

Die Atomverteilung im flüssigen Antimon

Von H. K. F. MÜLLER * und H. HENDUS **

Aus dem Institut für Metallforschung in Saarbrücken
(Z. Naturforsch. **12 a**, 102–111 [1957]; eingegangen am 10. Dezember 1956)

Für die Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur von Elementen und Legierungen mit höherem Schwächungsvermögen, Schmelzpunkt und Dampfdruck, wozu auch das flüssige Antimon zählt, wurde der Anwendungsbereich der Durchstrahlungsmethode dadurch erweitert, daß die bisher für Feinstrukturuntersuchungen noch nicht angewandte W-K α -Strahlung ($\lambda=0,21 \text{ \AA}$) für die Durchstrahlung der in einer abgeschmolzenen Küvette aus Quarzglas befindlichen Flüssigkeitslamelle benützt wurde. Die Aufnahmekammer wird beschrieben und die bei der Auswertung der Aufnahmen zu berücksichtigenden Faktoren aufgezeigt.

Das Interferenzbild des flüssigen Antimons bei 665°C zeigt (nach Abzug der Streuung des Quarzglases der Küvette) vier Intensitätsmaxima, deren Periodenwerte ($d=2,89, 1,47, 1,01$ und $0,7 \text{ \AA}$) eine gewisse Übereinstimmung mit einigen Perioden des amorphen Antimons zeigen. Die FOURIER-Analyse der aus der Intensitätsverteilung gewonnenen $s \cdot i(s)$ -Funktion, welche zur kritischen Betrachtung des Ergebnisses in mehrfacher Weise variiert wird, zeigt eine Atomverteilung, die sich von denjenigen der amorphen wesentlich unterscheidet. An Stelle der für den Kristall charakteristischen ersten und zweiten Koordinatenzahl von (3+3) Atomen in $2,898 \text{ \AA}$ und $3,357 \text{ \AA}$ Abstand tritt in der Schmelze eine einzige Koordination mit ca. 6 Atomen in einem Abstand von $3,12 \text{ \AA}$. Die zweite Flüssigkeitskoordination mit etwa 12 Atomen folgt in $4,4 \text{ \AA}$ Abstand und dürfte aus der dritten und vierten Koordination des Kristalls mit je 6 Atomen in $4,30 \text{ \AA}$ und $4,498 \text{ \AA}$ hervorgegangen sein. Nach dem Ergebnis der FOURIER-Analyse hat es den Anschein, als liege in der Antimonschmelze im zeitlichen und räumlichen Mittel eine einfache-kubische Atomverteilung vor, die aus einer Entzerrung der rhomboedrischen Kristallstruktur des festen Antimons infolge einer weitgehenden Auflösung der homöopolaren Bindung beim Übergang fest–flüssig hervorgegangen sein dürfte.

Die RÖNTGEN-Untersuchung der chemischen Elemente und ihrer Legierungen im flüssigen Zustand liefert einen nicht un wesentlichen Beitrag zur Erforschung und Kenntnis des flüssigen Zustandes der Materie. In An betracht der mit anderen physikalischen Methoden an Flüssigkeiten gewonnenen Ergebnisse und des umfangreichen Aufgabengebietes ist die Zahl der bis heute vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen noch verhältnismäßig gering. Dies gilt besonders für die flüssigen Legierungen, aber auch für die chemischen Elemente im flüssigen Zustand, von denen bisher erst ca. 23 untersucht wurden und zu deren Systematisierung eine weit größere Anzahl von Ergebnissen erforderlich wäre. Ein wesentlicher Grund dafür ist in den experimentell zu überwindenden Schwierigkeiten zu suchen, die bei zahlreichen Stoffen durch hohen Schmelzpunkt, hohen Dampfdruck und großes Schwächungsvermögen für RÖNTGEN-Strahlen gegeben sind.

Unter den Elementen, welche diese Eigenschaften aufweisen, nimmt das Halbmetall Antimon eine besondere Stellung ein. Es kristallisiert infolge verschiedenartiger Bindungen unter Bildung von Doppelschichten in einem rhomboedrischen Raumgitter mit der verhältnismäßig geringen Raumerfüllung von 42,4%. Beim Aufschmelzen zeigt es einen Volumensprung von $-0,95\%$ ¹ und eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um 60%². Die Atomverteilung des Antimons im flüssigen Zustand ist nicht nur unter dem Gesichtspunkt dieses anomalen Verhaltens von Interesse. Antimon kann beim Auf dampfen oder bei der Elektrolyse unter Bildung schichtförmiger Bereiche auch in der amorphen Phase auftreten^{3, 4, 5}. Die Aufklärung der strukturellen Unterschiede zwischen der kristallinen, der amorphen und der flüssigen Phase liegt bisher nur bei Germanium^{6, 7} und bei Selen⁸ vor. Danach bestehen bei Germanium mit der geringen Raumfüllung im Kristall von 34% und mit dem ver-

* Dissertation Universität des Saarlandes, Juni 1956.

** Jetzt: Ludwigshafen/Rhein, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

¹ G. MASING, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Verlag Springer, Berlin 1950.

² G. BUSCH u. O. VOGT, Helv. Phys. Acta **27**, 241 [1954].

³ H. HENDUS, Z. Phys. **119**, 265 [1942].

⁴ H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **9 a**, 236 [1954].

⁵ H. KREBS, F. SCHULTZE-GBEHRDT u. R. THEES, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 177 [1955].

⁶ H. HENDUS, Z. Naturforschg. **2 a**, 505 [1947].

⁷ O. FÜRST, G. GLOCKER u. H. RICHTER, Z. Naturforschg. **4 a**, 540 [1949]. — H. RICHTER u. O. FÜRST, Z. Naturforschg. **6 a**, 38 [1951].

⁸ G. FROHNMEYER, H. RICHTER u. G. SCHMELZER, Z. Metallkde. **46**, 689 [1955].



hältnismäßig großen Volumensprung von $-5,5\%$ ⁹ beim Schmelzen keine erkennbaren Zusammenhänge mehr zwischen der Atomverteilung in der Schmelze einerseits und in der Struktur des Kristalls oder der amorphen Phase andererseits. Beim Selen dagegen, das glasartig erstarrt, kann aus der Identität des Verlaufs der gestreuten RÖNTGEN-Intensität mit Sicherheit auf eine gleiche Struktur der amorphen und der flüssigen Phase geschlossen werden. Um nun auch bei Antimon einen Vergleich der Flüssigkeitsstruktur mit der amorphen und kristallinen Struktur zu ermöglichen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Atomverteilung des flüssigen Antimons ermittelt.

Aufnahmemethode und Auswertung

Die experimentelle Methode zur Aufnahme der RÖNTGEN-Streuintensität von Metallschmelzen wird im wesentlichen durch Schmelzpunkt, Dampfdruck und Schwächungsvermögen der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Bei sehr niedrigem Dampfdruck kann die Methode der Reflexion des RÖNTGEN-Strahles an der freien Schmelzoberfläche bis zu hohen Temperaturen angewandt werden⁶. Hat die Schmelze einen höheren Dampfdruck, so ist für die Anwendung der Reflexionsmethode eine geeignete Heizanordnung erforderlich⁸, die jedoch nur relativ niedrige Untersuchungstemperaturen ermöglichen dürfte. Für die Untersuchung des flüssigen Antimons, das bei $635,5^{\circ}\text{C}$ schmilzt, und einen relativ hohen Dampfdruck (ca. 0,2 mm Hg) hat, wurde daher die Durchstrahlungsmethode benutzt. Diese hat gegenüber der Reflexionsmethode allerdings den Nachteil, daß die Streuung des Flüssigkeitsbehälters (im vorliegenden Fall eine planparallele Küvette aus Quarzglas) bekannt sein und in Abzug gebracht werden muß. Infolge des geringen Durchdringungsvermögens der üblichen zu Feinstrukturuntersuchungen benutzten RÖNTGEN-Wellenlängen war die Anwendung der Durchstrahlungsmethode bisher auf die Untersuchung leichtatomiger Stoffe beschränkt. Bei Stoffen mit größerer Dichte darf nämlich zur Erzielung eines optimalen Streueffektes^{10, 11} die zu durchstrahlende Schichtdicke nur wenige Hundertstel Millimeter betragen, die in Anbetracht der er-

forderlichen dünnen Wände des Flüssigkeitsbehälters äußerst schwer realisierbar ist. Für die Untersuchung des flüssigen Antimons und anderer Stoffe mit großem Schwächungsvermögen mußte daher eine kürzere Wellenlänge als bisher üblich verwendet werden. Als solche schien die für Feinstrukturuntersuchungen bisher noch nicht eingesetzte Wolfram-K α -Strahlung geeignet¹². Die Vorteile der Anwendung dieser kurzweligen Strahlung sind: die größere, genauer herzustellende optimale Schichtdicke des Antimons von 0,2 mm, und ein kleiner zu erfassender Streuwinkelbereich ($\sin \vartheta/\lambda = 0$ bis 1,5). Der Absorptionskorrekturfaktor ändert sich in dem interessierenden Winkelbereich nur wenig (bei $\sin \vartheta/\lambda = 1,0$ erst 13%), und ein eventueller Meßfehler in der Dicke der durchstrahlten Schicht ist von geringerem Einfluß.

Eine Übersicht über die experimentelle Anordnung gibt Abb. 1. Als RÖNTGEN-Röhre diente eine mit 134 kV Gleichspannung und 1,4 mA belastete,

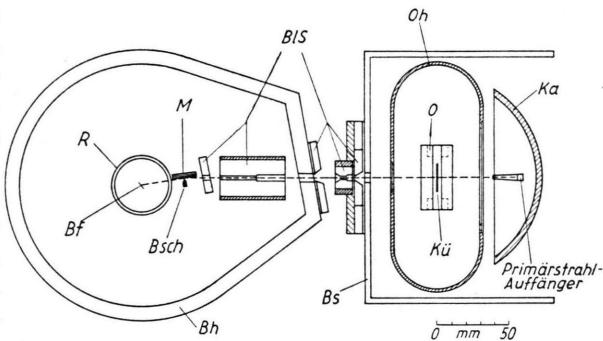


Abb. 1. Versuchsanordnung.

M	Monochromator	BIS	Blendensysteme
R	RÖNTGEN-Röhre	Oh	Ofenhaube
Bf	Brennfleck	O	Ofen
Bsch	Bleischneide	Ka	Kassette
Bh	Bleihäube	Kü	Küvette
Bs	Bleischirm		

wassergekühlte Feinfokusröhre¹³ mit Wolfram-Antikathode und einem Brennfleckdurchmesser von 0,2 mm. Die Strahlung ist durch ein Berylliumfenster und die Glaswandung der Röhre vorgefiltert. Der kleine Brennfleck erwies sich bei der Monochromatisierung der Strahlung durch Reflexion der W-K α -Linien an der (1011)-Ebene einer nicht gekrümmten Quarzplatte ($\vartheta = 1,8^{\circ}$) von Vorteil, da

⁹ W. KLEMM, H. SPITZER, W. LINGENBERG u. H. J. JUNKER, Mh. Chemie **83**, 629 [1952].
¹⁰ H. HENDUS u. H. MÜLLER, Z. Naturforschg. **10a**, 254 [1955].
Dort auch Wiedergabe einer Sb-Aufnahme.

¹¹ G. MENZER, Z. Naturforschg. **2a**, 335 [1947].
¹² Hersteller: Firma R. Seifert u. Co., Hamburg.

nur damit ein für diesen Zweck erforderliches, sehr scharfes Dublett hoher Intensität erzielt wurde. Gekrümmte, symmetrische Monochromatoren ließen sich bei so kurzen Wellenlängen nicht verwenden, da bei dem kleinen Glanzwinkel die Nachbarschaft des W-K α -Reflexes mit LAUE-Punkten belegt war, die zwischen Kristall und Fokussierungspunkt nicht ausblendbar waren. Außerdem bringt ein gekrümmter Monochromator wegen der kleinen Apertur und des erforderlichen Abstandes Brennfleck – Kristall keinen wesentlichen Intensitätsgewinn. Die beste Liniengüte wurde mit einer nur 35 mm vom Brennfleck entfernt angebrachten, 14 mm langen und 0,2 mm dicken Quarzplatte erzielt. Eine in 0,25 mm Abstand über der Mitte der Quarzplatte angebrachte Bleischneide begrenzte das auftreffende Strahlenbündel, ohne dabei die Linien zu beschneiden, die annähernd symmetrisch erschienen. Wesentlich für die Liniengüte war ein einwandfreies Planliegen der Kristallplatte, was durch einfaches Anheften mit Vaseline auf der zur Verhütung von Streustrahlung mit Blei ausgelegten, schwenkbaren Haltevorrichtung erzielt wurde. Mittels Feintrieb wurde die beste Reflexionsstellung photographisch ermittelt. Von den vier Möglichkeiten, die Quarzplatte einzusetzen, ergab nur eine ein klar aufgelöstes Dublett hoher Intensität. Abb. 2 zeigt die in 2 m Abstand aufgenommenen W-K $\alpha_1 \alpha_2$ -Linien. Absorptionsmessun-

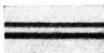


Abb. 2. W-K $\alpha_1 \alpha_2$ -Dublett, aufgenommen in 2 m Abstand vom Monochromator.

gen mit Sn-Folien ergaben, daß $\lambda/2$ in zweiter Ordnung mit weniger als 1% zur W-K α -Linien-Intensität beitrug. Eine Ausblendung der W-K α_2 -Linie wäre erwünscht gewesen. Hierfür war jedoch die Auflösung des Dubletts kurz hinter dem Monochromator noch zu gering. Mit einem präzise gebauten und justierten Blendensystem aus Blei wurden die W-K α -Linien begleitende Untergrund, die ebenfalls reflektierte W-K β -Linie, sowie die aus dem Innern des Blendensystems kommenden Bleiinterferenzpunkte ausgeblendet und die Vertikaldivergenz so eingeengt, daß die Primärstrahlhöhe an der Probe 1,7 mm bei einer Breite von 0,2 mm betrug. — Röhre, Monochromator und ein Teil der Blenden befanden sich zur Abschirmung der davon ausgehenden erheblichen Streustrahlung unter einer Haube aus Blei.

Einzelheiten der Aufnahmekammer gehen aus Abb. 3 hervor:

Der Ofenkörper aus hitzebeständigem Stahl trägt in einem 5 mm breiten Schlitz senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung die Küvette. Zum Durchgang der RÖNTGEN-Strahlung sind die Wandungen des Ofens mit Rechtecköffnungen (8 mm \times 30 mm) versehen. Die in die Wandungen eingelassenen 60 mm langen Al₂O₃-Kapillaren enthalten eine Wolframwendel mit 30 Ohm Kaltwiderstand. Der Ofen ist mit einer durch aufgelöste Kupferrohrschnüre wassergekühlten Haube aus Kupferblech überdeckt, deren rundes Strahleneintrittsfenster und rechteckiges Austrittsfenster mit 0,02 mm Al-Folie belegt sind. Die Haube wird zum Schutz der Wendel von gereinigtem Wasserstoff durchspült.

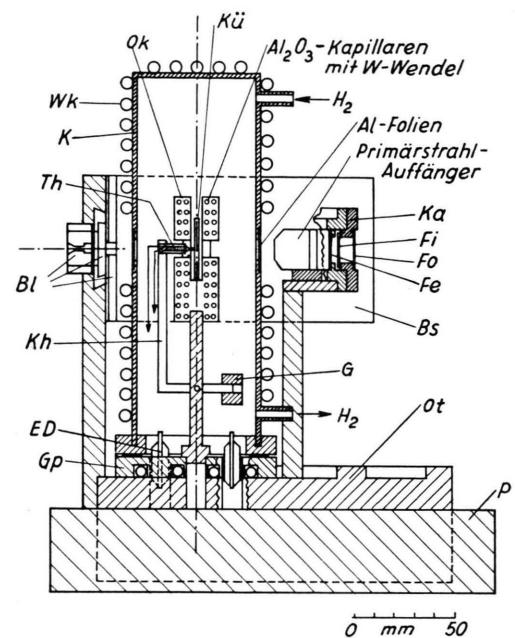


Abb. 3. Hochtemperatur-Aufnahmekammer.

Gp	Grundplatte	Ka	Kassette
ED	Elektrische Durchführungen	Fi	Film
Kh	Kipphobel	Fo	Folie
Bl	Blenden	Fe	Fe-Filter
Th	Thermoelement	Bs	Bleischirm
K	Kupferhaube	G	Gewicht
Wk	Wasser Kühlung	ot	Verschiebbarer
Ok	Ofenkörper	P	Ofenträger
Kü	Küvette		Prisma

Die das Antimon enthaltende Küvette besteht aus zwei 30 mm \times 30 mm \times 0,3 mm großen Platten aus amorphem SiO₂, die mit 0,2 mm Innenabstand an drei Seiten verschweißt sind. Nach Einsetzen einer in einem besonderen Schmelzverfahren durch Zusammendrücken auf 0,2 mm hergestellten Antimonlamelle wurde die Küvette in dem Schlitz eines Kupferblocks auf 620°C aufgeheizt und an der herausragenden vierten Kante mit einem geführten Kohlelichtbogen abgeschmolzen. Dadurch war der Druck in der Küvette bei einer Auf-

nahmetemperatur von 665°C annähernd gleich dem Außendruck, wodurch die Küvette mechanisch entlastet wurde.

Die Temperatur wird über ein Chromel-Alumel-Thermoelement, dessen Lötstelle durch einen belasteten Kipphebel 2,5 mm neben der Durchstrahlungsstelle an die Küvettenwand angedrückt ist, gemessen und im Bereich von 650°C vollautomatisch¹⁴ auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Die Eichung der Anordnung erfolgte durch schrittweise Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt des Antimons.

Die Filmkassette besteht aus zwei ineinandersitzenden halben Hohlzylinderteilen. Ein an den Berührungsflächen freigedrehter Zwischenraum mit einem Radius von $R = 70\text{ mm}$ kann gleichzeitig zwei Filmstreifen aufnehmen. Zur Vermeidung von Streuung durch die Hinterwand ist diese fast über die ganze Länge in einer Höhe von 12 mm radial durchbrochen und mit schwarzem Papier lichtdicht abgedeckt. Zur Filterung der im Antimon angeregten Sb-K-Eigenstrahlung befand sich vor der Kassette ein 0,4 mm dicker Eisenfilter, welches die W-K α -Strahlung auf 65%, die Sb-K α -Strahlung auf 2% und die Sb-K β -Strahlung auf 7% schwächte. — Der prismenförmige, aus Blei profilierte Primärstrahlauflänger ist so nahe an die durch die Wärmeeinwirkung rekristallisierte Al-Folie der Ofenhaube herangeschoben, daß dort gebildete, störende Interferenzpunkte nicht mehr den Film treffen können. Der Schattenwurf des Auffängers auf dem Film beträgt dadurch ca. 2,5 mm. Am Ende der Aufnahme kann der Auffänger entfernt und der Durchstoßpunkt des Primärstrahles durch kurze Belichtung auf dem Film markiert werden.

Aus der Aufnahme in Abb. 2 errechnet sich ein Abstand der W-K $\alpha_1 \alpha_2$ -Linien in der Probenebene von 0,15 mm. Wären die beiden Komponenten $\lambda \alpha_1$ und $\lambda \alpha_2$ im Primärstrahl nicht spektral zerlegt, so würde ihre Aufspaltung in der Probe durch Beugung entsprechend $(d\lambda/\lambda) \cdot \tan \vartheta$ erfolgen. Bei der kurzen Wellenlänge der W-K α -Strahlung ist diese Auflösung schon bei kleinen Winkeln merklich. Da jedoch die beiden Komponenten vom Monochromator her mit Divergenz auf die Probe auftreffen, besteht eine Versetzung der von den beiden Komponenten erzeugten Interferenzkegel um den Aufspaltabstand, die sich der weiteren Auflösung des Dubletts durch Interferenz in der Probe überlagert. In Abb. 4 sind diese geometrischen Verhältnisse schematisch dargestellt, und in der Durchstrahlungsaufnahme von einer 1 mm dicken Stahlprobe in Abb. 5 sind ihre Auswirkungen deutlich erkennbar. Auf der rechten Aufnahmehälfte nimmt die Auflösung mit dem Beugungswinkel weiter zu, während sie auf der linken Aufnahmehälfte mit zunehmen-

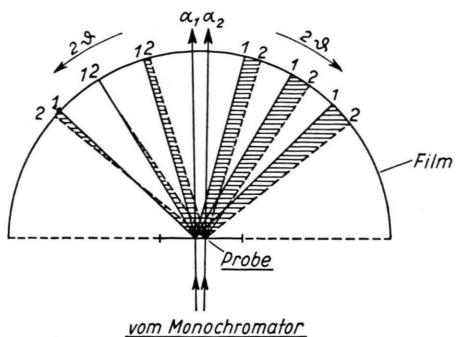


Abb. 4. Verlauf der Auflösung des aufgespaltenen W-K $\alpha_1 \alpha_2$ -Dubletts in der Aufnahmekammer (schematisch).



Abb. 5. Durchstrahlungs-Aufnahme einer 1 mm dicken Stahlplatte (0,4% C), $R = 70\text{ mm}$.

dem Beugungswinkel zunächst abnimmt, Null wird und dann wieder zunimmt. Eine genauere Berechnung ergibt, daß bei dem Abstand Probe – Film von 70 mm die Auflösung zwischen $\sin \vartheta/\lambda = 0$ und $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ von 0,20 mm auf 0 mm abnimmt und im Bereich zwischen $\sin \vartheta/\lambda = 0,3$ und $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ bis 0,3 mm zunimmt. Bei Flüssigkeitsinterferenzen ist diese durch den Gang der Linienauflösung bedingte Interferenzverbreiterung im Rahmen der ganzen Auswertegenaugkeit vernachlässigbar.

Eine zusätzliche Linienverbreiterung, besonders der bei kleinen Beugungswinkeln liegenden Interferenzen, tritt als Folge der Vertikaldivergenz des Primärstrahles auf. Das Gesamtstrebild einer einzigen Interferenz setzt sich aus Interferenzkegeln zusammen, deren Achsen sich in ihrer rückwärtigen Verlängerung im virtuellen Brennfleck schneiden. Eine Berechnung für den praktisch durchgeföhrten Fall einer durch den Primärstrahl projizierten „Bildhöhe“ des streuenden Volumens auf dem Film von $h = 2,3\text{ mm}$ nach der von FRICKE und HEINLE¹⁵ angegebenen Formel ergibt im Bereich der bei Flüssigkeiten üblicherweise auftretenden ersten Interferenz eine vernachlässigbare Verbreiterung von 0,15 mm, die mit zunehmendem Beugungswinkel rasch auf sehr kleine Werte abfällt.

¹⁴ Philips Registrier- und Regelgerät.

¹⁵ R. FRICKE u. K. HEINLE, Z. Elektrochem. 55, 261 [1951].

Zum Nachweis der Brauchbarkeit der Methode für Durchstrahlungsaufnahmen von flüssigen Metallen wurde zunächst Quecksilber bei 20°C in einer sehr dünnwandigen Küvette aus Plexiglas aufgenommen. Die ermittelte Intensitätsverteilung stimmte, auch was die Lage der Maxima betrifft, überraschend gut mit der schon früher an Quecksilber gefundenen¹⁶ überein. Eine Linienvielfachheit durch die soeben beschriebenen Faktoren war nicht festzustellen. Danach wurde das Interferenzbild von Antimon bei 665°C dreimal mit Belichtungszeiten von 125, 262 und 304 Stunden aufgenommen. Bei der letzten Aufnahme wurde, um Intensität zu gewinnen, die vertikale Primärstrahldivergenz verdoppelt. Der Verlauf der geringeren Streuintensität bei großen Beugungswinkeln ließ sich aus dieser im Bereich der ersten Flüssigkeitsmaxima überbelichteten Aufnahme genauer ermitteln. Außerdem wurde auch eine Aufnahme bei 635°C , also ca. 5° über dem Schmelzpunkt, gemacht. Die Aufnahme des Antimons bei dieser Temperatur wurde durch die Untersuchungen von BUSCH und VOGT² über die Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Antimon am Schmelzpunkt veranlaßt. Die mittels Schwärzungstreppen aus den Aufnahmen bei 665°C ermittelte Streuintensität, die sich von der bei 635°C ermittelten nicht merklich unterscheidet, setzt sich zusammen aus den kohärenten und inkohärenten Streuintensitäten des Antimons und des amorphen SiO_2 der Küvette. Der Intensitätsverlauf wurde zunächst auf Absorption im Antimon und auf Polarisation ohne Berücksichtigung der sehr geringfügigen Polarisation am Monochromator korrigiert (Abb. 6, Kurve a). Um den Streuanteil des SiO_2 der Küvette in Abzug bringen zu können, mußte zuerst die gesamte Streuintensität in absolute Einheiten umgewertet werden, was durch Anpassung der die totale Streuung eines unabhängig streuenden Sb-Atoms und einer entsprechenden Anzahl von SiO_2 -Molekülen erfassenden Streukurve

$$(f^2 + I_{\text{ink}})_{\text{Sb}} + (1/p) (f^2 + I_{\text{ink}})_{\text{SiO}_2}$$

geschah. Hierzu wurden die f -Werte von Sb und SiO_2 nach THOMAS-FERMI bzw. HARTREE bis $\sin \vartheta/\lambda = 1,2$ aus Tabellen entnommen und für den weiteren Be-

reich $\sin \vartheta/\lambda = 1,2$ bis 1,5 für beide Stoffe nach der Methode von THOMAS-FERMI berechnet. Wegen der Nähe der W-Kα-Wellenlänge relativ zur Sb-K-Kante wurde der Atomformfaktor des Antimons auf Dispersion korrigiert¹⁷. Außerdem erfolgte eine relativistische Korrektur der inkohärenten Streuung¹⁷

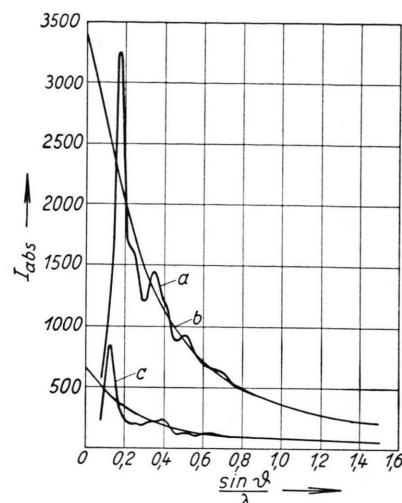


Abb. 6. Total-Intensitätskurve von flüssigem Antimon + Quarzglas (Probe und Küvette).

von Antimon. Die unabhängige Gesamtstreuung ergibt sich dann durch Addition der Streuanteile von Sb und SiO_2 unter Berücksichtigung des Verhältnisses p der Anzahl der streuenden Sb-Atome zur Anzahl der streuenden SiO_2 -Moleküle in den bestrahlten Volumina. Das Massenverhältnis der streuenden Volumina errechnet sich aus den Schichtdicken $d_1 = 0,02 \text{ cm}$ für Sb bzw. $d_2 = 2 \cdot 0,03 \text{ cm}$ für SiO_2 und den Dichtewerten von flüssigem Sb^{18, 19} bei 665°C mit $6,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und SiO_2 ²⁰ mit $2,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ zu $1,008$ und das Verhältnis der Zahl p der Streuzentren von Sb : SiO_2 zu $1 : 2,01$. Die so berechnete Totalintensität von unabhängig streuenden Sb-Atomen und SiO_2 -Molekülen im vorliegenden Konzentrationsverhältnis ließ sich zwangsläufig an die im Bereich $\sin \vartheta/\lambda = 0,9$ bis 1,5 keine Interferenzfluktuation mehr aufweisende experimentelle Intensitätskurve anpassen (Abb. 6, Kurve b).

¹⁶ H. HENDUS, Z. Naturforschg. **3a**, 416 [1948].

¹⁷ R. W. JAMES, The optical principles of the diffraction of X-rays. G. Bell and Sons, London 1950.

¹⁸ A. SCHNEIDER, A. STAUFFER u. G. HEYMER, Naturwiss. **41**, 326 [1954].

¹⁹ H. J. FISHER u. A. PHILLIPS, J. Metals **6**, 1060 [1954].

²⁰ Nach eigener Messung, da die Dichteangaben über SiO_2 sehr schwanken.

Um den Streuanteil des Küvettenwandmaterials von der beobachteten Streuintensität in Abzug zu bringen, wird üblicherweise eine Aufnahme der leeren Küvette gemacht. Das streuende Volumen der leeren SiO_2 -Küvette erwies sich selbst bei einem Mehrfachen der Belichtungszeiten der Sb-Aufnahmen als viel zu gering, um den SiO_2 -Intensitätsanteil genau ermitteln und abziehen zu können. Es wurde daher zur Korrektur die von WARREN, KRUTTER und MORNINGSTAR²¹ exakt bestimmte Streukurve von amorphem SiO_2 im absoluten Maß, wieder unter Berücksichtigung des Zahlenverhältnisses der Streuzentren, herangezogen (Abb. 6, Kurve c). Der an der leeren Küvette experimentell gefundene Intensitätsverlauf stimmte im Bereich $\sin \vartheta/\lambda < 0,7$ damit im wesentlichen überein und zeigte erst bei den sehr geringen Intensitäten bei größeren Beugungswinkeln größere Abweichungen.

Die Subtraktion der SiO_2 -Streuung vom Gesamtstreuverlauf ergibt dann die Streukurve $I(s)_{\text{Sb}}$ von flüssigem Antimon in absoluten Einheiten (Abb. 7). Bei Verwendung der Atomformfaktorkurve nach PAULING und SHERMANN²² oder eines Mittelwertes zwischen dieser und der von THOMAS-FERMI berechneten war die Anpassung, hauptsächlich im Bereich $\sin \vartheta/\lambda = 0,4$ bis 0,6, nicht möglich.

Die Auswertung der experimentellen Intensitätsverteilung mittels FOURIER-Analyse erfolgte zunächst

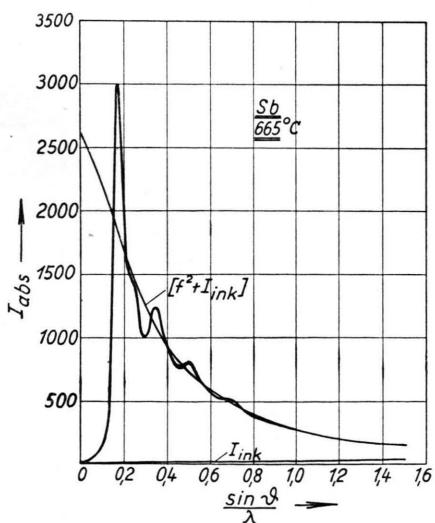


Abb. 7. Intensitätskurve von flüssigem Antimon.

²¹ B. E. WARREN, H. KRUTTER u. O. MORNINGSTAR, J. Amer. Ceram. Soc. **19**, 202 [1936].

²² L. PAULING u. I. SHERMAN, Z. Krist. **81**, 1 [1932].

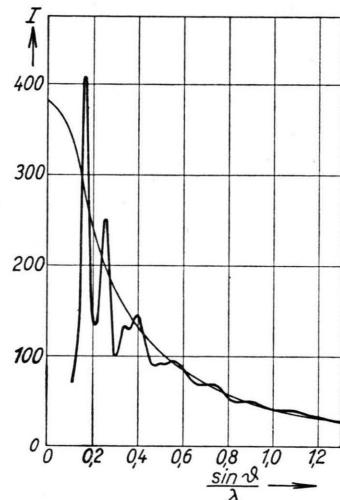


Abb. 7 a. Intensitätskurve von explosivem, amorphem Antimon nach RICHTER und Mitarb.⁴ (Präparat X).

nach dem Verfahren von DEBYE und MENKE²³ und WARREN und GINGRICH²⁴. Danach ist die radiale Verteilung der Atomdichte in der Umgebung eines beliebigen Atoms in der Flüssigkeit gegeben durch:

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

Es bedeuten:

$\varrho(r)$ die effektive, radiale Atomdichte in Atome/ \AA^3 im Abstand r vom Bezugsatom;

ϱ_0 die Dichte im Falle gleichmäßiger Verteilung der Atommassen;

$$i(s) = \frac{I(s)_{\text{Sb}} - [f^2(s) + I_{\text{ink}}(s)]_{\text{Sb}}}{f^2(s)} ;$$

$$s = 4 \pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda} .$$

Die von DEBYE und MENKE eingeführte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung ist gegeben durch:

$$W(r) = 4 \pi r^2 \varrho(r) / 4 \pi r^2 \varrho_0 .$$

Die Abb. 8, 9 und 10 enthalten die nach dem Ansatz von DEBYE und MENKE²³ gebildete $s \cdot i(s)$ -Funktion, die daraus mittels FOURIER-Analyse ermittelte

²³ P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. Z. **31**, 797 [1930] u. Erg. techn. Röntgenkde. **2**, 1 [1931].

²⁴ B. E. WARREN u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **46**, 368 [1934].

Atomdichteverteilung $V(r)$ und die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(r)$.

Auf die Fehlerquellen des ganzen Verfahrens wurde verschiedentlich hingewiesen^{25, 26, 27}. Eines der Kriterien für eine Ungenauigkeit in der Intensitätsmessung, besonders im Bereich großer Beu-

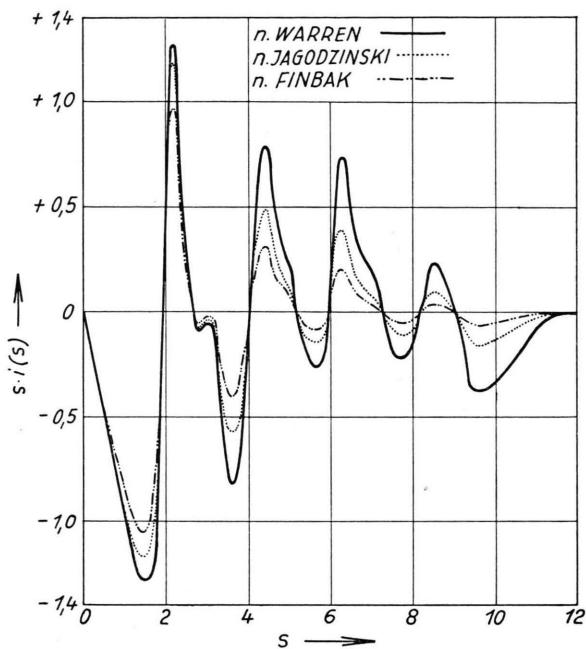


Abb. 8. $s \cdot i(s)$ -Funktion von flüssigem Antimon. Die nach anderen Verfahren gewonnenen Funktionen des flüssigen Antimons sind in die Abbildung miteingezeichnet.

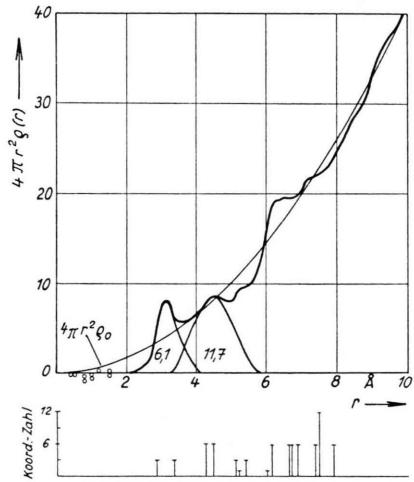


Abb. 9. Radiale Atomdichteverteilung im flüssigen Antimon.

²⁵ CHR. FINBAK, Acta Chem. Scand. **3**, 1279 u. 1293 [1949].

²⁶ J. A. PRINS, Z. Naturforschg. **6a**, 276 [1951].

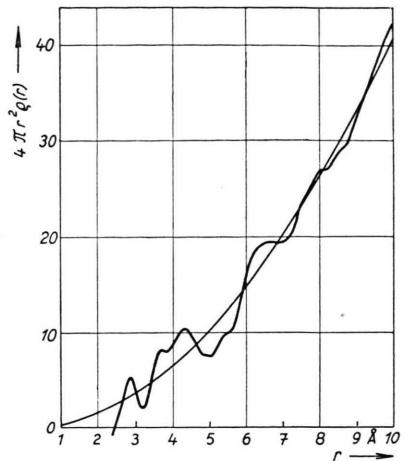


Abb. 9 a. Radiale Atomdichteverteilung in aufgedampftem, amorphem Antimon (Präparat V, $s=12$) nach RICHTER und Mitarb.⁴.

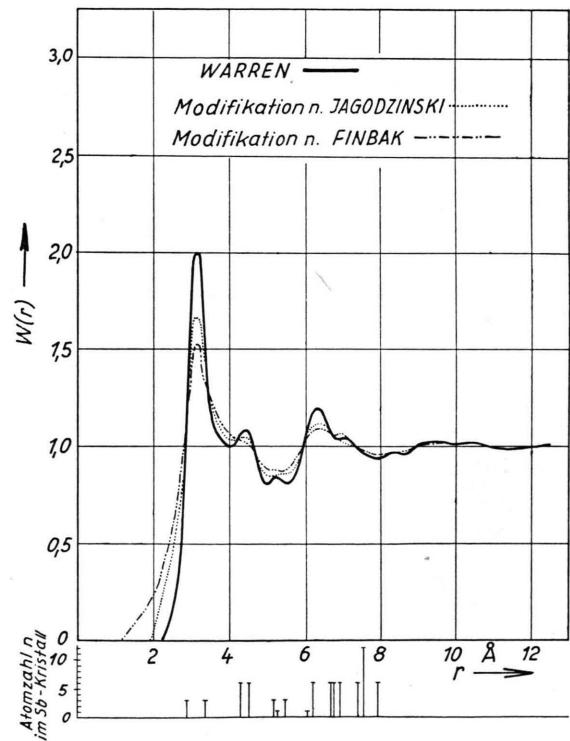


Abb. 10. Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(r)$ der Atomabstände im flüssigen Antimon.

gungswinkel, ist das Auftreten von Oszillationen mit kleiner Periode und kleiner Amplitude, die sich der Atomverteilungskurve überlagern und sich schon bei

²⁷ H. KREBS u. F. SCHULTZE-GEBHARDT, Acta Cryst. **8**, 412 [1955].

kleinen r -Werten unter 2 Å bemerkbar machen. Die im Falle des flüssigen Antimons gefundene Atomverteilungskurve zeigt wohl neben den Hauptmaxima kleinere Wellungen, die jedoch keine erkennbare Periodizität aufweisen. Auch bei kleineren Abstandswerten zwischen 0 und 2 Å ist praktisch keine Oszillation festzustellen (Abb. 9).

Um die Genauigkeit der ermittelten Atomverteilung beurteilen zu können, wurde das Auflösungsvermögen der FOURIER-Analyse in verschiedener Weise reduziert. Dies kann zunächst durch Anwendung des von JAGODZINSKI²⁸ für Flüssigkeiten mit Atomen oder Molekülen verschiedenen Streuvermögens angegebenen Näherungsverfahrens zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung auf die einatomige Flüssigkeit des Antimons erfolgen. Nur um das Ergebnis mit der nach WARREN ermittelten Atomverteilungsfunktion vergleichen zu können, wurde der Faktor Z^2 eingeführt. Die radiale Atomdichteverteilung ergibt sich dann aus

$$\frac{g(r)}{Z} = 4\pi r^2 \cdot \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \frac{I(s)_{Sb} - [f^2(s) + I(s)_{ink}]_{Sb}}{Z \cdot f(s)} \sin(sr) ds.$$

Hierbei ist $g(r)$ eine Elektronenverteilungsfunktion und Z die Ordnungszahl. – Die Näherung besteht darin, daß an Stelle der Funktion $1/f^2$ in der $i(s)$ -Funktion die Funktion $1/(Z \cdot f)$ tritt, was eine mit s zunehmende Abschwächung der Amplituden der $s \cdot i(s)$ -Funktion im Verhältnis f/Z zur Folge hat und damit auch eine Schwächung des bei größeren Beugungswinkel möglichen Einflusses von Fehlern in der Intensitätsmessung bei größeren s -Werten auf die Integralfunktion (Abb. 8).

Ein Vergleich der aus der letzten Formel ermittelten Verteilungsfunktion mit der nach DEBYE und MENKE bestimmten Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(r)$ in Abb. 10 zeigt den einer Dämpfung entsprechenden Einfluß dieses Näherungsverfahrens: Die Maxima und Minima in der Wahrscheinlichkeitskurve werden flacher und breiter. Der grundsätzliche Verlauf derselben ändert sich aber offensichtlich nicht, denn auch die kleineren Zwischenmaxima in der Wahrscheinlichkeitsfunktion bleiben erhalten.

²⁸ H. JAGODZINSKI, Z. Naturforschg. 2a, 465 [1947].

Eine weitere Reduktion des Auflösungsvermögens erfolgt, wenn die Elektronenverteilungsfunktion $\sigma(r)$, welche nur die Differenz der lokalen und der durchschnittlichen Elektronenverteilung darstellt, bestimmt wird, wobei der s -abhängige Faktor $1/f^2$ bei der Bildung der Integralfunktion entfällt. Die in der Intensitäts-Kurve bei größeren Beugungswinkel liegenden Maxima und Minima gehen dadurch noch stärker reduziert in die Integralfunktion ein. Die Elektronenverteilung gibt nur noch über die Lage örtlicher Elektronenanhäufungen Aufschluß. Da nach diesem Verfahren Fehlermaxima in der Verteilungsfunktion weitgehend unterdrückt werden, benutzt es FINBAK²⁵ zur Kontrolle der nach der Methode von DEBYE und MENKE und von WARREN bestimmten Verteilungsfunktion auf fehlerhafte Maxima. Die Elektronenverteilung ist gegeben durch:

$$\sigma(r) = C r$$

$$\cdot \int_0^\infty s \{I(s)_{exp} - [f^2(s) + I(s)_{ink}]\} \sin(rs) ds.$$

Mit dem Faktor Z^2 dividiert ist sie analog der Differenzenkurve $4\pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ in Atomeinheiten nach WARREN, die auch wieder nur zum Vergleich in der Form einer $W(r)$ -Funktion in Abb. 10 mitgezeichnet wurde. Auch in der nach diesem Näherungsverfahren zweiter Ordnung ermittelten Verteilungsfunktion heben sich die Zwischenmaxima bei $r = 4,4$ Å und $5,3$ Å noch deutlich ab.

Ferner kann eine Reduktion des Auflösungsvermögens durch einen Abbruch der zu analysierenden Funktion $s \cdot i(s)$ bei z.B. $s = 8,17$ Å⁻¹ herbeigeführt werden, ein Verfahren, das von KREBS und Mitarbeitern^{5, 26} bevorzugt angewandt wird. Es ist bemerkenswert, daß die FOURIER-Analyse dieser willkürlich abgebrochenen $s \cdot i(s)$ -Funktion eine Atomdichteverteilung und Wahrscheinlichkeitsfunktion lieferte, die sich nur innerhalb der Zeichengenauigkeit von derjenigen unterscheidet, die sich aus der FOURIER-Analyse der $s \cdot i(s)$ -Funktion bis $s = 11,75$ Å⁻¹ ergab. Von einer Wiedergabe wurde deshalb abgesehen.

Diskussion der Ergebnisse und ihre Deutung

1. Periodenwerte des flüssigen Antimons

Ein Vergleich der aus der korrigierten Intensitätskurve des flüssigen Antimons entnommenen Periodenwerte $d = \lambda/2 \sin \vartheta$ mit denen des amorphen

Antimons in Tab. 1 zeigt, daß von den ersten fünf Intensitätsmaxima des amorphen Antimons nur das erste, dritte und fünfte im Flüssigkeitsdiagramm erscheint. Der Periodenwert des ersten Flüssigkeitsmaximums ist deutlich zu kleineren Werten verschoben, während die beiden anderen Periodenwerte praktisch mit denen der amorphen Phase zusammenfallen. Aus einem Vergleich der Abb. 7 und 7 a ist der Unterschied im Intensitätsverlauf der beiden Phasen zu ersehen. Das erste Maximum der flüssigen Phase ist nicht so scharf wie das der amorphen Phase. Die auf der rechten Seite des ersten Maximums im Intensitätsverlauf des flüssigen Sb erkennbare Ausbuchtung entspricht, wie eine Auflösung ergibt, dem ausgeprägten zweiten Maximum im Bild der amorphen Phase bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,263 \text{ \AA}^{-1}$. Das zweite und dritte Flüssigkeitsmaximum von Sb stimmt mit der intensitätsmäßig nur schwach bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,338$ und $0,495 \text{ \AA}^{-1}$ hervortretenden dritten und fünften Periode der amorphen Phase überein, deren intensitätsmäßig stärker auftretende vierte und sechste Periode bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,40$ und $0,568 \text{ \AA}^{-1}$ im Flüssigkeitsdiagramm kaum noch bemerkbar sind.

Periode Nr.	0	1	2	3	4	5	6
Sb amorph *	5,52	3,02	1,90	1,48	1,25	1,01	0,88
Sb flüssig	—	2,89 **	—	1,47	—	1,01	—

* Mittelwerte der zahlreichen von RICHTER, BERCKHEMER und BREITLING⁴ gefundenen Werte.

** Neuer Wert an Stelle des früher¹² mitgeteilten Wertes 2,98 Å.

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem und flüssigem Antimon in Å.

In der Intensitätskurve des amorphen Antimons nach KREBS und Mitarbeitern⁵, welche in ihrem Charakter – abgesehen von dem unaufgelösten dritten und vierten Maximum – weitgehend mit dem von RICHTER und Mitarbeitern am explosiblen Antimon gefundenen Intensitätsverlauf übereinstimmt, zeichnen sich in dem Bereich $\sin \vartheta/\lambda = 0,65$ bis 0,8 zwei Maxima ab, von denen auch das schwächere in der Lage mit dem bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,7$ beobachteten Flüssigkeitsmaximum übereinstimmt.

Im Gegensatz zu Selen, dessen Interferenzbilder der amorphen und flüssigen Phase identisch sind und zu Germanium, dessen entsprechende Interferenzbilder völlig verschieden sind, ist bei Antimon eine lagemäßige Übereinstimmung einiger Interferenzen festzustellen, was jedoch keinen Schluß auf

einen Zusammenhang zwischen der Struktur der flüssigen und amorphen Phase ermöglicht.

2. Atomabstände und Koordinationszahl

Die Atomverteilung im flüssigen Antimon zeigt in Abb. 9 eine Periodizität von 3 Maxima bei $3,12 \text{ \AA}$, $6,3 \text{ \AA}$ und über 9 \AA , wobei sich zwischen den Maxima in etwa gleicher Folge zwei kleinere Dichtemaxima abheben. Nach den vorangegangenen Untersuchungen sind die zwischen $3,2 \text{ \AA}$ und $6,3 \text{ \AA}$ liegenden kleineren Maxima als reell anzusehen.

Die aus den Flächen unter den Maxima der Atomdichteverteilungskurve ermittelten Koordinationszahlen und die aus der $W(r)$ -Kurve folgenden häufigsten Atomabstände in der Flüssigkeit sind mit den entsprechenden Werten des Kristalls und der amorphen Phase in Tab. 2 zusammengestellt. Ein Vergleich der Werte des flüssigen Antimons mit denen des amorphen läßt keine Zuordnungsmöglichkeit erkennen, was auch aus einem Vergleich der Abb. 9 mit Abb. 9 a⁴ hervorgeht. Die von KREBS und Mitarbeitern⁵ ermittelte Atomverteilungskurve des amorphen Antimons unterscheidet sich in ihrem charakteristischen Verlauf nur unwesentlich von der nach RICHTER in Abb. 9 a wiedergegebenen. Nach dem Strukturvorschlag von RICHTER, BERCKHEMER und BREITLING⁴ und von KREBS und Mitarbeitern⁵ baut sich das amorphe Antimon aus ebenen Atomdoppelschichten begrenzter Ausdehnung mit homöo-

Koordinationsfolge im Kristall	Sb kristallin *		Sb amorph ** ***	
	Sb flüssig	Sb amorph ** ***		
1	2,898(3) {	3,127(6)	3,12(6,1)	2,86(2,4) 2,87(2,8)
2	3,357(3) }		3,41(1,8)	3,75(2,6)
3	4,300(6) {	4,399(12)	4,40(11,7)	3,85(3,4) 4,27(5,3) 4,33(6,1)
4	4,498(6) }		4,79	4,90(5,5)
5	5,185(3) {			
6	5,244(1) {	5,295(7)	5,3	5,39
7	5,455(3) }			5,65(3,8)
8	6,010(1) {			
9	6,223(6) {			
10	6,736(6) {	6,539(25)	6,3	6,29
11	6,782(6) }			6,6(20)
12	6,946(6) }			

* Nach eigener Berechnung ($a=4,498 \text{ \AA}$, $\alpha=57^\circ 6'$, $u=0,233$; Handbuch der Physik, Springer, Berlin 1955).

** Nach RICHTER und Mitarb.⁴, Präparat V.

*** Nach KREBS und Mitarb.⁵.

Tab. 2. Atomabstände und Koordinationszahlen (n) im kristallinen, flüssigen und amorphen Antimon.

polarer Bindung in der Doppelschicht auf, wobei sich diese Schichten unter bevorzugt VAN DER WAALS-scher Bindung⁵ übereinanderlagern und dadurch einen größeren Abstand voneinander haben als im Kristall, wo zwischen den Doppelschichten eine teilweise metallische Bindung angenommen wird.

Vergleicht man dagegen die Werte der Schmelze mit denen des Kristalls in Tab. 2, so zeigt sich, daß Abstand und Zahl der ersten und der zweiten Koordination in der Schmelze überraschend gut mit den Mittelwerten der ersten und zweiten bzw. dritten und vierten Koordination des Kristalls übereinstimmen, und ebenso entspricht der Abstand der dritten Koordination der Schmelze einem Mittelwert von drei nicht weit voneinander entfernten Atomlagen im Kristall. Auch ein Vergleich der Atomverteilung in der Flüssigkeit mit den in Abb. 9 angedeuteten Atomlagen im Kristall zeigt deutlich die Übereinstimmung der Lage der Dichtemaxima mit den Schwerpunkten der gruppenweise auftretenden Atomlagen im Kristall.

Entscheidend ist die Frage, ob sich aus der Atomverteilung des flüssigen Antimons irgendwelche Anzeichen für die Existenz von Bereichen mit der Koordinationszahl 3 in einem Abstand von etwa 2,9 Å entnehmen lassen, woraus auf das Bestehen von kristallinen Strukturelementen in der Schmelze geschlossen werden könnte. Nach dem Ergebnis der vorliegenden FOURIER-Analyse liegt jedenfalls kein merklicher Anteil einer Dreierkoordination in der Antimonschmelze vor, und es ist anzunehmen, daß beim Aufschmelzen des Antimons die charakteristische Schichtstruktur des Kristalls verlorengeht. – In nächster Nachbarschaft eines beliebigen Atoms in der Schmelze bleibt aber eine Koordinationszahl bestehen, die aus der Summe der ersten Koordination (in der Doppelschicht) und der zweiten Koordination (in der benachbarten Doppelschicht) im Kristall resultiert. Das Gitter von Antimon ist, da der Rhomboederwinkel mit $57^\circ 6,6'$ nahe bei 60° liegt, als ein in Richtung seiner dreizähligen Achse nur wenig gedehntes Steinsalzgitter anzusehen. Durch die Wirkung der homöopolaren Bindungskräfte entsteht eine durch den Strukturparameter u charakterisierte zusätzliche Verzerrung dieses Gitters und dadurch eine Anordnung der Atomlagen in Doppelschichten (Abb. 11). Aus dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur und ihrem Anstieg beim Schmelzen² ist zu schließen, daß die kovalente Bindung in der Doppelschicht und damit

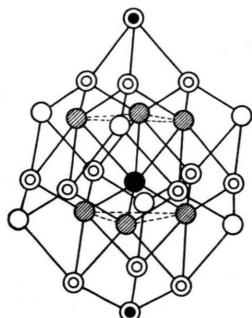


Abb. 11. Kristallgitter von Sb.

die Verzerrung des Gitters beim Aufschmelzen weitgehend aufgehoben wird, wodurch in der Schmelze im zeitlichen und räumlichen Mittel ein Übergang zu einer Atomverteilung ähnlich derjenigen einer Oktaederanordnung einer einfach kubischen Kugelpackung ermöglicht wird. Die Koordinationszahlen aus den beiden ersten Maxima in der Verteilungskurve der Schmelze deuten auf eine solche Atomanordnung hin, und ebenso auch die in der Schmelze gefundenen zugehörigen Abstände der Dichtemaxima, die sich wie $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 2$ und damit wie die Abstände der einzelnen Koordinationen in einer einfach kubischen Kugelpackung verhalten. Eine solche beim Aufschmelzen des Antimons entstehende offene Struktur mit der verhältnismäßig kleinen Koordinationszahl 6 macht auch den relativ kleinen Dichtesprung von $-0,95\%$ verständlich. Es zeigt sich nämlich, daß ein größerer negativer Volumensprung beim Schmelzen mit einer Vergrößerung der Koordinationszahl verbunden ist, wie im Falle des Wismuths, Galliums und Germaniums²⁹. Im Vergleich mit Verteilungs-Kurven anderer Metallschmelzen besitzt das flüssige Antimon zwischen der ersten und zweiten Koordination eine verhältnismäßig hohe Atomdichte.

Das an flüssigem Antimon erhaltene Ergebnis stellt einen weiteren Beitrag zur Systematik der Strukturen von Metallschmelzen dar. Die für die vorliegende Untersuchung des flüssigen Antimons entwickelte Durchstrahlungsmethode mit kurzwelliger W-K α -Strahlung ermöglicht es, auch von anderen flüssigen Metallen und Legierungen mit größerer Dichte und mit höherem Dampfdruck, auch von solchen mit hohem Schmelzpunkt, Interferenzaufnahmen und daraus sich ergebende Atomverteilungskurven zu gewinnen.

²⁹ B. R. T. Frost, Progr. Met. Phys. 5, 96 [1954], Pergamon Press.