe den Druckanstieg möglichst klein zu halten, so daß die Probe fast ihre gesamte Wasserstoffmenge abgeben kann, und erst bei sehr kleiner Konzentration ein Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas entsteht. So ist es möglich, durch ein- oder zweimaliges Ausgasen der Probe in das evakuierte Expansionsvolumen den gesamten Wasserstoffinhalt der Probe auszutreiben.

Der Druckanstieg im Expansionsvolumen wird mit Hilfe eines hochgenauen Kapazitätsmanometers (Meßbereich 0 - 100 Torr) bestimmt. Es handelt sich um eine Absolutdruckmeßzelle der Fa. Datametrics Typ Barocel 572 A. Das Expansionsvolumen kann über das Ventil V12 mit der Beladungszelle verbunden werden.

A.1.2. Abpumpen der Anlage

Um die gesamte Anlage oder Teile derselben in einen Ultrahochvakuumzustand versetzen zu können ($p \leq 10^{-8}$ mbar) ist ein Turbomolekularpumpstand der Fa. Pfeiffer (Saugvermögen 110 l/sec) über das Ventil V8 bzw. V9 mit der Anlage verbunden. Die Pumpe ist über das Ventil V9 direkt und über das Ventil V8 über eine Blende von 1 mm Durchmesser an die Anlage angeschlossen. Die Blende dient dazu, bei hohen Drücken ($p \geq 5$ bar), die Durchflußrate zu verringern, und so die Turbopumpe zu schonen.

A.2. Tritium-Apparatur

Eine zweite UHV-Apparatur, in der mit Tritium experimentiert wird, ist ebenfalls an den Rechner angeschlossen. Da diese Anlage in einem weit entfernten Labor im Kontrollbereich aufgebaut ist, mußte der Anschluß über eine 150 m lange Kabelstrecke durchgeführt werden, was jedoch problemlos gelang.

Bei dieser Apparatur handelt es sich um einen der oben beschriebenen Anlage sehr ähnlichen Aufbau, wobei jedoch als einziger Unterschied die automatische Betätigung der Ventile entfällt. Die Steuerung durch den Rechner beschränkt sich also auf Änderungen der Temperatur und Messung von Druck und Temperatur.

A.3. Meß- und Steuergeräte

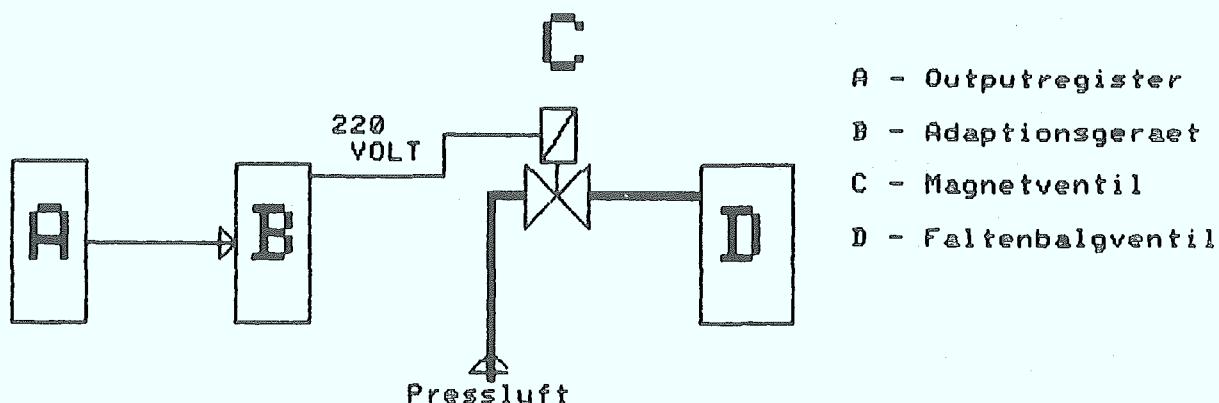
A.3.1. Ventile

Die verwendeten Ventile der Fa. NUPRO sind pneumatisch betätigte UHV-dichte Auf-Zu Faltenbalgventile, die für einen Maximaldruck von 70 bar ausgelegt sind.

Das Schließen dieser Ventile geschieht durch Federkraft, geöffnet werden sie durch Druckbeaufschlagung mit 6 bar Preßluft. Die notwendige Preßluft zum Öffnen eines Ventils wird aus dem Hausnetz entnommen und über ein Magnetventil der Fa. Asco Typ K8 320 A1 dem entsprechenden Faltenbalgventil zugeführt.

Die Magnetventile werden mit Hilfe eines im Zentrallabor für Elektronik gebauten Adaptionsergates mit der notwendigen Schaltspannung von 220 V versorgt.

Das Adaptionserät ist an ein TELEFUNKEN Output Register Typ MS PO 2 1230/1 angeschlossen, so daß über CAMAC jedes einzelne Ventil vom Rechner betätigt werden kann.



A.3.2. Druckmessung

Die Druckmessungen erfolgten grundsätzlich über Kapazitätsmanometer. An den Vorvolumina sind Absolutdruckmeßzellen des Typs SETRA Serie 204 angeschlossen. Der Druckbereich dieser Zellen liegt bei 0 - 1000 PSI $\hat{=}$ 0 - 69 bar bei einer Genauigkeit von 10^{-3} des Meßbereiches ($\hat{=}$ 1 PSI). Die Zellen liefern proportional zum Druck eine Gleichspannung von 0 - 10 Volt. An das Probenvolumen konnte wahlweise über eine CAJON-Verschraubung vier verschiedene Druckmeßzellen angebracht werden:

Für Drücke bis 70 bar:

SETRA-Zelle 204A, 0 - 1000 PSI

$\hat{=}$ 0 - 69 bar, Genauigkeit 70 mbar

Für Drücke bis 5000 Torr:

BAROCEL Typ 572A - 5000 T,

0 - 5000 Torr, Genauigkeit 0,5 Torr

Für Drücke bis 1000 Torr

BAROCEL Typ 572A - 1000 T

0 - 1000 Torr, Genauigkeit 0,1 Torr

Für Drücke bis 100 Torr:

BAROCEL Typ 572A - 100 T

0 - 100 Torr, Genauigkeit 0,01 Torr

Jede dieser Druckmeßzellen liefert proportional zum Druck ein Analogsignal von 0 - 10 Volt, das zur Meßwerterfassung diene.

A.3.3. Temperaturmessung

Die Temperatur der Probe wird durch ein NiCr-Ni Thermoelement gemessen und mittels eines Temperaturmeß- und Anzeigegerätes der Fa. MAWITHERM Typ 206 angezeigt. Dieses Gerät liefert proportional zur Temperatur eine Analogspannung von 0 - 10 Volt (1 mV/0,1 °C) mit einer Genauigkeit von etwa 1 %.

A.3.4. Temperaturregelung

Das Heizen des Probenvolumens erfolgt, wie in Kapt. A.1. beschrieben, durch einen auf ein Quarzglasröhrchen gewickelten Molybdändraht. Die Heizleistung wird mit Hilfe eines PID-Reglers der Fa. EUROTHERM Typ 093 geregelt. Dieser Regler erhält als Regelinformation die Spannung eines NiCr-Ni-Thermoelements, das in der Nähe der Heizwicklungen befestigt ist (siehe Abb. A2). Der Regler kann extern durch die Vorgabe einer Gleichspannung im Bereich 0 - 10 Volt programmiert werden (0 - 10 Volt = 0 - 1000 °C).

A.3.5. Digitalvoltmeter

Um die Gleichspannung der vier verwendeten Kapazitätsdruckmeßzellen genau zu messen, ist ein 5 1/2 stelliges Digitalvoltmeter der Fa. RACAL DANA Typ 5100 installiert. Das Gerät besitzt einen BCD-Datenausgang.

A.3.6. Meßstellenumschalter

Die vier zu messenden Gleichspannungen der Druckmeßzellen sind über einen Meßstellenumschalter der Fa. BURSTER Typ 1634 an das DANA-Digitalvoltmeter angeschlossen. Der Meßstellenumschalter hat 24 Schaltmöglichkeiten und ist "modulo 4" verdrahtet, d.h. bei fortlaufender Umschaltung ist die Meßreihenfolge auf dem Digitalvoltmeter: 1,2,3,4,1,2,3,4 ... 1,2,3,4. Der Meßstellenumschalter läßt sich durch kurze Gleichspannungspulse (20 msec, 5 V) extern schrittweise umschalten.

A.3.7. Vordruckmessung

Die Messung des Vordrucks an der Vorpumpe erfolgt mit Hilfe einer Pirani-Meßröhre der Fa. BALZERS Typ 010 mit zugehörigem elektronischen Konvertierungsgerät. Das Prinzip der Pirani-Meßröhre beruht auf der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Das Anzeigegerät liefert für den Anzeigebereich von 10^{-4} - 1000 mbar eine Analogspannung von 0 - 10 Volt.

A.3.8. UHV-Druck Messung

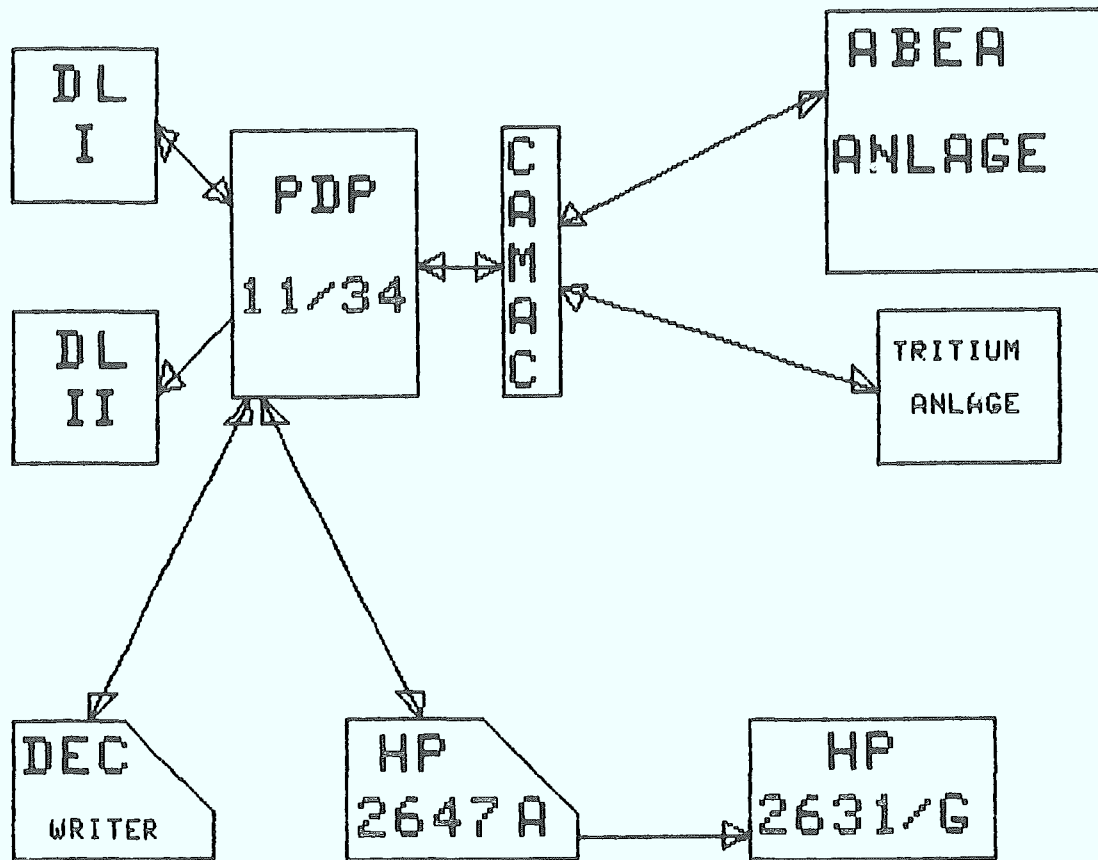
Drücke, die kleiner als 10^{-4} mbar sind, werden über der Turbomolekularpumpe mit Hilfe einer Bayard-Alpert Röhre und zugehörigem elektronischen Anzeige- und Auswertegerät der Fa. BALZERS Typ IMG 070 gemessen. Das Gerät liefert proportional zum Druck von 10^{-10} bis 10^{-4} mbar eine Analogspannung von 0 - 10 Volt.

Das Prinzip der Bayard-Alpert Röhre beruht auf folgendem Effekt:

Durch Stoß mit beschleunigten Elektronen, die durch Glühemission erzeugt worden sind, werden Gasatome ionisiert. Die Ionen werden durch eine Saugspannung auf einen Ionenfänger gezogen, wodurch der Ionenstrom gemessen werden kann. Dieser ist unter bestimmten Voraussetzungen proportional dem Gasdruck an der Röhre.

A.4. Rechner Konfiguration

Das Rechnersystem besteht aus einer PDP 11/34-Zentraleinheit der Fa. Digital mit 128 Kilo-Worten Memory, sowie zwei DL01-Plattenlaufwerken, einem DEC-Writer und einem Graphischen Display HP 2647 A der Fa. Hewlett-Packard. Ein Diagramm der Konfiguration ist in Abb. A3 zu sehen.

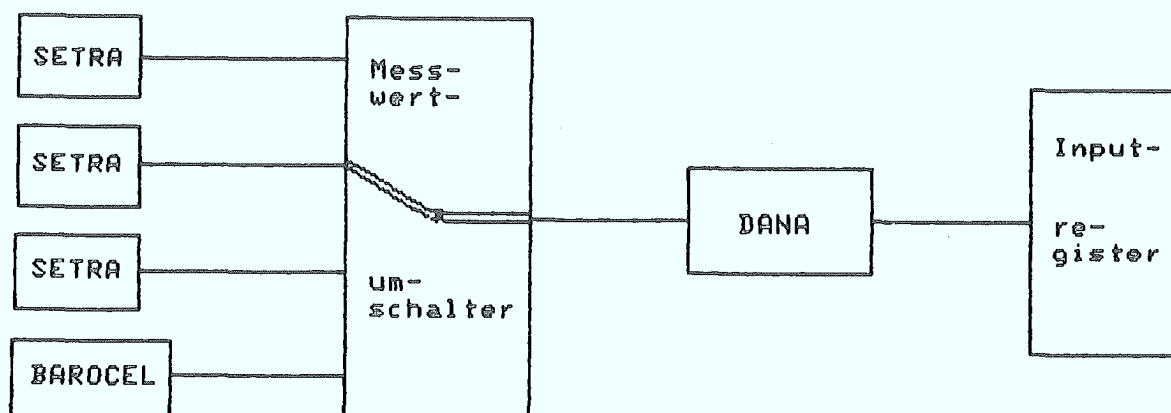


A.5. Anschluß: Experiment-Rechner

Um den Rechner vom Typ PDP 11/34 möglichst universell einsetzen zu können, wurde ein CAMAC-Interface in das System integriert. Dies bietet universelle Möglichkeiten der Steuerung und Datenerfassung und des Anschlusses weiterer Experimente. Im folgenden soll der Anschluß einiger wichtiger Meßinstrumente beschrieben werden.

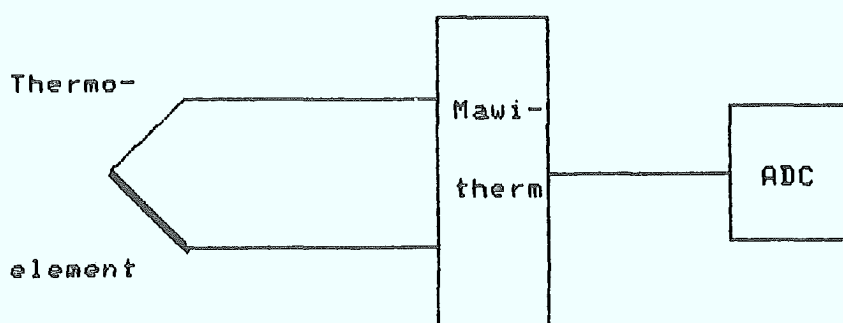
A.5.1. Druckauslesung

Die Ausgangsspannung der vier Kapazitätsmanometer (0 - 10 Volt) wird über den Meßstellenumschalter auf das Digitalvoltmeter geleitet. Die vier Zellen können nacheinander durch Umschalten des Meßstellenumschalters abgefragt werden. Das Digitalvoltmeter besitzt einen BCD-Datenausgang, der mit dem TELEFUNKEN Parallel Input Register Typ MS PI 1 1230/1 verbunden ist. Die Daten werden im Abstand von ca. 300 msec übernommen und abgelegt.



A.5.2. Temperaturansteuerung

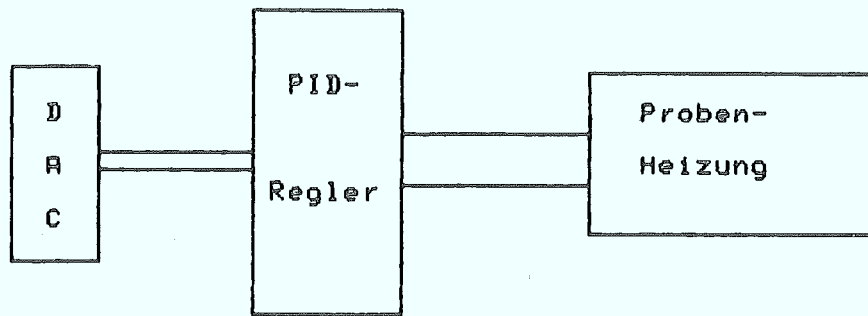
Das Meßthermoelement (NiCr-Ni), das die Proben-temperatur mißt, ist an ein Temperaturmeßgerät der Fa. MAWITHERM Typ 206 angeschlossen. Dieses Gerät liefert für einen Temperaturbereich von 0 - 1000 °C eine Analogspannung von 0 - 10 Volt (1 mV/0,1 °C). Diese Analogspannung ist direkt mit einem der Eingänge des JOERGER ADC Typ AMI verbunden.



A.5.3. Regelung der Proben-temperatur

Die Heizung des Proben-volumens erfolgt über einen PID-Regler der Fa. EURO-THERM Typ 093.

Der Regler erhält vom KINETICS DAC Typ 3112 eine Vorgabespannung im Bereich von 0 - 10 Volt und regelt proportional zu dieser Spannung eine Temperatur von 0 - 1000 °C ein.



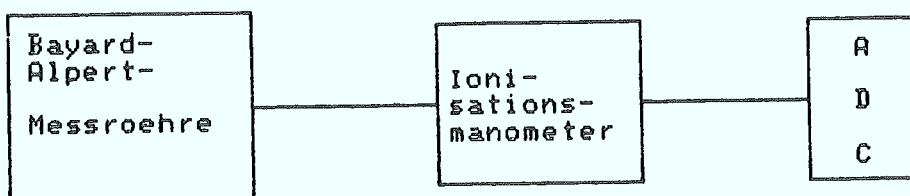
A.5.4. Vordruckmessung

Der von der Vorpumpe erzeugte Druck wird mit Hilfe einer Pirani-Meßröhre gemessen. Das Anzeigegerät liefert eine Analogspannung von 0 - 10 Volt für den Druckbereich von 10^{-4} bis 1000 mbar. Diese Spannung ist wiederum direkt am JOERGER ADC angeschlossen, und kann so über CAMAC ausgelesen werden.



A.5.5. UHV-Druck Messung

Der UHV-Druck wird über der Turbopumpe mittels einer Bayard-Alpert Röhre gemessen, die an ein Ionisationsmanometer der Fa. BALZERS Typ IMG 070 angeschlossen ist. Die von diesem Gerät gelieferte Analogspannung von 0 - 10 Volt für den Druckbereich von 10^{-11} bis 10^{-4} mbar ist direkt an den JOERGER ADC angeschlossen.



A.6. Betriebssystem und Software

Als Betriebssystem der vorliegenden Apparatur wurde das von der Fa. Digital angebotene System RSX 11 M Version 3.1 gewählt. Dies bot folgende Vorteile:

- a) Das Betriebssystem ist ein Real-Time System, so daß mehrere anfallende Vorgänge parallel abgearbeitet werden können.
- b) Das System bietet die Möglichkeit, mehrere Experimente anzuschließen und läßt die Verwendung durch mehrere Benutzer zu.
- c) Das System kann sowohl als Prozeßsteuerungssystem als auch als Entwicklungssystem von Anwendersoftware dienen.

Beim vorliegenden Experiment war verlangt, Programmentwicklung und Versuchsablaufsteuerung parallel anzubieten, was beim RSX 11 M-System möglich ist. Außerdem ist geplant, weitere, ähnlich strukturierte Experimente anzuschließen.

Die vom System angebotenen Programmiersprachen FORTRAN IV, BASIC und der MACRO 11 Assembler sind für die gesamte Programmentwicklung fundamentale Hilfsmittel.

FORTRAN IV	:	Programmsystem zur Datenerfassung und Steuerung
ASSEMBLER	:	Driver, Handler, Konvertierungsprogramme
BASIC	:	Testprogramme

Ein sehr wichtiger Faktor ist bei einem Multi-User System die Synchronisierung aller Aktivitäten im Rechner. Gleichzeitig laufende Programme müssen zusätzlich zu jedem Zeitpunkt eine Bearbeitung externer Interrupts ohne meßbare Zeitverzögerung zulassen.

RSX 11 M bietet hierfür das Synchronisationskonzept der EVENT-FLAGS und die Systemaufrufe wie SEND, RECEIVE, SET FLAG, DECL FLAG and WAIT FLAG an. Mit diesen Hilfsmitteln ließ sich ein System aufbauen, bei dem jeder Benutzer, jedes Experiment den Eindruck gewinnen muß, allein vom Rechner jederzeit bedient zu werden. Bei der Programmentwicklung haben die RSX 11 M UTILITIES erhebliche Arbeitserleichterung geboten:

PIP	EDI	LBR	MAC	FOR	BAS	DMP	ODT
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A.6.1. Systemgenerierung

Bei der Systemgenerierung RSX 11 M V3.1 wurde eine optimale Anpassung der Hardware-Konfiguration und der zu erwartenden Software-Belastung des Rechners angestrebt. Das Quell-Betriebssystem wurde auf drei Plattenspeichern (RL01) geliefert.

- a. Mapped System Object Disc (MAPSYS)
- b. Utility Object Disc (RLUTIL)
- c. FORTRAN

Vor der Systemgenerierung wurden die Quellplatten mit folgenden Kommandos kopiert:

```
MCR  INS [1,54]BOO
MCR  BOO[1,54]DSCSYS
DSC  DL0:/VEC = 160
DSC  DL1:/VE = DL0:
```

Im folgenden Abschnitt einige Erläuterungen zur Systemgenerierung:

MAPPED SYSTEM: Der Adressierungsbereich ist größer als 32 K Worte. Über die Memory-Management-Unit (KT-11) werden 128 K Worte adressiert.

CHECKPOINTING: Das Betriebssystem verwaltet nach Prioritäten den Ablauf mehrerer Programme in den gleichen Kernspeicherbereichen.

CONNECT TO INTERRUPT: Es soll die Möglichkeit gegeben werden, zu einem späteren Zeitpunkt Geräte über einen vom System angebotenen Interrupt-Vector mit einer HANDLER Task zu verbinden. Die höchste Interruptadresse wurde mit 774 angegeben.

USER ORIENTED TERMINAL DRIVER: Dieser Terminal-Driver wurde gewählt, weil er den meisten zu erwartenden Ansprüchen aller Anwendungen entspricht. Der Terminal-Driver wurde modifiziert, um das HP 2647 A Terminal mit einigen Zusatzfunktionen zu integrieren.

Zeitmarken mit Hilfe der Netzfrequenz:

Das System bietet die Möglichkeit, relativ genaue Zeitpunkte zu markieren. Das minimal zu programmierende Zeitintervall beträgt einen TIC, d.h. 20 m sec. Zusätzlich kann in Einheiten von Sekunden, Minuten und Stunden der Rechner zu Aktivitäten angestoßen werden.

RL01 DISC CONTROLLER: Der Device-Driver für zwei RL11 Plattenlaufwerke wurde integriert.

DL11 LINE INTERFACES: Als Interfaces für die Ein-Ausgabeterminals wurden zwei DL11 Line-Interfaces integriert.

1 DEC Writer 120 Zeichen pro Zeile. 300 BAUD
1 HP 2647 A 80 Zeichen pro Zeile. 9600 BAUD
 - System Konsole -

Aufteilung des Memory:

PAR Ausdruck:

```
>PAR
LDR      000000 000000 MAIN TASK
FCP      120000 030000 MAIN TASK
MCR      150000 010000 MAIN TASK
GEN      160000 200000 MAIN SYS
          160000 010000 SUB  (...SYS)
USER     360000 270000 MAIN SYS
          360000 002600 SUB  (CAMA  )
          366600 002000 SUB  (INT24 )
INT1     650000 004000 MAIN SYS
          650000 002000 SUB  (DAH1  )
INT2     654000 004000 MAIN SYS
          654000 002000 SUB  (DAH2  )
EXCOM1   660000 020000 MAIN COM
EXCOM2   700000 020000 MAIN COM
EXCOM3   720000 020000 MAIN COM
EXCOM4   740000 020000 MAIN COM
EXPAGE   760000 020000 MAIN DEV
```


FCP-	Partition:	Adresse	20 K. Länge	6 K (Worte)
MCR-	Partition:	Adresse	26 K. Länge	2 K (Worte)
GEN-	Partition:	Adresse	28 K. Länge	32 K (Worte)
USER	Partition:	Adresse	60 K. Länge	46 K (Worte)
INT1	Partition:	Adresse	106 K. Länge	1 K (Worte)
INT2	Partition:	Adresse	107 K. Länge	1 K (Worte)
ESCOM1	Partition:	Adresse	108 K. Länge	4 K (Worte)
EXCOM2	Partition:	Adresse	112 K. Länge	4 K (Worte)
EXCOM3	Partition:	Adresse	116 K. Länge	4 K (Worte)
EXCOM4	Partition:	Adresse	120 K. Länge	4 K (Worte)
EXPAGE	Partition:	Adresse	124 K. Länge	4 K (Worte)

Die GEN-Partition ist für die Utility-Programme vorgesehen (d.h. Programmentwicklung).

In der USER-Partition sollen die Experimentprogramme laufen (ABEA - TRIT - Initialisierungs-Auswerte-Protokollprogramme).

INT1 bietet der Interrupt-Routine I Platz. (ABEA-Anlage)

INT2 bietet der Interrupt-Routine II Platz. (TRIT-Anlage)

EXCOM1 : Daten COMMON für ABEA

EXCOM2 : Daten COMMON für TRIT

EXCOM3 : Daten COMMON für die Abbildung aller Zustände

EXCOM4 : Daten COMMON für die Auswertung

EXPAGE : Reserviert für CAMAC-Adressen

A.6.2. SOFTWARE

C A M A C - S O F T W A R E

Das gesamte CAMAC Software-Paket wurde nach den Gesichtspunkten einfacher Durchschaubarkeit, flexibler Gestaltung und modularer Technik aufgebaut. Dabei entwickelte sich von Ausbau- zu Ausbaustufe ein immer komfortableres Programmierungssystem.

Während man in der ersten Ausbaustufe ein CAMAC-Modul mit seiner Adresse, Subadresse, CAMAC-Funktion, Bitweite, Synchronisierungs-Flag und eventuell mehr Angaben ansprechen mußte, genügen bei der letzten Ausbaustufe ausschließlich von FORTRAN Programmen abgesetzte CALLS mit symbolischer Funktionsaussage.

Ein Beispiel für den selben CAMAC Aufruf in der tiefsten und höchsten Programmierebene.

Lesen eines bestimmten ADC's:

a) Tiefste Ebene

CALL CAMAC (IRWC, ICFU, ILSD, IMOD, ICOM, IFLA, IDAT, IEXP, NADC)

Parameter:	IRWC	READ, WRITE, oder CNTR
	ICFU	CAMAC Funktion
	ILSD	24 oder 16 bit Datentransfer
	IMOD	Modulnummer im CRATE (Stationsnummer)
	ICOM	Anzusprechender COMMON-Bereich
	IFLA	Synchronisations-Flag
	IDAT	Daten (1 bzw. 2 Worte)
	IEXP	Experimentbezeichnung
	NADC	Nummer eines ADC's

b) Höchste Ebene

CALL ADCN (NUAD, EXPE)

Parameter:	NUAD	Nummer eines ADC's
	EXPE	Experimentbezeichnung

Erstellung der External Page Software

Die Programmierung der CAMAC Hardware geschieht über die External Page. Von 124 K bis 128 K hat das System einen Adressierungsbereich für die CAMAC Hardware-Adressen vorgesehen. Dieser Bereich geht als normales Memory verloren. Man kann sagen, CAMAC wird wie ein spezieller Memory-Bereich behandelt.

Bei der Systemgenerierung wurde eine Partition für die External Page mit folgender Anweisung angelegt:

```
SET/MAIN = EXPAGE: 7600 : 200 : DEV
```

Adressbereich 124 K bis 128 K. Das Partition Attribut DEV legt diese Partition als DEVICE-Partition aus.

External - Page - Assembler - Programm

```
.CSECT  EXPAGE  
.BLKB   17700  
.END
```

Dieses Programm wird mit dem MACRO 11 ASSEMBLER übersetzt.

```
MCR >MAC  EXPAGE, EXPAGE = EXPAGE
```

Der OBJECT-FILE wird vom TKB wie folgt verarbeitet:

```
MCR > TKB  
TKB > DL : EXPAGE/PI, TI : ,DL : EXPAGE/-HD = 3,1 EXPAGE  
TKB > /  
ENTER OPTIONS:  
TKB > PAR = EXPAGE  
TKB > STACK = 0  
TKB > //
```

Die Expage-Task muß wie folgt installiert werden:

```
INS DL : [1,1] EXPAGE/PAR = EXPAGE
```

Die Expage Task kann wie ein COMMON-Bereich aufgefaßt werden, den nur privilegierte TASKS lesen und schreiben können.

A.6.2.1 Beschreibung der CAMAC TASK

Die CAMAC Task läßt sich in fünf Funktionsblocks einteilen:

I.

WARTE
STATUS

II.

DEKODIERUNG

III.

CAMAC ZUGRIFF
UEBER EXTERNAL PAGE

IV.

CAMAC DATEN IN
COMMON BEREICHE

V.

SYNCHRONISIERUNG
UEBER SYSTEM FLAG

Auf den folgenden Seiten sind die fünf Blocks als Listing mit einigen Erläuterungen abgebildet.

Teil I

```

;      CAMA STELLT DIE ALLEINIGE ZENTRALE TASK DAR, DIE
;      UEBER DIE EXTERNAL PAGE AUF DIE CAMAC HARDWARE
;      ZUGREIFT.
;
;      FROM SYSTEM: RBUF (1) = NAME DER SEND-TASK 1.
;                  RBUF (2) = NAME DER SEND-TASK 2.
;
;      VERSORGUNG:
;      *****
;      0, 1, 2      WBUF (1) = READ, WRITE, CNTR CODE
;                  WBUF (2) = CAMAC FUNCTION
;      0, 1        WBUF (3) = 16 BZW. 24 BIT TRANSFER
;                  WBUF (4) = CAMAC MODUL ADRESSE
;                  WBUF (5) = DATEN-BUFFER - READ -
;                  WBUF (6) = Q-TEST CODE
;                  WBUF (7) = FEHLER-FLAG
;                  WBUF (8) = SYNC-FLAG
;                  WBUF (9) = INTEGER HW
;                  WBUF (10) = INTEGER LW
;                  WBUF (11) = VORLAEUFIG FREI
;                  WBUF (12) = VORLAEUFIG FREI
;                  WBUF (13) = VORLAEUFIG FREI
;
;
;      .TITLE      CAMA ZENTRUM
;
;      .MCALL      SDAT$, SPND$$, RCVD$$, SETF$, DECL$$
;      .MCALL      EXIT$$, RSUM$, DIR$, WTSE$, CLEF$
;      .MCALL      QIO$$C, CLEF$$, SETF$$
;
;      .NLIST      BEX
;
CAMA:
      SPND$$

EMPF:  RCVD$$      , $RBUF
      TST          $DSW
      BLT          CAMA

```

Die Task suspendiert sich (SPND\$\$). Das Betriebssystem aktiviert die Task, sobald ein anderes Programm Daten an diese schickt. Der Befehl RCVD\$\$ bewirkt die Übernahme des SEND-Datenpuffers. Während der Laufzeit der CAMAC Task werden alle Programme, die weitere Anforderungen an die CAMAC Task haben vom RSX 11 M in eine Warteschlange eingereiht. Sobald Zeit vorhanden, arbeitet die CAMAC Task diese wartenden Programme mit den letzten drei Befehlen dieses Blocks ab.

TEIL II

```

;      ****
;      ADDRESS - D E C O D E R
;      ****

      MOV      WBUF      ,R0      ;READ, WRITE, CNTR
      ASL      R0
      ASL      R0
      TST      WBUF+4
      BEQ      L1
      INC      R0
      INC      R0

L1:      MOV      WBUF+6      ,R1      ;WELCHES CAMAC MODUL
      DEC      R1
      ASL      R1
      MOV      ADTA(R0)      ,R2
      MOV      MOAD(R1)      ,R3
      CMP      R0      ,#10
      BNE      L2
      BIC      #177740      ,WBUF+2
      BR      L3
L2:      BIC      #177770      ,WBUF+2
L3:      MOV      R3      ,R4
      BIC      #1777      ,R4
      ADD      #1400      ,R4

      TST      R0
      BEQ      MG1
      CMP      R0      ,#2
      BEQ      MG2
      CMP      R0      ,#4
      BEQ      MG3
      CMP      R0      ,#6
      BEQ      MG4
      CMP      R0      ,#10
      BEQ      MG5

MG1:      MOV      R4      ,4(R2)
      MOV      R3      ,10(R2)
      MOV      WBUF+2      ,6(R2)
      BR      ALSPR

MG2:      MOV      R4      ,4(R2)
      MOV      R3      ,12(R2)
      MOV      WBUF+2      ,6(R2)
      BR      ALSPR

MG3:      MOV      R4      ,4(R2)
      MOV      R3      ,12(R2)
      MOV      WBUF+2      ,6(R2)
      BR      ALSPR

MG4:      MOV      R4      ,4(R2)
      MOV      R3      ,12(R2)
      MOV      WBUF+2      ,10(R2)
      BR      ALSPR

```

```
MGS:    MOV     R4      ,4(R2)
        MOV     R3      ,6(R2)
        MOV     WBUF+2  ,10(R2)
        BR      ALSPR

ALSPR:   JMP     @ADTA(R0)      ; >>> READ, WRITE, CNTR
```

Erläuterungen zum Teil II

In diesem zweiten Teil werden sämtliche CAMAC Parameter aus dem Empfängerpuffer (RBUF: .BLKW 15. s.u.) übernommen und dekodiert. Neben der CAMAC Modul Adresse wird der auszuführende CAMAC Code entschlüsselt (READ, WRITE oder CNTR), die CAMAC Funktion und die Bitbreite des Datentransfers festgestellt. Weiterhin versorgt dieser Programmabschnitt den Teil III mit den verlangten Unterprogrammparametern.

Teil III

```
      ; *****
      ; C A M A C FUNCTION BLOCKS
      ; *****

R16Q:  JSR      R5      ,RQ
        .WORD   A
        .WORD   F
        .WORD   A
        .WORD   WBUF+20
        .WORD   PUCO

        JMP     PUCO

R24Q:  JSR      R5      ,RMQ
        .WORD   A
        .WORD   F
        .WORD   WBUF+22
        .WORD   A
        .WORD   PUCO

        JMP     PUCO
```

```

W16Q:      JSR      R5      ,WQ
           .WORD    A
           .WORD    F
           .WORD    WBUF+20
           .WORD    A
           .WORD    SYNC

           JMP      SYNC

W24Q:      JSR      R5      ,WMQ
           .WORD    A
           .WORD    WBUF+20
           .WORD    F
           .WORD    A
           .WORD    SYNC

           JMP      SYNC

COQ:       JSR      R5      ,CQ
           .WORD    A      ,&176000+1400
           .WORD    A
           .WORD    F      ,&37
           .WORD    SYNC

           JMP      SYNC

```

Dieser Programmabschnitt enthält die Aufrufe der Unterprogramme, die ihrerseits mit Hilfe direkter Adressierung der CAMAC-Geräte über die EXTERNAL PAGE den Datenaustausch zwischen CAMAC Task und CAMAC Hardware durchführen.

Teil IV

```

PUCO:      MOV      WBUF+10 ,R0
           DEC      R0
           ASL      R0
           ASL      R0
           MOV      FOCO(R0) ,SENDE+2
           MOV      FOCO(R0) ,ACTI+2
           TST      (R0)+
           MOV      FOCO(R0) ,SENDE+4
           MOV      FOCO(R0) ,ACTI+4
           INC      WBUF+16
           MOV      WBUF+16 ,WAFL+2
           MOV      WBUF+16 ,CLFL+2

```

```

;          ****
;          ACTIVIERE COMMON TASK
;          ****

WRCO:      DIR$      #SENDE
           DIR$      #ACTI
           DIR$      #WAFL
           DIR$      #CLFL

           DEC        WBUF+16
           JMP        SYNC
```

Im vierten Teil der CAMAC Task werden die aus CAMAC gelesenen Werte im geforderten COMMON abgelegt. Hierzu wird mit einem SEND Aufruf pro COMMON die entsprechende Verwaltungs-Task mit Übergabe der Parameter wie CAMAC Daten und Synchronisierungs-FLAG aufgerufen. Die CAMAC Task wartet auf die Fertigmeldung der aktivierten Verwaltungs-Task.

Teil V

```

SYNC:      MOV        WBUF+16 ,FLAG+2

           DIR$      #FLAG
           DECL$S

           JMP        EMPF
```

Der letzte Teil synchronisiert die CAMAC Task mit den aufrufenden Tasks. (EVENT-FLAG Mechanismus).

Umseitig sind die abschließenden Parameter und Tabellenfelder abgedruckt.

PARAMETER- und TABELLEN FELDER der CAMAC TASK

```
;      *****
;      DATEN-FELDER
;      *****

RBUF:  .BLKW    15.
      WBUF = RBUF+4

A:      .WORD    0          ; DUMMY CAMAC ADR
F:      .WORD    0          ; DUMMY CAMAC FUNCTION

ADTA:   .WORD    R16Q        ; EINSPRUNG-TABELLE
      .WORD    R24Q
      .WORD    W16Q
      .WORD    W24Q
      .WORD    COQ
      .WORD    0

;      *****
;      SYSTEM-AUFRUFE MIT FREIEN PARAMETERN
;      *****

SENDE:  SDAT$    FOCO,WBUF
ACTI:   RSUM$    FOCO
FLAG:   SETF$    FLAG
WAFL:   WTSE$    WAFL
CLFL:   CLEF$    CLFL

;      *****
;      C O M M O N - TASK TABELLE
;      *****

FOCO:   .RAD50    /VEC1/
      .RAD50    /VEC2/
      .RAD50    /VEC3/
      .RAD50    /VEC4/
      .RAD50    /VEC6/
      .RAD50    /VEC6/
      .RAD50    /VEC7/
      .RAD50    /VEC8/
      .WORD      0
```

```

; *****
; C A M A C - ADRESSEN
; *****

MOAD: .WORD 166040 ;BORER D.W. DISPLAY (1)
      .WORD 166100 ;TELEFUNKEN PIR I (2) ABEA
      .WORD 166140 ;TELEFUNKEN POR I (3) ABEA
      .WORD 166200 ;KINETIC D A C 1 (4) ABEA
      .WORD 166202 ; D A C 2 (5) ABEA
      .WORD 166204 ; D A C 3 (6) ABEA
      .WORD 166206 ; D A C 4 (7) ABEA
      .WORD 166210 ; D A C 5 (8) ABEA
      .WORD 166212 ; D A C 6 (9) TRIT
      .WORD 166214 ; D A C 7 (10) TRIT
      .WORD 166216 ;KINETIC D A C 8 (11) TRIT
      .WORD 166240 ;TELEFUNKEN PIR II (12) TRIT
      .WORD 166300 ;TELEFUNKEN POR II (13) FREI
      .WORD 166340 ;JOERGER ADC I (14 -30) FREI
      .BLKW 16. ;PLATZ FUER 16 ADC'S FREI
      .WORD 166400 ;JOERGER ADC II 1 (31) ABEA
      .WORD 166402 ; ADC II 2 (32) ABEA
      .WORD 166404 ; ADC II 3 (33) ABEA
      .WORD 166406 ; ADC II 4 (34) ABEA
      .WORD 166410 ; ADC II 5 (35) ABEA
      .WORD 166412 ; ADC II 6 (36) ABEA
      .WORD 166414 ; ADC II 7 (37) ABEA
      .WORD 166416 ; ADC II 8 (38) ABEA
      .WORD 166420 ; ADC II 9 (39) ABEA
      .WORD 166422 ; ADC II 10 (40) ABEA
      .WORD 166424 ; ADC II 11 (41) TRIT
      .WORD 166426 ; ADC II 12 (42) TRIT
      .WORD 166430 ; ADC II 13 (43) TRIT
      .WORD 166432 ; ADC II 14 (44) TRIT
      .WORD 166434 ; ADC II 15 (45) TRIT
      .WORD 166436 ; ADC II 16 (46) TRIT

      .END CAMA

```

Durch Erweiterung oder Modifizierung kann gänzlich andere CAMAC Hardware angesprochen werden.

Über die External Page lassen sich zur Zeit zwei CAMAC CRATES ansprechen. Die maximale Datenrate über die CAMAC Task beträgt ca. 50 Zyklen pro Sekunde (Memory - CAMAC Hardware).

Anmerkung:

Wie später beschrieben, lassen sich Interrupts von CAMAC sehr leicht verarbeiten und bieten auf die Art der Interruptverarbeitung eine wesentlich bessere Zykluszeit. (Die Zykluszeit ist abhängig von der Länge der INTERRUPT-SERVICE ROUTINE).

A.6.3. CAMAC-Interrupt-Routinen

Eine sehr wichtige Möglichkeit, die das Betriebssystem bietet, ist der Einbau von Interrupt-Möglichkeiten. Dies beinhaltet folgenden Vorgang:

1. Ein bestimmtes Ereignis (z.B. ein bestimmter Puls) tritt an einem CAMAC-Modul auf.
2. Ein zu diesem Vorgang gehöriges Programm wird angestoßen und läuft sofort mit höchster Priorität ab, wobei alle anderen Programme für die Zeit dieser Aktion gestoppt werden.
3. Nach Ablauf dieser Aktion werden alle weiteren Programme weiter bearbeitet.

Zur Zeit sind drei Interrupt-Programme implementiert. Zwei davon erzeugen jeweils im Abstand von 300 msec einen Interrupt. Hierdurch werden die BCD-Ausgänge zweier Digitalvoltmeter ausgelesen. Zur Erläuterung eines Interrupt-Service-Programms soll folgendes Beispiel dienen:

Teil I

```
DAH1 BEARBEITET DIE INTERRUPTS VOM DANA ANS PIR1
DIE INTERRUPT DATEN WERDEN IN EXCOM3 ABGELEGT- KOPA1 (27-28
MESSWERTERFASSUNG DER A B E A = ANLAGE (TEMPERATUR)
```

```
.MCALL CINT$,EXIT$$, QIOW$, DIR$, WTSE$$, CLEF$$
```

```
LUN.TT = 5
```

```
EFN.TT = 2
```

```
EFN.WF = 1
```

```
$DAH1: DIR$      #HELLO                ;MSG: INTER. CONNECTED
```

```
DIR$      #CINT                ;CONNECT TO INTERRUPT
```

```
BCS      ERR1
```

```
WARTE: WTSE$$  #EFN.WF ;WAIT FOR DANA BUFFER COMPLETE
```

```
CLEF$$  #EFN.WF ;CLEAR FLAG
```

```
MOV      BUFF      ,ABEA+84.
```

```
MOV      BUFF+2     ,ABEA+86.
```

```
JMP      WARTE
```

```
DIR$      #DISCON
```

```
DIR$      #BYE
```

```
EXIT$$
```

```
ERR1:  MOV    #1      ,R0      ;ERROR #1
        MOV    $DSW    ,R1
        IOT

HELLO:  QIOW$    IO.WLB,LUN.TT,EFN.TT,,,,<BU1,LA1>
BYE:    QIOW$    IO.WLB,LUN.TT,EFN.TT,,,,<BU2,LA2>

CINT:   CINT$    $VECTR,$BASE,$DAISR,$DAEDI,PR4
DISCON: CINT$    $VECTR,0,0

        .NLIST  BEX
BU1:    .ASCII  <15><12>/A B E A  DANA-INPUT CONNECTED/
        LA1=.-BU1
BU2:    .ASCII  <15><12>/A B E A  DANA-INPUT DISCONNECTED/
        LA2=.-BU2
        .EVEN
        .LIST  BEX

ABEA:   .PSECT  EXP3,GBL,DVR,D
        .BLKW   80.
        .CSECT
```

Im ersten Teil des Programms wird die Verbindung zwischen Hardware-Interrupt und ISR hergestellt. Außerdem sind Meldungen über erfolgreiche bzw. mißglückte Interruptverbindungen vorgesehen. Sobald die ISR angebunden ist, geht dieser erste Teil in einen Wartestatus. Er wartet auf eine Local Flag, die bei Auftreten eines Interrupts von der eigentlichen ISR gesetzt wird. Anschließend speichert Teil I den aus dem PIR ausgelesenen Wert im Daten-COMMON EXP3 ab und geht wieder in den Wartestatus.

Teil II

```

;*****
$BASE:                                     ;BASE ADDRESS
;*****

        CSR = 167400
        PIR = 166100

TSKTCB: .WORD    0                ;TCB ADDRESS OF TASK

;      ENABLE / DISABLE ROUTINE
;      *****

$DAEDI: .BCS      20$
        BIS       #40             ,@#CSR
        MOV       @#$TSKTCB,TSKTCB ;COPY TASK TCB ADR

        RETURN

20$:    BIC       #40             ,@#CSR

        RETURN

```

Der Teil II bildet die Befehle für die ENABLE bzw. DISABLE Interrupt von CAMAC Anweisungen. Beim Durchlauf der ENABLE Interrupt Routine wird gleichzeitig der eigentlichen ISR die Informationen übergeben, die für das Setzen der LOCAL FLAG erforderlich sind.

Teil III

```

;*****
;      INTERRUPT SERVICE ROUTINE
;*****

$DAISR: :
;      *****
;      SAVE REGISTER
;      *****

        MOV       R0             ,-(SP)
        MOV       R1             ,-(SP)
        MOV       R2             ,-(SP)
        MOV       R3             ,-(SP)
        MOV       R4             ,-(SP)
        MOV       R5             ,-(SP)

```


A.6.4. Software zum HP 2647/A

Die spezielle Hardwarekonfiguration PDP 11/34, HP 2647/A und der Graphische Printer HP 2631/G, der über das IB Interface am HP 2647/A angeschlossen ist, erforderten einige Programme, die Schritt für Schritt eine Anpassung des Printer-Plotters als Schnelldrucker an den Rechner ermöglichten. Dies ließ sich durch die vom HP Terminal angebotenen Escape-Sequenzen lösen. Wir unterscheiden fünf Arten von Software-Unterstützungen des HP Terminals:

Software auf dem HP 2647/A Terminal - OFF LINE -
PDP Software zur Vorbereitung des Terminals
PDP Software zur Benutzung des 2631/G als Drucker
PDP Software zur Benutzung der HP Terminal Kassetten
Terminal BASIC (OFF LINE) aktiviert PDP 11 Software

A.6.4.1. Allgemeine Software speziell RSX 11M V3.1

Voraussetzung für die gesamte Terminal Software ist der modifizierte Terminal Handler.

- a) Einbau der ENQUIRE - ACKNOWLEDGE Fähigkeit (Timing)
- b) Einbau der TIME-OUT Routinen speziell für das 2647/A
- c) Erweiterung und Modifizierung des TER - Programmes

zu c: Es kann über das TER Kommando gesetzt und abgefragt werden, welche Terminals HP 2647/A Typen sind (RSX 11 M V3.1)

A.6.4.2. HP Terminal OFF LINE - HP 2647/A BASIC

Es werden Meßdaten mit Hilfe des CIP Programms (s.u.) auf eine HP Kasette geschrieben.

Ein BASIC Programm übernimmt die graphische Darstellung der Daten im Terminal Multi Plot Mode.

Auch die Daten für das Menufeld können auf einer Kasette vorbereitet sein.

A.6.4.3. HP 2647/A ON LINE

PDP 11 Software zur Terminalunterstützung

Es wurde ein Unterprogramm entwickelt, das alle wichtigen Escape-Sequenzen ausführen kann. Das Programm wird mit einem Parameter, der Escape-Sequenz-Nummer aufgerufen.

Beispiel: CALL ESCA (10)

Ausführung: CLEAR MEMORY des HP2647/A

Liste der bisher implementierten Escape-Sequenzen

Nummer	Aktivitäten
--------	-------------

```
C*****
C      DEFINITIONEN DER ESCAPE - SEQUENZEN
C*****
C
C1      ***** CURSOR UP *****
C11     ***** CLEAR LINE *****
C12     ***** SCROLL DISPL.UP *****
C13     ***** SCROLL DISPL.DO *****
C14     ***** NEXT PAGE *****
C15     ***** PREVIOUS PAGE *****
C16     ***** START UNPRO. F. *****
C17     ***** END UNPROT. F. *****
C18     ***** FORMAT MODE ON *****
C19     ***** FORMAT MODE OFF *****
C20     ***** INSERT LINE *****
C21     ***** DELETE LINE *****
C22     ***** DELETE CHARAC. *****
C23     ***** DEL.CHAR.WR.AR. *****
C24     ***** INSERT CHA.ON *****
C25     ***** INSERT CHA.OFF *****
C26     ***** IN.CHA.WR.AR.ON *****
C27     ***** I.CHA.WR.AR.OFF *****
C28     ***** CAPS LOCK ON *****
C29     ***** CAPS LOCK OFF *****
```

```

C30      ***** MEMORY LOCK ON *****
C31      ***** MEMORY LOCK OFF *****
C32      ***** AUT.LIN.FEED ON *****
C33      ***** AUT.LIN.FE. OFF *****
C34      ***** REMOTE ON *****
C35      ***** REMOTE OFF *****
C36      ***** BLOCK MODE ON *****
C37      ***** BLOCK MODE OFF *****
C38      ***** DISPL. FUNC. ON *****
C39      ***** DISP. FUN. OFF *****
C40      ***** RES. TERMI I *****
C41      ***** RES. TERMI II *****
C42      ***** TERMI.SELF TEST *****
C43      ***** DELAY 1 SECOND *****
C44      ***** KEYBOARD ENABLE *****
C45      ***** KEYBOARD DISABL *****
C46      ***** BL.TRA.ENA FR.C *****
C47      ***** DIPL.US.DF.SO-K *****
C48      ***** DI.U.D.SO-K OFF *****
C49      ***** TERMINAL STATUS *****
C50      ***** EXTENDED STATUS *****
C51      ***** ASS SOU > LE-TA *****
C52      ***** ASS DES > IB 1 *****
C53      ***** REWIN LEFT TAPE *****
C54      ***** FIND F 5 LEFT T *****
C55      ***** FIND F 4 LEFT T *****
C56      ***** B A S I C *****
C57      ***** REMOVE STDY *****
C58      ***** GET "L" *****
C59      ***** FIND F 1 LEFT T *****
C60      ***** R U N *****
C61      ***** DISPL.WO.SPAC 1 *****
C62      ***** PLOT A X E S *****
C63      ***** MULTI P L O T *****
C64      ***** DISPL.WO.SPAC 2 *****
C65      ***** LOAD LEFT TAPE *****
C66      ***** SET SIZE 10000 *****
C67      ***** PLOT A X E S *****
C68      ***** M U L T I P L O T *****
C69      ***** BASIC EXIT *****
C70      ***** ASS SOURCE > DA *****
C71      ***** ENABLE RECORD *****
C72      ***** DISABLE RECORD *****
C73      ***** ASS DESTI > DI *****
C74      ***** ASS SOURC > DI *****
C75      ***** C O P Y ALL *****
C76      ***** EDIT MODE ON *****
C77      ***** EDIT MODE OFF *****
C78      ***** SEND 120 DATA *****
C79      ***** TRAN F DA > DES *****
C*****

```

A.6.4.4. Vorbereitung des HP 2647/A für graphische Anwendungen

Die HP 2647/A Software wurde auf einer HP-Kassette geliefert. Auf dieser sind auf verschiedenen FILES die einzelnen Programme abgelegt, die nach Wunsch über Tastenbedienung am Terminal von der Kassette ins Memory des Terminals gelesen werden. Diese Handbedienung kann durch Benutzung der folgenden Programme umgangen werden.

a) INMU - Initialisiere MULTI-PLOT

```
C*****
C
C      DIMENSION MULT(11)
C
C      MULT(1) = 7
C      MULT(2) = 10
C      MULT(3) = 55
C      MULT(4) = 56
C      MULT(5) = 57
C      MULT(6) = 58
C      MULT(7) = 59
C      MULT(8) = 60
C      MULT(9) = 7
C      MULT(10)= 10
C      MULT(11)= 61
C
C      DO 10 I=1 , 11
C
C      IF (I.NE.9) GO TO 10
C
C      CALL MARK (1,20,2)
C      CALL WAITFR (1)
C
C      10 CALL ESCA (MULT(I))
C
C      CALL EXIT
```

Erläuterung:

Das Laden des MULTI-PLOT erfordert den Aufruf von 11 Escape-Sequenzen. Die Nummern dieser Sequenzen werden in einem Feld abgelegt. Das Unterprogramm ESCA benutzt in einer Schleife aufgerufen als Parameter das Datenfeld mit den Escapenummern. Lediglich nach der RUN Anweisung, der Escapenummer 60 mußte ins Programm ein Warte-Aufruf eingebaut werden. Das Programm wartet 20 Sekunden. Die HP Kassette muß im linken Kassetten-Laufwerk stecken.

A.6.4.5. HP 2631/G als Schnelldrucker unter RSX 11 M V3.1

Der Weg bis zur entgültig brauchbaren Lösung führte über einige Ausbaustufen.

a) Benutzung der EDIT ON/OFF FUNCTION

Mit den Programmen EDON und EDOF läßt sich die EDIT Funktion am Terminal ein- bzw. ausschalten. Zusätzlich werden als Quellgerät in diesem Fall das DATA COMM Interface als Nahtstelle der Rechnerdaten, und als Zielgerät das HP-IB Interface als Nahtstelle für die Schnelldruckerdaten festgelegt.

Die vom Rechner geschickten Daten werden bis zum Überlauf ins Terminal Memory geladen. Beim Überlauf erscheinen die sog. übergelaufenen Daten auf dem 2631/G. Nach Beendigung der Rechnerdaten können die restlichen noch im Terminal-Memory verbliebenen Daten durch das betätigen der RECORD Taste auf den Drucker geschickt werden. Ein gangbarer, wenn auch etwas umständlicher Weg.

Größter Nachteil: Es werden von der angebotenen Schriftbreite (120) des Druckers nur 80 (Terminal) ausgenutzt.

b) Das LPHP Programm (Line Printer Hewlett Packard)

Listing des LPHP Programm.

```
C*****
C
C      LPHP SOLL ASCII - FILES AUF DIREKTEM WEGE UEBER
C      DEN HP - IB BUS AUF DEM PRINTER PLOTTER 2631G
C      DRUCKEN. (PRO ZEILE 120 ZEICHEN !). WAEHREND DER
C      AUSGABE IST DAS TERMINAL HP 2647A GESPERRT.
C      ERLAUBTE EXTENTIONS : LST, MAP, ASC
C
C      LOGICAL *1 IFEL (120), CR, FF, LF, PUNKT
C      LOGICAL *1 IFIN (120), INAM (10), LST (4)
C      LOGICAL *1 FOFI (4), NUL
C      INTEGER ISEQ (3), Q
C
C      DATA IFIN /"14,118*"40,"14/
C      DATA CR /"15/, FF /"14/, LF /"12/, PUNKT /"56/
C      DATA LST /"56,"114,"123,"124/, NUL /"0/
C      DATA INAM /10*"40/, FOFI /"33,"52,"162,"104/
C
C      CALL ERRSET (29,.TRUE.,.FALSE.,.TRUE.,.FALSE.)
C
C      DO 7 I = 1 , 10
C      INAM (I) = "40
7
```

```
CALL GONG
C
WRITE (6,70)
70  FORMAT ('$GIB FILE-NAME IN DER FORM XXXXXX.XXX : ')
C
READ (6,75,END=300) Q, (INAM(K), K=1,Q)
75  FORMAT (Q,10 A1)
C
IF ((Q .EQ. 0) .OR. (Q .GT. 10)) GO TO 300
C
IPUN = 0
C
DO 2 I = 1 , Q
2   IF (INAM(I) .EQ. PUNKT) IPUN = 1
C
IF (IPUN .EQ. 1) GO TO 3
C
IF (Q .GT. 6) GO TO 300
C
DO 4 I = 1 , 4
4   LAU = Q + I
   INAM (LAU) = LST (I)
C
Q = Q + 4
C
3   CALL ASSIGN (1,INAM,Q)
C
CALL FDBSET (1,'READONLY')
C
ISEQ(1) = 70
ISEQ(2) = 52
ISEQ(3) = 79
C
CALL CLEAR
C
CALL ESCA (45)
C
WRITE (6,110)
110  FORMAT (1H , 'TERMINAL WAEHREND DES DRUCKENS GESPERRT !'//)
C
DO 20 I = 1 , 3
C
20   CALL ESCA (ISEQ(I))
C
DO 10 I = 1 , 2000
C
DO 120 IL = 1 , Q
120  IFEL (IL) = "40
C
READ (1,40,END=100,ERR=100) Q, (IFEL(K),K=1,Q)
40  FORMAT (Q, 120 A1)
```

```

      DO 50 L = 1,Q
C
      ILA = L
C
      IF (IFEL(L) .EQ. CR) GO TO 60
50    IF (IFEL(L) .EQ. NUL) GO TO 64
C
60    IF (ILA .NE. 1) GO TO 65
C
      KA = ILA + 1
C
      DO 80 ISU = KA, Q
      ILA = ISU
80    IF (IFEL(ISU) .EQ. CR) GO TO 65
      ILA = 2
      GO TO 65
C
64    IFEL(ILA) = CR
C
65    WRITE (6,30) (IFEL(K), K=1, ILA)
30    FORMAT (1H ,120 A1)
C
10    CONTINUE
C
100   WRITE (6,200) (FOFI(K), K=1,4)
C
      WRITE (6,200) (IFIN(K), K=1,120)
200   FORMAT (1H ,120 A1)
C
      CALL ESCA (44)
C
      DO 1 I = 1 , 8
1      CALL ESCA (1)
C
      WRITE (6,90) (INAM(L), L=1,10)
90    FORMAT (1H ,10 A1,' GELISTET. TERMINAL FREI !'//)
C
300   CALL EXIT
C
      END
```

Dieses Programm listet auf direktem Wege also ohne über den Terminal Display Datensätze des Rechners auf dem HP-Printer-Plotter im Format 120 Zeichen pro Zeile.

Zur Zeit werden Files mit folgender Extension gelistet:

.LST .MAP .ASC .CMD

Ausbau beliebig möglich. (.BIN .OBJ ...)

Während des Druckvorgangs ist das Terminal gesperrt.

Voraussetzung: Modifizierter TT-Driver des RSX 11M V3.1.

A.6.5. FORTRAN CAMAC CALLS

Bei der Entwicklung der Software wurde besonderer Wert auf leichte Bedienung, und einfache Handhabung der einzelnen Programmkomponenten gelegt. Speziell die CAMAC-Nahtstellen betreffend kamen wir auf sehr einfache Aufrufe. Somit steht zukünftigen Änderungen an der gesamten Prozeß-Software einem Kenner der FORTRAN Sprache nichts im Wege.

Die Grundlage eines CAMAC Aufrufes bestand im ersten Ausbau aus einem bis zu 9 Parametern angewachsenen Unterprogrammaufruf.

Beispiel:

```
CALL CAMAC (IRWC, ICFU, ILSD, IMOD, ICOM, IFLA, IDAT, IEXP, NADC)
```

Erläuterung der Parameter im Kapitel A.6.2.

Diese sehr umständliche Art, CAMAC anzusprechen wurde wesentlich vereinfacht.

An dieser Stelle zwei Beispiele für den vereinfachten Aufruf:

a) CALL DACN (INUM, IDAT)

Erläuterung: Es soll der DAC mit der Nummer INUM mit dem Wert IDAT beschrieben werden.

b) CALL ADCN (INUM, IEXP)

Erläuterung: Es soll der ADC mit der Nummer INUM ausgelesen werden. Anweisung für den Ort der Datenablage ist die Experimentbezeichnung durch IEXP.

A.6.5.1. Programmentwicklung mit Hilfe indirekter Kommando Files

Aus Gründen des Bedienungskomforts, Speicherplatzoptimierung und zur Vermeidung von Fehlbedienungen der einzelnen Programmentwicklungs-Tasks, ist bei diesem System eine indirekte Befehlsdurchführung, die vom Betriebssystem angeboten wird, in großem Masse eingesetzt worden.

Sowohl zur Neuerstellung wie auch hauptsächlich zur Modifizierung existierender Programme, bedient man sich eines Standard-Indirect-Command Satzes.

Allgemeine Erläuterungen zu unten aufgelisteten Beispielen

Erste Ebene

- a) Laufendes Programm beenden
- b) Alle alten Programmversionen löschen wie:
 - . OBJ
 - . LST
 - . TSK
- c) ASSEMBLER oder FORTRAN Übersetzungslauf starten
- d) Wahlweiser Ausdruck des LST Files auf dem Printer
- e) Aufruf eines geschachtelten Indirekt Files für TKB
- f) Entnahme der alten TASK aus der System Tasktabelle
- g) Einbau der neuen Task in die System Tasktabelle
- h) Start des neuen bzw. modifizierten alten Programms
- i) Ersetzen des OBJ-Files in der U.P. Bibliothek ABEA

Zweite Ebene

- a) Angaben an den TKB. Filespezifizierungen
- b) Zusatzangaben an den TKB
 - COMMON
 - Globale Spezifikationen
 - u.s.w.

Beispiel 1

FORTRAN Steuerprogramm der TRITIUM-Anlage

```
PIP TRIT.LST;*,TRIT.OBJ;*,DL:[1,54]TRIT.TSK;*/DE
FOR TRIT,TRIT/LI:1=TRIT
LST
TKB @TRITT
REM ...TRI
INS DL:[1,54]TRIT/PAR=USER/TASK=...TRI
```

```
DL:[1,54]TRIT/CP=TRIT,ABEA/LB
/
COMMON=EXCOM2:RW
COMMON=EXCOM3:RW
//
```

Beispiel 2

Allgemeines FORTRAN Unterprogramm

```
PIP DANU.OBJ;*,DANU.LST;*/DE
FOR DANU,DANU/LI:1=DANU
LST
LBR ABEA/RP=DANU
```

Beispiel 3

CAMAC Task

```
PIP CAMA.LST;*,CAMA.OBJ;*,DL:[1,54]CAMA.TSK;*/DE
MAC CAMA,CAMA=MACA.MAC,CAMA
LST
TKB @CAMAT
ABO CAMA
REM CAMA
INS DL:[1,54]CAMA/PRI=220/PAR=USER
RUN CAMA
```

```
DL:[1,54]CAMA/PR=CAMA,SUBLIB/LB
/
COMMON=EXPAGE:RW
//
```

Beispiel 4

ASSEMBLER Interrupt Service Routine

```
ABO DAH1
PIP DAH1.OBJ;*,DAH1.LST;*,DL:[1,54]DAH1.TSK;*/DE
MAC DAH1,DAH1=DAH1
LST
TKB @DAH1T
REM DAH1
INS DL:[1,54]DAH1/PRI=200/PAR=INT1
RUN DAH1
```

```
DL:[1,54]DAH1/MM/PR:0/-FP,DAH1/-SP/MA=DAH1
DL:[1,54]RSX11M.STB/SS
/
GBLDEF=$VECTR:470
COMMON=EXCOM3:RW
//
```

Beispiel 5

Erstellung einer COMMON Task

```
MAC EXCOM1,EXCOM1=EXCOM1
LST
TKB @COMB1.CMD
INS DL:[1,1]EXCOM1/PAR=EXCOM1
```

A.6.6. Datenverwaltung

A.6.6.1. COMMON Bereiche

Die bei der Systemgenerierung festgelegten COMMON Bereiche werden wie folgt implementiert:

Erstellung:

Die Erstellungsprogramme der COMMON Bereiche sind in ASSEMBLER geschrieben.

Beispiel sei der COMMON Bereich I

Programmlisting der EXCOM1 COMMON Task

```
.PSEC  EXP1,GBL,D,OVR  
.BLKW  4095.  
.END
```

Erläuterung:

Der COMMON soll eine 4 K Partition ausfüllen. Längenangabe: 4095 Worte.

Installierung:

Die übersetzte und gebundene COMMON Task muß in die entsprechende COMMON Partition eingelagert werden.

Kommando: INS DL:[1,1]EXCOM1/PAR = EXCOM1

Initialisierung eines COMMON Bereiches:

Jedem COMMON Bereich ist ein Header (Kopf) zugeordnet, der die notwendigen Informationen über den Zustand und die Daten des COMMON enthält.

Der Header ist 16 Worte lang.

Informationen: Tag

Monat

Erstellung

Jahr

IDEL

Anzahl der Worte pro Meßpunkt

INDE:

Datenverwaltungspointer im COMMON

Zusätzlich können weitere Informationen abgelegt sein.

Art des COMMON Puffers: Normaler oder Ringpuffer usw.

Jedem COMMON ist ein Initialisierungsprogramm zugeordnet, das zur Anlaufphase der Experimente gestartet werden muß.

Programme: ICO1, ICO2, ICO3, ICO4

A.6.6.2. Datenverwaltung im COMMON

Entsprechend den Angaben IDEL und INDE aus dem COMMON Kopf wird die aktuelle Adresse für die zu speichernden Meßdaten ermittelt. Jedem COMMON ist ein Verwaltungsprogramm zugeordnet. Außerdem können die Meßwerterfassungsprogramme ihrerseits über die Kopfinformationen die Daten selbst verwalten.

Programme: VEC1, VEC2, VEC3, VEC4

A.6.6.3. Protokollierung der COMMON Daten

Um sich in Kürze über die Daten eines COMMON Bereichs zu informieren, wurden COPY-Tasks implementiert. Sie drucken den aktuellen Kopf des COMMON und die bislang abgespeicherten Meßwerte.

Programme: COP1, COP2, COP3, COP4

Da es sich bei den Meßdaten oft um Rohdaten handelt, muß zunächst eine Normierung bzw. Konvertierung durchgeführt werden.

A.6.6.4. Zuweisung der COMMON Bereiche

COMMON I : Meßdaten der ABEA Apparatur
COMMON II : Meßdaten der TRITIUM Apparatur
COMMON III : Konstante und Parameter für beide Experimente. Zusätzlich
Zustände der gesteuerten und adaptierten Hardware ADC's,
DAC's, Ventilsteuerung, FLAG-Verwaltung für die CAMAC-
Synchronisierung.
COMMON IV : Datenpuffer für Auswertungssoftware

A.6.6.5. Direct Access Files

Zweck der D.A.F.'s ist die Speicherung der Meßdaten zu bestimmten Zeitabschnitten auf einem externen Datenträger für spätere Auswertung, aber auch um genügend Platz für umfangreiche Meßreihen zu haben (COMMON nur 4 K Worte). Zusätzlich bietet der D.A.F. die Sicherheit, alle bis zu einem eventuell auftretenden Rechnerausfall angefallenen Daten abgespeichert zu haben.

Erstellung eines Direct Access File

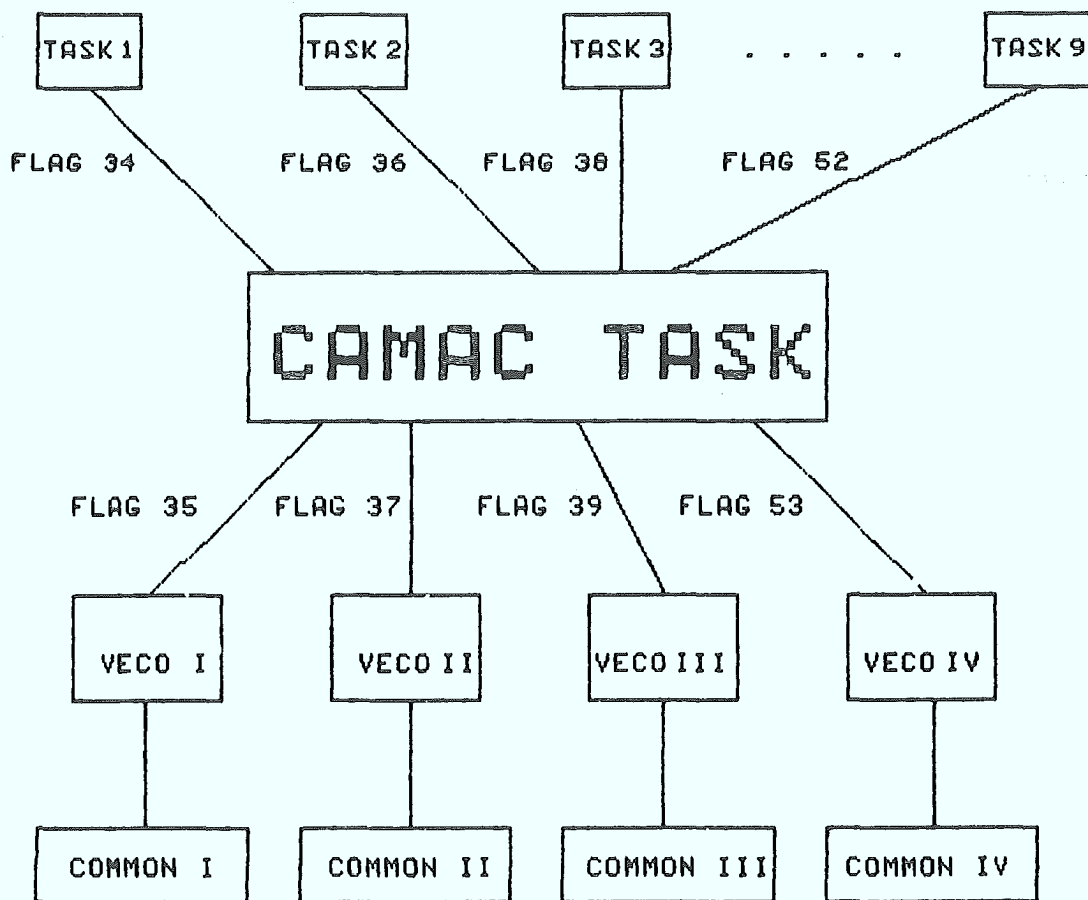
Beispiel des CRAD Programm:

```
C*****
C
C      CRAD EROEFFNET DEN FILE > DL1: [3,1]ABEA.DAT
C      BLOCKLAENGE      : 64 WORTE
C      ANZAHL BLOCKS    : 1024
C
C      CALL ASSIGN (1,'DL1:[3,1]ABEA.DAT;1')
C
C      DEFINE FILE 1 (1024,64,U,IREC)
C
C      IREC = 1
C
C      DO 20 K=1,1024
C
C      20  WRITE (1'IREC) K
C
C      CALL EXIT
C
C      END
```

Der D.A.F. ABEA.DAT soll auf der DL1 unter dem UIC 3,1 geführt werden. Er soll maximal 1024 Records enthalten von denen jeder wiederum 64 Worte speichern kann.

A.6.7. Software Synchronisierung über System Flags

Da die gesamte CAMAC Software (außer Interruptbehandlung), die sowohl steuernde wie Daten sammelnde Funktionen hat, über ein zentrales CAMAC Programm abläuft, mußte eine Lösung zur Synchronisierung aller CAMAC benutzenden Programme erreicht werden. Dies konnte über den vom RSX 11M V3.1 angebotenen FLAG Mechanismus erreicht werden.



Das Diagramm soll diese Synchronisierung andeuten. Die Task, die den CAMAC Handler anspricht, läßt sich über eine System FLAG vom Handler die Ausführung der CAMAC Funktion quittieren. Erst dann läuft sie in ihrem Programmablauf weiter. Die Auswahl der Synchronisierungs-FLAGS geschieht über ein Unterprogramm, das aus einer mitverwalteten FLAG-Tabelle FLAGS belegen bzw. wieder freigeben kann. Dies verhindert die gleichzeitige Benutzung der selben System-FLAG von mehreren Programmen. Es handelt sich um die Unterprogramme ALFL und FRFL.

A.6.8. Abbild des Experiments im COMMON III

Wie schon in A.6.6.4. angedeutet, werden im COMMON-Bereich III sämtliche experimentspezifische Parameter und Konstanten abgelegt. Zusätzlich werden alle Prozeßdaten zum oder vom Prozeß als Zwischenpufferung in diesem COMMON verwaltet. Dieser entspricht dem exakten Abbild des rechnergesteuerten Zustandes der beiden zur Zeit angeschlossenen Experimente. Daß zu bestimmten Zeiten dieser COMMON-Bereich auf einen externen Datenträger kopiert wird, trägt dazu bei, einem eventuellen Rechnerausfall eine abschließende Analyse des zuletzt festgehaltenen Experimentzustandes folgen zu lassen.

Protokoll des aktuellen COMMON Zustandes:

```
*****
KONSTANTE UND PARAMETER   A B E A
*****
```

ZUSTAENDE DER VENTILE :

```
*****
 1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 2
A  A  A  A  A  A  A  Z  A  A  Z  A  A  A  A  A  A  Z  Z  Z  Z  Z  Z
*****
```

```
AKTUELLE MESSSTELLE   :    24
D A N A  -  WERT      :    0.000
```

```
ADC NR. : 1  INHALT : 319
ADC NR. : 2  INHALT : 424
ADC NR. : 3  INHALT : 1294
ADC NR. : 4  INHALT : 0
ADC NR. : 5  INHALT : 0
ADC NR. : 6  INHALT : 0
ADC NR. : 7  INHALT : 0
ADC NR. : 8  INHALT : 0
ADC NR. : 9  INHALT : 0
ADC NR. : 10 INHALT : 0
DAC NR. : 1  INHALT : 0
DAC NR. : 2  INHALT : 0
DAC NR. : 3  INHALT : 0
DAC NR. : 4  INHALT : 0
DAC NR. : 5  INHALT : 3000
```

A.6.9. Beispiel für ein Meßprogramm

Als Beispiel für ein Meß- und Steuerprogramm soll hier einmal das Programm zur Steuerung und Datenerfassung der Tritium-Anlage besprochen werden.

```

C*****
C
C      PROGRAMNAME           :          TRIT.FTN
C
C      BEARBEITER            :          H. HEER, P.MECKING
C
C      ERSTELLUNG            :          08-NOV-79
C
C      LETZTE AENDERUNG      :          20-MAR-83
C
C*****
C
C      DATENERFASSUNG UND REGELUNG DER TRITIUMANLAGE
C      DATEN ARCHIVIERUNG AUF DL1:[3,1]TRIT.DAT;1
C
C      *****
C      *   C O M M O N   -   B E R E I C H E
C      *****
C      *
C      COMMON /EXP2/ KOPF(16), IFEL (4032)
C      COMMON /EXP3/ KOP1(16), KOPA1 (64)
C      1          , KOP2 (16), KOPA2 (64)
C      1          , IFAF (10)
C
C      *
C      *****
C
C      INTEGER ANF, ZEIT, IDAT (2), IBCD (2), INTE (2), ITIM (4)
C      INTEGER INPUF (7), IFIL (64), INRE (64), TRIT
C      REAL DTES (2), ICO2, TEMTE(2)
C      LOGICAL *1 JA, ICM, IAB
C
C      EQUIVALENCE (IDAT(1),IVAR2), (IDAT(2),IVAR1)
C      EQUIVALENCE (KOPF(4),IDEL), (KOPF(5),INDE)
C      EQUIVALENCE (INRE(1),IREC), (INRE(2),ICM)
C      1, (INRE(3),ANF), (INRE(4),KSTEP), (INRE(5),ITMAX)
C      2, (INRE(6),IBAR), (INRE(7),ZEIT), (INRE(8),IWEIL)
C      3, (INRE(9),KOTEN)
C
C      DATA VEC3 /6RVEC3 /, TRIT /2/
C      DATA ICO2 /6R...IC2/
C      DATA JA /"112/

```

```

C      ****
C      AKTIVIERE DATENVERWALTUNGSPROGRAMM
C      ****
C
C      CALL REQUES (VEC3)
C
C      CALL ASSIGN (1,'DL1:13,1)TRIT.DAT;1')
C      DEFINE FILE 1 (1024,64,U,IROC)
C
C      CALL ASNLUN (6,'TT',0)
C
C      CALL CLEAR

```

Der Anfang des Programms beinhaltet die Datendefinitionen und -überlagerungen, sowie das Starten des Datenverwaltungsprogramms für den COMMON III und das Assignment des Datenfiles, auf dem die Meßdaten abgelegt werden sollen.

```

~
C      ****
C      P R O G R A M M S T E U E R U N G S - D I A L O G
C      ****
C
C      CALL GONG
C      WRITE (6,75)
75  FORMAT ('$WELCHES TERMINAL ? ( TT0=0 , TT1=1 ) : ')
C
C      READ (6,76,END=200) NR
76  FORMAT (I1)
C
C      CALL GONG
C      WRITE (6,77)
77  FORMAT ('$MESSWERTE STAENDIG DRUCKEN ? (JA = J) : ')
C
C      READ (6,78,END=200) IAB
78  FORMAT(A1)
C
C      CALL GONG
C      WRITE (6,83)
83  FORMAT ('$TRIT.-DATEN INITIALISIEREN ? (JA = J) : ')
C
C      READ (6,84,END=200) ICM
84  FORMAT (A1)
C
C      CALL GONG
115  WRITE (6,400)
400  FORMAT ('$GIB STARTTEMPERATUR (200 - 560 CEL.) : ')
C
C      READ (6,500,END=200) ANF
500  FORMAT(I4)
C
C      IF (ANF .GT. 560) GO TO 115
C
C      CALL GONG
126  WRITE (6,600)
600  FORMAT ('$GIB TEMPERATURSCHRITT (0 - 100 CEL.) : ')

```

```
      READ (6,700,END=200) ITEMS
700  FORMAT (I3)
C
      IF (ITEMS .GT. 100) GOTO 126
C
      KSTEP = ITEMS
C
      CALL GONG
      WRITE (6,90)
90    FORMAT ('$GIB MAXIMALTEMPERATUR ( CELSIUS ) : ')
C
      READ (6,91,END=200) ITMAX
91    FORMAT (I4)
C
      CALL GONG
      WRITE (6,92)
92    FORMAT ('$WELCHES BAROCEL ? (1000 ODER 10 TORR) : ')
C
      READ (6,93,END=200) IBAR
93    FORMAT (I4)
C
      CALL GONG
      WRITE (6,800)
800   FORMAT ('$GIB MESSZEITINTERVALL ( 1 - 999 SEK ) : ')
C
      READ (6,900,END=200) ZEIT
900   FORMAT (I3)
C
      CALL GONG
      WRITE (6,94)
94    FORMAT ('$WARTEZEIT NACH DEM HEIZEN ( 0-99 MIN) : ')
C
      READ (6,95,END=200) IWEIL
95    FORMAT (I2)
C
      CALL GONG
      WRITE (6,96)
96    FORMAT ('$GIB ENDTEMPERATUR (ABKUEHLUNG) : ')
C
      READ (6,97) ITEMEN
97    FORMAT (1 I4)
```

Im Programmsteuerungsdialog mit dem Benutzer werden die Meßparameter abgefragt und eingelesen.

```
C *****
C KONVERTIERUNG DER EINGABEN
C *****
C
C ANF = IFIX ((ANF + 93)/0.413)
C
C ISTEP = IFIX (ITEMS * 2.5)
C
C KOTEN = IFIX ((ITEMEN + 93)/0.413)
```

Die Eingaben des Benutzers bezüglich den Temperaturen werden zur Programmierung des DAC konvertiert. Die Formel ist gerätespezifisch für die Probenheizung.

```
C *****
C BELEGE SYSTEM - FLAG
C *****
C
C CALL ALFL (IFLA)
C
C IF (IFLA .EQ. -1) GO TO 6666
```

Es wird eine Systemflag zum Dialog mit dem Handler und dem Datenverwaltungsprogramm belegt.

```
C *****
C MESSPARAMETER AUF DIR. ACC. FILE
C *****
C
C READ (1'1) IREC
C
C IF (IREC .GT. 1024) GO TO 6000
C
C WRITE (1'1) (INRE(K), K=1,64)
```

Die Meßparameter werden auf den Direct-Access File auf der Platte geschrieben.


```
C      *****
C      D A C 6  INITIALISIEREN
C      *****
C
C      IDAT (2) = KOTE
C      NUDA = 9
C      KOPA2 (NUDA + 30) = IDAT (2)
C
C      CALL DACN (NUDA, IDAT)
C
```

Der DAC wird mit dem Anfangswert beschrieben, und so die Anfangstemperatur eingestellt.

```
C
C      *****
C      TEMP. AUS EXCOM3 AUSLESEN
C      *****
C
C 1000 IF ((KOTE.LT.KOTEN) .AND. (ISTEP .LT. 0)) GOTO 7000
C
C      *****
C      6 * PARAMETER MESSEN
C      *****
C
C      DO 10 I1= 1, 6
C
C      IBCD (1) = KOPA2 (27)
C      IBCD (2) = KOPA2 (28)
C
C      CALL BCIN (IBCD, INTE)
C
C      RV1 = INTE(1)
C      RV2 = INTE(2)
C      ERG = RV1 + RV2/10000.
C      ERG = ERG*1000.
C
C      CALL TIME (ITIM)
C
C      INX = ((INDE-1)*IDEL) + 1
C
C      IFEL (INX) = ITIM (1)
C      INX = INX+1
C      IFEL (INX) = ITIM (2)
C      INX=INX+1
C      IFEL (INX) = ITIM (3)
C      INX = INX+1
C      IFEL (INX) = ITIM (4)
C      INX = INX+1
C      IFEL (INX) = KOPA2 (27)
C      INX = INX+1
```

```

IFEL (INX) = KOPA2 (28)
INX = INX+1
IFEL (INX) = KOTE
INX = INX+1

C
C *****
C LIES JOERGER ADC DRUCK
C *****
C
NUAD = 41

C
CALL ADCN (NUAD,TRIT)
IFEL (INX) = KOPA2 (NUAD-12)

C
DRUCK = (IFEL (INX)/4095.) * FLOAT (IBAR)
REZT = 1./(ERG + 273.15)

C
IF (IAB .NE. JA) GOTO 81

C
WRITE (6,100) (ITIM(K),K=1,4), ERG, DRUCK,REZT
100 FORMAT (/X,4A2,5X,F9.1,3X,5X,F7.1,5X,E10.4)
C
C *****
C NAECHSTER MESSPUNKT TRITIUM ?
C *****
C
81 INDE = INDE + 1
C
C *****
C MESSDATEN AUF DIRECT ACCESS FILE
C *****
C
READ (1'1) (INRE(K), K=1,64)

C
IANF = ((INDE-9)*IDEL) + 1
IEND = IANF + 63

C
WRITE (1'IREC) (IFEL(K), K=IANF, IEND)

C
C *****
C DATEN FILE VOLL
C *****
C
IREC = IREC + 1

C
WRITE (1'1) (INRE(K), K=1,64)

```

```
C      *****
C      REAL KONVERTIERUNG DER EINGABEN
C      *****
C
C      RBAR = FLOAT(IBAR) - FLOAT(IBAR)/500
C
C      TMAX = FLOAT(ITMAX)
C
C      *****
C      ABFRAGE WERTUEBERSCHREITUNG. FALLS
C      T > 300 C - REGELMECHANISMUS
C      *****
C
C      IF (KOTE .GE. 1700) GOTO 3000
C      IF (ERG .GE. TMAX) GOTO 3000
C      IF (DRUCK .GE. RBAR) GOTO 3000
C      IF (ERG .GE. 300.) GOTO 5000
C
C      CALL MARK (1,ZEIT,2)
C      CALL WAITFR (1)
10     CONTINUE
```

Im vorstehenden Teil des Programms wird folgendes durchgeführt:

- 1) Es wird sechsmal im Abstand einer vorgegebenen Zeitspanne Druck und Temperatur gemessen, ausgeschrieben und im COMMON abgelegt. Ebenfalls werden die Zeit und ein wichtiger Meßparameter (Kote) im COMMON gespeichert. Nach jeweils acht Meßzyklen werden die Meßwerte aus dem COMMON auf den DA-File geschrieben. Der COMMON wird als Ringpuffer verwendet, bei Überlauf wird er von vorn überschrieben.
- 2) Es sind Sicherheitsabfragen eingebaut, die sicherstellen, daß der Druck bzw. die Temperatur einen vorgegebenen Grenzwert nicht übersteigen können. Bei Annäherung an diesen Grenzwert wird die Temperatur erniedrigt.
- 3) Steigt die Temperatur über 300 °C, so soll ein neuer Entscheidungsmechanismus in Kraft treten, der feststellt, ob die Temperatur erhöht werden kann.

```

GOTO 4000
C
3000 IF (ISTEP .LT. 0) GOTO 8000
C
WRITE (6,1100)
1100 FORMAT (/X,'      TEMP.-ABSENKUNG')
C
ISTEP = -ISTEP
C
GOTO 4000
```

Der vorstehende Teil wird erreicht, wenn eine Wertüberschreitung vorliegt. Die Größe ISTEP, die den Temperaturschritt angibt, wird negativ, was bedeutet, daß die Temperatur nun abgesenkt wird.

```
C      *****
C      TEMPERATUR SENKEN AUF 0
C      *****
C
2000  KOTE = 0
      IDAT (2) = KOTE
      KOPA2 (NUDA + 30) = IDAT (2)
C
      CALL DACN (NUDA, IDAT)
C
      WRITE (6,550)
550   FORMAT (/X,' ***** M E S S U N G       B E E N D E T *****')
      CALL GONG
C
      GOTO 203
```

Dieser Programmteil schaltet nach Beendigung der Messung den Regler aus.

```
C      *****
C      TEMPERATURREGELUNG : WARTEN BIS DELTA T < 0.2 %
C      *****
C
565   DO 17 I=1,2
C
      IBCD(1) = KOPA2(27)
      IBCD(2) = KOPA2(28)
C
      CALL BCIN (IBCD,INTE)
C
      RV1 = INTE (1)
      RV2 = INTE (2)
C
      ERG = RV1 + RV2 /10000.
      ERG = ERG * 1000.
C
      TEMTE(I) = ERG
C
      CALL ADCN (NUAD, TRIT)
C
      DTES (I) = KOPA2 (NUAD-12)
C
      IF (DTES(I) .GE. 4090.) GOTO 3000
      IF (ERG .GE. TMAX) GOTO 3000
C
      CALL MARK (1,2,3)
      CALL WAITFR (1)
```

```
17  CONTINUE
C
      DTEM = (TEMTE(2) - TEMTE(1)) / TEMTE(1)
C
      IF ( ABS(DTEM) .GE. 0.002) GOTO 565
```

Dieser Programnteil tritt bei Temperaturen über 300 °C in Kraft. Der Rechner liest im Abstand von zwei Minuten die Temperatur aus und bestimmt, ob der Unterschied der beiden Meßwerte kleiner als 0.2 % ist. Ist dies nicht der Fall, wiederholt er die Operation.

```
553  DO 15 I=1,2
C
      CALL ADCN (NUAD, TRIT)
C
      DTES(I) = KOPA2 (NUAD-12)
C
      IBCD(1) = KOPA2 (27)
      IBCD(2) = KOPA2 (28)
C
      CALL BCIN (IBCD,INTE)
C
      RV1 = INTE (1)
      RV2 = INTE (2)
C
      ERG = RV1 + RV2 /10000.
      ERG = ERG * 1000.
      IF (ERG .GE. TMAX) GOTO 3000
C
      CALL MARK (1,2,3)
      CALL WAITFR (1)
C
15  CONTINUE
C
      IF (DTES(1) .EQ. 0.) DTES(1)=1.
C
      DELTDR = (DTES(2) -DTES(1))/DTES(1)
C
551  IF (ABS(DELTDR) .GT. 0.002) GOTO 553
```

Der gleiche Entscheidungsprozeß wird hier für den Druck vorgenommen. Ist die Druckänderung in zwei Minuten kleiner als 0.2%, so ist bei der Begasung ein Gleichgewichtszustand erreicht und die Temperatur kann für den nächsten Meßpunkt erhöht bzw. erniedrigt werden.

```
4000 KOTE = KOTE + ISTEP
      IDAT (2) = KOTE
      KOPA2 (NUDA + 30) = IDAT (2)
C
      CALL DACN (NUDA, IDAT)
C
      GOTO 1000
```

Hier wird die Temperatur erhöht, bzw. abgesenkt.

```
200  WRITE (6,201)
201  FORMAT (/X,' ***** PROGRAMMABBRUCH BEI DER EINGABE *****')
      CALL GONG
C
      GOTO 2000
C
6000  WRITE (6,6010)
6010  FORMAT (/X,' ***** PROGRAMMABBRUCH F I L E VOLL *****')
      CALL GONG
C
      GO TO 2000
C
C *****
C SCHREIBE DIE LETZTEN MESSWERTE
C *****
C
7000  IANF = IEND + 1
      IEND = IANF + 63
C
      READ (1'1) (INRE(K), K=1,64)
C
      WRITE (1'IREC) (IFEL(K), K=IANF,IEND)
C
      IREC = IREC + 1
C
      WRITE (1'1) (INRE(K), K=1,64)
C
      GO TO 2000
C
203  CALL FRFL (IFLA)
C
8888 CALL EXIT
C
      END
```

In diesem Programmteil werden nach Beendigung der Messung die letzten noch verbliebenen Meßwerte auf den DA-File geschrieben und die System-Flag wieder freigegeben.

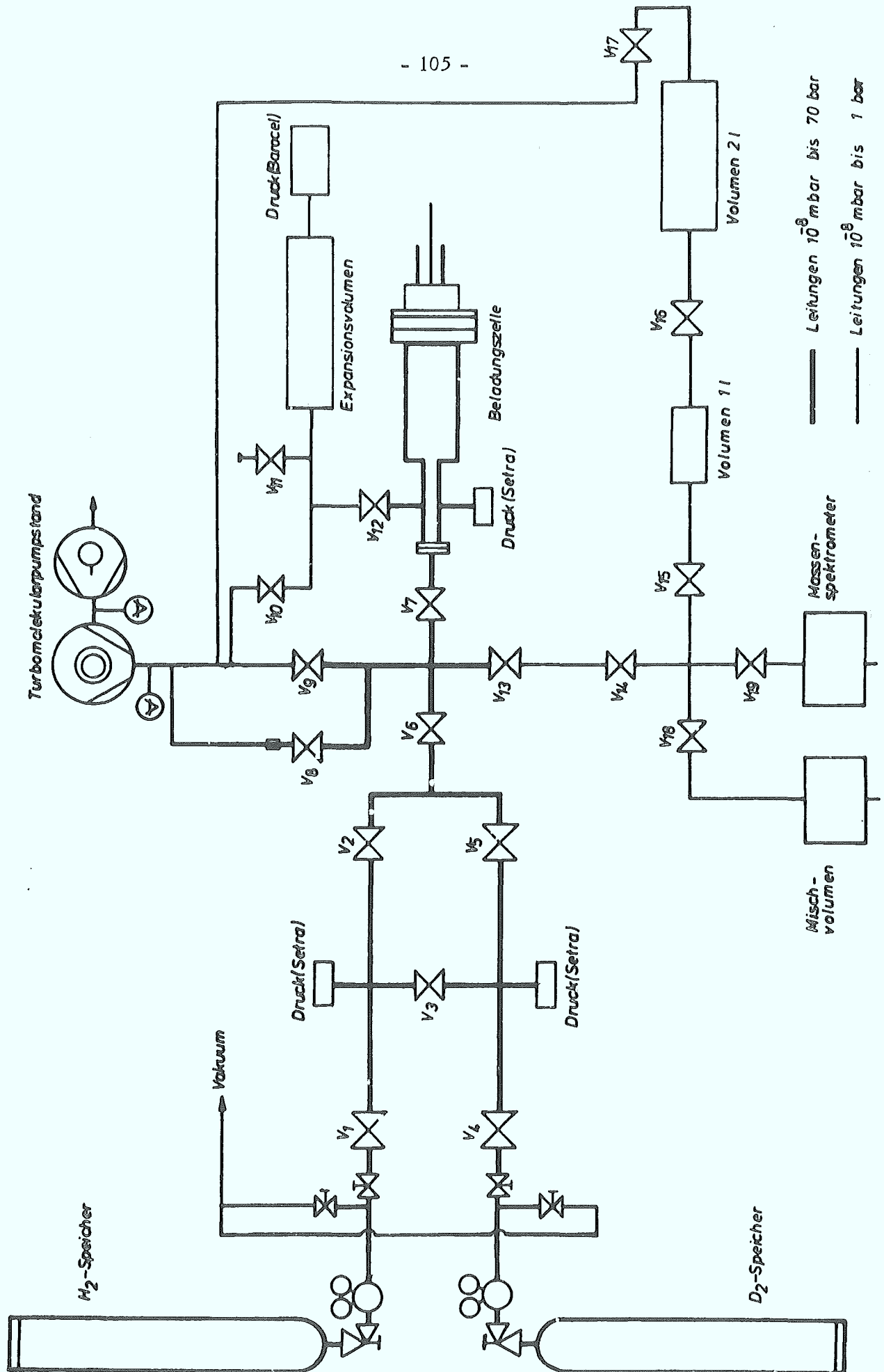


Abb. A1: Schemazeichnung der ABEA-Apparatur

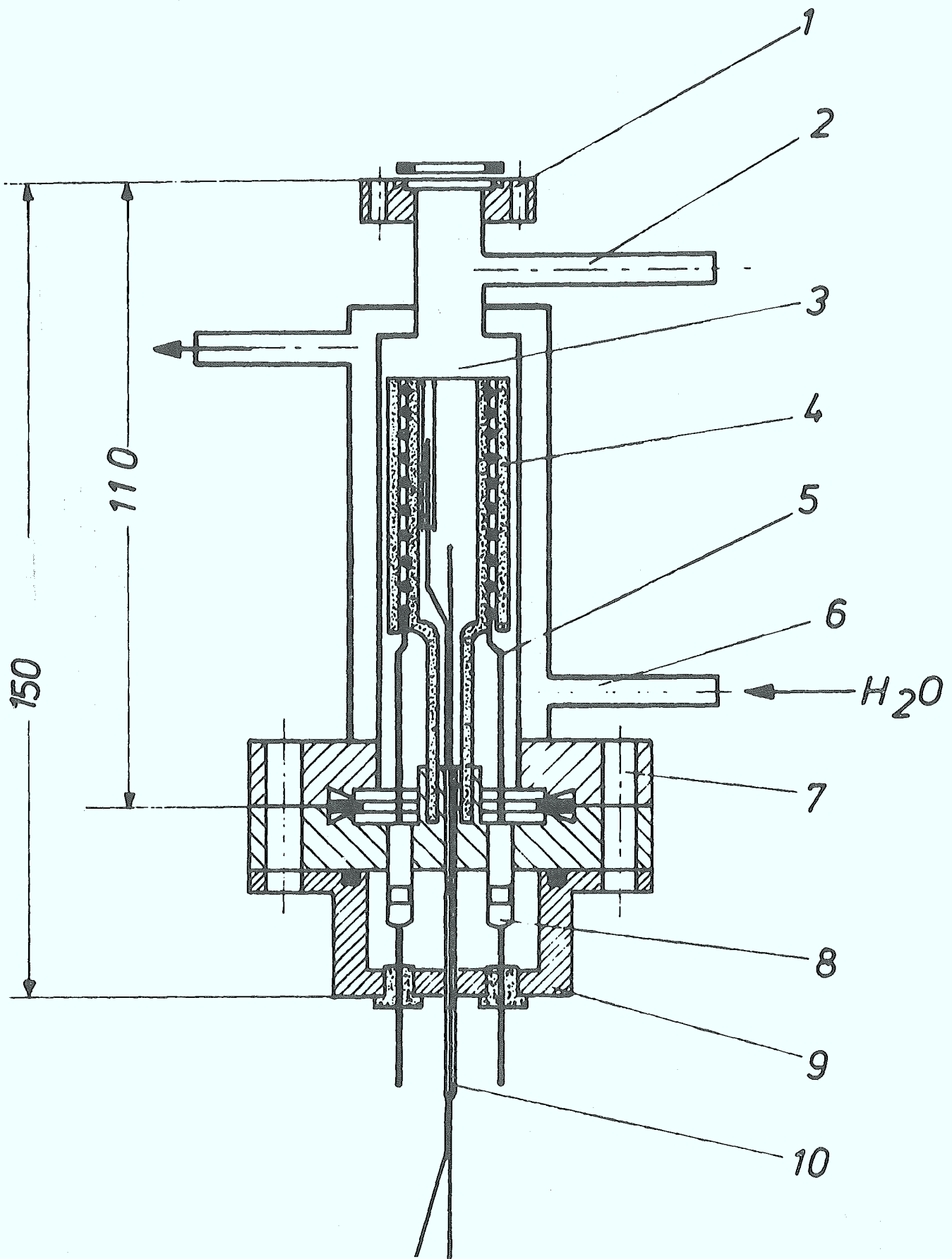


Abb. A2: Beladungszelle

Abb. A2: Beladungszelle

- 1 CF 16 Flansch
- 2 Wasseranschluß für doppelwandige Außenwand
- 3 Volumen für Probenheizvorrichtung
- 4 Innenheizung aus Quarzglas mit Probenraum
- 5 Heizdraht aus Molybdän
- 6 Wasseranschluß für doppelwandige Außenwand
- 7 CF 35 Beladungsflansch
- 8 UHV - Keramiken
- 9 Vakuumdichte Schutzkappe
- 10 Mantelthermoelemente

Literatur

1. Introduction to RSX 11M
Order Nr. AA-2555C-TC
Digital equipment corporation (DEC), maynard massachusetts
2. RSX 11M System Generation Manual
Order Nr. AA-2552D-TC, DEC
3. RSX 11M Executive Reference Manual
Order Nr. AA-2544D-TC, DEC
4. RSX 11 MACRO-11 Reference Manual
Order Nr. DEC-11-OIMRA-B-D, DEC
5. RSX-11M Task Builder Reference Manual
Order Nr. AA-2588D-TC, DEC
6. RSX-11 System Library Routines
Reference Manual, Order Nr. AA-5580A-TC
7. RSX-11 Utilities Procedures Manual
Order Nr. AA-5567B-TC, dEC
8. RSX-11M Operators Procedures Manual
Order Nr. AA-2567D-TC, DEC
9. DEC Editor Reference Manual
Order Nr. AA-5769A-TC, DEC
10. RSX FORTRAN IV Installation Guide
Order Nr. AA-1821C-TC, DEC
11. RSX FORTRAN IV Users Guide
Order Nr. AA-1936D-TC, DEC
12. PDP-11 FORTRAN Language Reference Manual
Order Nr. DEC-11-LFLRA-C-D

13. G. Arnold: Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1979
14. E. Fromm, E. Gebhardt: Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer Verlag, Berlin 1976
15. T. Schober, H. Wenzl: The Systems NbH(D), TaH(D), VH(D): Structures, Phase Diagrams, Morphologies, Methods of Preparation; in: "Hydrogen in Metals II", G. Alefeld, J. Völkl (Herausgeber), Springer Verlag, Berlin, (1978) 11-72
16. E. Wicke, K. Otto: Über das System Uran-Wasserstoff und die Kinetik der Uranhydridbildung, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge 31 (1962) 222-248
17. H. Wenzl: Gleichgewichtsmessungen, thermische Leerstellen, interstitielle Fremdatome; in: Ferienkurs Gitterfehlordnung in Kristallen, 24.2.-7.3.1975, IFF, KFA Jülich
18. H. Wenzl et al.: Plateaudruckmessungen am System U-T als Funktion der Temperatur, IFF, KFA, August 1979
19. K.-H. Klatt, S. Pietz, H. Wenzl: Verwendung von FeTi-Hydrid zur Herstellung und Speicherung von höchstreinem Wasserstoff, Z. Metallkunde 69, (1978) 170-173
20. T. Schober: Wasserstoff in Niob, Tantal und Vanadium: Strukturen, Phasendiagramme und Morphologien, Jül-Spez 17, Juli 1978
21. J.S. Bowles, B.C. Muddle, C.M. Wayman, Acta Met. 25 (1977) 513
22. M.P. Cassidy, B.C. Muddle, T.E. Scott, C.M. Wayman, J.S. Bowles, Acta Met. 25 (1977) 829
23. A.Yu. Chervyakov, J.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys.-Solid State 13 (1972) 2172
24. H. Asano, Y. Abe, M. Hirabayashi, Acta Met. 24 (1974) 95
25. H. Asano, Y. Abe, M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 974

26. H. Asano, M. Hirabayashi, *phys. stat. sol. (a)* 16 (1973) 69
27. V.A. Somenkov, J.R. Entin, A.Yu. Chervyakov, S.Sh. Shil'shtein, a.A. Chertkov, *Sov. Phys.-Solid State* 13 (1972) 2178
28. D.G. Westlake, M.H. Mueller, H.W. Knott, *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 206
29. J.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, *Sov. Phys.-Solid State* 16 (1975) 1569
30. W.A. Oates, J.A. Lambert, P.T. Gallagher, *Trans TMS-AIME* 245 (1969) 47
31. J.M. Rowe, *Solid State Commun.* 11 (1972) 1299
32. K. Fujita, Y.C. Huang, M. Tada, *Journ. of. Jap. Inst. of Metals* 43 (1979) 601-609
33. E. Veleckis, R.K. Edwards: *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 683
34. T. Schober, W. Pesch (to be published)
35. T. Schober, A. Carl, *Hydrogen (Deuterium) in Vanadium*, 2nd World Hydr. Energ. Conf. Zürich 1978
36. I. R. Entin, V. A. Somenkov, S. Sh. Shil'shtein, *Sov. Phys. Solid State* 18 (1976) 1729
37. H. Asano, M.Hirabayashi, *phys. stat. sol. (a)* 15 (1973) 267
38. T. Springer: *Investigation of Vibrations in Metal Hydrides by Neutron Spectroscopy* in "Hydrogen in Metals I", G. Alefeld, J. Völkl (Herausgeber), Springer Verlag, Berlin (1978) 75-100
39. D. Klauder, V. Lottner, H. Scheuer, *Solid State Comm.*, 32 (1979) 617

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Wenzl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wissenschaftliche Betreuung sehr herzlich danken. Ohne seine Hilfe und die jederzeitige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen wäre ein Gelingen der Arbeit nicht möglich gewesen.

Den Herren Dipl.-Ing. K.-H. Klatt und H. Heer (ZEL) möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit beim Bau der Apparatur danken. Durch die große Erfahrung von Herrn Klatt auf dem Gebiet der Ultrahochvakuumtechnik wurde es möglich, eine funktionell durchdachte Meßapparatur zu bauen. Durch die Zusammenarbeit mit Herrn Heer gelang es, die Prozeßrechnersteuerung in relativ kurzer Zeit aufzubauen. Nicht zuletzt habe ich von ihm während unserer Zusammenarbeit sehr viel über Datenverarbeitung und Prozeßsteuerung gelernt.

Herrn Dr. K.-D. Müller und Herrn Dr. H. Halling gebührt mein Dank für hilfreiche Hinweise und technische Unterstützung.

Für experimentelle Beiträge und hilfreiche Diskussionen danke ich weiterhin: Dipl.-Phys. H. Bleichert, Dr. W. Pesch, Dipl.-Ing. K. Bickmann, Dr. R. Lässer, Dr. T. Schober, E.-M. Würtz, H. Bierfeld, Ing. A. Fattah und Dr. W. Schäfer.

Nicht unerwähnt bleiben darf die sorgfältige Arbeit von Herrn H. Möller und Herrn K.-H. Johnen in der mechanischen Werkstatt des IFF.

Für die Anfertigung der Zeichnungen danke ich Frau L. Gain und Herrn K.-H. Stange.

Als letztes, aber nicht zuletzt möchte ich Frau L. Mülheims für die sorgfältige und schnelle Anfertigung des Manuskripts danken.

