

# Struktur des glasigen $B_2O_3$

Von H. RICHTER, G. BREITLING und F. HERRE

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **9a**, 390—402 [1954]; eingegangen am 16. November 1953)

Dünne Schichten von glasigem  $B_2O_3$  wurden mit  $CuK\alpha$ - und  $MoK\alpha$ -Strahlung untersucht. Die bevorzugten Atomabstände und Atomzahlen im  $B_2O_3$ -Glas wurden durch Fourier-Analyse der Streukurven von 5 Proben bestimmt. Die erhaltenen Verteilungskurven zeigen sehr viele und scharfe Maxima bis zu Atomabständen  $r \approx 10 \text{ \AA}$ , d. h. im glasigen  $B_2O_3$  liegt eine weit größere Regelmäßigkeit der Atomanordnung vor, als es das Strukturmodell von Zachariasen und Warren vorsieht. Bei einem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Kristallstruktur von  $B_2O_3$  nach Berger zeigt sich, daß im glasigen Zustand eine Atomgruppe des Gitters ( $BO_3$ -Tetraeder) gleichsam als Grundbaustein erhalten geblieben ist. Die  $BO_3$ -Tetraeder sind zu Schichten von weitgehend geordneter Bauweise aneinandergeschlossen und diese wiederum im kürzesten Koppelungsabstand  $r_{K1} = 1,85 \text{ \AA}$  zu dünnen Schichtpaketen aneinandergefügt. Diese Schichtpakete sind regellos gelagert und über einzelne Tetraederketten und -Schichten von statistisch regelloser Bauweise miteinander verbunden.

Untersuchungen mit Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Atomanordnung in Gläsern sind erstmals von Warren, Krutter und Morningstar<sup>1</sup> durchgeführt worden. Danach soll im glasigen  $B_2O_3$  ein räumliches Netz regellos miteinander verknüpfter gleichseitiger Dreiecke vorliegen. Gegen diese Netzwerkvorstellung sind verschiedene Einwände von den Vertretern der Lebedeff-Randallischen<sup>2</sup> Kristallithypothese<sup>2\*</sup> vorgebracht worden. Weiter ist sicher, daß die Kenntnis des Intensitätsverlaufes in einem so kleinen Bereiche von  $\sin \theta/\lambda$ , wie er im allgemeinen vermessen wird, nicht zu so weitgehenden Aussagen und Folgerungen ausreicht. (Vgl. Schiebold<sup>3</sup> sowie Nowacki<sup>4</sup>.)

Im hiesigen Institut sind die amorphen Phasen von  $Si^5$ ,  $Ge^{5,6}$ ,  $As^7$ ,  $Sb^8$  und  $Se^9$  eingehend untersucht worden. Die Existenz eines Grundbausteines, der mit dem zugehörigen Gitter übereinstimmt, konnte bei diesen Elementen nachgewiesen werden.

Darüber hinaus zeigte sich, daß die Grundbausteine zu einer Ketten- oder Schichtstruktur aneinandergeschlossen sind, d. h. in den untersuchten amorphen Schichten ist noch eine hohe Ordnung in der Atomlagerung vorhanden. Unter diesen Umständen lag es nahe, auch bei den Gläsern, speziell beim glasigen  $B_2O_3$  und  $SiO_2$ , eine solche Ketten- oder Schichtbildung zu erwarten.

## I. Physikalische und kristallographische Daten von $B_2O_3$

Bortrioxyd ( $B_2O_3$ ), das Verbrennungsprodukt von Bor, bildet eine farblose, sehr harte und stark hygroskopische glasige Masse vom spez. Gew.  $\sigma_{\text{glasig}} = 1,844 \text{ g/cm}^3$ . Obwohl es schon bei  $200^\circ\text{C}$  zu erweichen beginnt, stellt es noch bei Rotglut eine zähe, fadenziehende, durchsichtige Masse dar.

Bortrioxyd erstarrt im allgemeinen glasig. Taylor und Cole<sup>10</sup> haben es durch Entwässern von

<sup>1</sup> B. E. Warren u. O. Morningstar, Phys. Rev. **47**, 808 [1935]; B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. Ceram. Soc. **19**, 202 [1936].

<sup>2</sup> A. A. Lebedeff, Transact. opt. Instr. Petrogr. **2**, 10 [1921]; J. T. Randall, H. P. Rooksby u. B. S. Cooper, Z. Kristallogr. **75**, 196 [1930], Glastechn. Ber. **8**, 420 [1930]; N. Valenkov u. E. Poray-Koschitz, Z. Kristallogr. **95**, 195 [1936], Nature, Lond. **137**, 273 [1936], Glastechn. Ber. **15**, 149 [1937]; N. A. Shishakow, Nature, Lond. **136**, 514 [1935], Glastechn. Ber. **15**, 149 [1937].

<sup>2\*</sup> Danach bestehen die Gläser aus feinsten (hochdispersen) unregelmäßig orientierten Kriställchen der Größe von etwa  $15 \text{ \AA}$ .

<sup>3</sup> E. Schiebold, Glastechn. Ber. **15**, 231 [1937].

<sup>4</sup> W. Nowacki, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. **4**, 197 [1938].

<sup>5</sup> H. Richter u. G. Breitling, Das amorphe Silicium und Germanium (erscheint in Kürze).

<sup>6</sup> O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforschg. **4a**, 540 [1949]; H. Richter u. O. Fürst, ebd. **6a**, 38 [1951].

<sup>7</sup> S. Geiling u. H. Richter, Acta Cryst. **2**, 305 [1949]; H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforschg. **6a**, 721 [1951].

<sup>8</sup> H. Richter u. G. Breitling, Naturwissenschaften **40**, 361 [1953]; H. Richter, H. Berckhemer u. G. Breitling, Z. Naturforschg. **9a**, 236 [1954].

<sup>9</sup> H. Richter, W. Kulcke u. H. Specht, Z. Naturforschg. **7a**, 511 [1952].

<sup>10</sup> N. W. Taylor u. S. S. Cole, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1648 [1934]; S. S. Cole u. N. W. Taylor, J. Amer. Ceram. Soc. **18**, 55 [1937]; J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 73 [1951].



Borsäure ( $H_3BO_3$ ) im Vakuum bei  $T \approx 225^\circ C$  kristallin erhalten ( $\sigma_{\text{krist.}} = 1,805 \text{ g/cm}^3$ ,  $T_{\text{Schmelzp.}} = 294^\circ C$ , Brechungsindex  $n = 1,458$ , Kristallstruktur: kubisch,  $a = 10,03 \text{ \AA}$  mit 16 Molekülen, vgl. auch Goubeau und Keller<sup>10</sup>). In einer weiteren Arbeit berichtet Berger<sup>11</sup> über die Kristallstruktur von  $B_2O_3$ . Danach kristallisiert  $B_2O_3$  hexagonal und enthält 3 Moleküle in der Elementarzelle mit den Kantenlängen  $a_H = 4,325 \text{ \AA}$  und  $c_H = 8,317 \text{ \AA}$ . Das Gitter baut sich aus zwei Gruppen miteinander verknüpfter verschiedener  $BO_4$ -Tetraeder auf (Grundbaustein von kristallinem  $B_2O_3 = BO_4$ -Tetraeder).

Nach röntgenographischen Untersuchungen von Warren, Krutter und Morningstar<sup>1</sup> besteht  $B_2O_3$ -Glas in Übereinstimmung mit energetischen Betrachtungen von Zachariasen<sup>12</sup> über Aufbau und Existenzbedingungen glasig erstarrender Oxyde aus einer regellosen räumlichen Verknüpfung von gleichseitigen Dreiecken. Hier fehlt im Gegensatz zum Kristall die dreidimensionale Periodizität der Atomanordnung und damit jede Symmetrie; denn die Dreiecke sind ungeordnet miteinander verknüpft. Ihre Eckpunkte sind jeweils mit einem O-Atom und ihr Schwerpunkt mit einem B-Atom belegt. Die  $BO_3$ -Gruppe wird also hier durch ein gleichseitiges Dreieck dargestellt (Grundbaustein von glasigem  $B_2O_3 = BO_3$ -Dreieck).

## II. Präparatherstellung und Aufnahmetechnik

Die Ausgangssubstanz für die vorliegenden Untersuchungen bestand aus reinstem  $B_2O_3$ . Um eventuell gebildete Borsäure auszutreiben, wurde das käufliche  $B_2O_3$  (pro analysi) für die Präparate I, II und III in einem Sinter-Korund-Tiegel verschieden lange auf  $1400$  bzw.  $1700^\circ C$  erhitzt (vgl. Tab. 2). Bei Präp. IV wurde dagegen für die Glühversuche ein Graphit-Tiegel verwendet. In diesem Falle sah die Probe bei Wiedererstarrung leicht trübe aus; offenbar hatte sich in ihr Kohlenstoff gelöst; zudem enthielt sie, über größere Bezirke verstreut, einzelne kleine Kohlenstoffpartikelchen. Bei Aufnahmen von diesem Präparat wurden die Kohlenstoffpartikelchen nicht angestrahlt. Die Ausgangssubstanz für Präp. V wurde sehr lange bei  $1000^\circ C$  geglüht. Zur Plättchen-Herstellung wurde jeweils ein kleiner Tropfen des Schmelzgutes zwischen zwei heißen Metallplatten zu einem dünnen, völlig durchsichtigen Scheibchen der Dicke  $D \approx 0,2 \text{ mm}$  gepreßt.

Die Aufnahmetechnik ist die gleiche, wie sie von Richter und Breitling<sup>7</sup> eingehend beschrieben

wurde. Die gewählte Versuchsanordnung ist für Untersuchungen, wo es auf die Erfassung geringster Intensitätsunterschiede ankommt, sehr geeignet. Man erhält gleichzeitig zwei Aufnahmen, eine Reflexions- und eine Durchstrahlungsaufnahme, und zwar an ein und derselben Stelle des zu untersuchenden Präparates mit gewünschter Filmschwärzung (Hervorheben der äußeren und Abschwächen der inneren Interferenzen), was durch geeignete Wahl des Einstellwinkels  $\alpha$  oder durch teilweises Vorlegen von Absorptionsfolien leicht zu erreichen ist. Weiter läßt sich im Gang der Auswertung die unbekannte Größe  $\mu D$  ermitteln ( $\mu$  = Schwächungskoeffizient,  $D$  = Schichtdicke). Auch der Einstellwinkel  $\alpha$  kann bis auf wenige Bogenminuten aus der Aufnahme bestimmt werden. Sämtliche Aufnahmen wurden mit monochromatischer  $CuK_\alpha$ - und  $MoK_\alpha$ -Strahlung gemacht. Zur Ausschaltung der Luftstreuung herrschte in der Aufnahmekammer während der Belichtung ein Gasdruck von 1 bis 2 mm Hg. Die zu untersuchenden  $B_2O_3$ -Präparate wurden mittels einer Zentriervorrichtung zentrisch in die Kammer eingesetzt. Bei Aufnahmen mit  $Cu$ -Strahlung lag vor dem Film eine  $50 \mu$  Al-Folie und bei  $Mo$ -Strahlung eine  $25 \mu$  Ag-Folie, zudem befand sich unmittelbar vor der Kammerwand eine  $50 \mu$  dicke Ag-Folie, um Eigenstrahlungen, die in den Messingwänden der Kammer durch Interferenzstrahlung ausgelöst wurden, vom Film fernzuhalten. Bei Ausschaltung jeglicher Eigenstrahlung und bei Berücksichtigung der Absorption der Compton-Strahlung in der vorgelegten Folie traten die äußeren Interferenzen deutlicher hervor als vordem, auch ließen sich jetzt die Streukurven der  $Mo$ -Aufnahme besser an die Atomformfaktorkurve von  $B_2O_3$  ( $\sum f_m^2$ -Kurve für  $B_2O_3$ ) angleichen.

## III. Periodenwerte und Atomabstände von glasigem $B_2O_3$

In den Abb. 1 und 2 sind die Streubilder von glasigem  $B_2O_3$  wiedergegeben, und zwar jeweils links die Durchstrahlungs- und rechts die Re-

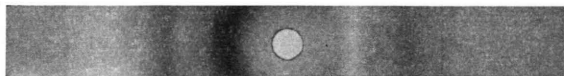


Abb. 1. Aufnahme von glasigem  $B_2O_3$  ( $CuK_\alpha$ -Strahlung,  $\alpha = 25^\circ$ , Präp. III).



Abb. 2. Aufnahme von glasigem  $B_2O_3$  ( $MoK_\alpha$ -Strahlung,  $\alpha = 22^\circ$ , Präp. III).

flexionsseite. Das erste Maximum ist von überragender Intensität, die weiteren Maxima klingen dagegen sehr rasch ab. Die Aufhellung um den Durch-

<sup>11</sup> S. V. Berger, Acta Cryst. **5**, 389 [1952]; Acta Chem. Scand. **7**, 611 [1953].

<sup>12</sup> W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 [1932]; Glastechn. Ber. **11**, 120 [1933], J. Chem. Phys. **3**, 162 [1953].

stoßpunkt des Primärstrahles ist hier weniger stark, da sich bei diesen niederatomigen Elementen bereits der Einfluß der Compton-Streuung bemerkbar macht. Die aus beiden Aufnahmen zusammengesetzten (korrigierten) Streukurven der Präparate III und V sind in Abb. 3 dargestellt. Dabei wurden

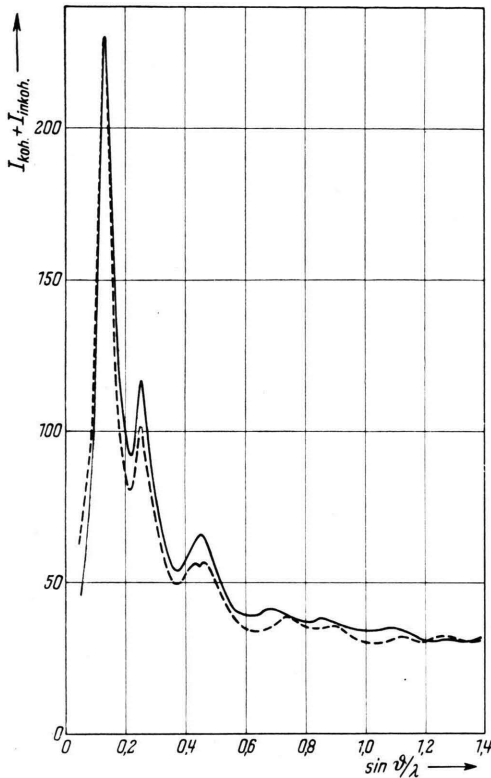


Abb. 3. Intensitätskurven von glasigem  $B_2O_3$  (— Präp. III; - - - Präp. V).

die Aufnahmen mit Mo-Strahlung soweit, d. h. bis zu so großen Werten von  $\sin \theta/\lambda$ , ausgewertet, als noch deutliche Abweichungen der experimentellen Streukurve vom monotonen Verlauf der Atomformfaktorkurve von  $B_2O_3$  vorhanden waren. Die aus den Streukurven erhaltenen Periodenwerte ( $d$ -Werte) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Auffallend ist die starke Streuung von  $d_1$ , der Lage des ersten Maximums. Ein ähnlicher Befund wurde bei Sb erhalten (vgl. Richter, Berckheimer und Breitling<sup>8</sup>, Tab. 1). Die Streukurve des Präparates V weist bei  $\sin \theta/\lambda \approx 1,25$  ein ausgeprägtes Maximum auf, ihm ist der  $d_8$ -Wert der Tab. 1 zuzuordnen.

<sup>13</sup> F. Zernike u. J. A. Prins, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

Einzelne Intensitätskurven zeigen zwischen den hier aufgeführten Maxima mitunter noch weitere kleinere Maxima; sie wurden in Tab. 1 nicht mit aufgenommen. Bei einem Vergleich der beiden Streukurven in Abb. 3 fällt beim Präp. V die beginnende Aufspaltung des dritten Maximums und das deutliche Maximum bei  $\sin \theta/\lambda = 1,25$  auf. Weitere Abweichungen bestehen in den Lagen und in den Intensitätswerten der Maxima. Beide Streukurven wurden im ersten Maximum einander gleichgesetzt.

Präparat Nr.	$d$ -Werte in Å							
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$
I	4,00	2,03	1,17	0,715	0,589	0,505	0,466	
II	3,55	1,96	1,176	0,705	0,585	0,50	0,461	
III	3,74	1,96	1,10	0,738	0,592	—	0,466	0,404
IV	3,76	2,00	1,135	0,738	0,60	—	0,46	
V	3,92	1,975	1,135 1,07	0,698	0,568	—	0,457	0,399

Tab. 1. Periodenwerte von glasigem  $B_2O_3$ .

Bei Streuprozessen an Stoffen mit verschiedenen Atomarten ist das Streuvermögen auf das Elektron statt auf das Atom als Einheit zu beziehen. Diese Verallgemeinerung der Fourier-Analyse einer Streukurve ist von Warren, Krutter und Morningstar<sup>1</sup> durchgeführt worden (vgl. auch Zernike und Prins<sup>13</sup>, sowie Debye und Menke<sup>14</sup>). Danach erhält man aus

$$\sum_m K_m 4\pi r^2 \varrho_m(r) = \sum_m K_m 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(sr) ds$$

die radiale Verteilung der Elektronen (Elektronendichte). Hierin bedeutet:

$\sum_m$  die Summation über die molekulare Zusammensetzung,

$K_m$  die effektive Elektronenzahl des Atoms  $m$ , definiert durch  $K_m = f_m/f_e$  mit

$f_m$  als Atomformamplitude  
und

$f_e$  als mittlerem Streufaktor eines Elektrons, definiert durch  $f_e = \sum f_m / \sum Z_m$ , für ein Molekül mit  $m$  Atomen und  $Z_1, Z_2, \dots$  Elektronen pro Atom,

<sup>14</sup> P. Debye u. H. Menke, Phys. Z. **31**, 797 [1930]; Erg. techn. Röntgenkde. **2**, 1 [1931].

$4\pi r^2 \varrho_m(r) dr$  die Atomzahl  $\times$  effekt. Elektronenzahl in einer Kugelschale mit den Radien  $r$  und  $r+dr$  um das Atom  $m$  und

$\varrho_0 = (L \cdot \sigma \cdot 10^{-24} \sum K_m) / M$  die mittlere Elektronenzahl pro Vol.-Einheit = 1 Å<sup>3</sup> (Elektronendichte) mit

$L$  als Loschmidtscher Zahl

$\sigma$  als makroskopischer Dichte

$M$  als Molekulargewicht. Weiter ist:

$s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$  und

$i(s) = [J(s) - \sum f_m^2] / f_e^2$ , wo  $J(s)$  die gemessene (kohärente) Streuintensität bedeutet, bezogen auf den mittleren Streufaktor eines Elektrons pro Molekül.

Zur Auswertung der Streukurve sei bemerkt, daß die effekt. Elektronenzahl  $K_m = f_m / f_e$  wegen der Winkelabhängigkeit von  $f_m$  und  $f_e$  keine Konstante ist. Für  $K_m$  ist der Mittelwert

$$K_m = \frac{\int_0^{\sin \vartheta / \lambda} K_m d(\sin \vartheta / \lambda)}{\int_0^{\sin \vartheta / \lambda} d(\sin \vartheta / \lambda)}$$

zu bilden. Er ergibt sich im untersuchten Winkelbereich für B bzw. O zu  $K_B = 4,9$  bzw.  $K_O = 8,1$ .

Bei Angleichung der Streukurve an die  $\sum f_m^2$ -Kurve werden die gemessenen Ordinaten (Intensitäten) auf das mittlere Streuvermögen eines Elektrons pro Molekül normiert. In der zugehörigen Verteilungskurve für die Elektronendichte ( $\sum_m K_m \cdot$

$4\pi r^2 \varrho_m(r)$ -Kurve) ist die Anzahl der Elektr.<sup>2</sup>-Zahlen  $n_E^2$ , die zu einem Maximum beiträgt, gleich der darunter liegenden Fläche, d. h. es gilt

$$n_E^2 = \int_{r_1}^{r_2} \sum_m K_m \cdot 4\pi r^2 \varrho_m(r) dr.$$

Die Integrationsgrenzen  $r_1$  und  $r_2$  bedeuten die Schnittpunkte der radialen Verteilungskurve bzw. der verlängerten Randlinien des betrachteten Maximums mit der Abszissenachse. Weiter ist

$$n_E^2 = \int_{r_1}^{r_2} \sum_m K_m \cdot 4\pi r^2 \varrho_m(r) dr = \sum_m \sum_n K_m K_n x_n^m.$$

Dabei gibt  $\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho_m(r) dr = \sum_n K_n x_n^m$  die Summation über die Atomzahl<sup>15</sup>  $x_n^m$  mal effekt. Elektr.-

Zahl  $K_n$  der Atomart  $n$  im Abstandsintervall  $r_1$  und  $r_2$  um das Atom  $m$  an. Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Elektronendichte bzw. deren radialen Verteilung für ein gegebenes Modell. Im Fall des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gilt

$$n_E^2 = 2K_B \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho_B(r) dr + 3K_O \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho_O(r) dr.$$

Für die Integrale kann man schreiben

$$\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho_B(r) dr = K_B x_B^B + K_O x_O^B$$

$$\text{und} \quad \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho_O(r) dr = K_B x_B^O + K_O x_O^O,$$

wenn  $K_B x_B$  und  $K_O x_O$  die Atomzahl mal effekt. Elektr.-Zahl eines B- bzw. O-Atoms bedeutet. Bei Substitution in die obige Gleichung folgt

$$n_E^2 = \underbrace{2K_B^2 x_B^B}_{\text{B-B}} + \underbrace{3K_O^2 x_O^O}_{\text{O-O}} + \underbrace{K_B K_O (2x_O^B + 3x_B^O)}_{\text{B-O}}.$$

Diese Beziehung dient zur Berechnung der Elektr.<sup>2</sup>-Zahlen  $n_E^2$  für die möglichen Atomabstände eines vorgegebenen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modells.

In den Abb. 4a und 5a bzw. 4b und 5b sind die Kurven für die radiale Dichteverteilung [ $\sum K_m \cdot 4\pi r^2 \varrho_m(r)$ -Kurven] bzw. die zugehörigen Kurven für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome [ $W(r)$ -Kurven] im glasigen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiedergegeben. Um den Einfluß der äußeren Interferenzen auf den Verlauf der Verteilungskurven zu prüfen, wurde die Intensitätskurve des Präp. III [vgl. Abb. 3 ( $\sin \vartheta / \lambda)_{\max.} = 1,38$ ], die zur Dichtekurve in Abb. 4a (untere Kurve) führte, bei  $\sin \vartheta / \lambda = 0,95$  abgebrochen. Eine erneute Analyse der Streukurve ergab jetzt die obere Verteilungskurve in Abb. 4a. Diese Kurve stimmt, abgesehen von der größeren<sup>16</sup> Schärfe der Maxima, mit der Dichtekurve von Warren und Mitarb.<sup>1</sup> für das glasige B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weitgehend überein. Man sieht, daß bei Erfassung der äußeren Interferenzen die Auflösung erheblich größer ist. In beiden Fällen ist für Atomabstände  $r \leq 5$  Å die Lage der Maxima etwa die gleiche, nur ist die untere Kurve weit ausgeprägter; weiter tritt zwischen den ersten beiden (großen) Maxima ein kleines (schraffiertes) Maximum bei  $r \approx 1,85$  Å auf. In der Warrenschen Verteilungskurve ist dieses Maximum ebensowenig wie in

<sup>15</sup> Der obere Index bezeichnet das Zentralatom, der untere das betrachtete Außenatom (Koordinationsatom).

<sup>16</sup> Bricht man die Intensitätskurve bei  $\sin \vartheta / \lambda = 0,8$  ab, so zeigt die zugehörige Verteilungskurve praktisch nur noch die ersten beiden Maxima, und diese stark verbreitert.



der oberen Kurve der Abb. 4a vorhanden. Diese Versuche zeigen in gleicher Weise wie die entsprechenden bei  $\text{Sb}^8$  und  $\text{SiO}_2^{17}$ , daß die äußeren Interferenzen von wesentlichem Einfluß auf die Differenzierung der Dichtekurve sind. Auf ihre Erfassung wurde daher größter Wert gelegt.

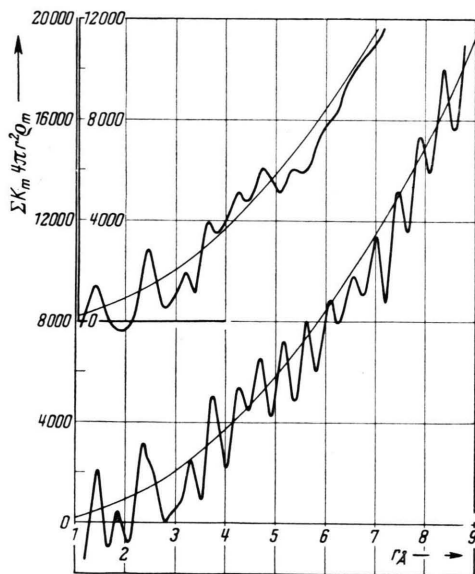


Abb. 4a. Radiale Atomverteilung in glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Präp. III; obere Kurve:  $s=11,9$ ; untere Kurve:  $s=17,3$ ).

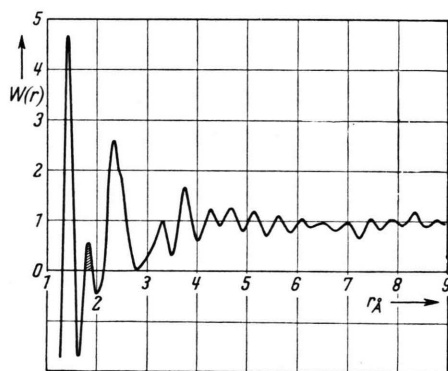


Abb. 4b. Häufigkeit der Atomlagen in glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Präp. III,  $s=17,3$ ).

Die den Dichteverteilungskurven entnommenen Atomabstände  $r_v$  sind in Tab. 2 zusammengestellt; ungenau zu ermittelnde Werte sind, ebenso in Tab. 3, in Klammern gesetzt. Hier sind auch einige Angaben über die Präparatherstellung gemacht. Die Zahlenwerte der Präparate I bis IV stimmen unter-

einander recht gut überein, abgesehen von den üblichen Streuungen der Atomlagen, wie man sie bei amorphen Stoffen ganz allgemein beobachtet. Bei Präp. I findet im Abstandsbereich von  $r=6,53$  Å bis  $r=7,84$  Å eine Überlagerung benachbarter Atomgruppen statt. Das zweite Maximum der Verteilungskurve von glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $r_2=2,39$  Å) kommt, wie die Zahlenwerte des Präp. III erkennen lassen, offenbar durch eine Superposition benachbarter Atomgruppen zustande (vgl. auch Abb. 4). Die Ausgangssubstanz für Präp. IV wurde, wie bereits erwähnt, in einem Graphit-Tiegel gegläht. Die Dichteverteilungskurve dieses Präparates zeigt im wesentlichen denselben Verlauf; nur besitzt sie auffallend stark ausgeprägte Maxima. Zur Prüfung eines evt. Einflusses des Tiegelmaterials auf die Atomverteilung sind in Tab. 2 unter Präp. IV (2. Spalte) die berechneten Gitterabstände von Graphit aufgeführt.

Präparat Nr.	I	II	III	IV		V
Temp.-Zeiten in Minuten	10	10	45	30		240
Temp. in °C	1700	1700	1400	1400		1000
				$\text{B}_2\text{O}_3$ glas.	Graphit	
$r_1$	1,46	1,45	1,43	1,47	1,42	1,31
$r_{K1}$	1,83	1,90	1,85	1,87		1,62
$r_2$	2,38	2,40	(2,35)(2,44)	2,42	$a_H=2,46$	2,06
		(2,75)		2,92	2,84	2,42
	3,15	3,15	(3,08) 3,31	3,32	3,34	2,88
	3,66	3,66	3,76	3,69	3,63	3,28
	4,17	4,23	4,30	4,13	3,75	3,65
	4,64	4,78	4,70	4,87	4,15	4,08
	5,13	5,22	5,16	5,27	4,25	4,48
	5,69	5,66	5,62	5,67	4,38	4,85
	6,21	6,10	6,10	6,07	4,91	5,20
	6,70	6,53	6,55	6,50	5,02	5,65
	7,18	6,92	7,04	7,05	5,11	6,15
	7,67	7,37	7,45	7,47	5,41	6,62
		7,80	7,90	7,84	.	7,01
	8,15	8,22	8,36	8,24	.	7,44
	8,60	8,66	(8,85)	8,62	$c_H=6,68$	7,86
	9,12	9,08	9,06	9,16	.	(8,32)
	9,55	9,50			.	8,68
			9,73	9,75	.	9,00

Tab. 2. Atomabstände in glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Man sieht, daß eine ganze Reihe von Atomabständen des Graphitgitters mit den bevorzugten Abständen im glasigen  $\text{B}_2\text{O}_3$  zusammenfallen oder in deren Nähe liegen. So liefert die Kantenlänge des Graphitgitters bei  $r=a_H=2,46$  Å (Atomzahl=6) ein ausgeprägtes Maximum, das glasige  $\text{B}_2\text{O}_3$  hat seinerseits ein solches bei  $r_2=2,39$  Å. Beide Atomgruppen überlagern sich in der Dichtekurve des Präp. IV zu einem breiten Maximum bei  $r=2,42$  Å. Überraschend deutlich und beim zu erwartenden Abstandswerte hebt sich die vertikale Kantenlänge der Elementarzelle des Graphitgitters  $c_H=6,68$  Å

<sup>17</sup> H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Naturwissenschaften 40, 621 [1953].

mit nur 2 Atomen ab, obwohl die zugehörige Aufnahme keine kristallinen Interferenzen erkennen läßt (vgl. auch Richter, Berckheimer und Breitling<sup>8</sup>). Weiter ist nach Tab. 3 die gemessene Elektronendichte des Präp. IV größer als die der anderen drei Präparate.

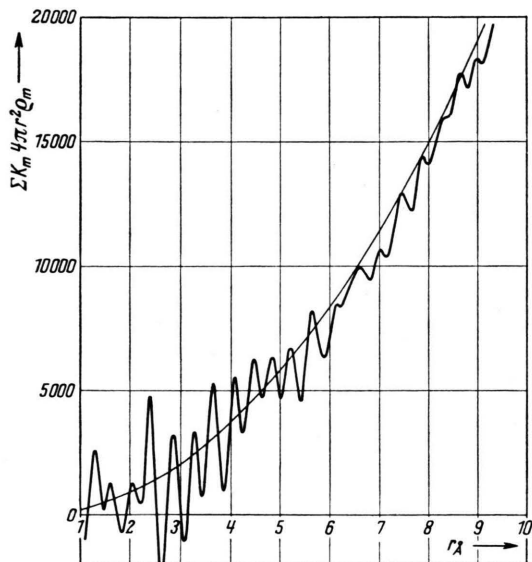


Abb. 5a. Radiale Atomverteilung in glasigem  $B_2O_3$  (Präp. V,  $s = 17,3$ ).

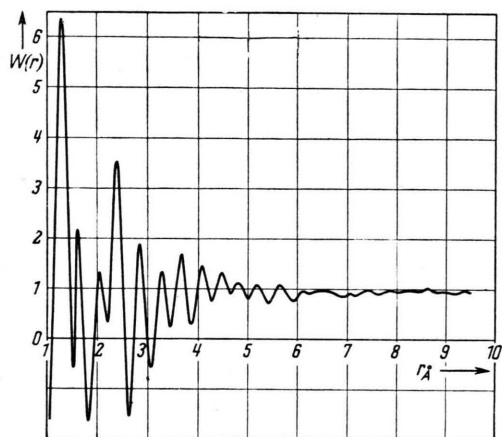


Abb. 5b. Häufigkeit der Atomlagen in glasigem  $B_2O_3$  (Präp. V,  $s = 17,3$ ).

Die bevorzugten Atomabstände des Präp. V (vgl. auch die Abb. 5a und b) sind z. Tl. andere, als man bei den Präparaten I bis IV beobachtet; sie wurden deshalb in Tab. 2 getrennt aufgeführt. Bei den Verteilungskurven von glasigem  $B_2O_3$  (vgl. die Abb. 4 und 5) überrascht die große Zahl und die Schärfe der Maxima bis zu Abstandswerten  $r \approx 10$  Å. Diese

Bevorzugung bestimmter Atomabstände tritt in den zugehörigen  $W(r)$ -Kurven z. Tl. noch deutlicher zutage. Aus dieser starken Differenzierung des Kurvenverlaufes muß man auf eine weitgehend geordnete Lagerung der Atome in Bereichen von etwa 30 Å schließen.

#### IV. Modellmäßige Deutung der Struktur von glasigem $B_2O_3$

Im folgenden soll geprüft werden, ob die hier erhaltenen Atomabstände und Atomzahlen mit dem Strukturmodell von Zachariasen<sup>12</sup> und Warren<sup>1</sup> für das glasige  $B_2O_3$  im Einklang stehen oder ob ein gewisser Zusammenhang mit der Gitterstruktur von  $B_2O_3$  vorliegt. Bei den bisher untersuchten amorphen Elementen Si<sup>5</sup>, Ge<sup>5,6</sup>, As<sup>7</sup>, Sb<sup>8</sup>, Se<sup>9</sup> und SiO<sub>2</sub><sup>17</sup> besteht dieser Zusammenhang vornehmlich darin, daß im amorphen Zustand der Grundbaustein des zugehörigen Gitters erhalten geblieben ist.

##### a) Prüfung des Strukturmodells von Zachariasen und Warren

Zunächst sei die Struktur des glasigen  $B_2O_3$  nach Zachariasen und Warren betrachtet. Als Grundbaustein tritt hier die  $BO_3$ -Gruppe auf, und zwar in Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks. Die Dreiecke sind jeweils an den Ecken miteinander verbunden, so daß sämtliche O-Atome in der Rolle zweifacher Brückenatome zwischen je zwei  $BO_3$ -Gruppen auftreten. Die Abb. 6a und b zeigen zwei verschiedene Arten der Vernetzung von  $BO_3$ -Dreiecken. In Abb. 6a liegt ein ebenes Netzwerk von kristalliner Bauweise vor. Hier folgen die Grundbausteine regelmäßig-periodisch aufeinander. Dabei entstehen nichtzentrierte Sechseringe mit zweifacher Periodizität der Atomlagen. In Abb. 6b dagegen hat man es bei freier Verknüpfung der Grundbausteine mit einem Netzwerk von statistisch regelloser Bauweise zu tun. Hier können die Dreiecke, über die zweidimensionale Darstellung der Abb. 6b hinausgehend, auch nach vorn und hinten abgebogen sein, so daß ein räumliches Netz regellos miteinander verknüpfter Dreiecke entsteht. Eine solche regellose Lagerung der  $BO_3$ -Gruppen soll nach Zachariasen und Warren im glasigen  $B_2O_3$  vorliegen. In diesem Falle dürfte die Dichteverteilungskurve im wesentlichen nur zwei Maxima aufweisen, deren Abszissenwerte mit den Abmessungen des Grundbausteines, d. h. mit dem Zentralabstand und der Seitenkante des Grunddreiecks übereinstimmen müßten,

Für größere Atomabstände müßte die Verteilungskurve bei nur schwachen Oszillationen langsam in die Kurve für die gleichmäßige Verteilung der Atome einmünden. Die Verteilungskurve von  $B_2O_3$  in Abb. 4 (vgl. auch Tab. 2, Präparate I bis IV) zeigt aber sehr viele und scharfe Maxima. Darüber hinaus zeichnet sich zwischen den ersten beiden (großen) Maxima bei  $r_1 = 1,45 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 2,39 \text{ \AA}$  ein kleines (schraffiertes) Maximum bei  $r = 1,85 \text{ \AA}$  ab. Sein Abszissenwert liegt zwischen dem Zentralabstand und der

Seitenkante des Grunddreiecks. Ein solcher Atomabstand ist in dem eben betrachteten Strukturmodell nicht möglich. In den untersuchten Schichten besteht offensichtlich eine größere Regelmäßigkeit der Atomanordnung, als man nach Zachariasen und Warren erwarten sollte. Wie hat man nun dieses Modell abzuändern, damit es den experimentellen Befund richtig wiedergibt?

Es liegt nahe, im glasigen  $B_2O_3$  eine Schichtstruktur anzunehmen. Der Atomabstand  $r = 1,85 \text{ \AA}$  könnte

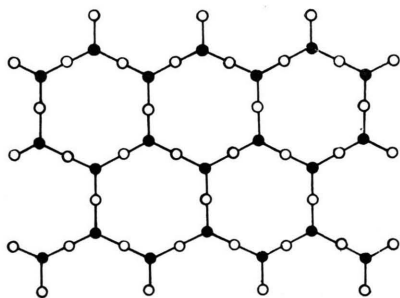


Abb. 6a.  $B_2O_3$ -Verband, bestehend aus  $BO_3$ -Gruppen, bei kristalliner Bauweise ( $\bullet = B$ ,  $\circ = O$ -Atom).

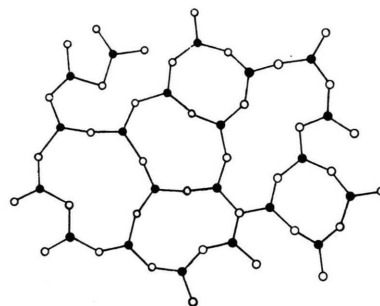


Abb. 6b.  $B_2O_3$ -Verband, bestehend aus  $BO_3$ -Gruppen, bei nichtkristalliner Bauweise.

Experimentell								Theoretisch							
Präp. I		Präp. II		Präp. III		Präp. IV		Ebenes Modell		Tetraeder-Modell					
$r$	$n^2_E$	$r$	$n^2_E$	$r$	$n^2_E$	$r$	$n^2_E$	$r$	$n^2_E$	ohne Störung				mit Störung (25 bzw. 60%)	
										$r$	un- endlich viele Schich- ten $n^2_E$	Einzel- schicht $n^2_E$	Zwei Schich- ten $n^2_E$	Zwei Schichten	
														$n^2_E$	$n^2_E$
1,46	350	1,45	450	1,43	380	1,47	480	1,38	480	1,45	480	480	480	480	480
1,83	60	1,90	40	1,85	30	1,87	80	1,85	50	1,85	50	—	25	25	25
2,38	1100	2,40	800	(2,35)	1150	2,42	1000	2,39	2016	2,39	768	768	768	768	768
				(2,44)						2,68	480	—	240	240	240
										2,75	—	—	—	40	100
		(2,75)	250			2,92	400	2,76	150	2,90	150	150	150	110	50
3,15	675	3,15	480	(3,08)	170			3,05	960	3,07	768	—	384	384	384
				3,31	580	3,32	580	3,33	1386	3,31	—	—	—	200	700
								3,66	960	3,68	960	960	960	960	960
								3,70	484	3,89	1836	—	918	918	918
										3,98	960	—	480	480	480
								4,12	2330	4,14	768	768	768	768	768
										4,31	960	—	480	480	480
								4,57	200	4,56	1686	—	843	843	843
								4,78	1450	4,78	1452	1452	1452	1452	1452
										5,00	960	960	960	960	960

Tab. 3. Experimentelle und berechnete Elektronendichten für verschiedene  $B_2O_3$ -Modelle.

dann analog den Erfahrungen beim amorphen As<sup>7</sup>, Sb<sup>8</sup>, Se<sup>9</sup> und SiO<sub>2</sub><sup>17</sup> als kürzester Abstand benachbarter Schichten gedeutet werden. Für die Wahl einer solchen Schicht-Kopplung ist die Größe der zu diesem Abstände gehörigen Elektronendichte maßgebend; sie beträgt für das kleine Maximum bei  $r = 1,85 \text{ \AA}$  im Mittel 45 Einheiten. In Tab. 3 sind im linken Teil die experimentell erhaltenen Abstands- und Elektronendichte-Werte der untersuchten Präparate I bis IV zusammengestellt und im rechten Teil die entsprechenden (berechneten) Größen für die betrachteten Strukturmodelle. In allen Fällen ist der Atomabstand  $r = r_{K_1} = 1,85 \text{ \AA}$  zum kürzesten Abstand<sup>18</sup> zweier B-Atome benachbarter Schichten gemacht worden. Die Schichtanordnung für das ebene Strukturmodell geht aus Abb. 7 hervor. Hier sind zwei benachbarte  $B_2O_3$ -Schichten von

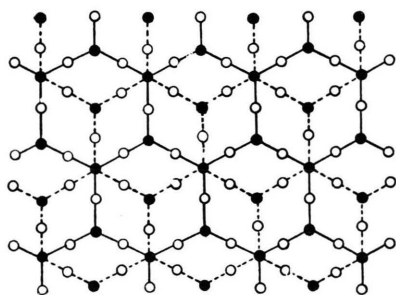


Abb. 7. Schichtlagerung eines geordneten Bereiches in glasigem  $B_2O_3$ .

kristalliner Bauweise (reguläre Sechsecke) ineinander gezeichnet. Die Sechseringe dieser Schichten sind durch ausgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Die Schichten sind dabei im Abstand  $r_{K_1} = 1,85 \text{ \AA}$  so übereinander angeordnet<sup>20</sup>, daß jeweils ein B-Atom (volle Kreise) der einen Schicht über der Mitte der Sechseringe der anderen Schicht zu liegen kommt. In diesem Falle hat nur die Hälfte der B-Atome im kürzesten Abstand von  $r_{K_1} = 1,85 \text{ \AA}$  zwei B-Atome als nächste Nachbarn, und zwar in der darüber und in der darunter gelegenen Schicht.

Bei dieser Deutung von  $r = 1,85 \text{ \AA}$  errechnet man für das ebene<sup>19</sup> Schichtmodell in guter Überein-

stimmung mit dem Experiment eine Elektronendichte von 50 Einheiten. Man sieht, daß auch die Größe der gemessenen Elektronendichte sehr für eine solche Deutung des Atomabstandes  $r = 1,85 \text{ \AA}$  spricht. Weiter stimmt nach Tab. 3 der Dichtewert für das erste (große) Maximum bei  $r = 1,45 \text{ \AA}$  mit dem für das ebene Modell berechneten recht gut überein, nicht aber besteht eine solche Übereinstimmung für das zweite (große) Maximum bei  $r = 2,39 \text{ \AA}$ . Hier ist die berechnete Elektronendichte etwa doppelt so groß wie der experimentell erhaltene Wert; Ähnliches gilt auch für den Schichtabstand  $r_K = 3,33 \text{ \AA}$ . Dieser Atomabstand entspricht der Entfernung zweier B- bzw. O-Atome in benachbarten Schichten; der B-Abstand z. B. ist identisch mit der Entfernung eines B-Atoms in der Mitte eines Sechseringes der Ausgangsschicht zu den 12 gleich weit entfernten B-Atomen der benachbarten Schichten. Weiter sieht man aus Tab. 2, daß zur Seitenkante des Grunddreieckes  $(r_2)_m = \bar{r}_2 = 2,39 \text{ \AA}$  ein zu großer Zentralabstand  $(r_1)_m = \bar{r}_1 = 1,45 \text{ \AA}$  an Stelle von  $(r_1)_{\text{ber.}} = 1,38 \text{ \AA}$  gefunden wird. Diese abweichenden Abstands- und Elektronendichtewerte sprechen gegen das ebene Schichtmodell und damit gegen das gleichseitige Dreieck als Grundbaustein im glasigen  $B_2O_3$ .

#### b) Wahl eines neuen Strukturmodells für das glasige $B_2O_3$

Hält man an den gefundenen Abstandswerten für  $\bar{r}_1$  und  $\bar{r}_2$  fest, so muß man als Grundbaustein für das glasige  $B_2O_3$  ein kleines, flaches Tetraeder annehmen. Die Höhe dieses Tetraeders beträgt  $H = 0,45 \text{ \AA}$ , d. h. das B-Atom ist etwas aus der Ebene herausgerückt. Im obigen Strukturmodell für das glasige  $B_2O_3$  wurden daher die ebenen Dreieck-Schichten durch Tetraeder-Schichten ersetzt, wobei innerhalb der einzelnen Schicht entsprechend Abb. 8 die Tetraeder mit ihrer Spitze wechselweise nach oben und unten zeigen, also streng periodisch angeordnet sind. Der kürzeste Abstand einander zugekehrter Tetraeder-Spitzen benachbarter Schichten (B—B=Abstand) beträgt auch hier  $r_{K_1} = 1,85 \text{ \AA}$ . Dieses Modell weist Ebenen auf, die nur mit B- oder

<sup>18</sup> Wie beim amorphen Sb<sup>8</sup> und SiO<sub>2</sub><sup>17</sup> zeichnet sich auch beim glasigen  $B_2O_3$  der kürzeste Schichtabstand durch ein besonderes Maximum ab. Eine solche Schichtkopplung ist notwendig, um die weiteren beobachteten Abszissenwerte ausgeprägter Maxima deuten zu können, die sich nicht als Abstände innerhalb der Einzelschicht erklären lassen.

<sup>19</sup> Als Zentralabstand des Grundbausteines für das

ebene Modell wurde zugrunde gelegt  $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$ , damit folgt  $r_2 = 2,39 \text{ \AA}$ .

<sup>20</sup> Zu dieser Schichtanordnung gelangt man, wenn man die Ausgangsschicht in der kürzesten BO-Richtung um  $2 \text{ BO} = \text{BB} = 2,76 \text{ \AA}$  verschiebt. Man erhält hierbei eine Drei-Schichtfolge, d. h. erst die Atome der vierten Schicht liegen senkrecht über denen der Ausgangsschicht.



O-Atomen belegt sind, die Ebenenfolge ist B, O, B  $\leftrightarrow$  B, O, B  $\leftrightarrow$  B usw. Für ein solches geordnetes Tetraedermodell erhält man die Abstands- und Elektronendichte-Werte der dritten und vierten Spalte in Tab. 3 (rechter Teil). Diese Werte stehen mit den experimentell gefundenen (linker Teil der Tab. 3) in gutem Einklang.

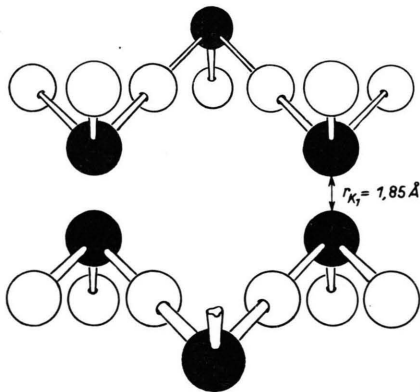


Abb. 8. Struktur-Modell eines geordneten Bereiches in glasigem  $B_2O_3$ .

Die weitgehende Übereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter Atomverteilung im  $B_2O_3$ -Glas für das Tetraeder-Modell gibt Abb. 9 anschaulich wieder. In Abb. 9a ist die  $\sum K_m \cdot 4\pi r^2 \rho_m(r)$ -Kurve des Präp. II gezeichnet. Auffallend ist die

Schärfe des Maximums bei  $r = 4,78$  Å; sein Abszissenwert entspricht der Länge der Seitenkante zweier miteinander verknüpfter Tetraeder. In Abb. 9a bezeichnen die Striche mit beiderseitigen Querbalken die kürzesten Atomabstände innerhalb der Einzelschicht, wobei die Abszissenwerte der ersten beiden (großen) Maxima als Abmessungen des Grundbausteines der Rechnung zugrunde gelegt wurden. Man sieht, daß den berechneten Abstandswerten jeweils ein Maximum zugeordnet werden kann, allerdings bleiben zwei kleine Maxima bei  $r = 1,85$  Å und  $3,15$  Å übrig. Ihre Abszissenwerte lassen sich nicht als Atomabstände innerhalb der Einzelschicht deuten. Macht man, wie oben geschehen, die Abszisse des kleinen Maximums bei  $r_{K1} = 1,85$  Å zum kürzesten Abstand<sup>21</sup> zweier B-Atome benachbarter Tetraeder-Schichten (streng periodischer Aufbau, vgl. Abb. 8), so berechnet man als nächste Abstände der Atome von Schicht

<sup>21</sup> Beim amorphen As<sup>7</sup>, Sb<sup>8</sup> und Se<sup>9</sup> findet man als kürzeste Ketten- oder Schichtabstände

As:  $(r_{K1})_{\text{subl.}} = 3,50$  Å,  $(r_{K1})_{\text{gef.}} = 3,90$  Å;

Sb:  $r_{K1} = 3,85$  Å und Se:  $r_{K1} = 3,80$  Å

an Stelle der Gitterwerte  $(r_2)_{\text{As}} = r_{K1} = 3,15$  Å,  $(r_2)_{\text{Sb}} = r_{K1} = 3,37$  Å und  $(r_2)_{\text{Se}} = r_{K1} = 3,46$  Å, auch beim amorphen Si<sup>5</sup> und Ge<sup>5,6</sup>, ebenso beim glasigen SiO<sub>2</sub><sup>17</sup> lassen sich solche neuen kürzesten Atomabstände angeben.

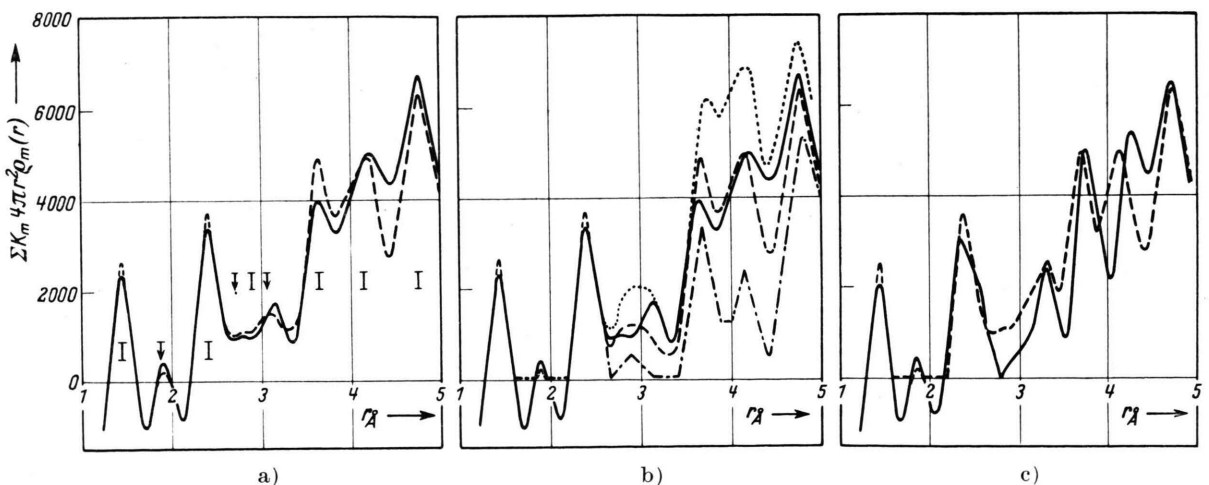


Abb. 9. Vergleich von experimenteller und berechneter Atomverteilung in glasigem  $B_2O_3$ .

- a) Tetraeder-Modell mit Störung (25%)  
(Präp. II; experimentell: — berechnet: - - - - 2 Schichten mit Störung).
- b) Tetraeder-Modell mit regelmäßiger-periodischer Bauweise  
(Präp. II; experimentell: — berechnet: . . . . . unendlich viele Schichten,  
- - - - 2 Schichten, - - - - 1 Schicht).
- c) Tetraeder-Modell mit Störung (60%)  
(Präp. III; experimentell: — berechnet: - - - - 2 Schichten mit Störung).

zu Schicht Werte, wie sie in Abb. 9a durch Pfeile markiert sind. Das bisher noch nicht untergebrachte (zweite) kleine Maximum bei  $r = 3,15 \text{ \AA}$  ist vielleicht dem Schichtabstand  $r_K = 3,07 \text{ \AA}$  zuzuordnen (vgl. Tab. 3). Zur weiteren Prüfung des betrachteten Strukturmodells wurden sämtliche möglichen Atomabstände innerhalb der Einzelschicht und von Schicht zu Schicht sowie die Häufigkeit ihres Auftretens bestimmt. Die zugehörigen Werte für die Elektronendichte (Elektr.-Zahlen) sind nach der obigen Gleichung für  $n_E^2$  berechnet und in Tab. 3 aufgeführt (vgl. Tab. 3, rechter Teil, vierte Spalte). Aus diesen Daten des Modells wurde bei Einführung einer mit  $r$  wachsenden<sup>22</sup> Streuung der Atomlagen die punktierte Kurve der Abb. 9b als Verteilungskurve der Atome im glasigen  $B_2O_3$  erhalten. Man sieht, daß die berechnete Kurve mit der experimentellen (ausgezogene Kurve) bezüglich der Lage der Maxima recht gut übereinstimmt, nicht aber hinsichtlich der Höhe der Maxima (Elektronendichte).

Bei Berechnung der punktierten Kurve in Abb. 9b wurde vorausgesetzt, daß jedes Atom in gleicher Weise von Nachbaratomen umgeben ist, d. h. die Schichtpakete sind als unendlich ausgedehnt angenommen. Betrachtet man dagegen nur eine einzige Schicht, so erhält man als Verteilungskurve die strichpunktierte Kurve der Abb. 9b. Man sieht auch hier wieder, daß der charakteristische Verlauf der radialen Dichtekurve bereits durch die Einzelschicht<sup>23</sup> weitgehend wiedergegeben wird. Gewisse Züge im Kurvenverlauf vermag jedoch die Einzelschicht nicht zu liefern; sie kommen erst durch das Zusammenwirken (Schichtkopplung) mehrerer Schichten zustande. Lagert man zwei Schichten von streng periodischer Bauweise übereinander, so gelangt man zur gestrichelten Kurve der Abb. 9b, sie stimmt auch hinsichtlich der gemessenen Elektronendichte mit der experimentellen Verteilungskurve<sup>24</sup> gut überein. Danach schließen sich offenbar nur wenige Tetraederschichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammen. Im glasigen  $B_2O_3$  liegt

somit in kleinsten Bereichen eine gitterähnliche Schichtstruktur vor, wobei als Grundbaustein ein  $BO_3$ -Tetraeder auftritt. So sind auch die Gläser in kleinsten Bereichen anisotrop. Die geordneten Bezirke sind wegen der Kontinuität der Raumerfüllung über einzelne Tetraederketten oder -Schichten mit regelloser Lagerung im Sinne von Zachariasen und Warren miteinander verbunden. Diese Übergangsgebiete stellen den am wenigsten geordneten Zustand dar. *Sind im bestrahlten Volumen vorwiegend die geordneten Bereiche vorhanden, dann zeigt die zugehörige Atomverteilungskurve ausgeprägte Maxima, sind dagegen die Übergangsgebiete vorherrschend, so sind die Maxima weniger deutlich ausgebildet.*

Bei Betrachtung der Dichteverteilungskurven für das glasige  $B_2O_3$  fällt auf, daß der Schichtabstand  $r_K = 3,31 \text{ \AA}$  starken Schwankungen unterliegt, bald ist er durch Überlagerung mit der benachbarten Atomgruppe ( $r_K = 3,07 \text{ \AA}$ ) nach kleineren  $r$ -Werten verschoben, bald ist er weniger stark ausgeprägt (vgl. Abb. 9). Weiter zeigt Tab. 3, daß dieser Atomabstand ( $r_K = 3,31 \text{ \AA}$ ) im Tetraedermodell mit streng periodischer Bauweise fehlt. Stört man den regelmäßigen Aufbau, indem man zwei benachbarte Tetraeder mit ihren Spitzen nach derselben Seite ausrichtet<sup>25</sup>, dann tritt dieser Schichtabstand wie im ebenen Modell wieder auf, und zwar entspricht er dem Abstand zweier B-Atome bzw. eines B- und O-Atomes benachbarter Tetraederschichten. Die Lage und die Höhe dieses Maximums<sup>26</sup> ist daher ein erstes Maß für die Größe der Störung im periodischen Aufbau des glasigen  $B_2O_3$ . Nimmt man eine Unordnung in der Lagerung der Tetraeder von 25% an, d. h. die Verteilung der Tetraederspitzen über bzw. unter die Basisebene (O-Ebene) betrage nicht 50:50, wie in Abb. 9b angenommen, sondern 62,5:37,5, so erhält man, indem man die Häufigkeiten des Auftretens der einzelnen Atomabstände in gleicher Weise ändert, als Atomverteilung im glasigen  $B_2O_3$  die gestrichelt ge-

<sup>22</sup> Für die Schichtabstände wurde die Streuung der Atomlagen mit wachsendem  $r$  doppelt so groß wie für die Abstände innerhalb der Einzelschicht angenommen. Streng genommen, müßte man mit einer Überlagerung der Atomverteilungskurven für die geordneten und nichtgeordneten Bereiche rechnen.

<sup>23</sup> Bis zu Atomabständen von  $r \approx 10 \text{ \AA}$  zeichnen sich von den sämtlich möglichen Abständen innerhalb der Einzelschicht alle bis auf zwei (geringe Elektronendichte) ab; daneben können einige Atomabstände der Schichtkopplung (Schichtabstände) bis zu  $r \approx 10 \text{ \AA}$  scharf und deutlich getrennt beobachtet werden.

<sup>24</sup> Die Höhe der Maxima und die Einschnitte zwischen ihnen differieren stark bei den einzelnen Verteilungskurven (vgl. auch Abb. 9c).

<sup>25</sup> Derselbe Effekt wird erreicht, wenn man einzelne Schichten mit streng periodischer Bauweise entsprechend dem Grade der Störung parallel zu sich selbst um  $2,76 \text{ \AA}$  gegen ihre ideale Lage verschiebt.

<sup>26</sup> Andererseits ist die Schärfe des Maximums bei  $r = 4,78 \text{ \AA}$  (Seitenlänge zweier in Gegenstellung miteinander verknüpfter Tetraeder) ein unmittelbares Maß für den regelmäßig-periodischen Aufbau von glasigem  $B_2O_3$ .

zeichnete Kurve der Abb. 9a. Jetzt ist die Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell erhaltener Dichteverteilungskurve bei kleinen  $r$ -Werten erheblich besser. Vor allem tritt<sup>27</sup> im Abstände  $r_K = 3,31 \text{ \AA}$  wieder ein Maximum auf (vgl. Tab. 3), und zwar mit einer Elektronendichte von 200 Einheiten. Danach kommt in Abb. 9a bzw. b das zweite kleine Maximum bei  $r = 3,15 \text{ \AA}$ , das oben lediglich zur Atomgruppe mit  $r_K = 3,07 \text{ \AA}$  gehörig gedeutet wurde, durch das Zusammenwirken der beiden Schichtabstände  $r_K = 3,07 \text{ \AA}$  und  $r_K = 3,31 \text{ \AA}$  zustande. Nimmt man eine Unordnung aller B-Atome von 60% an, so gelangt man zur gestrichelten Kurve der Abb. 9c; sie zeigt ein scharfes Maximum bei  $r_K = 3,31 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 3, rechte Seite, letzte Spalte) und stimmt in ihrem Verlauf mit der experimentellen Dichtekurve weitgehend überein. Bei den hier untersuchten Proben zeigen die Verteilungskurven der Präparate III und IV den Störungsabstand  $r_K = 3,31 \text{ \AA}$  sehr deutlich. Die berechneten Elektronendichten für eine solche gestörte Anordnung der Tetraeder sind in den beiden letzten Spalten der Tab. 3 angegeben.

Kristallin (BO <sub>4</sub> -Tetraeder)			
a-Form		b-Form	
BO <sub>I</sub> = 1,31 Å	O <sub>I</sub> O <sub>II</sub> = 2,47 Å	BO <sub>I</sub> = 1,48 Å	O <sub>I</sub> O <sub>II</sub> = 2,43 Å
BO <sub>II</sub> = 2,03 Å	O <sub>I</sub> O <sub>II</sub> = 2,36 Å	BO <sub>II</sub> = 1,50 Å	O <sub>I</sub> O <sub>III</sub> = 2,42 Å
BO <sub>III</sub> = 1,59 Å	O <sub>I</sub> O <sub>III</sub> = 3,05 Å	BO <sub>III</sub> = 1,36 Å	O <sub>II</sub> O <sub>III</sub> = 2,37 Å
BO <sub>II</sub> = 1,69 Å	O <sub>II</sub> O <sub>I</sub> = 2,65 Å	BO <sub>III</sub> = 2,12 Å	O <sub>III</sub> O <sub>I</sub> = 2,74 Å
	O <sub>II</sub> O <sub>II</sub> = 2,92 Å		O <sub>III</sub> O <sub>II</sub> = 2,98 Å
	O <sub>II</sub> O <sub>III</sub> = 2,45 Å		O <sub>III</sub> O <sub>III</sub> = 2,96 Å

c) Zusammenhang des neuen Strukturmodells mit der Kristallstruktur von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hinsichtlich eines evt. Zusammenhanges zwischen dem neuen Strukturmodell und der Kristallstruktur des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die Arbeit Bergers<sup>11,28</sup> von Bedeutung, da in beiden Fällen ein Tetraeder als Grundbaustein auftritt. Die von Berger gefundene hexagonale Gitterzelle mit den Kantenlängen  $a_H = 4,325 \text{ \AA}$  und  $c_H = 8,317 \text{ \AA}$  zeichnet sich in den Verteilungskurven der Abb. 4 und 5 nicht ab (vgl. auch Tab. 2), d. h. im glasigen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt nicht die Raumgitterstruktur von (hexagonalem) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor, auch nicht in kleinsten Bereichen (Kristallithypothese).

<sup>27</sup> Störungsabstände im Tetraedermodell sind in Tab. 3 durch Einrahmen hervorgehoben.

Die Elementarzelle ihrerseits baut sich aus 2 Gruppen miteinander verknüpfter verschiedener BO<sub>4</sub>-Tetraeder (a- und b-Form) auf, deren Abmessungen in Tab. 4 zusammengestellt sind; hier sind auch die Kantenlängen der BO<sub>3</sub>-Tetraeder (a- und b-Form) für das glasige B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angegeben. Abb. 10 zeigt ein BO<sub>4</sub>-Tetraeder der b-Form für das kristalline B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei beiden BO<sub>4</sub>-Tetraedern liegt, wie auch für das BO<sub>3</sub>-Tetraeder (b-Form) des glasigen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt, das B-Atom um 0,4 Å über der Basisebene des Tetraeders. Vergleicht man in Tab. 4 die für die b-Form ermittelten Atomabstände von kristallinem und glasigem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miteinander, so sieht man, daß eine Atomgruppe (BO<sub>3</sub>-Tetraeder) des BO<sub>4</sub>-Tetraeders im glasigen Zustand wiederkehrt. Das BO<sub>3</sub>-Tetraeder für das glasige B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das anfangs ohne Kenntnis der Arbeit von Berger als Grundbaustein eingeführt wurde, ist also mit dem BO<sub>3</sub>-Tetraeder (Teiltetraeder des BO<sub>4</sub>-Tetraeders), der b-Form von kristallinem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praktisch identisch. Die geringen Unterschiede in den Atomabständen B—O und O—O beider BO<sub>3</sub>-Tetraeder (vgl. Tab. 4, jeweils die b-Form sowie Abb. 10) können bei der hier be-

Glasig (BO <sub>3</sub> -Tetraeder)			
a-Form		b-Form	
BO <sub>I</sub> = 1,31 Å	O <sub>I</sub> O <sub>II</sub> = 2,42 Å	BO <sub>I</sub> = 1,45 Å	O <sub>I</sub> O <sub>II</sub> = 2,39 Å
BO <sub>II</sub> = 2,06 Å	O <sub>I</sub> O <sub>III</sub> = 2,88 Å	BO <sub>II</sub> = 1,45 Å	O <sub>I</sub> O <sub>III</sub> = 2,39 Å
BO <sub>III</sub> = 1,62 Å	O <sub>II</sub> O <sub>III</sub> = 2,88 Å	BO <sub>III</sub> = 1,45 Å	O <sub>II</sub> O <sub>III</sub> = 2,39 Å

Tab. 4. Abmessungen der BO<sub>4</sub>- und BO<sub>3</sub>-Tetraeder von kristallinem und glasigem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

nutzten Methode kaum erfaßt werden, obwohl das zweite (große) Maximum der Dichtekurve in Abb. 4 (vgl. auch Tab. 2, Präp. III) sehr für eine Überlagerung benachbarter Atomgruppen spricht. Auch

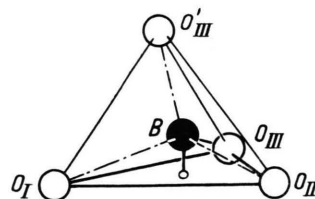


Abb. 10. BO<sub>4</sub>-Tetraeder des kristallinen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-Form) nach Berger mit Teiltetraeder (BO<sub>3</sub>-Tetraeder) des glasigen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>28</sup> Herrn Prof. Smekal, Graz, sei für diesen Literatur-Hinweis bestens gedankt.

im  $B_2O_3$ -Glas ist also eine Atomgruppe des Gitters als Grundbaustein erhalten geblieben.

Aus dem vorliegenden Strukturmodell errechnet man für das glasige  $B_2O_3$  eine Dichte  $\sigma_{\text{Paket}} = 2,13 \text{ g/cm}^3$ , und aus den Daten für das kristalline  $B_2O_3$  nach Berger  $\sigma_{\text{krist.}} = 2,56 \text{ g/cm}^3$ . Dieser Dichtebezug steht in Einklang mit den bisherigen Dichtemessungen an kristallinen und amorphen Stoffen. Makroskopisch findet man jedoch, wie oben angegeben, für  $B_2O_3$ -Glas  $\sigma_{\text{glasig}} = 1,844 \text{ g/cm}^3$ . Auch dieses Ergebnis ist verständlich, da die extrem kleinen Schichtpakete mit  $\sigma_{\text{Paket}} = 2,13 \text{ g/cm}^3$  durch Übergangsgebiete geringerer Dichte miteinander verbunden sind, so daß die makroskopische Dichte kleiner als die der Schichtpakete sein muß.

Die aus dem  $B_2O_3$ -Gitter gezogenen Folgerungen bezüglich des glasigen Zustandes von  $B_2O_3$  stehen mit dem gewählten Strukturmodell in bestem Einklang. Die Arbeit von Berger stellt somit eine wesentliche Stütze der obigen Vorstellungen vom Aufbau des  $B_2O_3$ -Glasses dar, andererseits liefert das davon unabhängig erhaltene Resultat einen unmittelbaren Beweis für die Leistungsfähigkeit der angewandten Methode.

Das erhaltene Strukturmodell für das glasige  $B_2O_3$  steht also in engem Zusammenhang mit der Kristallstruktur von  $B_2O_3$  (Erhaltung des Grundbausteines). Jedes andere Modell für das  $B_2O_3$ -Glas (b-Form) hat wie das vorliegende die experimentell begründeten Forderungen zu erfüllen:

1. Grundbaustein ist das  $BO_3$ -Tetraeder,
2. Schichtbildung mit Sechseringen liegt vor bei teilweiser Störung des regelmäßig-periodischen Aufbaus und
3. Kopplung der Schichten erfolgt über den kürzesten Schichtabstand.

Wie man sieht, herrscht in den Gläsern ähnlich wie in den festen amorphen Stoffen eine weit größere Regelmäßigkeit der Atomanordnung vor, als man bisher annahm. Diese Ordnung führt hier zu einer Paketbildung mit begrenzter Periodizität bzw. Symmetrie, und zwar in Bereichen von etwa 30 Å Ausdehnung. Die Schichtpakete sind über einzelne Tetraederketten und -Schichten von geringem Ordnungsgrad (rein amorpher Zustand) miteinander verbunden. Diese Übergangsgebiete zwischen den geordneten Teilbereichen (Schichtpaketen) machen hier nur einen geringen Teil des bestrahlten Volumens aus.

Die Verteilungskurve des Präp. V in Abb. 5 (vgl. auch Tab. 2, Präp. V) ist bisher noch nicht besprochen worden. Diese Kurve ist völlig unverständlich, da einige neue Atomabstände, vor allem bei kleinen  $r$ -Werten auftreten und andere wiederum fehlen. Hier kann die Arbeit von Berger vielleicht zur Klärung beitragen. Danach sind im kristallinen  $B_2O_3$  zwei verschiedene Formen von  $BO_4$ -Tetraedern vorhanden, eine a- und eine b-Form. Es liegt nahe, auch im glasigen  $B_2O_3$  zwei verschiedene  $BO_3$ -Tetraeder (a- und b-Form) als Grundbausteine anzunehmen. Vergleicht man in Tab. 4 die Atomabstände beider Tetraeder der a-Form für das kristalline und glasige  $B_2O_3$  miteinander, so sieht man, daß die erhaltenen Atomabstände in beiden Fällen recht gut miteinander übereinstimmen, lediglich der  $O_{II}O_{III}$ -Abstand zeigt eine Abweichung von 5%. In Präp. V wäre danach das  $BO_3$ -Tetraeder (Teiltetraeder des  $BO_4$ -Tetraeders) der a-Form von kristallinem  $B_2O_3$  als Baueinheit vorhanden. Wieder würde im nicht-kristallinen Zustand eine Atomgruppe des Gitters als Grundbaustein auftreten. Überraschend wäre allerdings, daß hier beide  $BO_3$ -Tetraeder praktisch getrennt erhalten wurden (vgl. die Abb. 4 und 5 sowie Tab. 2, Präparate I bis IV und Präp. V) im Gegensatz zum  $B_2O_3$ -Gitter, wo beide  $BO_4$ -Tetraeder gleichzeitig auftreten. Über die Struktur des glasigen  $B_2O_3$  in Präp. V können noch keine näheren Angaben gemacht werden. Zur Zeit sind weitere Untersuchungen, insbesondere über die Entstehungsbedingung der a-Form, im Gange. Soviel steht aber bereits fest, daß hier ebenfalls eine hohe Ordnung der Atome vorliegt. Auch werden z. Zt. Versuche bei höheren Temperaturen (Erweichungsgebiet) unternommen. In diesem Falle müßte die Schichtbildung weitgehend aufgehoben sein, und es müßte eine regellose Lagerung der  $BO_3$ -Tetraeder im Sinne von Zachariasen und Warren vorliegen.

Am Beispiel des  $B_2O_3$  sieht man deutlich, daß im glasigen Zustand der Grundbaustein des Gitters wiederkehrt, vielleicht in seinen beiden Formen. Bei Gittern mit homöopolarer Bindung bildet der Grundbaustein eine feste, enggefügte Atomgruppe, eine stabile Baugruppe der Elementarzelle. Er stellt in den bisher untersuchten amorphen bzw. glasigen Stoffen das konstruktive Element dar. Beim Aufbau dieser Stoffe spielt er eine ähnliche Rolle wie die Elementarzelle (Gitterbaustein) für das Raumgitter. Ähnlich wie beim Kristall die Gitterbausteine streng periodisch aneinander gefügt sind, so sind



auch bei den festen nichtkristallinen Stoffen  $\text{Si}^5$ ,  $\text{Ge}^5$ ,<sup>6</sup>  $\text{Sn}^{29}$ ,  $\text{As}^7$ ,  $\text{Sb}^8$ ,  $\text{Se}^9$  und  $\text{J}^{29}$  sowie  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>30</sup> und  $\text{SiO}_2$ <sup>17</sup> die Grundbausteine in kleinsten Bereichen zu einer Struktur von hohem Ordnungsgrad, von gitterähnlichem Aufbau (neue Modifikation, beständig nur in kleinsten Bereichen) zusammengeschlossen. Der Einbau von Fremdatomen (Gasen oder Metallatomen) in die Übergangsgebiete verhindert hier die Bildung einer ausgedehnten Struktur mit streng periodischem Charakter. Weiter besitzen in den geordneten Bereichen die Atome benachbarter Ketten oder Schichten einen größeren Abstand voneinander als im Gitter. Die Bildung und Existenz der amorphen Phase ist also charakterisiert durch:

1. Vorhandensein von Fremdatomen (nachgewiesen bei  $\text{Ge}^5$ ,  $\text{Sn}^{29}$ ,  $\text{As}^{31}$ ,  $\text{Sb}^8$  und  $\text{J}^{29}$ ),

<sup>29</sup> H. Richter, H. Grimminger u. H. Landgraf, Streuung von Elektronenstrahlen an Sn, As, Sb und J bei tiefen Temperaturen (erscheint demnächst).

2. Auftreten vergrößerter Ketten- oder Schichtabstände.

Beim Kristallisationsvorgang, der mitunter ( $\text{As}^{31}$ ,  $\text{Ge}^5$  und  $\text{Si}^5$ ) erst bei höheren Temperaturen erfolgt, nähern sich die Atome sprunghaft auf die Gitterwerte, und gleichzeitig werden die eingeschlossenen Gase frei. Auch bei den Gläsern ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) besitzen die Ketten bzw. Schichten einen größeren Abstand als im Gitter voneinander. Diese vergrößerten Ketten- bzw. Schichtabstände entsprechen dem metastabilen Zustand der amorphen Phase. Hohe Temperaturen sind bei den Silikat-Gläsern notwendig, um die nichtkristalline, glasige Phase in den stabilen kristallinen Zustand überzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeiten bestens gedankt.

<sup>30</sup> H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Naturwissenschaften **40**, 361 [1953].

<sup>31</sup> H. Richter, Phys. Z. **44**, 406 [1943].

## Konstruktion eines magnetischen Doppellinsen- $\beta$ -Spektrometers und der Zerfall des $\text{Mg}^{27}$

Von H. DANIEL\* und W. BOTHE

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

*Otto Hahn zu seinem fünfundsiebzigsten Geburtstage gewidmet*

(Z. Naturforsch. **9a**, 402—410 [1954]; eingegangen am 25. Februar 1954)

Es wird die Berechnung und Konstruktion eines eisenfreien magnetischen Doppellinsen- $\beta$ -Spektrometers beschrieben, das eine sehr günstige Relation zwischen Lichtstärke und Auflösebreite besitzt. Die Lichtstärke beträgt 4,6% von  $4\pi$ , die Impulsauf lösebreite bei punktförmiger Quelle 1,1% und die Energiegrenze 4,3 MeV.

Das  $\beta$ -Spektrum des  $\text{Mg}^{27}$  (9,5 min) wurde in zwei Komponenten von  $1,754 \pm 0,011$  MeV (58% Intensität,  $\log ft = 4,75$ ) und  $1,592 \pm 0,022$  MeV (42% Intensität,  $\log ft = 4,78$ ) zerlegt, das  $\gamma$ -Spektrum in zwei Linien von  $0,834 \pm 0,008$  MeV und  $1,015 \pm 0,007$  MeV. Die Gesamtzerfallsenergie ergibt sich zu  $Q = 2,59 \pm 0,02$  MeV. Diese Werte stimmen mit Resultaten aus Kernreaktionsmessungen überein und bestätigen das von Koester<sup>8</sup> vorgeschlagene Zerfallsschema des  $\text{Mg}^{27}$ .

Die Zerfallsenergie des  $\text{P}^{32}$  (14,3 d) wurde zu  $1,711 \pm 0,006$  MeV gemessen.

### 1. Ziel der Untersuchung

Die erste Aufgabe dieser Arbeit bestand im Bau eines zweilinsigen  $\beta$ -Spektrometers mittlerer Auflösebreite und möglichst hoher Lichtstärke. Die zweite Aufgabe war die genauere Energiemessung der beim Zerfall von  $\text{Mg}^{27}$  auftretenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlungen.

Den Ausgangspunkt für die Konstruktion des Spektrometers bildete die Theorie von Bothe<sup>1</sup>. Sie behandelt ein  $\beta$ -Spektrometer mit zwei gleichen dünnen magnetischen Linsen, bei dem die Impulsausblendung am Ringfokus zwischen den beiden Linsen geschieht.

Beim Beschuß von Mg mit Deuteronen entsteht<sup>2</sup>  $\text{Mg}^{27}$  (9,5 min)<sup>8</sup>, dessen Strahlung vielfach gemessen

\* Diss. Heidelberg.

<sup>1</sup> W. Bothe, Naturwiss. **37**, 41 [1950]; S.B. Heidelberg. Akad. Wiss. (Math.-Naturwiss. Kl.) **1950**, 191.

<sup>2</sup> K. Way, L. Fano, M. R. Scott u. K. Thew, Nuclear Data, Nat. Bur. Stand. Circular **499** und Suppl., 1950 ff.