

Die Atomverteilung im flüssigen Quecksilber

Von HANS HENDUS*

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

(Z. Naturforschg. 3a, 416—422 [1948]; eingegangen am 11. Juni 1948)

Die mit monochromatischer CuK_α - und AgK_α -Strahlung ermittelte Röntgenstreu-intensitätskurve von flüssigem Quecksilber bei 18°C wird mit den bisher vorliegenden Ergebnissen verglichen. — Bestimmung der Atomverteilung im flüssigen Quecksilber durch Fourier-Analyse der Intensitätskurve.

Die erste Röntgenaufnahme an flüssigem Quecksilber stammt von Prins¹ und ist von ihm ausführlich besprochen worden. In einer späteren Arbeit macht Prins² am Beispiel des Quecksilbers den Versuch, entsprechend den damals nur vorliegenden Rechnungen von Zernike und Prins³ dem experimentell erhaltenen Streubild eine physikalische Deutung zu geben. Er legt die Atomverteilung für flüssiges Quecksilber unter Annahme einer dichtesten Kugelpackung von vornherein durch eine bestimmte Verteilungsfunktion fest, um dann das hieraus berechnete theoretische Streubild mit dem experimentellen Streubild zu vergleichen. Die mehr oder weniger gute Übereinstimmung der beiden Intensitäten ist ihm ein Kriterium für die richtige Wahl der benutzten Verteilungsfunktion.

Sauerwald und Teske⁴ versuchten dagegen die von ihnen am Quecksilber beobachteten Röntgeninterferenzen auf die Existenz von definierten Netzebenen in der Flüssigkeit zurückzuführen. Aus einer ungefähren Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Perioden d schließen sie auf eine hexagonal dichteste Packung der Atome im flüssigen Quecksilber.

Genauere Aufschlüsse über die Anordnung der Atome im flüssigen Quecksilber lieferte der von Debye und Menke^{5,6} erstmals beschrittene Weg, aus dem experimentellen Streubild mittels

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

¹ I. A. Prins, Physica **6**, 315 [1926].

² I. A. Prins, Z. Physik **56**, 617 [1929].

³ F. Zernike u. I. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927].

⁴ F. Sauerwald u. W. Teske, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 247 [1933].

⁵ P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. **31**, 797 [1930]; Ergebni. techn. Röntgenkunde, Bd. 2, Akad. Verlagsges., Leipzig 1931.

⁶ H. Menke, Physik. Z. **16**, 593 [1932].

Fourier-Analyse die Atomverteilungsfunktion zu gewinnen.

In einer neueren Arbeit von Boyd und Wakeham⁷ wird flüssiges Quecksilber abermals mittels Fourier-Analyse auf seine Struktur hin untersucht, wobei gleichzeitig der Temperatureinfluß auf die Struktur genauer verfolgt wird. Das Ergebnis dieser neueren Untersuchung weicht hinsichtlich des Intensitätsverlaufes und dementsprechend auch hinsichtlich der daraus gewonnenen Atomverteilung ganz erheblich von den Debye-Menkeschen Ergebnissen sowie von dem experimentellen Befund von Prins an flüssigem Quecksilber ab. Nach dem von Warren und Gingrich⁸ erweiterten Debyeschen Verfahren finden Boyd und Wakeham eine Atomverteilung, in welcher jedes Quecksilberatom im Abstand von 2.9 \AA von 6 Nachbaratomen umgeben ist⁹. Dasselbe Verfahren auf die von Debye und Menke angegebene Verteilungsfunktion angewandt, ergibt dagegen 12 Atome in der ersten Koordination in einem Abstand von 3.25 \AA . Im Gitter besitzt Quecksilber zwei aufeinanderfolgende 6-er-Koordinationsen im Abstand von 3.00 und 3.47 \AA vom Zentralatom¹⁰.

Aus thermodynamischen Messungen ist bekannt, daß Quecksilber nahezu die Eigenschaften einer idealen Flüssigkeit besitzt. Nach den Vorstellungen, die man sich im allgemeinen über den strukturellen Aufbau einer solchen Flüssigkeit macht,

⁷ R. N. Boyd u. H. R. R. Wakeham, J. chem. Physics **7**, 958 [1939].

⁸ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. **46**, 368 [1934].

⁹ Eine eigene Auswertung der in der Arbeit von Boyd u. Wakeham wiedergegebenen Dichteverteilungskurve des Quecksilbers für 30°C ergibt allerdings nur etwa 5 Atome in der ersten Koordination.

¹⁰ Die Struktur des kristallinen Quecksilbers ist rhomboedrisch mit der Gitterkonstante $a = 3.009 \text{ \AA}$ und dem Kantenwinkel $\alpha = 70^\circ 33'$.



sind die Atome darin in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet¹¹. Das Ergebnis der Debye-Menkeschen Untersuchung kann ganz in diesem Sinne gedeutet werden, wohingegen die Untersuchungen von Boyd und Wakeham eher für die gleiche Anordnung der Atome im flüssigen wie im kristallinen Zustand und damit für eine kristalline Struktur der Flüssigkeit in kleinsten Bereichen sprechen.

Infolge der widersprechenden Ergebnisse dieser beiden Arbeiten erschien es für die allgemeine Beantwortung der Frage nach dem Aufbau der einatomigen Flüssigkeiten angebracht, das flüssige Quecksilber bei 18° C erneut auf seine Struktur zu untersuchen.

I. Experimentelles

Als Aufnahmekammer diente eine für die besonderen Verhältnisse umgebauten Seemann-Hochtemperaturkammer mit einem Radius von 58 mm, deren Anordnung für diese Untersuchungen an anderer Stelle¹² eingehend beschrieben wurde. Der günstigen Absorptionsverhältnisse wegen wurde auch hier die Reflexionsmethode an der freien planen Oberfläche angewandt¹³, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß durch Wahl eines hinreichend großen Flüssigkeitsbehälters die Quecksilberoberfläche vollkommen plan war, eine Bedingung für die Gültigkeit der von Debye und Menke⁵ angegebenen Absorptionskorrektionsformel. Für die Aufnahmen mit kristallmonochromatischer CuK α -Strahlung wurde bei einer Schlitzblende von 0,2 × 2,0 mm² ein Einstrahlwinkel von 10° und 15°, für die Aufnahmen mit kristallmonochromatischer AgK α -Strahlung bei einer Schlitzblende von 0,1 × 2,0 mm² ein Einstrahlwinkel von 5° gewählt. Die von der Ag-Strahlung angeregte Quecksilber-L-Eigenstrahlung wurde durch ein 1,2 mm starkes Al-Filter absorbiert. Um die störende Luftstreuung zu vermeiden, wurde die Aufnahmekammer mit gereinigtem Wasserstoff beschickt.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der exakten Bestimmung der Winkelstellung der Interferenzmaxima gewidmet. Im allgemeinen wurde bei den bisherigen Untersuchungen dieser Art von den geometrischen Daten der Aufnahmekammer ausgegangen, ein Verfahren, das infolge unzureichender Justierungsmöglichkeit der ebenen Probe immer zu Ungenauigkeiten in der Winkelbestimmung führen muß. Es wurden deshalb besondere Eichaufnahmen an Quecksilber gemacht, wobei auf die Quecksilberoberfläche bei beiden Strahlungarten feinstes Aluminiumpulver mit 0,5 μ Korngröße als Eichsubstanz aufgestäubt und gleichzeitig mitbelichtet wurde.

¹¹ Vgl. A. Latin, Nature [London] **148**, 616 [1941].

¹² H. Hendus, Z. Naturforschg. **2a**, 505 [1947].

¹³ R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. **48**, 327 [1942].

II. Auswertung

Die photometrische Auswertung der Aufnahmen sowie die Bestimmung der Intensitäten mittels Intensitätsmarken eines rotierenden Sektors geschah in bekannter Weise. Nach Korrektion auf Absorption und Polarisation zeigten die einander angeglichenen Intensitätskurven der Kupfer- und Silberstrahlung im gemeinsamen Streugebiet bis

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,63$$

eine sehr gute Übereinstimmung¹⁴.

Der Anteil der inkohärenten Streuung an der Gesamtstreuung ist bei Hg so gering, daß er innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens unberücksichtigt bleiben konnte. Durch Angleichung der Atomformfaktorkurve an die experimentelle korrigierte Streukurve werden die bisher relativen Intensitätswerte auf absolute Einheiten übergeführt. Wie schon Menke⁶ angibt, machen sich bei den schwachen Intensitäten im Gebiet sehr großer Winkel geringe Kornschwankungen und Änderungen in der Schleierschwärzung stark bemerkbar; ebenso sind auch hier die Abweichungen vom Verlauf des theoretisch berechneten Atomformfaktors von Einfluß. Es wurde deshalb die

korrigierte Intensität bei großem $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ ausgemittelt. Das so gewonnene Bild der Röntgenintensitätskurve des flüssigen Quecksilbers bei 18° C mit angeglicher Atomformfaktorkurve zeigt Abb. 1. Von den insgesamt 5 beobachteten Maxima ist die nach der Braggschen Gleichung sich ergebende Periode d der ersten Maxima von besonderem Interesse. (Diese Periode d ist keinesfalls mit einem kristallinen Netzebenenabstand d identisch.) In der Tab. 1 sind die eigenen Werte, wie sie sich aus der auf Absorption und Polarisation korrigierten Intensitätskurve ergeben, zum Vergleich mit denen der anderen Beobachter zusammengestellt.

¹⁴ Die Photometerkurven der Röntgenaufnahmen mit Cu-Strahlung zeigten deutlich ein dem ersten Maximum nach größeren Winkeln zu angelagertes Nebenmaximum, wie es, allerdings wesentlich ausgeprägter, bei Zinn, Germanium, Wismut und Gallium beobachtet wurde¹². In der korrigierten Intensitätskurve tritt dieses Nebenmaximum allerdings nicht mehr in Erscheinung. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen mit Ag-Strahlung lassen wegen der wesentlich dichten Folge der Maxima die Verbreiterung des ersten Maximums kaum erkennen.

Eine Auswertung der Photometerkurven von Röntgenaufnahmen mit Cu-Strahlung hinsichtlich der Periode des Nebenmaximums führt etwa auf den in Tab. 2 angegebenen Wert.

Beobachter	d_1	d_2	d_3
Hendus	2,74	1,39	0,96
Prins ²	2,76	1,41	1,01
Debye u. Menke ³ . .	2,98 ¹⁵	1,44	0,98
Sauerwald u. Teske ⁴	2,84	1,45	1,05
Boyd u. Wakeham ⁷ .	3,70	2,34 ¹⁶	1,39
			0,91

Tab. 1. Röntgenperioden d der drei ersten Flüssigkeitsinterferenzen.

Das eigene Ergebnis stimmt weitgehend mit den Angaben von Prins überein, während die Werte der übrigen Beobachter z. Tl. erhebliche Abweichungen hinsichtlich der Lage der Maxima, insbesondere des ersten Maximums, zeigen. Aber auch der beobachtete Intensitätsverlauf weist beträchtliche Unterschiede auf. Abb. 1 zeigt neben dem eigenen Ergebnis die korrigierten Intensitätskurven von Menke¹⁷ und von Boyd und Wakeham¹⁸, wobei die Intensitäten der drei Kurven bei $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,8$ gleichgesetzt wurden.

Nach Menke ist das erste Maximum wesentlich intensiver (12400 gegen 9200 Elektroneneinheiten²) und dementsprechend breiter. Beim zweiten Maximum ist der Unterschied geringer, während die Intensitäten des dritten und vierten Maximums mit den eigenen Messungen übereinstimmen. Das Verhältnis der Intensitäten des ersten und zweiten Maximums ist nach Menke ungewöhnlich groß.

Vollkommen abweichend von den in wesentlichen Zügen noch übereinstimmenden Ergebnissen von Menke und vom Verf. ist der Intensitätsverlauf nach Boyd und Wakeham. An Stelle des ersten Maximums beobachten sie eine sehr breite, zu einem Doppelmaximum aufgespaltene Interferenz mit den Perioden $d = 3,70$ und $2,34 \text{ \AA}$. Boyd und Wakeham geben an, daß ihnen die Beobachtung des ersten Maximums mit der Periode $3,70 \text{ \AA}$ nur durch den sehr kleinen Einstrahlwinkel von $4^\circ 11'$ bei Mo-Strahlung ermöglicht wurde und daß dieser Einstrahlwinkel wesentlich kleiner sei als der von allen früheren Beobachtern gewählte. Demgegenüber ist zu bemerken, daß schon

¹⁵ Dieser Wert ist der von Menke⁶ bei Raumtemperatur ermittelten Intensitätskurve entnommen. Nach der ersten Veröffentlichung von P. Debye u. H. Menke⁵ ergibt sich die Periode des ersten Maximums zu $d = 2,52 \text{ \AA}$.

¹⁶ Diese Werte sind der in der zitierten Arbeit wiedergegebenen korrigierten Intensitätskurve für -34°C entnommen.

Prins¹, der aus theoretischen Gründen dem Gebiet sehr kleiner Streuwinkel besondere Sorgfalt widmete, bei seinen Aufnahmen mit Cu-Strahlung den Einstrahlwinkel zwischen 2° und 15° variierte und keine Interferenz bei $d = 3,70 \text{ \AA}$ beobachten konnte. Auch bei dem von Menke gewählten Einstrahlwinkel von 5° für Mo-Strahlung ist eine Interferenz mit der Periode $d = 3,70 \text{ \AA}$ unbedingt der Beobachtung zugänglich, da hierbei das Gebiet bis zu etwa $d = 8 \text{ \AA}$ sicher erfaßt wird. Darüber hinaus wurde vom Verf. mit CuK_α -Strahlung bei einem Einstrahlwinkel von 10° eine Kontrollaufnahme gemacht, wobei ebenfalls das Gebiet bis zu $d = 8 \text{ \AA}$ der Beobachtung zugänglich war. Auch hier konnte außer den oben angegebenen Interferenzen keine weitere beobachtet werden. Nach größeren Winkeln zu ist der Intensitätsabfall nach Boyd und Wakeham wesentlich steiler als bei den beiden anderen Kurven in Abb. 1 und entspricht keineswegs dem atomaren Streuvermögen des Quecksilbers, so daß sich keine einwandfreie Angleichung des Atomformfaktors durchführen läßt. Da Boyd und Wakeham auch bei 0° und 175°C ein ähnliches Interferenzbild beobachten, ist dieser abweichende experimentelle Befund sicher nicht auf den Unterschied der Untersuchungstemperaturen zurückzuführen. Eine Erklärung für die Entstehung des Doppelmaximums in der von Boyd und Wakeham gewonnenen Intensitätskurve ist vielleicht darin zu suchen, daß die Aufnahmen mit gefilterter Mo-Strahlung (ZrO_2) bei 30 kV Betriebsspannung gemacht wurden, wobei bekanntlich eine Überlagerung des gestreuten Bremsspektrums möglich ist. Gregg und Gingrich¹⁹ untersuchten an flüssigem Natrium den Einfluß des Bremsspektrums gefilterter Mo-Strahlung (ZrO_2) auf das Interferenzbild. Bei geeigneten Versuchsbedingungen liefert das Bremsspektrum infolge der Filterwirkung des Zirkons und des Silbers in der Photoschicht ein relativ scharfes Beugungsmaximum, das zusammen mit dem Beugungsmaximum der MoK_α -Linie ein Doppelmaximum ergibt, etwa in der gleichen Art wie in der wiedergegebenen

¹⁷ Die hier wiedergegebene Intensitätskurve nach Menke ergibt sich durch Multiplikation der Ordinatenwerte der von Menke angegebenen $E(s)$ -Kurve mit den zugehörigen Werten des Atomformfaktors.

¹⁸ Diese Kurve stellt die auf Absorption und Polarisierung korrigierte Intensitätskurve für flüssiges Quecksilber bei -34°C dar.

¹⁹ R. Q. Gregg u. N. S. Gingrich, Rev. sci. Instruments **11**, 305 [1940].

Intensitätskurve von Boyd und Wakeham²⁰. Es überrascht nur, daß Menke unter genau den gleichen Aufnahmebedingungen, also auch mit ge-

Ein Vergleich der Perioden d der ersten drei Flüssigkeitsinterferenzen des flüssigen Quecksilbers mit den Netzebenenabständen im Kristall

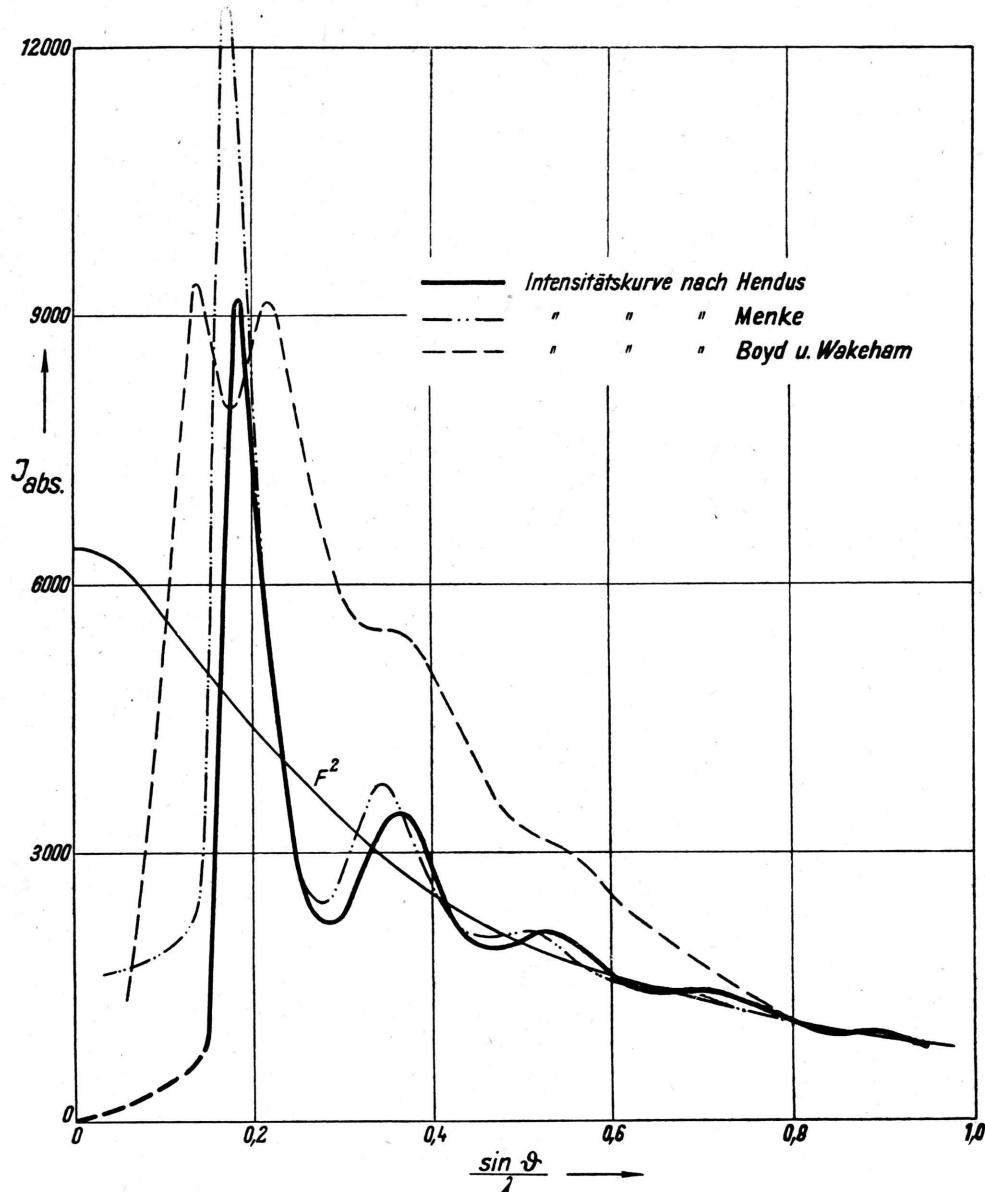


Abb. 1. Röntgenstreuintensitätskurven von flüssigem Quecksilber nach verschiedenen Beobachtern.

filterter Mo-Strahlung bei 30 kV, den gleichen Intensitätsverlauf findet wie mit monochromatischer Röntgenstrahlung.

²⁰ Nach einer privaten Mitt. von Hrn. Prof. N. S. Gingrich, die während der Drucklegung der Arbeit in den Besitz des Verf. gelangte, wurde von ihm ebenfalls vergeblich versucht, die Intensitätskurve

(Tab. 2) zeigt eine auffallend gute Übereinstimmung mit den d -Werten der (100)-Reflexionen in erster, zweiter und dritter Ordnung, wobei aller-

von Boyd und Wakeham zu reproduzieren. Zu einem späteren Zeitpunkt sollen dann diese ihre Arbeit mit monochromatischer Strahlung wiederholt und andere Resultate erhalten haben.

Linie	Hg kristallin			Hg flüssig
	Indizes rhomboedrisch	Intensität	d in Å	d in Å
1	100	s. st.	2,748	2,74
2	111; 110	s. st.	2,242	(2,28) ¹⁴
3	101	m.	1,738	—
4	111; 211	s.	1,468	—
5	200; 210	s.	1,374	1,39
6	221	s.	1,228	—
7	201; 222; 220	s.	1,121	—
8	211	s.	1,078	—
9	112; 311	s. s.	1,004	—
10	310; 231	s. s.	0,942	—
11	300; 212	s. s.	0,916	0,92

Tab. 2. Netzebenenabstände d des kristallinen und Röntgenperioden d des flüssigen Quecksilbers.

dings eine genaue Zuordnung des dritten Flüssigkeitsmaximums infolge seiner Breite und der Häufung von Kristallinterferenzen in diesem Bereich nicht mehr gut möglich ist. Ferner zeigt sich, daß die Periode des Nebenmaximums¹⁴ nahezu mit dem Netzebenenabstand der sehr intensiven (110)-Interferenz zusammenfällt. Aus einer solchen Koinzidenz der Kristall- und Flüssigkeitsinterferenzen in erster, zweiter und dritter Ordnung, die bisher noch in keinem der vorliegenden Fälle untersuchter einatomiger Flüssigkeiten beobachtet wurde, kann nicht ohne weiteres auf eine kristalline Struktur in der Flüssigkeit geschlossen werden¹². Auch die Vorstellung von Braggschen Reflexionen an atombesetzten Ebenen ist auf die Entstehung der Flüssigkeitsinterferenzen nicht anwendbar. Vom Standpunkt der Fourier-Analyse gesehen, bedeutet diese Tatsache nur, daß im flüssigen Quecksilber sicher der gleiche, kleinste Atomabstand wie im Gitter auftritt, woraus dann wiederum geschlossen werden kann, daß sich die erste Koordinationszahl in der Flüssigkeit nicht oder nur sehr wenig von der des Gitters unterscheidet.

Die weitere Auswertung der ermittelten Intensitätskurve erfolgte nach der von Zernike und Prins³ erstmalig abgeleiteten Gleichung für die radiale Atomverteilung:

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin rs ds.$$

Darin bedeutet: $4\pi r^2 \varrho(r)$ die Zahl der Atome in einer Kugelschale der Dicke dr und mit dem Radius r um ein beliebiges, in der Schmelze befindliches Zentralatom, ϱ_0 die mittlere Dichte des untersuchten Stoffes, ausgedrückt in Atomen pro Volumeneinheit; weiter ist $s = 4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ und $i(s) = \frac{J(s)}{F^2} - 1$, wobei ϑ der Streuwinkel, λ die Wellenlänge, J die beobachtete, korrigierte Intensität und F der Atomformfaktor ist.

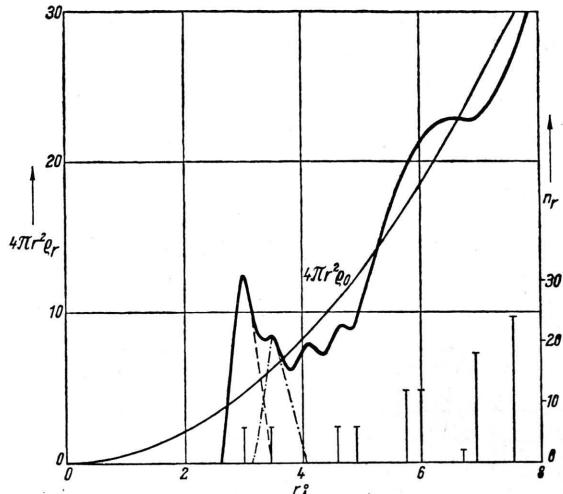


Abb. 2. Dichteverteilung im flüssigen Quecksilber bei 18°C .

Die Funktion $s i(s)$ läßt sich unmittelbar aus der korrigierten Streukurve (Abb. 1), das Integral der obigen Gleichung leicht für beliebig viele Werte des Parameters r mit Hilfe des harmonischen Analysators von Ott bestimmen. Das Ergebnis kann auch in der von Debye und Menke⁵ abgeleiteten Wahrscheinlichkeitsfunktion W dargestellt werden. Diese ist gegeben durch das Verhältnis $W = \varrho(r)/\varrho_0$ und ist ein Maß für die relative Häufigkeit, mit der die einzelnen Atomabstände in der Flüssigkeit auftreten.

III. Ergebnisse

Die radiale Dichtevertteilung $4\pi r^2 \varrho(r)$ und die Wahrscheinlichkeitsverteilung W der Atomabstände im flüssigen Quecksilber sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Desgleichen sind die Atomabstände und die zugehörige Zahl der Atome $n(r)$ im kristallinen Quecksilber durch vertikale Striche angedeutet²¹. Von besonderem Interesse

ist die unmittelbare Umgebung eines beliebigen Atoms in der Schmelze, d. h. die Frage, ob der kleinste Atomabstand und die Koordinationszahl in der Flüssigkeit im zeitlichen und örtlichen Mittel die gleichen oder andere sind wie im Kristall. Ersterer ist gegeben durch die Lage des ersten Maximums der Kurven in den Abb. 2 und 3²², letztere durch die Fläche unter diesem Maximum der Dichteverteilung in Abb. 2. Demnach ist im flüssigen Quecksilber der kleinste Atomabstand mit 3,0 Å genau gleich groß wie im Kristall, und überraschenderweise tritt der nächstfolgende Atomabstand im Gitter mit 3,47 Å auch in der Flüssigkeit auf, gegeben durch die Lage des unmittelbar dem ersten Maximum benachbarten Nebenmaximums. Eine Auswertung der Flächen entsprechend der in Abb. 2 eingezzeichneten Aufteilung ergibt für die erste Koordination in der Flüssigkeit ziemlich genau 6 Atome, also ebensoviel wie im Kristall, während sich im Abstand von 3,47 Å nur etwa 4 Atome befinden, an Stelle von 6 im Gitter.

Über die Bedeutung der beiden folgenden kleinen Zwischenmaxima läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Mit weiter zunehmendem Abstand nimmt dann die Atomordnung in bezug auf ein beliebiges Zentralatom rasch ab. In der Umgebung von ungefähr 6 Å befindet sich — in der Lage etwa zusammenfallend mit zwei eng benachbarten 12-er Koordinationen im Kristall — ein Ordnungs- und Dichtemaximum, während dann in noch größeren Abständen — entsprechend der Häufung der Atomlagen im Kristall — eine fast ungeordnete Atomverteilung vorliegt.

Die Tatsache, daß im flüssigen Quecksilber die gleiche niedrige Koordinationszahl 6 wie im Gitter auftritt und daß die beiden ersten Atomabstände im Kristall auch in der Flüssigkeit deutlich getrennt in Erscheinung treten, ist nach den bisher vorliegenden Ergebnissen an Metallschmelzen zunächst überraschend. Es wäre eher zu erwarten

²¹ Die Strichlängen sind jedoch nur unter sich und nicht mit den Ordinaten der $4\pi r^2 \rho(r)$ - bzw. W-Kurve vergleichbar.

gewesen, daß die beiden ersten eng benachbarten Koordinationen des Kristalls eine große Koordination bilden und sich so die oft angenommene Zwölferkoordination im flüssigen Quecksilber einstellt. Statt dessen ist es nun vielmehr wahrscheinlich, daß im flüssigen Quecksilber, begünstigt durch die relativ niedrige Untersuchungs-

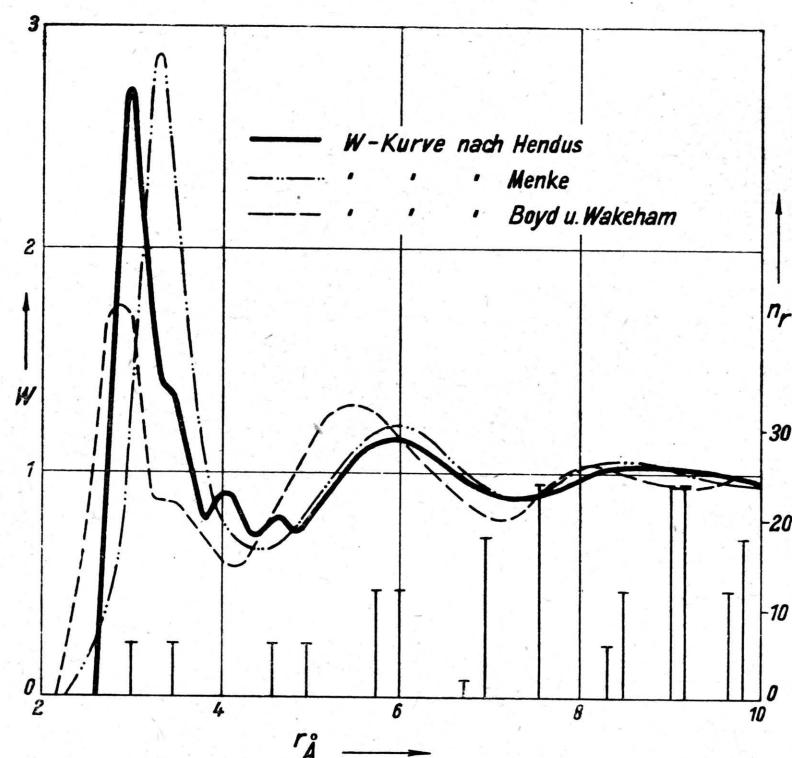


Abb. 3. Wahrscheinlichkeit W der Atomabstände r im flüssigen Quecksilber nach verschiedenen Beobachtern.

Temperatur, die kristallinen Bindungskräfte noch teilweise wirksam sind. Das Auftreten der beiden eng benachbarten Atomabstände in der Flüssigkeit läßt mit einiger Sicherheit darauf schließen, daß jedes einzelne Atom in derselben tatsächlich nur von 6 Atomen umgeben ist und daß diese Zahl nicht einen statistischen Mittelwert darstellt, wie z. B. die Koordinationszahl 11 im flüssigen Gold¹², die darauf hinweist, daß sowohl Koordinationen mit 12 als auch mit 10 Atomen sowie Übergänge aller Art zwischen diesen möglich sind. Über die Anordnung der Nachbaratome in bezug auf das

²² Infolge der quadratischen Abhängigkeit der Ordinatenwerte der Dichtefunktion von r liegen die Maxima derselben immer bei etwas größeren r -Werten als in der W-Kurve.

Zentralatom kann außer Zahl und Abstand keine bestimmte Aussage gemacht werden. Da in der Flüssigkeit schon die zweite Koordination mit 4 Atomen nicht die gleiche Besetzung wie im Kristall hat, kann nicht auf die Existenz von kleinsten Kriställchen in derselben geschlossen werden, denn solche sind nach früherer Definition durch die periodische Aneinanderreihung einer kleinsten festen Struktureinheit in den 3 Richtungen des Raumes charakterisiert. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die Nachbaratome in der Flüssigkeit trotz der teilweise vorhandenen Bindungs Kräfte noch eine Bewegungsfreiheit in bezug auf das Zentralatom haben und daß auch Platzwechsel möglich sind.

Zum Vergleich mit der neu ermittelten Verteilungsfunktion W sind in Abb. 3 die Wahrscheinlichkeitskurven nach Menke und nach Boyd und Wakeham wiedergegeben. Erstere zeigt eine völlig gleichmäßige Verteilung mit 3 Maxima, von denen das erste bei 3,26 Å liegt, und das nach eigener Auswertung eine Koordinationszahl von 12 Atomen liefert. Es ist leicht möglich, daß bei der Festlegung der W -Kurve die Existenz eines

Zwischenmaximums unbemerkt bleibt, wenn nicht genügend Integralwerte graphisch oder mit Hilfe des harmonischen Analysators bestimmt werden. Tatsächlich zeigte eine an Hand der Menke'schen Intensitätskurve⁶ selbst ermittelte Verteilungsfunktion W in der Umgebung von 4 Å einige Zwischenmaxima.

Boyd und Wakeham⁹ dagegen ermittelten aus ihrer Verteilungsfunktion (+30°C) einen kleinsten Atomabstand von 2,88 Å und eine Koordinationszahl von 6 Atomen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß bei gleicher Koordinationszahl der kleinste Atomabstand in der Flüssigkeit kleiner sein soll als im Kristall, und schon dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die experimentell gewonnenen Unterlagen nicht richtig sein können.

Gerade weil Quecksilber schon bei Raumtemperatur nach den obigen Ergebnissen, wenigstens in kleinsten Bereichen, eine dem Kristall verwandte Atomverteilung aufweist, wäre es recht aufschlußreich, die Veränderungen des Interferenzbildes und der Atomverteilung mit der Temperatur unter einwandfreien Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Bemerkung zur klassischen Magnetostatik

Von HEINRICH OTT¹

(Z. Naturforschg. 3a, 422—425 [1948]; eingegangen am 11. Mai 1948)

Es wird folgende Schwierigkeit behoben: Das Feld \mathfrak{H} eines Elementarmagneten weicht im homogenen Medium von der Permeabilität μ erfahrungsgemäß um den Faktor μ_0/μ von seinem Vakuumwert ab. In diesem Punkt scheint das klassische Modell des Ampèreschen Molekularstroms zu versagen, da in der 1. Hauptgleichung μ gar nicht vorkommt.

Bringt man einen magnetischen Dipol, dargestellt durch einen Ampèreschen Molekularstrom, in ein homogenes, unendlich ausgedehntes Medium von der Permeabilität μ , so bleibt sein Feld \mathfrak{H} , wie man aus der ersten Hauptgleichung $\text{rot } \mathfrak{H} = j$ schließen möchte, völlig *ungeändert*, während wir doch andererseits für einen eingebetteten Dipol erfahrungsgemäß eine *Feldänderung* um den Faktor μ_0/μ fordern müssen. Somit scheint also das klassische Modell des Molekularstroms keine adäquate Darstellung eines Elementarmagneten zu sein, eine Schwierigkeit, die zwar nicht unbekannt ist, deren befriedigende Lösung

ich aber in den Lehrbüchern, soweit darauf überhaupt eingegangen wird, nirgends finden konnte.

Wir stellen im folgenden die beiden Dipolpotentiale im *Medium*, wie sie sich aus den zwei verschiedenen Interpretationen des statischen Magnetismus ergeben, einander gegenüber:

1. Das Potential eines Molekularstroms J von der Windungsfläche f

$$4\pi\psi_1 = J \frac{(fr)}{r^3}. \quad (1)$$

das man bekanntlich aus der 1. Hauptgleichung mittels der Äquivalenz von Stromschleife und

¹ Würzburg, Franz-Schubert-Str. 3.