

Die Atomverteilung in den flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge und in flüssigen Legierungen des Systems Au-Sn

Von HANS HENDUS*

Aus dem Institut für Metallphysik am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Z. Naturforschg. 2a, 505–521 [1947]; eingegangen am 11. Juni 1947)

Mit einer eingehend beschriebenen Apparatur werden die Röntgeninterferenzen an den flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi und Ge aufgenommen. Mittels Fourier-Analyse der Intensitätskurven wird die Atomverteilung bestimmt. In keinem Fall ist die Koordinationszahl in der Schmelze die gleiche wie im Kristall. Im flüssigen Gold sind durchschnittlich 11 Atome in erster Sphäre statt 12, im flüssigen Blei, Thallium und Indium nur 8 Atome. Bei Gallium, Wismut und Germanium erhöht sich die Koordinationszahl analog dem anomalen Verhalten der Dichte beim Übergang fest-flüssig.

Von dem binären System Au-Sn werden die Verbindung AuSn, das Eutektikum und eine Legierung der β -Kristallart im flüssigen Zustand untersucht. Aus den Interferenzbildern kann gefolgert werden, daß in der flüssigen Verbindung zwei verschiedene Atomverteilungen auftreten. Ein Teil der beiden Atomarten ist im Sinne einer Verbindungsbildung geordnet, während der andere Teil statistisch gemischt ist. Im flüssigen Eutektikum liegt wahrscheinlich keine statistische Mischung vor.

Die Fourier-Analyse von streng monochromatischen Röntgenaufnahmen an flüssigem Thallium und Blei hatte ergeben, daß sich bei diesen Elementen mit dichtester Kugelpackung im Kristall und ebenso auch bei Indium beim Übergang in den flüssigen Zustand die Koordinationszahl ändert¹. Jedes Atom in der Schmelze ist im zeitlichen und örtlichen Mittel anstatt von 12 von nur 8 Nachbaratomen in der ersten Sphäre eines beliebig herausgegriffenen Atomes umgeben; in einem Abstand von nicht ganz 1 Å folgt dieser ersten Gruppe eine zweite mit 4 Atomen. Hieraus ist zu schließen, daß bei diesen 3 Elementen im flüssigen Zustand die sehr dichte Atomanordnung des Kristalls nicht aufrecht erhalten werden kann. Mit dieser Änderung der ersten Koordination ist hier genau wie im Kristall eine Verringerung des kürzesten Atomabstandes um durchschnittlich 3% verbunden. Eine solche starke Änderung der Koordinationszahl wird jedoch nicht bei allen bisher untersuchten Elementen mit dichtester Kugelpackung im Gitter beobachtet, denn Gamertsfelder² findet im flüssigen Aluminium die Ko-

ordinationszahl 11, ebenso auch im flüssigen Zink, das im Kristall jedoch nicht mehr dichtest gepackt ist, sondern 6 Atome in nächster Nachbarschaft und weitere sechs in etwas größerem Abstand vom betrachteten Atom besitzt; dagegen fand er bei Cadmium, kristallin dem Zink ähnlich, nur 8 Nachbaratome im flüssigen Zustand. Das Verhältnis der makroskopischen Dichte der flüssigen Phase zu der der kristallinen Phase ist bei allen diesen untersuchten Metallen nahezu gleich, dadurch bedingt, daß eine Änderung der Packungsdichte durch eine entsprechende Änderung des kleinsten Atomabstandes teilweise ausgeglichen wird. Bis auf den Hinweis, daß Aluminium und Zink einen höheren, die übrigen genannten Metalle dagegen einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben, ist keinerlei Gesetzmäßigkeit zu erkennen. Eine solche dürfte sich vielleicht dann ergeben, wenn die vorliegenden Ergebnisse in Zusammenhang mit den thermodynamischen Zustandsgrößen gebracht werden³.

Um die Reihe der untersuchten Metallschmelzen zu erweitern, wurden die Versuche fortgeführt und die Elemente Gold und Zinn sowie Gallium,

* Z. Zt. (14b) Tettnang, Ravensburger Straße 24.

¹ R. Glocker u. H. Hendus, Ann. Physik 43, 513 [1943]. Da das zitierte Heft aus äußeren Gründen nur noch mit wenigen Exemplaren zur Verteilung gelangt ist, sind die in der genannten Arbeit enthaltenen Ergebnisse in die vorliegende Arbeit mit aufgenommen.

² C. Gamertsfelder, Physic. Rev. 55, 1116 [1939]; 57, 1050 [1940]; 59, 926 [1941].

³ O. Kubaschewski, Über die Änderung der Entropie, des Ordnungszustandes und des Volumens beim Schmelzen der Metalle. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart; unveröffentlicht.)



Wismut und Germanium auf die Atomanordnung im flüssigen Zustand untersucht. Gold gehört ebenfalls zu den Metallen mit dichtester Kugelpackung im Kristall und hat einen relativ hohen Schmelzpunkt. Die Atomverteilung im flüssigen Zinn wurde schon früher von Gamertsfelder² bestimmt. Außer einer Wiederholung dieses Versuches soll an Zinn der Temperatureinfluß auf die Atomanordnung in der Schmelze beobachtet werden. Zinn ist besonders dazu geeignet, da der Dampfdruck auch bei höheren Temperaturen sehr niedrig ist. Die Untersuchungen an Gallium, Wismut und Germanium ließen insofern interessante Ergebnisse erwarten, als sich die Dichte dieser Elemente beim Übergang von der festen in die flüssige Phase anomal verhält. Das erhöhte elektrische Leitvermögen von Gallium und Wismut im flüssigen Zustand — von Germanium liegen noch keine Werte vor — läßt vermuten, daß die teilweise homöopolare Bindung, die ihrerseits eine niedrige Koordinationszahl im Gitter bedingt, einer Verstärkung der metallischen Bindung Platz macht und dadurch eine höhere Koordinationszahl in der Schmelze herbeigeführt wird.

Außerdem wurde zum erstenmal versucht, auf die gleiche Weise einen Einblick in den Aufbau flüssiger Legierungen und einer binären Metallverbindung zu gewinnen. Von besonderem Interesse sind hierbei ausgezeichnete Punkte im Zustandsschaubild, wie z. B. das niedrigschmelzende Eutektikum, oder die kongruent schmelzende Verbindung. Es sollte möglich sein, auf Grund der Intensitätskurven und ihrer Fourier-Analyse eine Aussage über den „Nahordnungsgrad“ der Komponenten in einer solchen flüssigen Legierung zu machen und damit in Ergänzung der thermodynamischen Verfahren der molekulartheoretischen Deutung des Zustandes von flüssigen Legierungen näher zu kommen. Nach Kenntnis des Verhaltens der einzelnen Komponenten im flüssigen Zustand schien das System Au-Sn hinsichtlich seiner Konstitution als geeignet. Es wurden hiervon die Legierungen mit 16,3 und 29,4 At.-% Sn und die Verbindung AuSn untersucht.

Versuchsanordnung

Wie die eigenen Untersuchungen am explosiblen Antimon⁴ ergaben, ist insbesondere bei Stoffen mit

⁴ H. Hendus, Z. Physik **119**, 265 [1942]; R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. **48**, 327 [1942].

hohem Atomgewicht die Methode der Reflexion der Röntgenstrahlen am plattenförmigen, ebenen Präparat der am stäbchenförmigen Präparat (z. B. Metallschmelze in dünnwandigem zylindrischen Glasröhrchen) vorzuziehen, da beim letzteren die Absorptionsverhältnisse besonders ungünstig sind. Günstigere Verhältnisse ergeben sich nach der neuen Methode von Gamertsfelder, wobei eine sehr dünne Schicht des zu untersuchenden Metalles an der Innenwand eines dünnwandigen Glasröhrchens niedergeschlagen und nach Erhitzen über den Schmelzpunkt in der üblichen Weise durchstrahlt wird. Allerdings kann bei der Platte die Absorptionskorrektur genauer erfaßt werden. Leider ist bei der Untersuchung von Metallschmelzen die Methode der Streuung der Röntgenstrahlen an der freien Oberfläche auf Elemente mit niedrigem Dampfdruck beschränkt.

Wie schon bei den Untersuchungen an flüssigem Indium, Thallium und Blei dient als Aufnahmekammer eine umgebaute Seemann-Hochtemperaturkammer mit 58 mm Radius. Die Konstruktion des Ofens und dessen Einbau in die Röntgenkammer zeigen Abb. 1a und 1b. Das untersuchte Metall (11) wird in einem Tiegel aus Al_2O_3 (23) aufgeschmolzen. Dieser ist in den Heizkörpereinsatz aus Stahl (24) eingelassen, in dem sich 16 Bohrungen zur Aufnahme von Kapillaren aus Al_2O_3 (26) befinden. In diese ist eine Wendel aus Molybdändraht (27) mit 0,15 mm \varnothing gelegt (Kaltwiderstand 15 Ohm). Den Strom liefert über Vorschaltwiderstände eine 220-Volt-Akkumulatornbatterie. In Wasserstoffatmosphäre kann mit dieser Konstruktion leicht eine Schmelztemperatur von 1200° C erreicht werden.

Da sich beim Aufschmelzen eines Metalles das Volumen und damit die Höhenlage der Schmelzoberfläche ändert, war eine Vorrichtung erforderlich, um nach Füllung der geschlossenen Kammer mit gereinigtem Wasserstoffgas als Schutzatmosphäre die Einstellung der Schmelze in die Kammermitte von außen her vornehmen zu können. Diese Anordnung geht aus Abb. 1a hervor. Die ganze Kammer ist um die horizontal liegende Achse drehbar an einem schweren Stativ befestigt. Im Innern der Kammer befindet sich der Ofen (10). Dieser ist mittels eines Gewindebolzens mit dem Gewicht (15) verbunden und kann auf dem Bügel (14) in Richtung der Kammerachse verschoben und senkrecht dazu in der Höhe verändert werden. Der Bügel (14) mit Ofen und Gewicht ist an einem Kugellager (13) pendelartig an dem Schlitten (12) befestigt, so daß bei einer Drehung der Kammer um ihre Achse zur Einstellung des Auftreffwinkels der Röntgenstrahlung die Lage des Ofens und damit der Schmelze im Kammerinnern unverändert bleibt. Dieser Schlitten (12) kann wiederum mittels eines feststellbaren Exzentrers (16),* der außerhalb der Kammer bedient wird, in einer Schwalbenschwanzführung

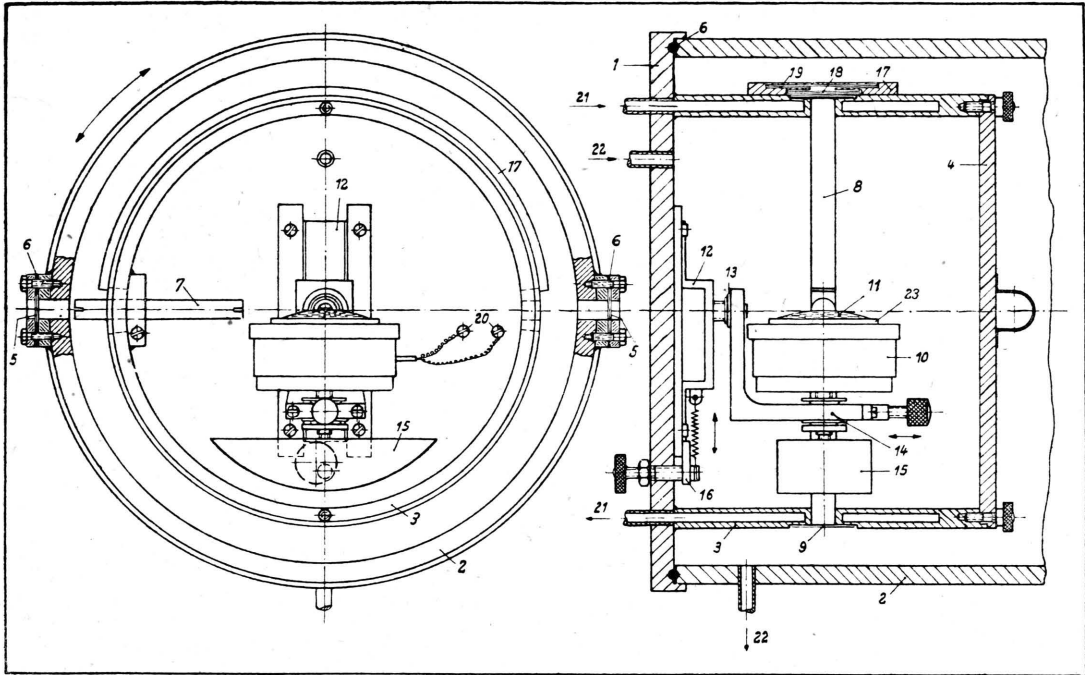


Abb. 1a. Aufnahmekammer mit eingebautem Ofen.



Abb. 1b. Konstruktion des Ofens.

- | | |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 Kammerboden | 15 Gewicht aus Stahl |
| 2 Abnehmbare Haube | 16 Exzenter |
| 3 Kühlmantel | 17 Filmkassette |
| 4 Abnehmbarer Deckel | 18 Wachs-schicht |
| 5 Strahlen-Ein- und -Austritt (Zelluloid) | 19 Film |
| 6 Dichtungen (Gummi) | 20 Stromzuführung |
| 7 Schlitzblende | 21 Wasser-Zu- u. -Abfluß |
| 8 Spalt f. Reflexionsstrahlenausstritt | 22 Gas-Ein- u. -Austritt |
| 9 Aluminiumfolie | 23 Tiegel aus Al_2O_3 |
| 10 Ofen (s. Abb. 1b) | 24 Heizkörpereinsatz (Stahl) |
| 11 Schmelze | 25 Bodenteil (Stahl) |
| 12 Schlitten 1 | 26 Kapillaren aus Al_2O_3 |
| 13 Kugellager | 27 Heizdrahtwendel (Mo-Draht) |
| 14 Bügel | |

senkrecht zur Kammerachse in der Höhe verändert werden.

Eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Metalles wird bei geschlossener Kammer, die längere Zeit mit sehr sorgfältig gereinigtem Wasserstoffgas durchspült wurde, einmal kurz aufgeschmolzen, worauf dann bei wieder geöffneter Kammer der Ofen mit Gewicht auf dem Bügel (14) mittels des Gewindebolzens so eingestellt wird, daß die Höhe der flachen

Kuppe des erstarrten Metalls etwas unter- bzw. oberhalb des Drehpunktes des Kugellagers zu liegen kommt, um damit die Ausdehnung bzw. die Kontraktion des Metalls beim Aufschmelzen zu berücksichtigen. Bei geschlossener und mit Filmkassette beschickter Kammer wird nun erneut aufgeschmolzen. Die horizontal liegende Schlitzblende (7) wird durch das Fenster (5) mittels einer Glühlampe beleuchtet. Mit Hilfe eines Fernrohres wird durch das gegenüberliegende Fenster der Schmelzspiegel und der Blendenschlitz anvisiert. Durch Drehung am feststellbaren Exzenter kann dann der Schmelzspiegel genau in den Strahlengang der Blende und damit endgültig in die Kammermitte eingestellt werden. Danach wird die ganze Kammer am Stativ um einen bestimmten Winkelbereich gedreht, so daß der von der vorher justierten Röntgenröhre kommende Röntgenstrahl durch die Blende auf die Schmelze fällt. Trotz der somit erreichten exakten Justierung der Schmelze wurden die Braggschen d -Werte für die einzelnen Flüssigkeitsinterferenzen nicht mittels der geometrischen Daten der Kammer bestimmt, sondern in allen Fällen wurden mit sehr feinem Diamant-, NaCl- oder MgO-Pulver als Eichstoff, das vor dem Aufschmelzen auf die Schmelzoberfläche aufgestäubt wurde, jeweils besondere Eichaufnahmen gemacht. Bei Auswertung der Aufnahmen mit NaCl- und MgO-Pulver wurde die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante mitberücksichtigt.

Die mit Pentaerythrit monochromatisierte Cu-Strahlung fiel unter einem festen Winkel von 15° auf die Schmelzoberfläche, während für Mo-Strahlung 8°

und für Ag-Strahlung 5° gewählt wurden. Für die Einstrahlwinkel 15° und 8° wurde eine Schlitzblende mit $0,2 \times 2,0 \text{ mm}^2$ Öffnung und für 5° eine solche mit $0,1 \times 2,0 \text{ mm}^2$ Öffnung eingesetzt. Angeregte *L*-Eigenstrahlung des untersuchten Stoffes wurde durch Al-Filter absorbiert. Die auf dem Belichtungsspalt (8) der Kammer angebrachte Aluminiumfolie (9) von 7μ Dicke diente zur Abhaltung bzw. Ableitung der Wärmestrahlung. Die Temperatur der Schmelzen während der Aufnahme wurde an Hand einer Eichkurve aus der Höhe des Ofenstromes ermittelt. Bei den schon früher untersuchten Elementen Blei und Thallium sowie bei Zinn und Wismut mußte die Schmelztemperatur um durchschnittlich 50 bis 70°C überschritten werden (s. Tab. 1), damit der Partialdruck des Sauerstoffs des Oxydes der betreffenden Elemente größer war als der Partialdruck des Sauerstoffs im gereinigten Wasserstoff und somit keine Oxydbildung auf der Schmelzoberfläche auftreten konnte. Gallium, das bei 30°C schmilzt, wurde bei 20°C im unterkühlten Zustand untersucht, während für Gold und Germanium in Tab. 1 die ungefähren Untersuchungstemperaturen angegeben sind. Am Anfang der Versuche entstanden Schwierigkeiten durch ständig starke Verschleierung der Filme während der Expositionszeit. Als Ursache wurde schließlich eine Reaktion des Wasserstoffes mit dem restlichen Schwefelgehalt der Gelatine in der Bromsilber-Emulsion festgestellt. Die Filme wurden daher in einer besonderen Kassette (17), deren Belichtungsspalt mit einer Mischung aus Bienenwachs und Kolophonium belegt war, exponiert. Paraffin, Pizein und Gummi sind für diese Zwecke ungeeignet, da sie Wasserstoffgas hindurchdiffundieren lassen. Der Film wurde an einem Ende der Kassette in den schmalen, dafür vorgesehenen Spalt eingeführt, worauf das Kassettende durch Eintauchen in die flüssige Bienenwachs-Kolophonium-Mischung ebenfalls abgedichtet wurde. Die verschiedenen Folien und die Wachsschicht verursachten eine erhöhte Absorption. Die Belichtungszeit betrug daher durchschnittlich 50 Stunden.

Die Ermittlung der gestreuten Intensitäten erfolgte durch lichtelektrische Registrierung der Filmschwärzungen unter Benutzung einer Intensitätstreppe. Die gewonnenen Intensitätskurven sind auf Absorption nach Debye und Menke⁵ und auf Polarisation nach van der Grinten⁶ korrigiert. Bei Gallium und Germanium wurde außerdem noch eine Korrektur auf inkohärente Streuung nach Heisenberg⁷ und Bewilogua⁸ angebracht. Die weitere Auswertung der korrigierten Intensitätskurven der flüssigen Metalle wurde, wie seinerzeit bei der Strukturbestimmung des explosiblen Antimons⁴, nach dem Verfahren von Warren und Gingrich⁹ durchgeführt. Die Auswertung der Streukurven der flüssigen

Legierungen erfolgte nach dem erweiterten Verfahren von Warren und Mitarbeitern¹⁰.

Das allgemeine Ergebnis der Fourier-Analyse ermöglicht eine Aussage über die Atomverteilung rings um ein beliebiges, in der Schmelze befindliches Atom. Nach Debye und Menke⁵ wird diese Verteilung dargestellt durch die Wahrscheinlichkeit *W*, im Abstand *r* von einem beliebig betrachteten Atom ein zweites anzutreffen. Nach Warren ergibt sich die Atomverteilung aus einer Dichteverteilungsfunktion. Die in der Schmelze bevorzugt auftretenden Atomabstände werden durch Maxima der Wahrscheinlichkeitskurve bzw. der Dichteverteilungskurve angezeigt. Dabei gibt die Fläche unter den Maxima der Dichtekurve unmittelbar die Zahl der einem Häufigkeitsmaximum zugehörigen Atome (Koordinationszahl in der Schmelze).

Auswertung der Aufnahmen und Ergebnisse

A. Metalle

Die korrigierten und an den atomaren Streuverlauf angeglichenen Intensitätskurven¹¹ der flüssigen Elemente *Blei*, *Thallium*, *Indium* und *Gold* (Abb. 2—5) sind bis auf die Lage der Maxima in ihrem Verlauf einander ähnlich und gleichen im wesentlichen den Intensitätskurven, wie sie beim flüssigen Quecksilber⁵ und ebenso auch bei flüssigem Kalium¹² und Natrium¹³ beobachtet wurden. Einem verhältnismäßig scharfen und besonders bei Gold sehr intensiven Maximum folgen zwei oder drei weitere Maxima mit schnell abnehmender Intensität.

Der Verlauf der Streukurve von flüssigem Zinn bei 280°C (Abb. 6) scheint zunächst im wesentlichen gleich zu sein. Bei genauerer Betrachtung zeigt jedoch das sehr intensive erste Maximum im unteren Teil eine Verbreiterung, die durch ein dicht an das Hauptmaximum angelagertes schwaches Nebenmaximum bedingt ist, das wohl auf der Röntgenaufnahme mit dem bloßen Auge noch sehr gut als solches erkennbar ist, in der Photometer-

⁹ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, *Physic. Rev.* **46**, 368 [1934].

¹⁰ B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, *J. Amer. ceram. Soc.* **19**, 202 [1936].

¹¹ Wegen der Einzelheiten vergl. H. Hendus⁴.

¹² C. D. Thomas u. N. S. Gingrich, *J. chem. Physics* **6**, 411 [1938].

¹³ F. H. Trimble u. N. S. Gingrich, *Physic. Rev.* **53**, 278 [1938].

⁵ P. Debye u. H. Menke, *Ergebnisse der techn. Röntgenkunde II*, Leipzig 1931, Akad. Verlagsges.; H. Menke, *Physik. Z.* **33**, 593 [1932].

⁶ W. van der Grinten, *Physik. Z.* **34**, 609 [1933].

⁷ W. Heisenberg, *Physik. Z.* **32**, 737 [1931].

⁸ L. Bewilogua, *Physik. Z.* **32**, 740 [1931].

kurve und in der korrigierten Intensitätskurve jedoch nicht mehr getrennt in Erscheinung tritt.

Bei 480° C (Abb. 6) verlagert sich das etwa gleich intensiv gebliebene, jedoch verbreiterte erste Intensitätsmaximum zu etwas kleineren Werten von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$. Die folgenden Maxima treten unter nahezu gleichen Winkeln auf wie bei 280° C, sind jedoch weniger stark ausgeprägt.

Bei den Elementen *Gallium* und *Wismut* (Abb. 7 und 8) tritt nun ebenfalls ein solches Nebenmaximum auf, jedoch wesentlich ausgeprägter als beim flüssigen Zinn, so daß es den Intensitätsverlauf des ersten Maximums stark beeinflusst. Bis auf die Lage der Maxima und den Unterschied im Verlauf des winkelabhängigen atomaren Streuvermögens sind die Intensitätskurven von unterkühltem, flüssigem Gallium und Wismut ähnlich, doch zeigt die Galliumkurve auch eine Störung des zweiten Maximums durch Überlagerung eines schwachen Nebenmaximums. Nach Menke⁵ ist die Intensität des Nebenmaximums stark temperaturabhängig bei unveränderter Intensität der übrigen Maxima. Während es bei 18° C noch deutlich durch einen kleinen Sattel vom Hauptmaximum getrennt ist, gleicht der bei 45° C gefundene Intensitätsverlauf dem in Abb. 7 wiedergegebenen. Allerdings findet Menke in den beiden Intensitätskurven keine Unsymmetrie des zweiten Maximums.

Bei *Germanium* (Abb. 9) konnten in dem mit Cu-Strahlung zugänglichen Gebiet überhaupt nur zwei Maxima beobachtet werden. Auffallend ist hierbei die ebenfalls durch eine Überlagerung bedingte sehr starke Verbreiterung des ersten Maximums, die geringe Intensität und die Breite des zweiten Maximums sowie der verhältnismäßig flache Übergang der Intensität zwischen diesen beiden Maxima.

Von Richter¹⁴ durchgeführte Elektronenbeugungsversuche ergaben — soweit aus den Elektronenbeugungsaufnahmen und deren Photometerkurven ersichtlich — bei Blei, Indium, Zinn, Gallium und Wismut einen weitgehend dem Röntgenbefund ähnlichen Intensitätsverlauf. Eine aufgedampfte dünne Schicht dieser Elemente wurde im Elektronenbeugungsrohr aufgeschmolzen und

durchstrahlt, während bei Gallium infolge seiner Unterkühlbarkeit schon die aufgedampfte Schicht das gleiche Flüssigkeitsinterferenzbild lieferte. Auch hier wurden bei den Elementen Zinn, Gallium und Wismut die in den Röntgenstreu曲ven auftretenden Nebenmaxima beobachtet.

Von besonderem Interesse ist nun die gemäß der Braggschen Gleichung errechnete „Röntgenperiode“ d der Flüssigkeitsinterferenzen besonders des ersten Maximums der wiedergegebenen Intensitätskurven. Ein Vergleich der ermittelten Werte mit den entsprechenden Werten der Kristallinterferenzen (Tab. 1) zeigt bei den schon früher untersuchten Metallen Blei und Indium sowie nun auch beim flüssigen Gold eine auffallend gute Übereinstimmung des d -Wertes der ersten Flüssigkeitsinterferenz mit dem Netzebenenabstand der dichtest besetzten (111)-Ebene des zugehörigen Gitters, bei Thallium eher eine solche mit dem ebenfalls dichtest besetzten (002)-Ebene des hexagonalen Gitters¹⁵. Dabei sind alle d -Werte der ersten Flüssigkeitsinterferenz um etwa 0,02 bis 0,05 Å größer als der jeweils entsprechende kristalline d -Wert. Beim Vergleich der d -Werte der zweiten Flüssigkeitsmaxima mit den d -Werten der entsprechenden Kristallstruktur ergibt sich dagegen keine derartige Übereinstimmung mehr, ebenso wie sich auch für die dritte Flüssigkeitsinterferenz kein direkt vergleichbarer Wert finden läßt.

Lediglich aus der Tatsache, daß bei diesen Elementen die erste Flüssigkeitsinterferenz nahezu mit einer Kristallinterferenz zusammenfällt, lassen sich keine weitgehenden Schlüsse auf die Atomverteilung in der Flüssigkeit ziehen. Einen besseren Überblick als eine Gegenüberstellung der Zahlenwerte liefert ein Vergleich des gesamten Intensitätsverlaufes der Flüssigkeit mit dem gesamten Interferenzbild des entsprechenden Kristalls, das in die Abb. 2—9 eingezeichnet ist. Hierbei dürfen jedoch die Intensitäten nicht direkt miteinander verglichen werden¹⁶. Für Blei, Thallium, Indium und Gold ergibt sich dabei eine geradezu auffallende Übereinstimmung der Lage der brei-

¹⁶ Die in den Abb. 2—9 eingezeichneten relativen Intensitäten der kristallinen Interferenzen sind für Blei, Thallium (hexagonal), Indium, Gold, Zinn und Germanium berechnet (ohne Berücksichtigung des Polarisations-, Lorenz- und Temperaturfaktors); für Gallium von A. J. Bradley (Z. Kristallogr. **91**, 302 [1935]) berechnet und auf Polarisations- und Lorenz-Faktor korrigiert; für Wismut von Wheeler P. Davey angegeben (Physic. Rev. **25**, 753 [1925]).

¹⁴ H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].

¹⁵ Nach dem Ergebnis der Fourier-Analyse (Abb. 11) stimmen auch die Häufungsstellen der Atome im geschmolzenen Thallium ziemlich gut mit den Atomabständen im hexagonalen Gitter des Thalliums überein.

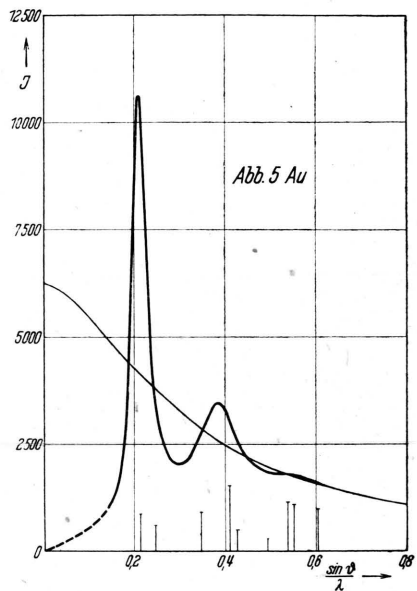
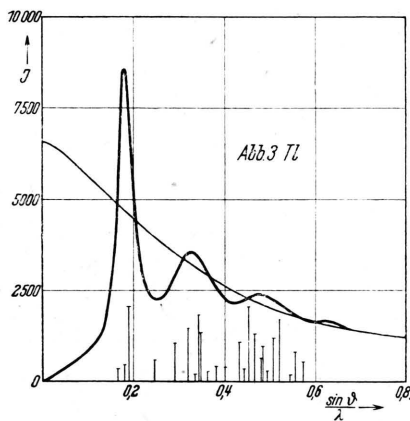
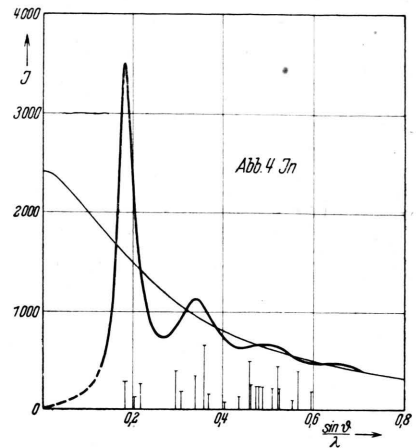
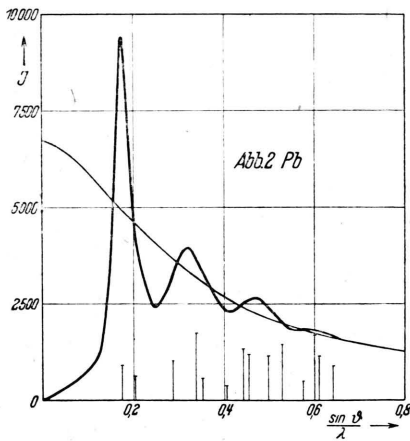


Abb. 2—5.

Abb. 2—9. Röntgenintensitätskurven der flüssigen Elemente Blei, Thallium, Indium, Gold, Zinn, Gallium, Wismut, Germanium. Die vertikalen Striche entsprechen den Interferenzen des kristallinen Zustands¹⁶.

ten Flüssigkeitsmaxima mit den Schwerpunkten der gruppenweise auftretenden Kristallinterferenzen. Diese Ergebnisse könnten zu der Annahme führen, daß es sich bei diesen Intensitätskurven um stark „verschmierte“ Pulverdiagramme der entsprechenden Kristallstrukturen handelt. Prins und Petersen¹⁷ haben die theoretischen Streubilder „verschmierter idealer Kristallstrukturen“ mit Hilfe eines eindimensionalen Modells berechnet. Deren Ergebnis für die kubisch dichteste Packung, mit den vorliegenden Intensitätskurven verglichen, zeigt nur im Fall des flüssigen Goldes eine annähernd befriedigende Übereinstimmung, während sich bei Blei, Thallium und Indium er-

heblichere Intensitätsunterschiede ergeben. Unter dem Gesichtspunkt der Fourier-Analyse ist dies nur ein Beweis dafür, daß im flüssigen Gold die Atomverteilung in näherer Umgebung eines beliebigen Atoms, insbesondere der kleinste Atomabstand und die Koordinationszahl, nicht wesentlich verschieden sein können von den entsprechenden Werten im Kristall, während bei Blei, Thallium und Indium von vornherein keine sicheren Aussagen möglich sind¹⁸.

Anders als bei den vorhergehend beschriebenen Elementen sind die Ergebnisse bei Zinn, Gallium, Wismut und Germanium. In diesen Fällen — weniger bei Zinn als vielmehr bei

¹⁷ I. A. Prins u. H. Petersen, *Physica* 3, 147 [1936].

¹⁸ B. E. Warren, *J. appl. Physics* 8, 645 [1937].

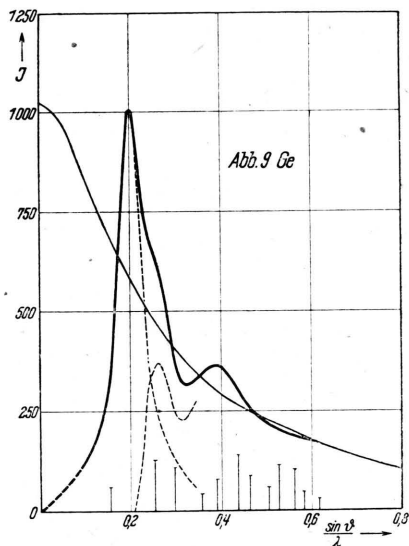
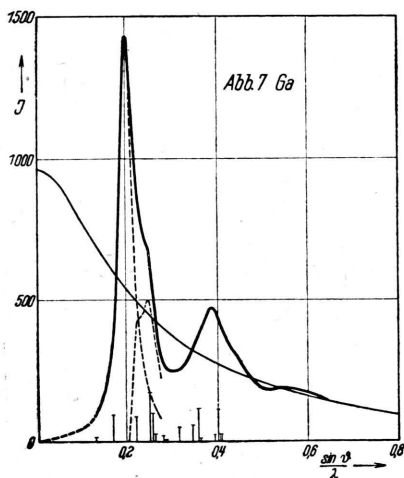
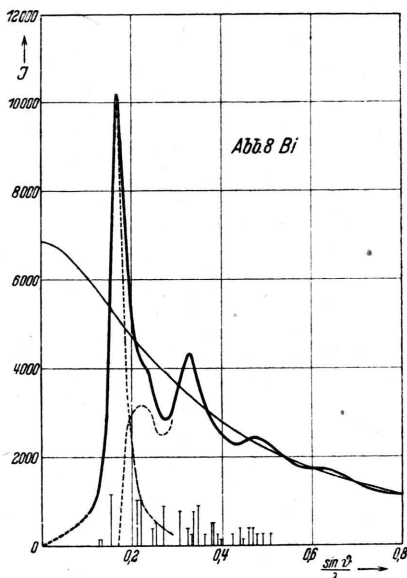
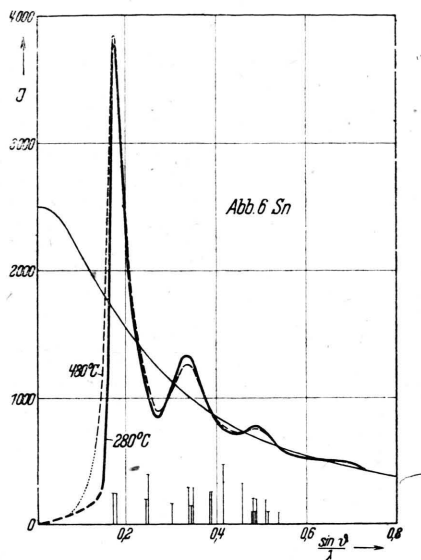


Abb. 6—9.

Gallium, Wismut und Germanium — zeigt sich keine zahlenmäßige Übereinstimmung mehr zwischen dem d -Wert der ersten Flüssigkeitsinterferenz und dem einer Kristallinterferenz, wie sich auch keine Übereinstimmung des gesamten Intensitätsverlaufes mit den entsprechenden Liniengruppen der Kristallstruktur feststellen läßt. Bei Germanium (Abb. 9) tritt diese Verlagerung der Flüssigkeitsmaxima gegenüber einer Intensitätsverteilung bei einem angenommenen „verschmierten“ Pulverdiagramm besonders deutlich in Erscheinung. Hieraus kann nun mit Sicherheit geschlossen werden, daß sich beim Übergang

in die flüssige Phase eine vollkommene Umgruppierung in der Atomverteilung einstellt, die mit einer wesentlichen Änderung der Koordinationszahlen und der Atomabstände im Vergleich zum Kristall verbunden sein muß.

In diesem Zusammenhang ist es nun auffallend, daß gerade die Intensitätskurven von Zinn, Gallium, Wismut und Germanium sich von den vorhergehend beschriebenen außerdem noch durch ein zusätzliches Nebenmaximum, das der ersten Flüssigkeitsinterferenz überlagert ist, unterscheiden. Die Lage dieses Nebenmaximums wurde bei Zinn direkt aus der Röntgenaufnahme bestimmt,

Element	Strahlung	Schmp. °C	Untersuchgs.- Temp. °C	Kristallstruktur	Netzebenenabstand d in Å		
					kristallin	flüssig	
Pb	Cu; Ag	327	375	kubisch flächenzentriert	$d(111)$ 2,85	d_1 2,88	d_2 1,56
Tl	Cu	303	375	unterhalb 230 °C: hexagonal	$d(010)$ 2,99 $d(002)$ 2,76	d_1 2,78	d_2 1,54
				oberhalb 230 °C: kub.flächenz.	$d(111)$ 2,79		
In	Mo	156	165	nahe verwandt m.kub.flächenzentr.; tetragonal verzerrt	$d(111)$ 2,71	d_1 2,76	d_2 1,47
Au	Cu	1063	~ 1100	kubisch flächenzentriert	$d(111)$ 2,35	d_1 2,38	d_2 1,30
Sn	Mo	232	280 und 480	tetragonal raumzentriert;	$d(200)$ 2,90	d_1 2,83 d_1 2,86	d_2 1,48 (280°) d_2 1,49 (480°)
				eigener Typ	$d(101)$ 2,76 $d(220)$ 2,06	$d_{\text{Nebenmax.}}$	2,08 (280°)
Ga	Cu	30	20 (unterkühlt)	rhombisch; eigener Typ	$d(002)$ 3,82 $d(111)$ 2,95 $d(102)$ 2,92 $d(200)$ 2,26 $d(113)$ 1,99 $d(211)$ 1,95		d_1 2,51 $d_{\text{Nebenmax.}}$ 2,22 und 2,01
Bi	Cu; Ag	271	340	rhomboedrisch; Arsentyp	$d(003)$ 3,95 $d(101)$ 3,73 $d(102)$ 3,27 $d(104)$ 2,36 $d(110)$ 2,27	d_1 3,01 $d_{\text{Nebenmax.}}$	d_2 1,53 2,27
Ge	Cu	958	~ 1000	Diamantgitter	$d(111)$ 3,24 $d(002)$ 1,99 $d(113)$ 1,69	d_1 2,52 $d_{\text{Nebenmax.}}$	d_2 1,28 1,92

Tab. 1. Röntgenperioden d der kristallinen und flüssigen Elemente Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge.

während bei den anderen drei Elementen versucht wurde, diese aus den Intensitätskurven zu ermitteln, indem der linke Ast des Hauptmaximums symmetrisch zur Ordinate des höchsten Punktes auf die rechte Seite projiziert und dann die Ordinatendifferenz gebildet wurde. Bei Gallium (Abb. 7) resultiert hierbei ein kleines Doppelmaximum, das hinsichtlich Lage und Intensitätsverhältnis mit den Kristallinterferenzen (200) und (113) übereinstimmt, während das breitere Nebenmaximum bei Wismut mit den eng benachbarten Interferenzen (104) und (110) korrespondiert. Auch bei Germanium ist ein gewisser Zusammenhang in diesem Sinne erkennbar. Es ist zunächst fraglich, ob es erlaubt ist, den Intensitätsverlauf in dieser Weise in zwei sich überlagernde Interferenzen aufzuspalten. Das Resultat, insbesondere bei Gallium, scheint dies zu rechtfertigen.

Eine Deutung dieses Ergebnisses ist allerdings nicht direkt möglich. Der Ursprung des Nebenmaximums kann sowohl in der Existenz mehratomiger Moleküle als auch in der gleichzeitigen Existenz zweier verschiedener Atomanordnungen in der Flüssigkeit liegen. Es fällt jedenfalls auf, daß Zinn, Gallium, Wismut und Germanium zu den Elementen mit teilweise homöopolarer Bindung der Atome im Kristall gehören und sich — mit Ausnahme von Zinn — durch Anomalie der Dichte und der Leitfähigkeit beim Übergang festflüssig auszeichnen, was auf eine weitgehende Änderung des Bindungscharakters schließen läßt. Außerdem unterscheiden sich die genannten Elemente von den übrigen durch eine wesentlich höhere Schmelzentropie. Eine Deutung der Interferenzbilder dieser Elemente ist nun vielleicht in dem Sinne möglich, daß das auftretende Neben-

Element	d_1 Å	d_2 Å	Untersucht mit	Untersucht von
Pb	2,88	1,56	Röntgenstrahlen	Hendus
	2,90	1,56	Elektronenstrahlen	Richter ¹⁴
	2,90	—	Röntgenstrahlen	Randall u. Rooksby ²¹
	3,05	—	Röntgenstrahlen	Sauerwald u. Teske ¹⁹
Tl	2,78	1,54	Röntgenstrahlen	Hendus
	3,10	1,70	Elektronenstrahlen (aufgedampft)	Richter ¹⁴
	3,06	1,52	Röntgenstrahlen	Sauerwald u. Teske ¹⁹
In	2,76	1,47	Röntgenstrahlen	Hendus
	2,78	1,53	Elektronenstrahlen	Richter ¹⁴
	2,80	—	Röntgenstrahlen	Gamertsfelder ²
Au	2,38	1,30	Röntgenstrahlen	Hendus
Sn	2,83	1,48	Röntgenstrahlen	Hendus
	2,82	1,49	Elektronenstrahlen	Richter ¹⁴
	2,83	—	Röntgenstrahlen	Prins ²⁰
	2,92	—	Röntgenstrahlen	Sauerwald u. Teske ¹⁹
Ga	2,51	1,29	Röntgenstrahlen	Hendus
	2,52	1,36	Elektronenstrahlen (aufgedampft)	Richter ¹⁴
	2,55	1,31	Röntgenstrahlen	Menke ⁵
Bi	3,01	1,53	Röntgenstrahlen	Hendus
	3,01	1,56	Elektronenstrahlen	Richter ¹⁴
	2,95	—	Röntgenstrahlen	Randall u. Rooksby ²¹
Ge	2,52	1,28	Röntgenstrahlen	Hendus

 Tab. 2. Bisher vorliegende Bestimmungen der Perioden d_1 und d_2 der flüssigen Elemente Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge.

maximum durch Reste homöopolarer Bindung in der Schmelze verursacht ist, während das Hauptmaximum auf eine Atomanordnung zurückzuführen ist, die aus einem weitgehenden Zerfall der homöopolaren Bindung resultiert.

Ein Vergleich der bisher vorliegenden Bestimmungen der Perioden d_1 und d_2 der Flüssigkeitsinterferenzen der untersuchten Elemente (Tab. 2) zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung der eigenen Werte mit den von Richter ¹⁴ bestimmten Elektronenbeugungswerten, mit Ausnahme beim Thallium. Dieses wurde von Richter wie das Gallium nur in dünner Schicht aufgedampft und nicht wie die anderen Elemente aufgeschmolzen untersucht; nach seinen Angaben nimmt der d_1 -Wert mit zunehmender Schichtdicke von $d_1 = 3,27$ Å bis $d_1 = 3,10$ Å ab. Wegen der großen Differenz des Röntgen- und Elektronenbeugungswertes erscheint es fraglich, ob es sich hierbei um die gleiche Struktur wie im flüssigen Thallium handelt. Bei Indium und Gallium findet Richter für die zweite Interferenz größere Werte.

Element	Zahl und Abstand der Nachbarn eines Atomes			
	im Gitter		in der Schmelze	
1. Blei	12	3,49	8 4	3,40 4,37
2. Thallium	12	3,45	8 4	3,30 4,22
3. Indium	4	3,24	8	3,17
	8	3,37	4	3,88
4. Gold	12	2,88	11	2,86
5. Zinn	4	3,02	10	3,20
	2	3,15		
	4	3,76		
6. Gallium	1	2,43	11	2,77
	6	2,71—2,79		
7. Wismut	3	3,09	7—8	3,32
	3	3,46		
8. Germanium	4	2,43	8	2,70

Tab. 3. Zahl und Abstand der Nachbarn eines Atomes in den kristallinen und flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge.

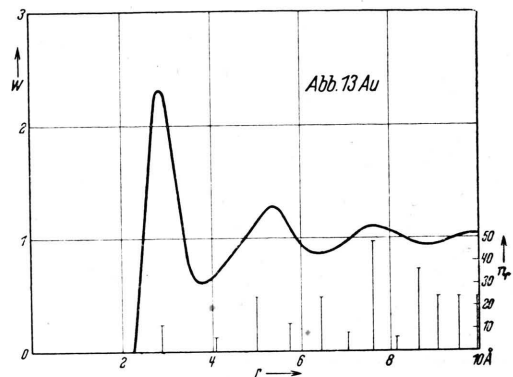
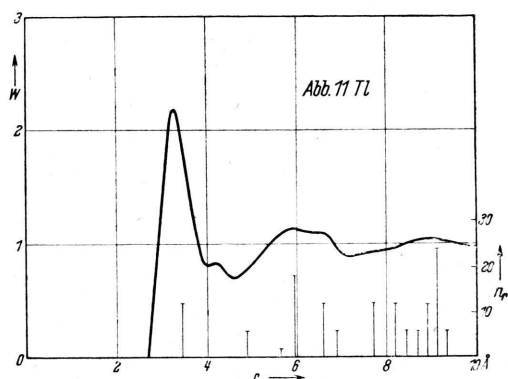
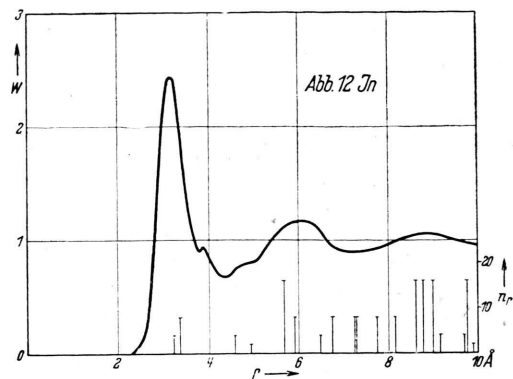
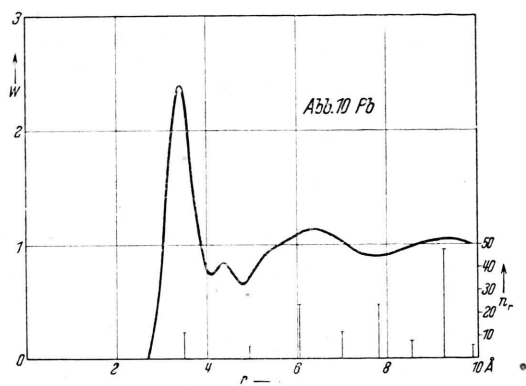


Abb. 10—13.

Wahrscheinlichkeit W der Atomabstände r in den flüssigen Elementen Blei, Thallium, Indium, Gold.

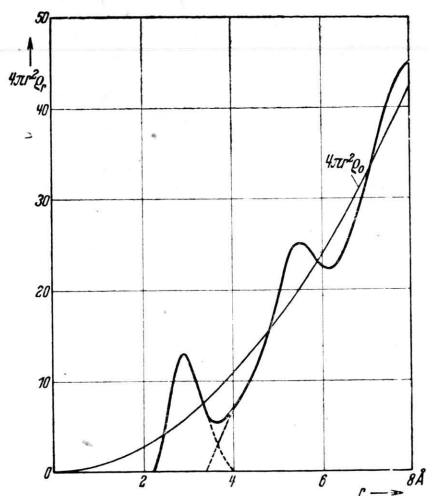


Abb. 14. Dichteverteilungskurve für flüssiges Gold.

Der von Sauerwald und Teske¹⁹ gemessene Wert für flüssiges Thallium liegt höher als der eigene, ebenso der von Zinn, während hier der

¹⁹ F. Sauerwald u. W. Teske, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 247 [1933].

von Prins²⁰ gefundene mit dem eigenen vorzüglich übereinstimmt. Randall und Rooksby²¹ finden für Blei nahezu den gleichen Wert, während sie für Wismut einen kleineren als den übereinstimmend von Richter und von Hendus gefundenen angeben. Für Gold und Germanium liegen bisher noch keine Vergleichswerte vor.

Die aus den Intensitätskurven der untersuchten flüssigen Elemente durch Fourier-Analyse ermittelten Atomverteilungen sind in den Abb. 10—18 wiedergegeben¹¹ und die ermittelten Zahlenwerte in Tab. 3 zusammengestellt. Die in den Abbildungen eingezeichneten vertikalen Striche zeigen die Atomlagen im Gitter an, wobei n die Zahl der Atome angibt. Die Strichlängen sind nur unter sich vergleichbar und nicht mit den entsprechenden Ordinaten der W -Kurven, da W nur die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome in der Flüssigkeit aufzeigt. Für flüssiges Gold ist außerdem in Abb. 14 als Beispiel die entsprechende Dichte-

²⁰ J. A. Prins, Trans. Faraday Soc. **33**, 110 [1937].

²¹ J. T. Randall u. H. P. Rooksby, Trans. Faraday Soc. **33**, 109 [1937].

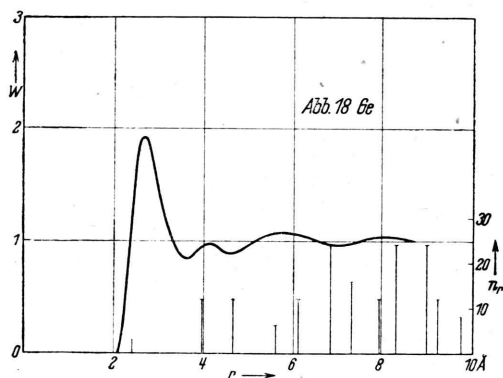
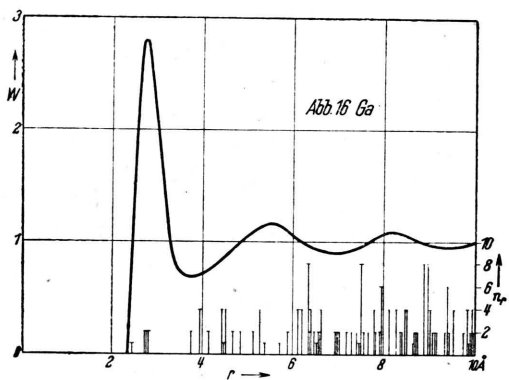
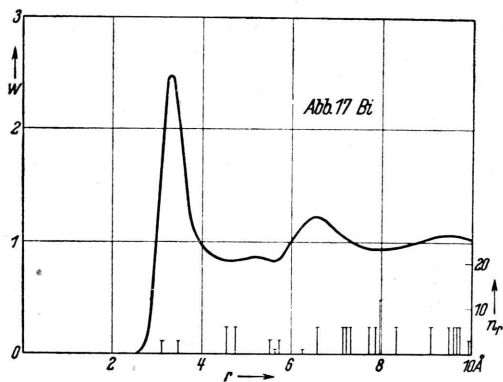
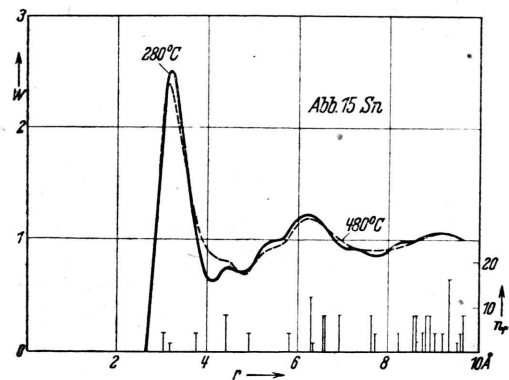


Abb. 15—18.

Wahrscheinlichkeit der Atomverteilung in den flüssigen Elementen Zinn, Gallium, Wismut, Germanium.

verteilungskurve dargestellt, aus welcher durch Bestimmung der Fläche unter dem ersten Maximum die Zahl der Atome ermittelt wird, die im zeitlichen und örtlichen Mittel ein beliebiges, in der Schmelze befindliches Atom umgeben (Koordinationszahl in der Schmelze)^{22, 23}.

Für flüssiges Blei bei 375°C (Abb. 10) ergibt sich demnach, wie schon in der Einleitung ausgeführt, folgende Atomverteilung: Im Abstand 3,40 Å ist jedes Atom durchschnittlich von je 8 Atomen umgeben, dann folgen im Abstand 4,37 Å 4 weitere Atome, während im Gitter die erste Ko-

ordination 12 Atome im Abstand 3,49 Å umfaßt. Es steht außer Zweifel, daß also die erste Koordination in der Schmelze weniger Atome umfaßt als im Gitter; damit im Einklang ist die Beobachtung, daß in der Schmelze der Abstand der nächsten Nachbarn eines Atomes etwas kleiner ist als in der Kristallstruktur (3,40 statt 3,49 Å). Eine Trennung der zwischen 5 und 7 Å liegenden Atomgruppen ist nicht möglich. Ihre Zahl beträgt etwa 44 und stimmt praktisch mit der entsprechenden Zahl der Atome des Gitters in diesem Bereich

als in der W -Kurve (das erste Maximum um durchschnittlich 0,04 Å).

Die absolute Lage des ersten Maximums in der W -Kurve dürfte infolge der möglichen Fehlerbreite der Werte der der Fourier-Analyse zugrunde gelegten Funktionen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 0,02$ Å behaftet sein. Eine genaue Fehlerbetrachtung läßt sich nur schwer durchführen. Prietzschk (Z. Physik 117, 482 [1941]) versuchte einen Anhaltspunkt zu bekommen, indem er diese Funktionen entsprechend ihrer Fehlerbreite änderte und die Dichteverteilung neu bestimmte. Es ergab sich, daß unter Verwendung der extremsten Werte die Verschiebung der Maxima nicht mehr als 0,1 Å betrug und die Flächen unter den Maxima sich im äußersten Fall um 15% änderten.

²² Eine Flächenauswertung des zweiten und dritten Maximums der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve liefert nur noch angenäherte Werte dieser größeren Atomgruppen.

²³ Die Funktion der radialen Dichteverteilung $4\pi r^2 \rho(r)$ ergibt sich aus der W -Funktion durch die einfache Beziehung: $4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \cdot W(r)$, wobei r der Abstand vom Zentralatom und ρ_0 die Zahl der Atome in der Volumeneinheit ist. $4\pi r^2 \rho_0$ gibt die radiale Dichte bei vollkommen gleichmäßiger Massenverteilung, während $4\pi r^2 \rho(r) \cdot dr$ die Zahl der Atome in einer Kugelschale der Dicke dr und dem Radius r angibt. Infolge der quadratischen Abhängigkeit der Ordinatenwerte der Dichtefunktion von r liegen die Maxima derselben immer bei etwas größeren Werten

überein ($6 + 24 + 12$). In einem Abstand von über 10 \AA werden hier, wie bei fast allen untersuchten Flüssigkeiten, alle Atomabstände gleich wahrscheinlich.

Thallium (Abb. 11), das bis 230°C ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter und oberhalb dieser Temperatur ein flächenzentriert kubisches Gitter besitzt, hat in beiden Strukturen die Koordinationszahl 12, im flüssigen Zustand jedoch wie Blei eine erste Koordination mit 8 und eine zweite mit 4 Atomen. Die infolge der kleiner gewordenen Koordinationszahl eingetretene Änderung des kleinsten Atomabstandes von $3,45$ auf $3,30 \text{ \AA}$ ist auffallend groß.

Die Atomverteilung in der *Indium*-Schmelze bei 165°C zeigt ein ganz ähnliches Bild (Abb. 12) wie Blei und Thallium. Im Abstand $3,17 \text{ \AA}$ befinden sich 8 Atome und weitere 4 im Abstand $3,88 \text{ \AA}$. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen von Gamertsfelder²: 8 Atome bei $3,30 \text{ \AA}$ und 4 Atome bei ungefähr 4 \AA . Im tetragonal flächenzentrierten Gitter des Indium dagegen folgen dicht aufeinander 4 Atome bei $3,24 \text{ \AA}$ und 8 Atome bei $3,37 \text{ \AA}$. Das Gitter hat demnach nahezu eine Zwölferkoordination, während in der Schmelze eine Achterkoordination vorliegt.

Anders als die drei eben beschriebenen Elemente verhält sich flüssiges *Gold* (Abb. 13 u. 14). In der ersten Koordination befinden sich im zeitlichen und örtlichen Mittel 11 Atome in einem am häufigsten auftretenden Abstand von $2,86 \text{ \AA}$, der praktisch dem kleinsten Atomabstand im Kristallgitter bei einer Zwölferkoordination entspricht. Damit verhält sich Gold ebenso wie Aluminium und Zink, die nach Gamertsfelder² ebenfalls 11 nächste Nachbarn in der Schmelze aufweisen. Der zweite bevorzugte Atomabstand in der Schmelze liegt bei $5,3 \text{ \AA}$, dem ein dritter bei etwa $7,6 \text{ \AA}$ folgt. Ein Vergleich der häufigsten Atomlagen in den Schmelzen von Blei, Indium und Gold mit den durch die vertikalen Striche angedeuteten Atomlagen in den entsprechenden Gittern läßt bis zu Abständen $r \sim 10 \text{ \AA}$ in grober Näherung eine Übereinstimmung erkennen. Im geschmolzenen Thallium stimmen dagegen die Häufungsstellen der Atome ziemlich gut mit den eingezeichneten Atomlagen des hexagonalen Gitters — weniger gut mit denen des kubischen Gitters — überein.

Die Atomverteilung im flüssigen *Zinn* bei 280°C (Abb. 15) ist auffallenderweise bis zu größeren

Werten von r sehr stark gegliedert. In Übereinstimmung mit Gamertsfelder² werden für die erste Koordination in der Schmelze 10 Atome in einem Abstand von $3,20 \text{ \AA}$ ermittelt, und es hat den Anschein, daß die ersten 3 Atomabstände im Gitter mit 4, 2 und 4 Atomen zur Bildung einer einzigen Koordination in der Schmelze beitragen. Gamertsfelder findet für den kleinsten Atomabstand in der Schmelze $3,38 \text{ \AA}$. Ein kleines Zwischenmaximum bei $4,45 \text{ \AA}$ fällt mit dem Atomabstand $4,42 \text{ \AA}$ im Kristall zusammen. Darüber hinaus ist jedoch keine gute Übereinstimmung der Atomlagen des Gitters mit den angedeuteten bevorzugten Atomlagen in der Schmelze festzustellen.

Bei Erhöhung der Temperatur des flüssigen Zinns auf 480°C bleiben die Maxima und Minima in der Atomverteilung im wesentlichen erhalten (Abb. 15). Der Übergang vom ersten zum zweiten Maximum gleicht sich jedoch schon soweit aus, daß die Zwischenmaxima zwischen 4 und 6 \AA schwächer hervortreten, während bei größeren r -Werten die Ansätze zu Zwischenmaxima schon vollkommen ausgeglichen sind²⁴.

Die Atomverteilung in flüssigem *Gallium* bei 20°C (Abb. 16) ist weitgehend der des flüssigen Goldes ähnlich und zeigt keine Übereinstimmung mit den Gruppen der sehr zahlreichen Atomlagen im kristallinen Gallium. Sie ist völlig ungestört, woraus zu schließen ist, daß das kleine Nebenmaximum in der Intensitätskurve, das als Anzeichen einer unsymmetrischen Verteilung zu deuten ist, von nur geringem, nicht merklichem Einfluß ist. Die erste Koordination im flüssigen Gallium umfaßt durchschnittlich 11 Nachbaratome in einem Abstand von $2,77 \text{ \AA}$ und ist damit bei einer entsprechenden Vergrößerung des Atomabstandes wesentlich größer als die zusammengefaßt betrachteten vier ersten Atomgruppen mit 7 Atomen im Kristall. Zwei weitere bevorzugte Atomabstände sind $5,5$ und $8,2 \text{ \AA}$, so daß $r_1 : r_2 : r_3$ sich verhalten wie $1 : 2 : 3$. Dieses Ergebnis der Fourier-Analyse läßt auf einen weitgehend metallischen Charakter der Galliumschmelze schließen. Der theoretische Wert für den Atomabstand bei vorausgesetzter metallischer Bindung und Zwölfer-Koordination der Galliumatome ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen zu $2,78 \text{ \AA}$.

²⁴ Bedauerlicherweise konnten infolge Kriegseinwirkung die Versuche bei tieferen und höheren Temperaturen nicht mehr durchgeführt werden.

Die von Menke⁵ ermittelte Atomverteilungskurve ist im wesentlichen ähnlich. Die Lage der Maxima ist etwa die gleiche, dagegen ist deren *W*-Wert ein anderer. Der Wahrscheinlichkeitswert *W* des ersten Maximums beträgt bei Menke 3,45 und eine eigene Auswertung seiner Kurve ergibt 14 bis 15 Atome in erster Koordination, ein unmöglicher Wert, der wohl auf Ungenauigkeit der experimentellen Unterlagen zurückzuführen ist. Das zweite Maximum ist etwas flacher, während das dritte Maximum in der Kurve von Menke nur noch schwach angedeutet ist.

Ebenso wie beim Gallium ist auch im flüssigen Wismut (Abb. 17) die erste Koordination mit 7 bis 8 Atomen in 3,32 Å-Abstand in der Schmelze größer als im Kristall, wo zwei eng benachbarte Koordinationen mit je 3 Atomen bei 3,09 und 3,46 Å auftreten. Eine genaue Bestimmung der Koordinationszahl ist hier infolge des flachen Überganges zwischen dem ersten und zweiten Maximum in der Atomverteilungskurve nicht möglich. Das Verhältnis der Abstände der bevorzugten Atomlagen $r_1 : r_2 : r_3$ ist hier wie beim Gallium genau 1 : 2 : 3, während es bei den anderen untersuchten Elementen größer oder kleiner ist. In der Senke zwischen dem ersten und zweiten Maximum ist noch eine schwache Häufungsstelle angedeutet. Irgendeine Übereinstimmung der Atomlagen in Kristall und Flüssigkeit ist nicht vorhanden.

Besonders auffallend und eindeutig ist das Ergebnis bei Germanium (Abb. 18). Dieses kristallisiert in der Diamantstruktur unter Spinabsättigung mit Vierer-Koordination bei einem kleinsten Atomabstand von 2,43 Å. In der Flüssigkeit müssen jedoch vollkommen andere Verhältnisse vorliegen, denn jedes Atom ist von 8 Nachbaratomen in einem mittleren Abstand von 2,70 Å umgeben. Die Vergrößerung des Atomabstandes mit der Zunahme der Koordinationszahl entspricht hier wie beim Gallium genau dem theoretisch geforderten Wert. Die Ordnung in weiterem Umfang vom Zentralatom ist relativ gering und ist mit der Atomanordnung im Kristall nicht vergleichbar.

Die drei zuletzt genannten Elemente, Gallium, Wismut und Germanium, deren Intensitätskurven schon auf eine wesentlich andere Atomverteilung als im Kristall schließen ließen, unterscheiden sich von allen bisher untersuchten durch eine Er-

höhung der Koordinationszahl beim Schmelzen²⁵. Dieses Ergebnis steht in engem Zusammenhang mit der Ausnahmestellung dieser Elemente beim Vergleich ihrer physikalischen und thermodynamischen Zustandsgrößen mit denen der übrigen Elemente³. Ein etwa gleiches Ergebnis wäre demnach u. a. auch bei Silicium, Antimon und Zinn zu erwarten, die ebenfalls zu den Elementen mit ausgesprochen oder wenigstens teilweise homöopolarer Bindung gehören. Silicium und Antimon konnten ihres hohen Schmelzpunktes bzw. Dampfdruckes wegen im flüssigen Zustand nicht untersucht werden. In der amorphen, festen Phase des elektrolytisch gewonnenen explosiblen oder aufgedampften Antimons^{4,14} wird bei gleichbleibendem Abstand eine erhöhte Koordinationszahl (4 statt 3 im Gitter) beobachtet. Zinn scheint eine gewisse Mittelstellung einzunehmen. Die Änderung seiner Leitfähigkeit beim Übergang festflüssig verhält sich wie bei den rein metallischen Elementen, während die Schmelzentropie einen höheren Wert aufweist. Wird die erste Koordinationszahl und der kleinste Atomabstand im flüssigen Zinn mit den entsprechenden Koordinationen und deren Abstände im Kristall verglichen (Tab. 3), so ist hier die Packungsdichte in erster Sphäre mindestens gleich groß geblieben wenn nicht gar größer geworden, was nicht unbedingt, wie im Fall des Gallium, Wismut und Germanium, mit einer makroskopischen Volumenkontraktion verbunden sein muß.

Für die Elemente Gallium, Wismut und Germanium ist es demnach charakteristisch, daß beim Übergang in den flüssigen Zustand die homöopolare Bindung teilweise oder ganz verlorengeht zugunsten einer Bindung, die eine höhere Koordination bevorzugt.

B. Legierungen

Von dem System Au-Sn (Abb. 19) wurden zunächst, um eine Übersicht zu gewinnen, die Legierung I mit 16,3 und II mit 29,4 At.-% Sn und die Verbindung AuSn (III), die über ein Schmelzmaximum entsteht und durch einen sehr engen Homogenitätsbereich ausgezeichnet ist, untersucht. Die Legierungen I und II entsprechen den Zusammensetzungen $\text{Au}_{5,13}\text{Sn}$ und $\text{Au}_{2,4}\text{Sn}$. Die Aufnahmen wurden mit Cu-K α -Strahlung gemacht und als Eichstoff für die Ermittlung der Interferenzlagen diente NaCl-Pulver, dessen Gitterauf-

²⁵ Für flüssiges Lithium fand Gamertsfelder² 9,8 Atome in der ersten Koordination an Stelle der acht ersten Nachbarn im Kristall.

weitung bei höherer Temperatur berücksichtigt wurde.

Die Intensitätskurven der Legierungen I und II gleichen weitgehend der des flüssigen Goldes (Abb. 5), so daß von einer Wiedergabe abgesehen wird. Lediglich das dritte Maximum ist etwas intensiver, und es ist zu vermuten, daß mit kürzerer Wellenlänge noch 1 oder 2 weitere Maxima beobachtbar gewesen wären. Einen ganz anderen, bisher nicht beobachteten Intensitätsverlauf liefert die Verbindung AuSn (Abb. 20). Das erste Maxi-

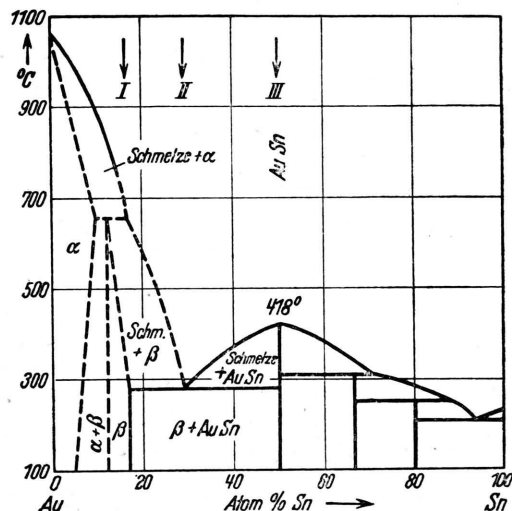


Abb. 19. Schmelzdiagramm der Legierungsreihe Au-Sn.

mum ist außerordentlich breit und an der Spitze in ein Doppelmaximum aufgespalten, was auf eine Überlagerung von zwei etwa gleich intensiven Einzelmaxima schließen läßt. Der höhere Anteil an Zinnatomen bewirkt außerdem einen steileren Gesamtabfall des Intensitätsverlaufes.

Von besonderem Interesse ist auch hier im Fall der Legierungen die Lage der Interferenzmaxima. Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden von Sauerwald und Teske²⁶ an den Quecksilber-Verbindungen Hg_5Ti_2 und KHg_2 durchgeführt, doch ergaben diese kein klares Bild, und Teske gibt selbst an, daß die Messungen noch einer weiteren Nachprüfung bedürfen.

Besseren Aufschluß über das Interferenzbild von flüssigen Legierungen geben die Elektronenbeugungsversuche von Richter¹⁴ an flüssigen Legierungen der rein eutektischen Systeme Sn-Bi,

²⁶ F. Sauerwald u. W. Teske, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 247 [1933]; W. Teske, Dissertation, Techn. Hochschule Breslau 1932.

Sn-Pb und Pb-Bi, die in dünnen Schichten auf Steinsalz aufgedampft und nach Ablösen von der Unterlage in freihängendem Zustand innerhalb des Elektronenrohres aufgeschmolzen und durchstrahlt wurden. Dabei ergab sich stets ein einheitliches Interferenzbild mit neuen Interferenzlagen, woraus auf eine statistisch gleichmäßige Durchmischung beider Atomarten geschlossen wird. Die Abhängigkeit des d_1 -Wertes der ersten Flüssigkeitsinterferenz von der Konzentration wurde im Fall des Systems Sn-Bi eingehend untersucht^{14, 27}, wobei sich in Analogie zum Vegardschen Gesetz eine lineare Abhängigkeit ergibt. Sind d_{1a} und d_{1b} die d -Werte des ersten Maximums der reinen

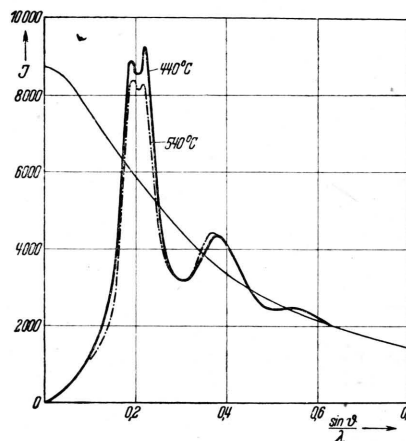


Abb. 20. Intensitätsverlauf bei der Verbindung AuSn.

flüssigen Komponenten und c_a bzw. c_b deren Konzentration in Atomprozenten, so ergibt sich der d_1 -Wert der flüssigen Legierung zu

$$d_1 \text{ Legierung} = \frac{c_a \cdot d_{1a} + c_b \cdot d_{1b}}{100}.$$

Die Zusammenstellung der d -Werte der untersuchten Legierungen des Systems Au-Sn in Tab. 4 läßt keine Gesetzmäßigkeit dieser Art erkennen. Der d_1 -Wert der flüssigen Legierung I ist genau so groß wie der des reinen Goldes, und der des Eutektikums (Legierung II) ist sogar noch kleiner, während in beiden Fällen durch die Beimengung der Zinnatome ein größerer Wert zu erwarten wäre. Im Fall der flüssigen Verbindung Au-Sn liegt nun der erste d -Wert des Doppelmaximums mit 2,62 Å zwischen den d_1 -Werten von reinem Gold und reinem Zinn. Bei Annahme einer rein statistischen Verteilung der in gleicher

²⁷ R. Glocker u. H. Richter, Naturwiss. **31**, 236 [1943].

Stoff	Schmelzpunkt °C	Untersuchungs- temp. °C	Röntgenperiode d in Å			Abstand der Nachbarn eines Atoms in Å	
			d_1	d_2	d_3	Gitter	Schmelze
Au	1063	1100	2,38	1,30	0,87	2,88 (12)	2,86 (11)
(I) $\text{Au}_{5,13}\text{Sn}$	280—655	750	2,38	1,30	0,87	—	2,82
(II) $\text{Au}_{2,4}\text{Sn}$	280	340	2,30	1,30	0,87	—	2,85
(III) AuSn	418	440	2,62 2,25	1,32	0,89	2,75 (Au—Au) (2) 2,84 (Au—Sn) (6)	2,85
Sn	232	280	2,83	1,48	1,01	3,02 (4); 3,15 (2)	3,20 (10)

Tab. 4. Röntgenperiode d und Abstand der Nachbarn eines Atoms in den flüssigen Legierungen $\text{Au}_{5,13}\text{Sn}$ und $\text{Au}_{2,4}\text{Sn}$ sowie in der flüssigen Verbindung AuSn.

Zahl vorhandenen Zinn- und Goldatome errechnet sich nach dem obigen Ansatz ein d_1 -Wert von 2,61 Å (Mittel aus d_1 von Zinn und d_1 von Gold), der in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert steht. Der zweite d -Wert des Doppelmaximums mit 2,25 Å ist kleiner als der des reinen Goldes. Ein Vergleich dieses Wertes mit den d -Werten der Interferenzen der im NiAs-Typ kristallisierenden Verbindung AuSn zeigt nun auffallenderweise eine angenäherte Übereinstimmung mit dem der sehr intensiven (012)-Interferenz (2,20 Å), wobei zu berücksichtigen ist, daß bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Interferenzlagen verglichen werden und daß bei Überlagerung von zwei eng benachbarten und verbreiterten Interferenzen, wie in unserem Fall, eine Verlagerung der Maxima zu größeren bzw. kleineren d -Werten eintreten kann. Der überraschende Befund des Doppelmaximums läßt sich demnach vielleicht durch die Annahme einer Überlagerung von zwei verschiedenen Atomverteilungen deuten; ein Teil der Au- und Sn-Atome ist statistisch gemischt, während der andere Teil eine Anordnung hat, die, ohne zu weitgehende Schlüsse aus der gemeinsamen Linienlage bei Kristall und Flüssigkeit zu ziehen, in irgendeinem Zusammenhang mit der des Kristalls steht. Es scheint also in der flüssigen Legierung der Zusammensetzung AuSn ein nicht unerheblicher Nahordnungsgrad der Komponenten vorzuliegen bei gleichzeitiger teilweiser „Dissoziation“ der geordneten Bereiche.

²⁸ Infolge Kriegseinwirkung konnte keine Eichaufnahme mehr gemacht werden, so daß die Interferenzlagen nicht genau bestimmt werden konnten. Die Intensitätsverteilung bei 540 °C ist an die bei 440 °C im Punkt $\sin \theta / \lambda = 0,3$ angeglichen. Die geplanten Aufnahmen bei höherer und niedrigerer Temperatur konnten ebenfalls nicht mehr durchgeführt werden.

Eine Bestätigung für diese Annahme scheint die bei 540 °C aufgenommene Intensitätsverteilung (Abb. 20) zu sein, die auf einen erhöhten „Dissoziationsgrad“ schließen läßt, da die Intensität der Interferenz mit $d = 2,25$ Å wesentlich kleiner geworden ist, wobei auch die Gesamtbreite des ersten Maximums geringer wurde²⁸. Bei höherer Temperatur müßte schließlich nur noch ein relativ scharfes Maximum, das aus der rein statistischen Verteilung der Gold- und Zinn-Atome resultiert, auftreten. Von ganz besonderem Interesse wäre natürlich die Beobachtung des Intensitätsverlaufes bei Annäherung an den Schmelzpunkt. Ein oder zwei Grad C oberhalb desselben müßten die bei der Verbindungsbildung wirksamen Kräfte eine noch weitgehendere Prädisposition der Legierungspartner in der flüssigen Phase bewirken, was sich zweifellos im Intensitätsverlauf bemerkbar machen würde.

In engem Zusammenhang mit diesem Ergebnis steht der Befund von Kubaschewski an der festen Verbindung AuSn^{29, 30}. Ausgehend von der Bestimmung der Schmelzwärme bzw. der Schmelzentropie ergibt sich die Möglichkeit, eine Aussage über den Ordnungszustand der festen Legierung beim Schmelzpunkt zu machen. In der Verbindung AuSn muß demnach mit einer weitgehend geordneten Atomverteilung bis zum Schmelzpunkt gerechnet werden, während für die bei tieferen Temperaturen mindestens teilweise geordneten Phasen γ -AgZn und AuCd nahe der Schmelztemperatur eine vollständige Unordnung der Legierungspartner angenommen werden muß.

Wenn also die geordnete Verteilung der Kom-

²⁹ O. Kubaschewski, Z. physik. Chem. (A) **192**, 292 [1943].

³⁰ O. Kubaschewski u. A. Schneider, Z. Elektrochem. **49**, 261 [1943].

ponenten in der Verbindung AuSn bis zum Schmelzpunkt erhalten bleibt, so ist mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die im festen Zustand wirksamen Bindungskräfte auch im flüssigen Aggregatzustand wenigstens noch teilweise wirksam sind, was dem Röntgenbefund entspricht, während bei Phasen, die schon unterhalb des Schmelzpunktes eine teilweise oder vollständige Unordnung der Legierungspartner aufweisen, keine bevorzugte Ordnung in der flüssigen Phase zu erwarten ist³¹.

Außer der Bestimmung der Mischungswärme³² liegen bis jetzt noch keine weiteren Angaben über Eigenschaftswerte der schmelzflüssigen Verbindung AuSn vor, wie z. B. über die Volumenänderung bei Verbindungsbildung im flüssigen Zustand, das Verhalten des elektrischen Widerstandes und dessen Temperaturkoeffizienten oder die magnetische Suszeptibilität, deren Verhalten ebenfalls einen Rückschluß auf eine gegenseitige Orientierung der Legierungspartner erlaubt. Sauerwald³³ kommt auf Grund einer systematischen Zusammenstellung und vergleichenden Betrachtung sämtlicher bekannter Eigenschaftswerte schmelzflüssiger Legierungen zu einer Unterscheidung zwischen solchen Systemen, in denen im flüssigen Zustand die „Bildung intermetallischer Verbindungen“ stattfindet, und solchen, bei denen dieses nicht der Fall ist. Der Röntgenbefund an der flüssigen Legierung AuSn erlaubt allein noch keine so weitgehende Aussage, sondern läßt bis jetzt nur eine gewisse Prädisposition der Legierungspartner im Sinne einer Verbindungsbildung erkennen³⁴.

Während sich die flüssige Verbindung durch ein charakteristisches Interferenzbild auszeichnet, liefert das flüssige Eutektikum ein einheitliches, einer einatomaren Flüssigkeit ähnliches Streubild mit einem allerdings auffallend niedrigen d_1 -Wert von 2,30 Å. Dieser ist kleiner als der des reinen Goldes, jedoch größer als der d_2 -Wert der Verbindung. Im festen Zustand besteht das Eutekti-

kum aus einem Gemenge von β -Kristallen hexagonaler dichtest gepackter Struktur³⁵ und Kristallen der Verbindung AuSn. Eine Aussage über die Zusammensetzung in der flüssigen Phase ist von vornherein nicht möglich, doch scheint es sicher, daß eine statistische Mischung der Gold- und Zinnatome nicht auftritt, da sonst nach obiger Regel eine Interferenz mit $d_1 = 2,51$ Å auftreten müßte, die bei einer Überlagerung deutlich von der beobachteten Interferenz $d_1 = 2,30$ Å getrennt wäre. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß sich bei der niedrigen Untersuchungstemperatur (340 °C) die Atomverteilung, welche die d_2 -Interferenz der flüssigen Verbindung bedingt, auch im flüssigen Eutektikum einstellt und den d_1 -Wert desselben beeinflusst.

Der andere Bestandteil des Eutektikums entspricht in der Zusammensetzung der Legierung I, für welche im flüssigen Zustand bei 750 °C ein d_1 -Wert von 2,38 Å gemessen wurde. Dieser Wert ist überraschend, denn bei einer an und für sich erwarteten statistischen Durchmischung müßte sich der deutlich davon verschiedene Wert von 2,45 Å ergeben. Es ist nicht ohne weiteres möglich, das beobachtete Interferenzbild einer für die flüssige β -Phase charakteristischen Atomverteilung zuzuordnen, da das Zustandsdiagramm in diesem Gebiet noch nicht völlig geklärt ist. Nach Hansen³⁶ ist die peritektische Bildungstemperatur des β -Mischkristalls noch nicht bestimmt und im Diagramm willkürlich zu 650 °C angegeben.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß besonders im flüssigen Eutektikum, aber auch in der flüssigen Legierung I, etwa wie in der flüssigen Verbindung, zwei verschiedene Atomverteilungen nebeneinander existieren, nur mit dem Unterschied, daß deren d_1 -Werte enger benachbart sind (beim Eutektikum z. B. 2,25 und 2,38 Å), wodurch dann ein einheitliches Interferenzbild resultiert.

Wenn auch diese Ergebnisse an flüssigen Legierungen noch einer Bestätigung durch weitere Röntgenuntersuchungen an flüssigen Legierungen und Verbindungen anderer Systeme bedürfen, so hat doch der Fall der flüssigen Verbindung AuSn ge-

³¹ Der Bestimmung des Unordnungsanteiles der Schmelzentropie liegt allerdings die Annahme zugrunde, daß in der geschmolzenen Legierung eine vollständig regellose Atomverteilung vorliegt. Wenn aus dem Röntgenbefund nun tatsächlich auf eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten in ordnendem Sinne geschlossen werden kann, so bleibt die obige Annahme mit geringer Einschränkung wohl zu Recht bestehen, da die für die röntgenographisch beobachtete Ordnung verantwortlichen Kräfte von einer zweifellos kleineren Größenordnung sind als diejenigen, die für das Zustandekommen der Schmelzwärme verantwortlich sind.

³² W. Biltz, G. Rohlfss u. H. V. von Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 113 [1934].

³³ F. Sauerwald, Z. Metallkunde **35**, 105 [1943].

³⁴ A. Schneider u. H. Schmid, Z. Elektrochem. **48**, 640 [1942].

³⁵ S. Stenbeck u. A. Westgren, Z. physik. Chem. (B) **14**, 91 [1931].

³⁶ M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, J.-Springer-Verlag, Berlin 1936.

zeigt, daß auf diesem Wege eine weitere Möglichkeit zur Deutung des Zustandes flüssiger Verbindungen gegeben ist.

Die ermittelten Atomverteilungskurven der flüssigen Legierung I und der flüssigen Verbindung zeigen keine besonderen Merkmale und gleichen eher der einer reinen Metallschmelze, wie z. B. der Kurve des flüssigen Germaniums (Abb. 18). Die *W*-Kurve des flüssigen Eutektikums fällt dagegen durch ein extrem hohes und schlankes erstes Maximum auf ($W = 3,7$), dem eine sehr scharfe Senke bei $r = 3,5 \text{ \AA}$ folgt. Allen drei Kurven gemeinsam ist ein im Abstand von $3,85$ bis $3,88 \text{ \AA}$ sich abhebendes schwaches Maximum.

Während die Deutung der Interferenzbilder gewisse Aussagen ermöglicht, ergibt sich aus den entsprechenden Atomverteilungskurven lediglich ein mittlerer kleinster Atomabstand (Tab. 4). Dieser beträgt im Fall der Legierung I $2,82 \text{ \AA}$ und bei der Legierung II und der Verbindung AuSn $2,85 \text{ \AA}$. Diese Atomabstände sind somit kleiner als der bei einer Koordinationszahl 11 im reinen Gold gefun-

dene. Eine exakte Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Z. B. ist in der festen Verbindung AuSn der Abstand von Gold- zu Gold-Atom bei einer Zweierkoordination $2,75 \text{ \AA}$ und der Abstand von Gold- zu Zinn-Atom bei einer Sechserkoordination $2,84$. Inwieweit noch der Abstand der Zinn-Atome untereinander, der etwa $3,1$ bis $3,2 \text{ \AA}$ beträgt, an der Bildung der ersten Koordination beteiligt ist, läßt sich nicht beurteilen.

Wegen der nahezu gleichen Atomabstände Gold—Gold, Gold—Zinn und Zinn—Zinn ist eine Auswertung der Fläche unter dem ersten Maximum der Atomverteilungskurven der flüssigen Legierungen nicht möglich, so daß über die Art und die Zahl der nächsten Nachbarn keine Aussage gemacht werden kann. Binäre Systeme mit großem Unterschied der Atomradien dürften hierfür günstiger sein.

Hrn. Prof. Dr. R. Glocker möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für das große Interesse an dieser Arbeit und deren stete Förderung, die die Durchführung derselben in den Kriegsjahren ermöglichte.

Zur Fernausbreitung der Kurzwellen

Von LUDWIG HAMBERGER und KARL RAWER

Mit einem Nachwort von H. A. Heß

(Z. Naturforsch. 2 a, 521—527 [1947]; aus Neuershausen bei Freiburg i. Br. eingegangen am 15. April 1947)

Die erstaunlich konstante Umlaufzeit der Kurzwellen um den Erdball läßt sich, entgegen der Ansicht von H. A. Heß, auch mit der Vorstellung einer Zickzack-Reflexion zwischen Ionosphäre und Erde erklären. Die in dem Bericht von Heß mitgeteilten Umlaufzeiten machen es wahrscheinlich, daß die Zeichen 12- bis 17-mal zwischen Erde und Ionosphäre hin und her reflektiert werden.

In dieser Zeitschrift hat kürzlich H. A. Heß¹ über Untersuchungen an Kurzwellen-Echo-Signalen berichtet. Er gibt darin im wesentlichen den Inhalt eines ZWB-Berichtes² wieder, der während des Krieges im Institut von Prof. O. v. Schmidt entstanden war. Schon seinerzeit hatte dazu die Zentralstelle für Funkberatung (Leitung W. Dieminger) in einem Bericht der Verfasser dieses Aufsatzes³ Stellung genommen.

¹ H. A. Heß, Z. Naturforsch. 1, 499 [1946].

² H. A. Heß, O. v. Schmidt u. G. Schultze, Indirekte Zeichen und Erdumläufe, Dtsch. Luftfahrtforsch. FB Nr. 1898 [1943]. Im folgenden kurz „Originalbericht“ genannt.

³ L. Hamberger u. K. Raver, Die Fernausbreitung der Kurzwellen über Zickzackwege, Dtsch. Luftfahrtforsch. UM Nr. 789 [1944].

H. A. Heß faßt seine Beobachtungsergebnisse in vier Feststellungen zusammen, die seiner Ansicht nach nicht mit der Vorstellung einer Ausbreitung der Kurzwellen auf Zickzack-Wegen zwischen Erde und Ionosphäre vereinbar sind:

1. Die empfangenen Zeichen sind um so klarer, je größer der durchlaufene Weg ist. Das schließt aus, daß Mehrfachwege auftreten.
2. Das Feldstärkeverhältnis der direkten und indirekten Zeichen und der Umläufe ist für die Zeichen längeren Weges günstiger als erwartet.
3. Die Laufzeit des Kurzwellenumlaufs ist praktisch konstant und unabhängig von der Frequenz, von der Tages- und Jahreszeit sowie von der Sonnenflecken-Periode.