

Struktur des glasigen B_2O_3

Von F. HERRE und H. RICHTER

Aus dem RÖNTGEN-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem
Institut für Metall-Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 12 a, 545—550 [1957]; eingegangen am 5. April 1957)

Bortrioxyd (B_2O_3) wurde in festem (glasigem) bzw. aufgeschmolzenem Zustand bei 20 °C bzw. bei 450 und 600 °C mit CuK_{α} - und MoK_{α} -Strahlung untersucht. Die Atomverteilungskurven wurden durch FOURIER-Transformation der Streukurven erhalten. Ein Vergleich der experimentellen Atomverteilungskurven mit den berechneten zeigt, daß in glasigem B_2O_3 , je nach Herstellung, eine mehr oder weniger geordnete Schichtbildung aus Einzel- und Doppelschichten vorliegt. In der B_2O_3 -Schmelze sind dagegen gestörte Einzelschichten vorhanden, die mit wachsender Temperatur eine weitgehend regellose Lagerung der BO_3 -Gruppen im Sinne eines Netzwerkes (vgl. WARREN¹) aufweisen.

Die erste röntgenographische Untersuchung an glasigem B_2O_3 mittels FOURIER-Analyse stammt von WARREN, KRUTTER und MORNINGSTAR¹; ihre Proben bestanden aus dünnen B_2O_3 -Zylindern. Später untersuchten RICHTER, BREITLING und HERRE² aus der Schmelze zu dünnen Plättchen gepresstes B_2O_3 . Diese Untersuchungen wurden fortgeführt und durch Streuaufnahmen an aufgeschmolzenem B_2O_3 ergänzt.

I. Aufnahmetechnik

Die Intensitätskurven wurden mit einem von BERTHOLD^{*} entwickelten Zählrohrgoniometer erhalten. Mit dieser Anordnung erfolgten die CuK_{α} - und MoK_{α} -Aufnahmen durch Reflexion an der freien Oberfläche der zu untersuchenden B_2O_3 -Probe (vgl. RICHTER, FROHNMAYER und SCHMELZER³). Nur die gepressten Plattenpräparate wurden nach dem photographischen Verfahren in Durchstrahlung und Reflexion untersucht (vgl. RICHTER und Mitarb.² sowie RICHTER und BREITLING⁴). Beim Zählrohrgoniometer-Verfahren befand sich das Schmelzgut in einem flachen Tiegel aus Remanit-Stahl (Abmessungen: Durchmesser = 43 mm, Tiefe = 5 mm). Bei einem Einstrahlwinkel von 8,5° war die Anregung des Tiegelbodens zu vernachlässigen. Eine 50- μ -Al-Folie sorgte für die Ausschaltung eventueller auftretender Eigenstrahlung; gleichzeitig diente sie als Wärmeschutz für das Zählrohr bei Aufnahmen mit höherer Temperatur. Die genaue Justierung der Oberfläche geschah mittels einer Justierspitze. Bei den 450 °C- und 600 °C-Aufnahmen erfolgte das Aufschmelzen des glasigen B_2O_3 mittels einer Bunsenflamme und die Temperaturmessung mit einem Fe-Konstantan bzw. Ni—NiCr-Thermoelement nach DIN von Heraeus. Während der Aufnahmzeit konnte die Temperatur der Probe auf ± 10 °C konstant gehalten werden. Besonders wichtig war ein

guter Wärmeschutz des Goniometers einschließlich des Zählrohrs und des Monochromators.

Das zur Verfügung stehende Bortrioxyd p. a. stammte von Merck. Es wurde zunächst bei 1100 °C mehrere Stunden lang in einem Rosenthal-Tiegel entwässert und entgast. Anschließend wurde das Schmelzgut bei etwa 600 °C in einen Remanit-Tiegel gegossen. Die hohe Zunderbeständigkeit des Tiegels machte es möglich, ihn auf etwa 700 °C zu erhitzten, ohne daß eine merkliche Verunreinigung der B_2O_3 -Schmelze eintrat. Die Abkühlung im Tiegel erfolgte so langsam, daß beim Erstarren keine Risse und Sprünge in der Probe auftraten.

II. Ergebnisse

A. Intensitätskurven

In den Abb. 1 a und b sind je zwei Streukurven von glasigem und geschmolzenem B_2O_3 wiedergegeben, und zwar links die Cu-Aufnahme und rechts die Mo-Aufnahme. Das erste Maximum ist in beiden Fällen von überragender Intensität, die weiteren Maxima klingen dagegen sehr rasch ab. Die Abb. 1 a wurden bei Zimmertemperatur, also an glasigem B_2O_3 , die Abb. 1 b dagegen bei 600 °C, also an aufgeschmolzenem B_2O_3 , erhalten. Die Cu-Aufnahmen beider Präparate unterscheiden sich praktisch nicht; nur die Mo-Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf. Hier sind die Maxima im mittleren und äußeren Teil der Intensitätskurve verschieden stark ausgeprägt. Die Streukurven der Abb. 1 a wurden nach Anbringen der verschiedenen Korrekturen und nach Angleichen an die $(f^2 + I_{\text{ink}})$ -Kurve in Abb. 2 ineinandergezeichnet.

¹ B. E. WARREN, H. KRUTTER u. O. MORNINGSTAR, J. Amer. Ceram. Soc. 19, 202 [1936].

² H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. 40, 482 [1953]; Z. Naturforsch. 9 a, 390 [1954].

^{*} Laboratorium Prof. Dr. R. BERTHOLD, Wildbad/Schwarzwald.

³ G. FROHNMAYER, H. RICHTER u. G. SCHMELZER, Z. Metallk. 46, 689 [1955]. — G. FROHNMAYER u. H. RICHTER, Naturwiss. 42, 256 [1955].

⁴ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. 6 a, 721 [1951].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

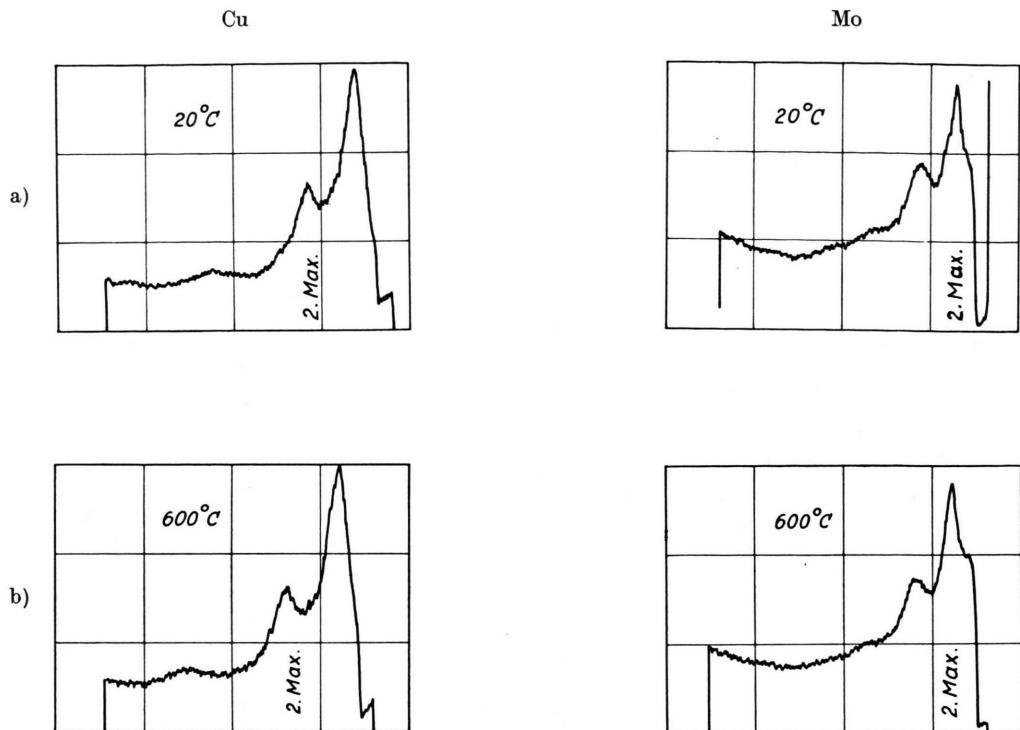


Abb. 1. Mit dem Zährrohrgoniometer erhaltene Streukurven von glasigem und aufgeschmolzenem B_2O_3 (CuK α - und MoK α -Strahlung. a) Aufnahmen bei 20 °C, b) bei 600 °C.

B. Atomverteilungskurven

Die radiale Atomverteilung wurde aus den Intensitätskurven mittels der WARRENSchen Gleichung

$$\sum K_m 4 \pi r^2 \varrho_m(r) = \sum K_m 4 \pi r^2 \varrho_0 \quad (1)$$

$$+ \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \frac{I(s) - N f_e^2}{N f_e^2} \sin rs ds$$

bestimmt.

In dieser Gleichung bedeuten:

\sum = Summation über die molekulare Zusammensetzung,

f_m = Atomformamplitude des Atoms m,

f_e = $\sum f_m / \sum Z_m$,

Z_m = Ordnungszahl des Atoms m,

K_m = f_m / f_e ,

$I(s)$ = kohärente Streuintensität,

$s = 4\pi \cdot (\sin \vartheta / \lambda)$,

$\varrho_0 = L \sigma \sum K_m M \cdot 10^{-24}$ mittlere Elektronenzahl pro \AA^3 ,

σ = makroskopische Dichte,

L = LOSCHMIDTSche Zahl und

M = Molekulargewicht.

Sämtlichen Atomverteilungskurven liegt die Dichte des glasigen B_2O_3 mit $\sigma = 1,844 \text{ g/cm}^3$ zugrunde. Die mittlere effektive Elektronenzahl wurde aus den

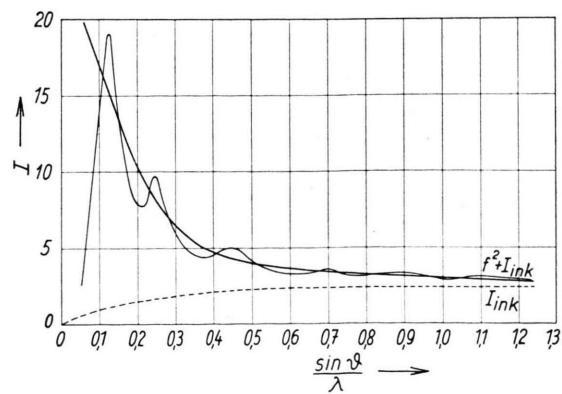


Abb. 2. Korrigierte Intensitätskurve von glasigem B_2O_3 mit angeglichener Atomformfaktorkurve ($f^2 + I_{ink}$) und inkohärenter Streuung I_{ink} .

f -Werten von VIERVOLL und ÖGRIM⁵ zu $\bar{K}_0 = 7,95$ und $\bar{K}_B = 5,00$ ermittelt.

1. Aus der Schmelze gepreßte Plattenpräparate

Die Atomverteilungskurven dieser Präparate zeigen sehr viele Maxima bei praktisch denselben Abstandswerten. In Abb. 3 ist eine Atomverteilungs-

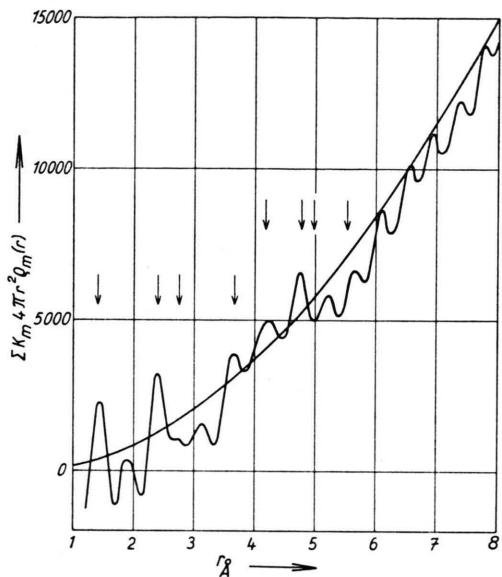


Abb. 3. Radiale Atomverteilungskurve von glasigem B_2O_3 , aus der Schmelze durch Pressen rasch erstarrtes Präparat.

kurve dieser Präparatengruppe wiedergegeben. Bis zu großen r -Werten findet man ausgeprägte Maxima vor; sie folgen mit zum Teil nahezu konstantem Abstand aufeinander.

2. Aus der Schmelze erstarrte Präparate

Hier zeichnen sich in der Atomverteilungskurve ebenfalls gut ausgeprägte Maxima ab, und zwar von der gleichen Lage und Form wie bei den gepreßten Plattenpräparaten. Wie Abb. 4 zeigt, nimmt jetzt die Bevorzugung bestimmter Abstandswerte mit wachsendem r vom Ausgangsatom rasch ab. So sind für $r > 6 \text{ Å}$ nur noch geringe Oszillationen um die mittlere Verteilungskurve zu beobachten.

3. Geschmolzenes B_2O_3 bei $450^\circ C$

Bringt man B_2O_3 auf eine Temperatur von $450^\circ C$, so erhält man aus seinem Streudiagramm die Atom-

⁵ H. VIERVOLL u. O. ÖGRIM, Acta Cryst. **2**, 277 [1949].

verteilungskurve der Abb. 5. In dieser Kurve sind nur die Maxima bei $r = 1,38$ und $2,40 \text{ Å}$ scharf ausgeprägt, d. h. der Zustand der Ordnung ist hier

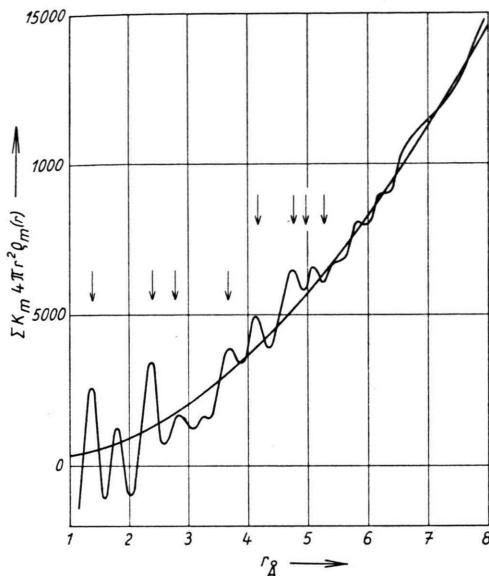


Abb. 4. Radiale Atomverteilungskurve von glasigem B_2O_3 , aus der Schmelze langsam erstarrte Probe.

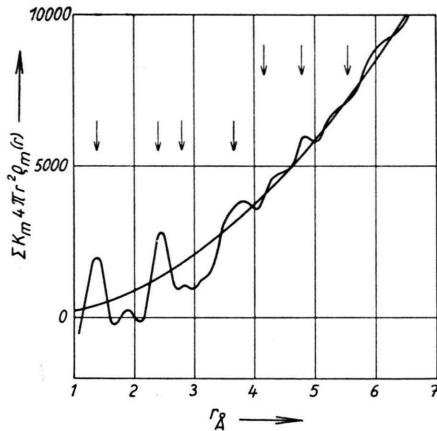


Abb. 5. Radiale Atomverteilung in aufgeschmolzenem B_2O_3 bei $450^\circ C$.

wesentlich geringer als in den B_2O_3 -Präparaten, die zu den Atomverteilungskurven der Abb. 3 und 4 führten.

4. Geschmolzenes B_2O_3 bei $600^\circ C$

Erhöht man die Temperatur der B_2O_3 -Schmelze, so erhält man aus ihrem Streubild die Atomverteilungskurve der Abb. 6. Auch hier zeichnen sich le-

diglich die ersten zwei Maxima scharf ab, weitere sind praktisch nicht vorhanden. Die Atomverteilungskurve oszilliert jetzt bereits für $r > 3 \text{ \AA}$ mit leichten Wellungen um die $\sum K_m 4\pi r^2 \varrho_m(r)$ -Kurve;

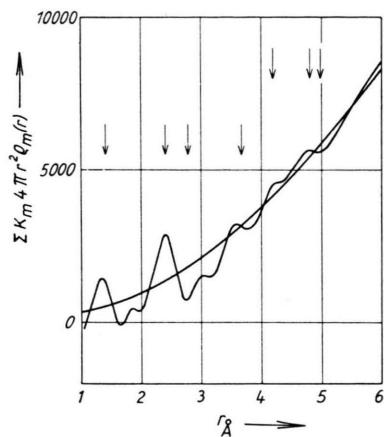


Abb. 6. Radiale Atomverteilung in aufgeschmolzenem B_2O_3 bei 600°C .

für $r > 5 \text{ \AA}$ ist sie mit ihr praktisch identisch. Die Ordnung im aufgeschmolzenen B_2O_3 ist jetzt gegenüber der Aufnahmeserie bei 450°C noch geringer geworden.

III. Diskussion der Ergebnisse

1. Geprägte Plattenpräparate

Die vielen zum Teil recht scharf ausgeprägten Maxima der Abb. 3 lassen analog zur Aktivkohle

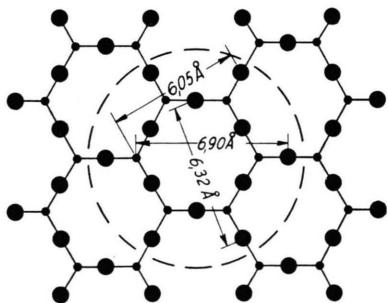


Abb. 7. Modell einer ebenen B_2O_3 -Schicht, aus BO_3 -Gruppen bestehend (\bullet = B-Atome, \bullet = O-Atome).

eine Schichtstruktur vermuten. Schichtstrukturen erhält man vorwiegend dann, wenn der Grundbaustein chemisch abgesättigt ist, seine Hauptvalenzen also gebunden sind. Solche Schichtbildungen kommen bei Kristallen häufig vor, z. B. bei CdJ_2 , Graphit u. a.

Die beiden ersten Maxima der Abb. 3 lassen sich dem B–O- (Zentralabstand $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$) und dem O–O-Abstand (Seitenkante $r_2 = 2,39 \text{ \AA}$) eines ebenen gleichseitigen BO_3 -Dreiecks zuordnen.

Zur Diskussion der Atomverteilungskurve in Abb. 3 wurde als erstes eine Aneinanderlagerung von einzelnen ebenen BO_3 -Gruppen in Form einer Sechsring-Anordnung zu einer B_2O_3 -Schicht vorgenommen (vgl. Abb. 7). Für einen begrenzten

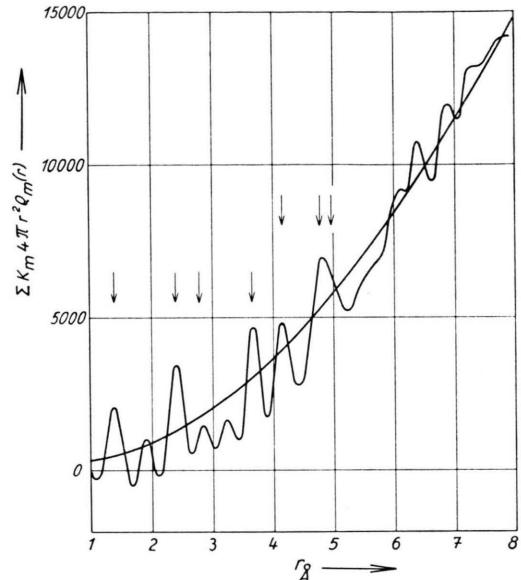


Abb. 8. Berechnete Atomverteilungskurve einer ebenen B_2O_3 -Einzelschicht.

Bereich dieser Schicht – in Abb. 7 durch die gestrichelte Umrandung hervorgehoben – wurde die Atomverteilungskurve nach RICHTER, BREITLING und HERRE⁶ berechnet; sie ist in Abb. 8 dargestellt. Die für die Einzelschicht berechneten Abstandswerte sind in den Abb. 3, 4, 5, 6, 8 und 9 durch Pfeile markiert. Ein Vergleich der Abb. 8 mit der experimentellen Kurve in Abb. 3 zeigt bezüglich der vorderen Maxima eine gute Übereinstimmung. Auffallend ist aber, daß das nach Abb. 8 bei $r = 4,15 \text{ \AA}$ zu erwartende Maximum in der experimentellen Kurve der Abb. 3 nach $r = 4,25 \text{ \AA}$ verschoben und zudem viel breiter ist. Weiter liefert die berechnete Kurve zwischen $r = 5$ und 6 \AA im Gegensatz zum Experiment, aber analog zur Verteilungskurve der Graphit-Einzelschicht (vgl. RICHTER u. Mitarb.⁶) keine Maxima. Als nächster Schritt wurde daher eine zweite Schicht

⁶ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. 42, 151 [1955]; Z. angew. Phys. 8, 433 [1956].

gleicher Bauweise über die erste gelagert. Der kürzeste Abstand von Schicht zu Schicht beträgt dabei $r_{K1} = 2,40 \text{ \AA}$. Die zweite Schicht ist gegenüber der ersten um $\Delta l = 1,38 \text{ \AA}$ so verschoben, daß die B-Atome über den O-Atomen zu liegen kommen. Berechnet man die Verteilungskurve für eine solche Schichtlagerung mit 50-proz. Anteil an Einzelschich-

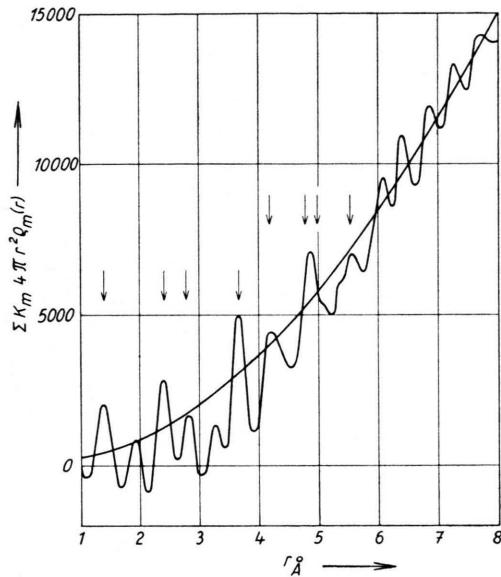


Abb. 9. Berechnete Atomverteilungskurve einer hälftigen Mischung aus ebenen B_2O_3 -Einzel- und -Doppelschichten.

ten, also für eine hälftige Mischung beider Modelle, so erhält man die Atomverteilungskurve der Abb. 9. Dieses Ergebnis steht, wie ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, in gutem Einklang mit dem experimentellen Befund.

In den gepreßten B_2O_3 -Präparaten liegt offensichtlich ein Nebeneinander von Einzel- und Doppelschichten mit Abmessungen von etwa 15 \AA vor, die Berechnung der Atomverteilungskurve spricht sehr hierfür. Die Ausdehnung der geordneten Bereiche sagt dabei nichts über die Teilchengröße selbst aus. Die fehlende Kleinwinkelstreuung deutet vielmehr auf eine Vernetzung dieser Bereiche durch Übergangsgebiete hin, so daß eine kontinuierliche Raumerfüllung vorliegt. Bei der Aktivkohle sind dagegen Einzelteilchen von sehr geringer Größe vorhanden, wie auch aus der beobachteten Kleinwinkelstreuung folgt. Im glasigen B_2O_3 sind die einzelnen geordneten Bereiche neben den angrenzenden ungeordneten Übergangsgebieten wesentliche Bestandteile eines Riesenpartikels, eines Netzwerkes.

2. Aus der Schmelze erstarrte Präparate

Kühlt man geschmolzenes Bortrioxyd von 600°C sehr langsam ab, so erhält man aus seiner unmittelbar aufgenommenen Streukurve Atomverteilungskurven nach Art der Abb. 4. Diese Verteilungskurve besitzt Maxima bei denselben Abstandswerten wie die von gepreßten Plattenpräparaten (vgl. Abb. 3), nur pendelt sie jetzt schon bei $r > 6 \text{ \AA}$ in die mittlere Atomdichtekurve ein. Aus ihrem Verlaufe folgt, daß jetzt keine ausgeprägten Übereinanderlagerungen von B_2O_3 -Schichten mehr vorkommen. Die in den Abb. 8 und 9 betrachtete Schichtbildung bzw. Schichtanordnung liefert nämlich bei großen Abstandswerten noch deutliche Maxima (vgl. Abb. 4 mit 8 und 9). In Abb. 4 tritt wohl z. Tl. durch Überlagerung bei $r \approx 6,25 \text{ \AA}$ und $r \approx 6,90 \text{ \AA}$ je ein kleines Maximum auf; die Abszissenwerte der zugehörigen nicht überlagerten Maxima (vgl. Abb. 8) entsprechen bestimmten Atomabständen innerhalb des eingezeichneten Kreises der Abb. 7. Schon die äußeren 6 Atome des zentralen Sechsecks besitzen demnach nicht mehr die ideale Lage, sondern streuen um diese, d. h. der Sechsering aus den ebenen starren BO_3 -Gruppen ist gestört, er ist wellig. In Abb. 4 sind daher die Maxima für $r > 3 \text{ \AA}$ stark abgeflacht. Offenbar liegen im glasig erstarrten B_2O_3 Einzelschichten mit starker Streuung der Atomlagen vor. Die Größe der geordneten Bereiche ist hier kleiner als bei den gepreßten Plattenpräparaten, da keine äußeren, ordnenden Kräfte während des Erstarrens wirksam waren.

3. Geschmolzenes B_2O_3

Die Atomverteilungskurven von flüssigem B_2O_3 bei 450°C (vgl. Abb. 5) und bei 600°C (vgl. Abb. 6) besitzen nur zwei scharf ausgeprägte Maxima, deren Abszissenwerte mit den Abmessungen des Grundbausteines, der BO_3 -Gruppe, übereinstimmen. Eine Reihe schwacher (flacher) Maxima folgt ihnen. Diese flachen Maxima liegen praktisch bei den r -Werten, wie man sie rechnerisch für das ebene Sechseck erhält, d. h. die Sechseck-Bildung aus BO_3 -Gruppen ist in der Schmelze wohl noch vorhanden, doch ist sie zum Teil gestört. Im Sechseck stellen die BO_3 -Gruppen sehr stabile und starre Baulemente dar. Die Atome zweier benachbarter BO_3 -Gruppen liegen nicht, wie in Abb. 7 gezeichnet, in einer Ebene, sondern ihre Ebenen bilden einen von 180° verschiedenen Winkel miteinander. Die kugel-

artigen Drehpunkte der BO_3 -Gruppen sind die Sauerstoff-Atome des Grunddreiecks. Durch Kippen und Verdrehen der Dreiecke um diese Atome werden die Atomabstände im Sechsring für $r > 3 \text{ \AA}$ erheblich gestört; sie zeichnen sich daher in der Atomverteilungskurve nur schwach ab (vgl. die Abb. 5 und 6). Die Struktur des geschmolzenen B_2O_3 im Temperaturgebiet von 450 bis 600 °C besteht somit aus unebenen Einzel-Schichten, die sich aus gewellten Sechseckringen aufbauen. Mit dieser Schichtvorstellung läßt sich der große Einfluß des Pressens auf die Schicht- und Doppelschicht-Bildung in festem, glasigem B_2O_3 erklären. Das Vorhandensein von Einzelschichten im

aufgeschmolzenen B_2O_3 wird auch durch die neueren Betrachtungen von RICHTER, BREITLING und HERRE⁷ über den Aufbau einatomiger Metallschmelzen nahegelegt.

Das glasige B_2O_3 zeigt also in kleinsten Bereichen eine ausgesprochene Schichtstruktur. Diese Struktur bildet sich beim Pressen der Präparate aus der Schmelze verstärkt aus; auch Doppelschichten können hierbei entstehen. Geschmolzenes B_2O_3 besteht dagegen aus stark gestörten Einzelschichten, die sich aus starren ebenen BO_3 -Gruppen aufbauen.

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

⁷ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. 44, 109 [1957].

Magnetische Eigenschaften dünner elektrolytisch niedergeschlagener und aufgedampfter Nickel- und Eisenschichten

Von LUDWIG REIMER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 12 a, 550—557 [1957]; eingegangen am 12. April 1957)

In Ergänzung einer früheren Arbeit über die Koerzitivkraft dünner Nickel- und Eisenschichten¹ werden Messungen der Sättigungsmagnetisierung, Remanenz, Permeabilität und reversiblen Magnetisierungsarbeit an denselben Schichten diskutiert. Es ergibt sich bei den elektrolytisch niedergeschlagenen Schichten auf verschiedener Unterlage und bei heiß aufgedampften Schichten (400 °C) unterhalb Schichtdicken von 1000 Å gute Übereinstimmung mit Formeln, die für die Eindomänenstruktur dieser Schichten zusammengestellt werden. Nur auf kalter Unterlage aufgedampfte Nickelschichten zeigen Abweichungen, die nicht eindeutig erklärt werden können.

In einer früheren Veröffentlichung¹ wurde gezeigt, daß die Koerzitivkraft elektrolytisch niedergeschlagener Nickel- und Eisenschichten unterhalb 1000 Å Schichtdicke durch die in diesem Bereich auftretende Eindomänenstruktur erhöht wird und der Maximalwert der Koerzitivkraft durch die Größe und Form der Kristallite innerhalb der Schicht bestimmt ist. Es wurden vor allem zwei Schichttypen näher diskutiert:

I. Elektrolytisch abgeschiedene Nickelschichten auf ebenfalls elektrolytisch niedergeschlagenen Kupferschichten (5 μ) als Unterlage. Diese Schichten zeigten nach elektronenmikroskopischen Ergebnissen^{1, 2} ausgedehnte Einkristalllamellen mit einer mittleren Ausdehnung von 0,5 μ in Schichtebene, da die

Nickelschichten orientiert auf der Unterlage aufwachsen. Es wurden Maximalwerte der Koerzitivkraft von 240 Oe beobachtet, die einwandfrei auf Form-Anisotropie zurückzuführen sind.

II. Elektrolytisch abgeschiedene Nickelschichten mit auf Glas aufgedampfter Kupferschicht als Unterlage. Diese Schichten zeigten einen feinkristallinen Aufbau, bei dem die Ausdehnung der Kristallite in Schichtebene in der Größenordnung der Schichtdicke lag. Bei diesen Schichten wurde die Koerzitivkraft im Eindomänenbereich vorwiegend durch Kristall-Anisotropie bestimmt, was vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft belegt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit sollen Messungen der Remanenz, der Permeabilität im Remanenzpunkt und der reversiblen Magnetisierungsarbeit an denselben Schichten näher diskutiert werden.

¹ L. REIMER, Z. Naturforsch. 11 a, 649 [1956]; ebd. 10 a, 1030 [1955].

² L. REIMER, Z. Metallkde. 47, 631 [1956].