

bleiben somit die Möglichkeiten H_2O , H_2O^+ , O_2H oder O_2H^+ . Da in der 50:50-Mischung kein drittes neues Spektrum auftritt, wie es für die HDO-Konfiguration zu erwarten wäre, ist anzunehmen, daß in dem Träger nur ein H-Atom vorhanden ist. Da weiter in der Aufnahme mit D_2O^{18} (10% O^{18}) ebenfalls keine neuen Spektren gefunden wurden, ist wahrscheinlich, daß im Träger nicht mehr als zwei O-Atome enthalten sind. Eine versuchsweise Zuordnung des neuen Spektrums zu O_2H oder O_2H^+ erscheint somit plausibel. Das in der H_2O -Entladung beobachtete Spektrum wurde ausgemessen, aber kein Versuch einer Analyse gemacht.

Mein Dank gilt vor allem meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor SCHÜLER, für sein stets förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge. Die Untersuchung im SCHUMANN-Gebiet wurde während eines Aufenthalts an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel im Laboratorium von Herrn Professor E. MIESCHER durchgeführt, dem ich für seine liebenswürdige Gastfreundschaft, sein dauerndes Interesse und viele Diskussionen zu großem Dank verpflichtet bin. Mein Dank gilt weiter dem Direktor der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel, Herrn Professor KUHN, der eine größere Menge D_2O^{18} sowie D_2^{18} großzügig zur Verfügung gestellt hat.

Die Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Dichteste Atompakung und Schichtpaket-Bildung in einatomigen Metallschmelzen

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. Naturforsch. 12 a, 896—925 [1957]; eingegangen am 14. Juni 1957)

Eingehende Betrachtungen der Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen zeigen, daß die Lagen der Maxima im wesentlichen durch den kürzesten Atomabstand r_1 und damit durch eine einzige Interferenzfunktion $\sin x_1/x_1$ festgelegt werden. Bei Kenntnis von r_1 bzw. des Atomradius a_K^* läßt sich daher die Lage des ersten Maximums nach der Gleichung $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,6147 \cdot 1/r_1 = 0,307 \cdot 1/a_K^*$ berechnen. Trägt man die aus dem Experiment erhaltenen $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte über dem Atomradius a_K^* für Zwölfer-Koordination als Abszisse auf, so sieht man, daß sämtliche $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte der bisher untersuchten Metallschmelzen praktisch auf die $\sin \vartheta_1/\lambda \cdot a_{12}^*$ -Kurve (gleichseitige Hyperbel) fallen, d. h. in den Metallschmelzen liegt eine Zwölfer-Koordination, also eine dichteste Packung der Atome nach Art des statistischen Kugelmodells vor.

Weiter zeigt die Diskussion der Streukurven geschmolzener Metalle, daß die dichteste Atompackung besonders in der Nähe des Schmelzpunktes sehr häufig von einer Paket-Struktur, z. Tl. mit Flächengitter-Charakter, überlagert ist. Mit steigender Temperatur verliert sich diese Schichtpaket-Bildung.

I. Diskussion der Atomverteilungskurve von geschmolzenem Au und Na

Die Deutung der Atomverteilungskurven einatomiger geschmolzener Metalle in Verbindung mit den zugehörigen Streukurven gestattet nach RICHTER, BREITLING und HERRE¹ einige grundlegende Aussagen über die Atomanordnung in einfachen Metallschmelzen zu machen. Es seien zunächst die kürzesten Atomabstände r und die zugehörigen Atomzahlen N im Au- und Na-Gitter (Zwölfer- und Achter-Koordination) betrachtet.

¹ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturw. 44, 109 [1957].

Au-Gitter

$$\text{I. Koord. } r_1 = \frac{a_K}{2} \sqrt{2} = 2,88 \text{ \AA} \quad (N_1 = 12),$$

$$\text{II. Koord. } r_2 = r_1 \sqrt{2} = a_K = 4,07 \text{ \AA} \quad (N_2 = 6).$$

Na-Gitter

$$\text{I. Koord. } r_1 = \frac{a_K}{2} \sqrt{3} = 3,72 \text{ \AA} \quad (N_1 = 8),$$

$$\text{II. Koord. } r_2 = \frac{2}{3} r_1 \sqrt{3} = a_K = 4,30 \text{ \AA} \quad (N_2 = 6).$$

Läge in der Schmelze von Au bzw. Na eine Atomanordnung wie im zugehörigen Gitter vor, so müßte man die beiden Koordinationen I und II vielleicht schon mit CuK α -Strahlung auflösen können, oder aber die Lage des ersten Maximums in den Atom-



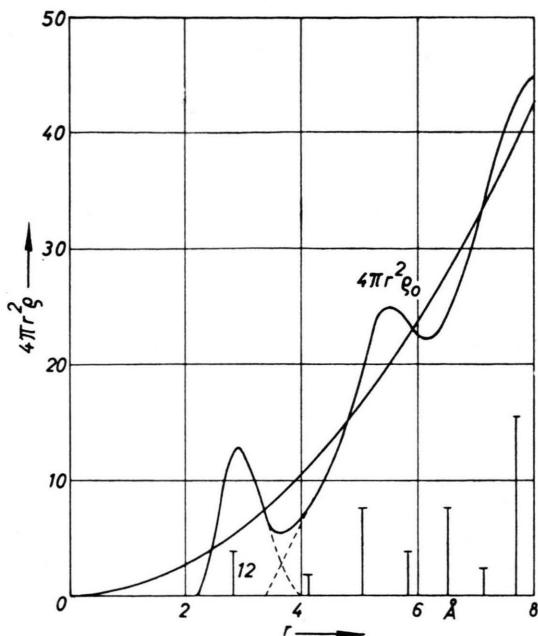


Abb. 1. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Au.
I = Atomlagen im Gitter.

Verteilungskurven müßte durch Superposition, am ehesten bei Na, nach größeren r -Werten verschoben sein. In diesem Falle hätte man zu erwarten

$$(r)_\text{Au} = 3,28 \text{ Å} \text{ mit } N = 18 \text{ Atomen}, \\ (r)_\text{Na} = 3,97 \text{ Å} \text{ mit } N = 14 \text{ Atomen};$$

man findet aber

$$(r_1)_\text{Au} = 2,91 \text{ Å} \text{ mit } N_1 \approx 11 \text{ Atomen}, \\ (r_1)_\text{Na} = 3,83 \text{ Å} \text{ mit } N_1 \approx 10 \text{ Atomen},$$

d. h. das erste Maximum wird sowohl bei Au als auch bei Na praktisch beim kürzesten Atomabstand² des zugehörigen Gitters erhalten (vgl. auch die Abb. 1 und 2).

Die zweite Atomgruppe, im Falle des Au-Gitters mit $r_2 = 4,07 \text{ Å}$ und $N_2 = 6$ Atomen, zeichnet sich in der Atomverteilungskurve nicht ab, weder direkt noch in einer Verschiebung des ersten Maximums nach größeren r -Werten. Das zweite Maximum in Abb. 1 bei $r \approx 5,50 \text{ Å}$ (vgl. HENDUS³ und GLOCKER⁴) kommt durch Überlagerung der Atomgruppen des Au-Gitters $r_3 = r_1 \sqrt{3} = 4,98 \text{ Å}$ und $r_4 = 2 r_1 = 5,76 \text{ Å}$

² Die allgemein bei den Alkali-Metallen beobachtete Vergrößerung des kürzesten Gitterabstandes beim Schmelzvorgang hat in der veränderten Packungsdichte ihre Ursache.

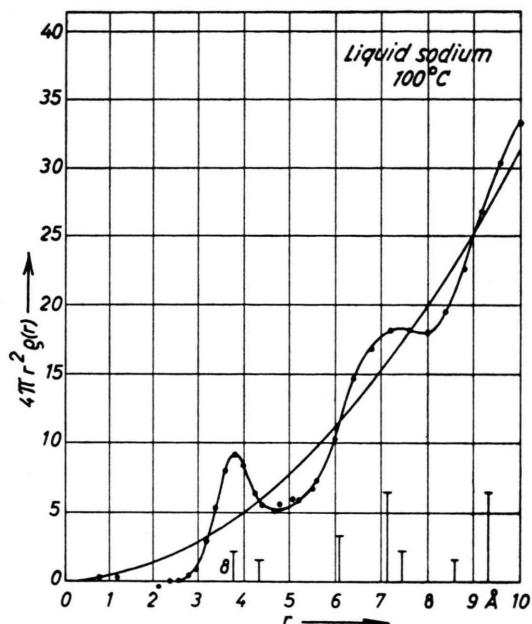


Abb. 2. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Na.
I = Atomlagen im Gitter.

zustande, d. h. die Atome dieser Koordinationen streuen stark um die bevorzugten Lagen. Von den Atomgruppen bei r_3 mit $N_3 = 24$ und r_4 mit $N_4 = 12$ liegen jeweils 6 Atome, zusammen mit 6 Atomen der ersten Koordination, in der (111)-Ebene des Au-Gitters; lediglich diese Atome heben sich in der Verteilungskurve der Abb. 1 ab. Dieser Befund bedeutet, daß in flüssigem Au – was die geordneten Bereiche in der Schmelze anlangt – offensichtlich (111)-Ebenen mit geringer Ordnung bei z. Tl. beliebiger Parallel-Lagerung, zu Schichtpaketen ineinander gefügt, vorhanden sind. Diese Schichtpakete kommen nicht als diskrete Einzel-Teilchen vor, sondern sind in steter Verbindung miteinander und mit der Kontinuität der Raumerfüllung des statistischen Kugelmodells.

Bei den Alkali-Metallen Li, Na, K usf., die raumzentriert-kubisch kristallisieren, liegen in der Schmelze die Verhältnisse völlig analog. Die zweite Atomgruppe des Gitters mit $r_2 = \frac{2}{3} r_1 \sqrt{3} = a_K$ und mit $N_2 = 6$ Atomen ist in der Verteilungskurve ebenfalls nicht zu beobachten (vgl. Abb. 2).

³ H. HENDUS, Z. Naturforsch. **2a**, 505 [1947].

⁴ R. GLOCKER, Ergebni. exakt. Naturw. **22**, 186 [1949].

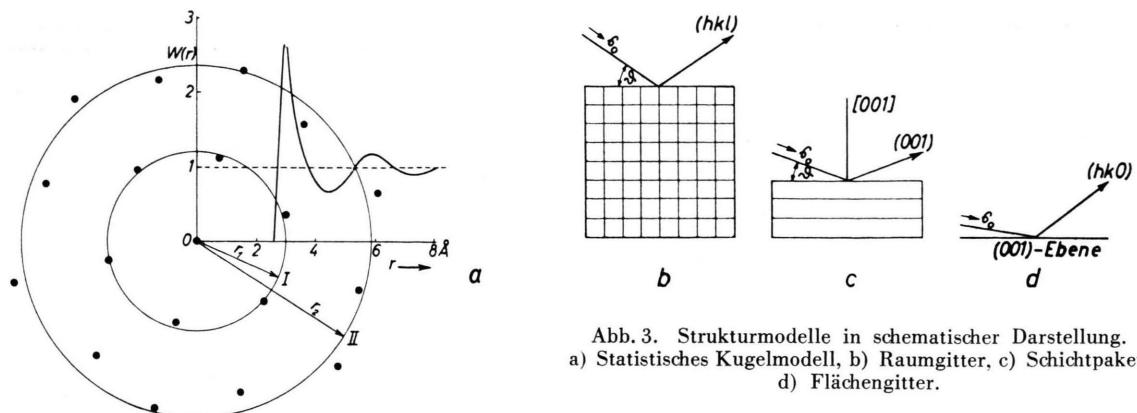


Abb. 3. Strukturmodelle in schematischer Darstellung.
a) Statistisches Kugelmodell, b) Raumgitter, c) Schichtpaket,
d) Flächengitter.

Um die Atomverteilung in einatomigen Metallschmelzen zu beschreiben, braucht man demnach zwei Modelle:

1. das statistische Kugelmodell und
2. das Schichtpaketmodell.

Das statistische Kugelmodell sei an Hand der Abb. 3 a betrachtet. Die Ordinaten-Werte der eingezeichneten Verteilungskurve über dem Atomabstand r als Abszisse sind ein Maß für die Häufigkeit der Atomlagen. Danach wird der kürzeste Abstandswert $r_1 = 3,0 \text{ \AA}$ von den Atomen bevorzugt eingenommen, ein weiterer liegt bei $r_2 \approx 5,9 \text{ \AA}$, nur sind hier die Streuungen der Atomlagen erheblich stärker. Für große r -Werte geht die Atomverteilung allmählich in eine gleichmäßige über. Diese Atomanordnung in einer Flüssigkeit lässt sich durch eine Verteilung der Atome auf Kugelschalen (statistisches Kugelmodell) darstellen. Hierzu schlägt man um das Ausgangsatom 0 eine Kugel vom Radius r_1 . Man sieht, daß die Atome der I. Koordination mit nur sehr geringen Streuungen auf der Kugeloberfläche liegen. Macht man den Radius der Kugel gleich dem zweiten bevorzugten Abstand (II. Koordination), dann sind die Streuungen ganz beträchtlich stärker. Für noch größere Abstandswerte sind kaum noch weitere Häufungsstellen der Atomlagen zu beobachten. Dabei ist für jedes Atom als Ausgangsatom die Verteilung stets die gleiche. Beim statistischen Kugelmodell ist der kürzeste Atomabstand dominierend, da die weiteren bevorzugten Abstände wegen zu großer Streuung der Atomlagen stark zurücktreten.

Zur Diskussion des Begriffes „Schichtpaket“ seien die Abb. 3 b, c, d betrachtet. In Abb. 3 b ist ein Raumgitter in schematischer Darstellung wiedergegeben. Hier treten bei geeigneter Kristall-Lage die

Raumgitter-Interferenzen (hkl) entsprechend den Intensitätsgesetzen auf. In Abb. 3 c ist das Raumgitter bis auf wenige Schichtlagen zu einem „Schichtpaket“ abgebaut. Jetzt tritt vorwiegend die (001)-Interferenz auf, alle weiteren Raumgitter-Interferenzen (hkl) sind wegen zu geringer Anzahl von Streuzentren in den betreffenden Netzebenen stark verbreitert und geschwächt. Bei regelloser Parallel-Lagerung der Einzel-Schichten innerhalb des Schichtpakets verschwinden die Raumgitter-Interferenzen (hkl) bis auf die (001)-Interferenz; zudem verhält sich jetzt das Schichtpaket wie eine einzelne Netzebene, d. h. es zeigt auch „Flächengitter-Charakter“. Liegt wie in Abb. 3 d nur eine einzelne Netzebene, ein „Flächengitter“ vor, dann treten lediglich die Flächen-Interferenzen ($hk0$) auf (vgl. Anm. 50).

Es ist möglich⁵, die Atomverteilungskurve für geordnete Bereiche durch FOURIER-Umkehr der berechneten Streukurve zu erhalten. So sind in den Abb. 4 a, b, c drei Verteilungskurven für Au wiedergegeben; und zwar in Abb. 4 a für eine Einzelschicht mit insgesamt $N^* = 13$ Atomen [(111)-Ebene des flächenzentriert-kubischen Au-Gitters], in Abb. 4 b für drei übereinander gelagerte (111)-Ebenen mit $N^* = 37$ Atomen und einer Schichtanordnung wie im Au-Gitter und schließlich in Abb. 4 c für eine schalenartige Anordnung von $N_1 = 12$ Atomen um ein Ausgangsatom (statistisches Kugelmodell einer einatomigen Flüssigkeit). In allen drei Fällen liegt eine dichteste Anordnung der Atome vor, ferner beträgt der kürzeste Atomabstand $r_1 = 2,91 \text{ \AA}$ und die Integrationslänge wie beim Experiment

$$s_0 = 4 \pi (\sin \vartheta / \lambda)_{\max} = 7,5.$$

Das deutliche Maximum bei $r \approx 4,0 \text{ \AA}$ in den Abb. 4 a

⁵ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturw. 42, 151 [1955].

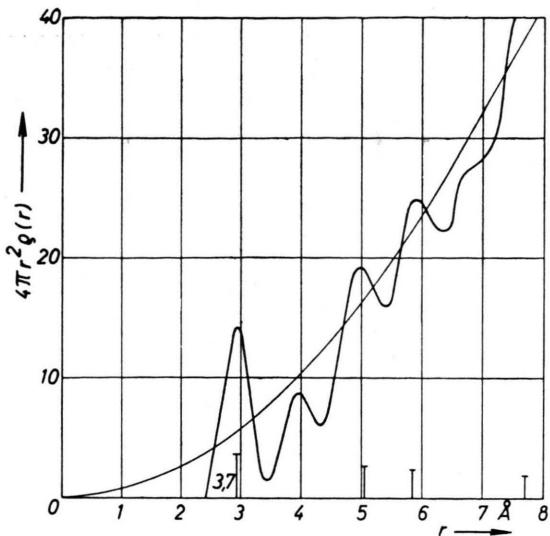
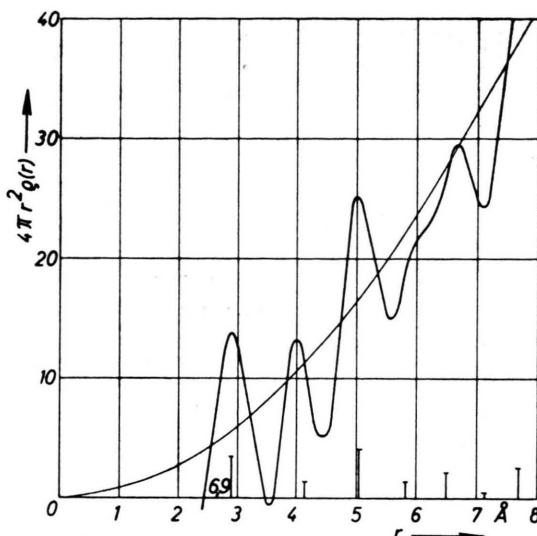
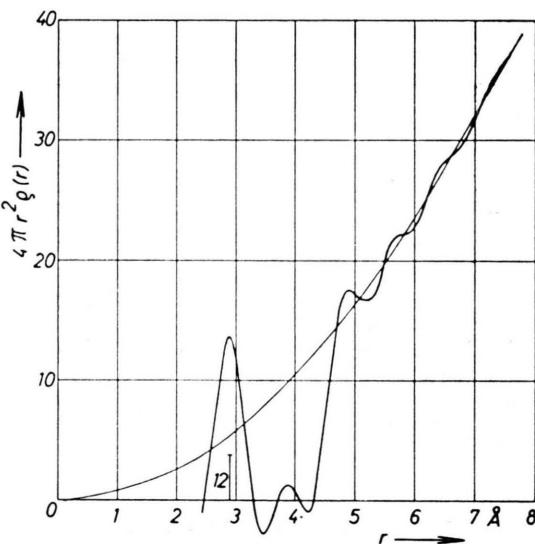


Abb. 4. Berechnete Atomverteilungskurven für Au.
($r_1=2,91 \text{ \AA}$ und $s_\sigma=4\pi(\sin \vartheta/\lambda)_{\max}=7,5$).

a) Einzelschicht mit $N^*=13$ Atomen,



b) Drei Schichten mit $N^*=37$ Atomen,



c) Statistisches Kugelmodell mit $N_1=12$ Atomen.

und c kommt durch das Zusammenspiel der Nebenmaxima der berücksichtigten Atomabstände zustande; es ist also nicht reell. In Abb. 4 b ist dieses Maximum durch die zweite Atomgruppe $r_2=r_1\sqrt{2}=4,12 \text{ \AA}$ mit $N_2=6$ Atomen beträchtlich angehoben und, wie verlangt, geringfügig nach größeren r -Werten verlagert. Abb. 4 c zeigt nur ein ausgeprägtes Maximum, da das ihr zugrunde gelegte Modell durch einen einzigen Atomabstand charakterisiert ist. In allen drei Modellen besitzen die Atome ganz bestimmte, diskrete Abstände voneinander; im Gegensatz dazu sind in den Metallschmelzen z. Tl. beträchtliche Streuungen der Atomlagen vorhanden, die mit dem Abstand vom Zentralatom rasch anwachsen (vgl. KRATKY⁶⁾. Diese Streuungen der Atome haben eine mit dem Abstand zunehmende Verbreiterung der Maxima bei abnehmender Höhe zur Folge. Eine solche Verbreiterung bringt in Abb. 4 a das Nebenmaximum bei $r \approx 4,0 \text{ \AA}$ praktisch zum Verschwinden und überlagert die Maxima der beiden Atomgruppen bei $r_3=5,04 \text{ \AA}$ und $r_4=5,82 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem Maximum bei $r \approx 5,50 \text{ \AA}$. In Abb. 4 b müßten dagegen die Maxima bei $r_2=4,12 \text{ \AA}$ und $r_3=5,04 \text{ \AA}$ trotz ihrer Verbreiterung noch deutlich zu erkennen sein. Das Maximum bei $r_2=4,12 \text{ \AA}$ kommt allerdings dann zum Ver-

schwinden, wenn man annimmt, daß die Streuung der Atome um ihre Lagen durch die Breite des ersten Maximums in Abb. 1 gegeben wäre. Infolge des Abbrucheffektes (vgl. RICHTER, BREITLING und HERRE⁷⁾ trifft aber diese Annahme nicht zu. So ist wegen der fehlenden Übereinstimmung der Atomverteilungskurve in Abb. 4 b mit dem experimentellen Befund in Abb. 1 die gitterähnliche An-

⁶ O. KRATKY, Phys. Z. 34, 482 [1933].

⁷ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, I. c.⁵; Z. angew. Phys. 8, 433 [1956].

ordnung der Atome in flüssigem Au auszuschließen, d. h. die Au-Schmelze ist nicht als ein gleichmäßig verwinkeltes Raumgitter aufzufassen. Ebensowenig scheint nach Abb. 4c das Kugelmodell die Verhältnisse in Metallschmelzen wiederzugeben. In der Nähe des Schmelzpunktes gilt dieses Modell offenbar nur in Verbindung mit der Schicht- bzw. Paketstruktur, die zur Verteilungskurve in Abb. 4a führt (vgl. Abb. 1 mit Abb. 4a und c). Bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt wird dagegen die Atomverteilung vorwiegend vom statistischen Kugelmodell bestimmt. Man sieht also, daß auch der unmittelbare Vergleich von experimenteller und berechneter Atomverteilung in flüssigem Au zur Vorstellung von Schichtpaketen aus (111)-Ebenen mit geringer Ordnung der Atome und mit beliebiger Parallel-Verschiebung der Schichten führt.

In der HOSEMANNSchen Theorie des Parakristalls (vgl. HOSEmann⁸) wird ein Gitter betrachtet, das sich an Stelle der üblichen drei Gittertransformationen aus drei Koordinationsstatistiken aufbaut. Durch geeignete Wahl der drei Statistiken liefert diese Theorie als Grenzfälle die LAUESche Kristall-Interferenztheorie und die DEBYE-MENKE-ZERNIKE-PRINSSche Flüssigkeitstheorie. Weiter führt sie, ebenfalls bei geeigneter Wahl der Koordinationsstatistik, zu den obigen Schichtstrukturen, d. h. die Schichtstruktur ist auch als Spezialfall in der HOSEMANNSchen Theorie enthalten; zudem liefert sie einen stetigen Übergang von den Raumgitter- zu den Flächengitter-Interferenzen (vgl. HOSEmann⁸), d. h. von der Raumgitter- zur Flächengitter-Struktur, analog den Ausführungen auf S. 898.

II. Herkunft des kleinen Maximums in der Atomverteilungskurve geschmolzener einatomiger Metalle

Bei einer Reihe von Elementen wie Pb, Na, Tl, Cd, In, Sn u. a. führt das Vorhandensein eines kleinen Maximums in der Atomverteilungskurve, und zwar ganz in der Nähe des ersten Maximums, sehr

häufig zur Aufteilung der ersten Atomgruppe in (8+4)-Atome⁹. Wie die Ausführungen von RICHTER, BREITLING und HERRE⁷ zeigen, tritt ein solches Maximum (erstes Nebenmaximum) als Folge der endlichen Integrationslänge s_0 im Abstand $\Delta_1(s_0) = 2,5 \pi/s_0$ vom zugehörigen Hauptmaximum auf; seine Lage kann allerdings durch das Zusammenspiel mit den Haupt- und Nebenmaxima der benachbarten Atomabstände etwas verändert sein, in seltenen Fällen kann das Nebenmaximum durch Superposition mit anderen Maxima sogar ausgelöscht sein. Der Abstand Δ_1 des ersten Nebenmaximums von seinem Hauptmaximum in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/\lambda$ ist in Abb. 5 dargestellt. Die ausgezogene Kurve gibt die nach oben berechnete Abhängigkeit wieder. Man sieht, wie bei Verwendung von CuK α - und MoK α -Strahlung [$(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max.}} = 0,64$ und $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max.}} = 1,40$] die experimentell erhaltenen Abstandswerte Δ_1 geringfügig um die ausgezogene Kurve streuen, dabei zeigen sie mit der berechneten Kurve denselben Gang. In der Atomverteilungskurve der Metallschmelzen ist der kürzeste Atomabstand, zudem mit großer Atomzahl dominierend, deshalb zeichnen sich hier die Nebenmaxima besonders deutlich ab. Das kleine Maximum, das mitunter in den Verteilungskurven im Abstand Δ_1 vom ersten Maximum auftritt, ist also nicht reell. Damit erfolgt die Aufteilung der ersten Koordination in (8+4)-Atome zu Unrecht. Ohne diese Aufteilung erhält man für die Koordinationszahl N_1 etwas größere Werte als in Tab. 1 angegeben.

FINBAK¹⁰ glaubt das kleine Maximum durch eine ungenaue Intensitätsmessung in gewissen Teilen der Streukurve erklären zu können (vgl. auch SHARRAH und SMITH¹¹). Durch eine willkürliche und nicht unbeträchtliche Änderung des Streukurven-Verlaufes eliminiert er dieses Maximum. Man sieht hieraus, daß auch eine teilweise ungenaue Intensitätsmessung, allerdings von beträchtlichem Ausmaße, neue kleine Maxima in der Atomverteilungskurve hervorrufen kann, aber niemals mit so definierter Lage und Abhängigkeit wie in Abb. 5.

⁸ R. HOSEmann, Z. Phys. **128**, 1 u. 465 [1950]; **146**, 588 [1956]; Naturwiss. **41**, 440 [1954]; Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 142 [1951]; Zur Struktur und Materie der Festkörper, Springer-Verlag, Berlin 1952.

⁹ Bei flüssigem Ar tritt das kleine Maximum sogar bei Vorliegen einer Zwölfer-Koordination auf; ebenso bei geschmolzenem Li mit Zwölfer-Koordination, andererseits

fehlt es bei flüssigem K mit angeblich 8 Atomen in der ersten Sphäre. Das Auftreten des kleinen Maximums ist also sehr unterschiedlich.

¹⁰ CHR. FINBAK, Acta Chem. Scand. **3**, 1293 u. 1279 [1949]; **8**, 829 [1954].

¹¹ P. C. SHARRAH u. G. P. SMITH, J. Chem. Phys. **21**, 228 [1953].

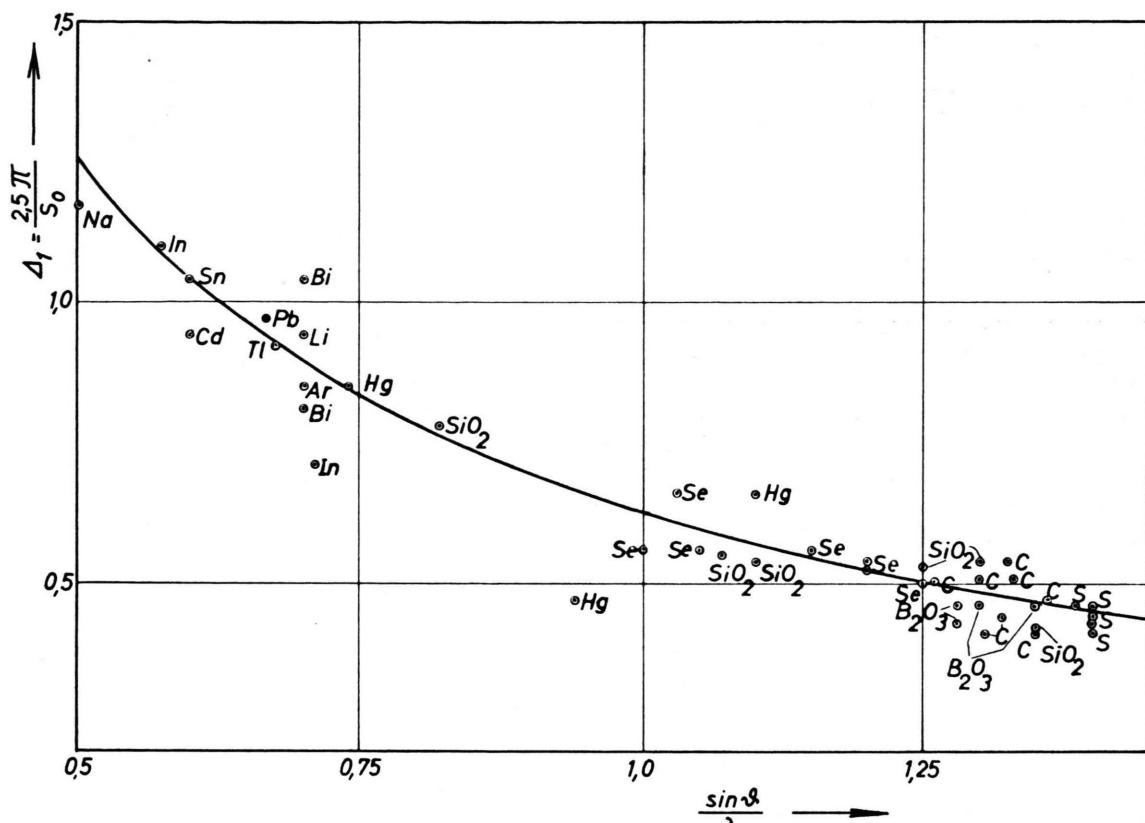


Abb. 5. Abstand A_1 des ersten Nebenmaximums von seinem Hauptmaximum in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/\lambda$.

III. Berechnung der Lage des I. Maximums der Intensitätskurve und des kürzesten Atomabstandes geschmolzener einatomiger Metalle

Wie die folgenden Ausführungen zeigen, kann man die Lagen der Maxima in der Intensitätskurve auch rechnerisch erhalten. Bei dichtester Packung der Atome nach Art des statistischen Kugelmodells seien die Maxima (Flüssigkeits-Maxima) mit I, II, III usf. bezeichnet und die experimentell erhaltenen schlechthin mit 1, 2, 3 usf.; entsprechend seien die Lagen der Flüssigkeits-Maxima durch $\sin \vartheta_{I, II, III, \dots}/\lambda$ und die, wie sie vom Experiment unmittelbar geliefert werden, durch $\sin \vartheta_{1, 2, 3, \dots}/\lambda$ gekennzeichnet.

a) Berechnung von $\sin \vartheta_I/\lambda$ aus der Lage des II. Maximums der Intensitätskurve

Die Streukurve von flüssigem Au in Abb. 6 zeigt bezüglich der Interferenz-Lagen die gleichen Verhältniswerte wie die $\sin x/x$ -Funktion hinsichtlich

der Lagen der Maxima, d. h. die Interferenz-Maxima werden im wesentlichen von einem (kürzesten) Abstand¹² bestimmt. Sicherlich sind, wie bei der Diskussion der Atomverteilungskurve von Au in Abb. 1 gezeigt wurde, noch weitere Atomabstände im Spiele, doch wird durch sie der Verlauf der Intensitätskurve wegen zu starker Streuung dieser Atomlagen kaum beeinflußt. Damit liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie beim statistischen Kugelmodell. In beiden Fällen ist der kürzeste Atomabstand dominierend. Vornehmlich durch ihn, d. h. durch ein einziges Interferenzglied, werden die Lagen der Maxima in Abb. 6 festgelegt. Damit können bei Kenntnis von r_1 die Lagen der Maxima in den Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen mittels der einfachen Interferenz-Funktion $\sin x_r/x_r$ mit

$$x_r = k s_r r_1 = 2 \pi/\lambda \cdot 2 \sin \vartheta_r \cdot r_1,$$

der Bedingungsgleichung $x_r = \operatorname{tg} x_r$ und den Lösungen $x_r = 4 \pi \cdot \sin \vartheta_r/\lambda \cdot r_1 = 7,725; 14,064; 20,371;$

¹² Fußnote¹² auf S. 902.

26,666; 32,956 usf. berechnet werden. Der Einfluß des Atomformfaktors wurde hier nicht berücksichtigt. Die aus $x = \tan \vartheta / \lambda$ folgende Gleichung

$$\sin \vartheta / \lambda = \text{const} \cdot 1/r$$

mit $\text{const}^{13} = 0,615; 1,119; 1,621; 2,123; 2,623$ usf. ist für die Diskussion der Streukurven geschmolzener Metalle von großer Bedeutung. So wurden nach ihr die Lagen der Interferenz-Maxima für geschmolzenes Au mit $r_1 = 2,91 \text{ \AA}$ berechnet; sie sind in Abb. 6 durch die Pfeile ↓ eingezeichnet. Andererseits ergibt sich hier die Möglichkeit, aus der Lage der Maxima den kürzesten Atomabstand r_1 in der Schmelze unmittelbar zu bestimmen. Der Wert von r_1 wird im allgemeinen durch FOURIER-Analyse der Streukurve erhalten, er ist gleich dem doppelten Atomradius a_K^* . Die Maxima der Intensitätskurve kommen häufig, wie unten gezeigt wird, durch verschiedene Beugungsvorgänge zustande, und zwar durch Beugung an den dichtest gepackten Atomen der Kugelmodell-Anordnung, die zu Flüssigkeits-Interferenzen führt, sowie durch Beugung an Schichtpaketen¹⁴ – eventuell mit dichtester Atomanordnung –, die zu Raumgitter- und Flächengitter-Interferenzen Veranlassung geben kann. Von allen Interferenz-Maxima wird das I. Flüssigkeits-Maximum der Streukurve am stärksten von den verschiedenen Beugungsvorgängen betroffen. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, zur Berechnung von r_1 den $\sin \vartheta / \lambda$ -Wert für das II. Maximum mit $x_2 = 14,064$ zugrunde zu legen, dessen Lage vornehmlich vom kürzesten Atomabstand des statistischen Kugelmodells bestimmt wird. Praktisch läuft die Rechnung darauf hinaus, daß man zunächst aus $(\sin \vartheta_2 / \lambda)_{\text{exp.}}$

¹² Für die kohärent gestreute Intensität von N^* Atomen läßt sich schreiben

$$I(s) = N^* F^2 + N^* F^2 \int_0^\infty 4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0] \frac{\sin ks r}{ks r} dr.$$

Zerlegt man die radiale Atomdichte $\varrho(r)$ in

$$\varrho(r) = \varrho' \delta(r - r_1) + \varrho_1 S(r, R) \quad \text{mit } r_1 < R,$$

wobei δ die DIRACsche Funktion und S eine Stufenfunktion mit den zugehörigen Grenzbedingungen bedeuten, dann gilt nach einfacher Umformen

$$I(s) = N^* F^2 \left[1 + N_1 \frac{\sin ks r_1}{ks r_1} + \int_0^\infty 4 \pi r^2 (\varrho_1 - \varrho_0) \right. \\ \left. \cdot \frac{\sin ks r}{ks r} dr - \frac{4 \pi R \varrho_0}{k^2 s^2} \left(\frac{\sin ks R}{ks R} - \cos ks R \right) \right]$$

und bei $N_1 = 12$, $\varrho_1 \rightarrow \varrho_0$ und $ks > 1$ näherungsweise,

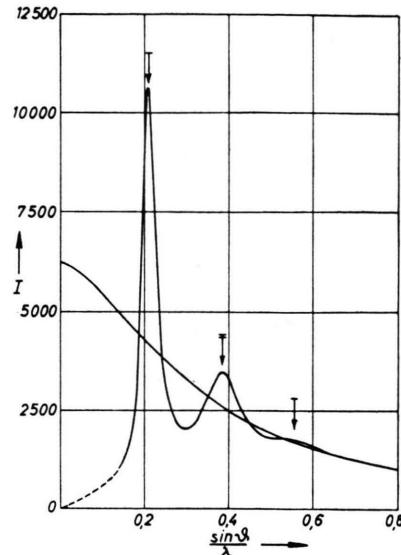


Abb. 6. Intensitätskurve von geschmolzenem Au.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,

↓ = Berechnung zugrunde gelegte Interferenz-Lage.

$\approx \sin \vartheta_{II} / \lambda = 1,119 \cdot 1/r_1$ die Größe r_1 berechnet, um dann aus $\sin \vartheta_I / \lambda = 0,615 \cdot 1/r_1$ die tatsächliche Lage des I. Interferenz-Maximums der Kugelmodell-Anordnung zu erhalten. Wird die Kenntnis von r_1 nicht verlangt, dann folgt unmittelbar $(\sin \vartheta_I / \lambda)_{\text{ber.}} = 0,55 (\sin \vartheta_2 / \lambda)_{\text{exp.}}$. Die aus der Lage des II. Maximums berechneten Werte¹⁵ von $(\sin \vartheta_I / \lambda)_{\text{ber.}}$ und $(r_1)_{\text{ber.}}$ sind mit den entsprechenden experimentellen Daten, einschließlich der Atomzahlen $(N_1)_{\text{exp.}}$ in Tab. 1 zusammengestellt.

wie verlangt,

$$I(s) \approx N^* F^2 \left(1 + 12 \frac{\sin ks r_1}{ks r_1} \right),$$

d. h. der gesamte Intensitätsverlauf wird, wenn die Atome für $r > R$ stark streuen, durch ein einziges Interferenzglied bestimmt.

¹³ Die entsprechenden Werte für die Minima sind: 0,358; 0,868; 1,370; 1,872; 2,372 usf.

¹⁴ Die Schichtpakete bestehen bei flächenzentriert-kubischen bzw. hexagonalen Gittern aus z. Tl. beliebig gegeneinander parallel verschobenen (111)_{kub.}- bzw. (001)_{hex.}-Ebenen.

¹⁵ Multipliziert man zur Schaffung gleicher Verhältnisse die Neutronen-Streukurven von Pb und Bi (SHARRAH und SMITH¹¹) mit dem zugehörigen Atomformfaktor, dann erhält man $(\sin \vartheta_2 / \lambda)_{\text{exp.}}^{\text{Pb}} = 0,320$ und $(\sin \vartheta_2 / \lambda)_{\text{exp.}}^{\text{Bi}} = 0,326$; hieraus folgt

$(\sin \vartheta_I / \lambda)_{\text{ber.}}^{\text{Pb}} = 0,176$ und $(\sin \vartheta_I / \lambda)_{\text{ber.}}^{\text{Bi}} = 0,179$ bzw. $(r_1)_{\text{Pb}} = 3,49 \text{ \AA}$ und $(r_1)_{\text{Bi}} = 3,43 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 1).

Element	$(N_1)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{ber.}} \approx \frac{\sin \theta_{11}}{\lambda}$	$(r_1)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{ber.}} \text{ aus den}$			$(r_1)_{\text{ber.}} \text{ aus } \frac{\sin \theta_{11}}{\lambda}$	Atomradien a_{12}^* für 12er-Koord.	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{ber.}} \Pi_{12}^*$	Autoren siehe Anm. Nr.	
					Lagen des II. Maximums	Atomradien für 12er-Koord.	Ergebnissen der FOURIER- Analyse					
He	—	0,160	0,300	$\approx 3,25$	0,165	—	0,188	3,73	—	—	—	16
	—	0,162	—	—	—	—	—	(3,78)*	(3,74)	—	—	17
	8,4	0,164	—	3,70	—	—	0,165	(3,74)	—	—	—	17
Ar	—	0,152	0,284	3,80	0,156	—	0,162	3,94	—	—	—	18
	$\approx 10,6$	0,159	0,287	3,79	0,158	—	0,162	3,90	1,92	0,303	19	19
	8,2	0,159	0,287	3,90	0,158	—	0,158	3,90	—	—	—	19
Au	11,0	0,210	0,385	2,86	0,212	0,212	0,214	2,91	1,44	0,306	3	3
Al	10,6	0,210	0,360	2,96	0,198	0,214	0,207	(2,92)	1,43	(0,300)	20	20
Pb	—	0,164	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21
	—	0,170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22
	8,0	0,174	0,321	3,40	0,176	0,175	0,180	3,49	1,75	0,308	3, 23	3, 23
	12,0	0,165	0,321	3,40	0,176	—	—	3,49	—	0,308	24	24
	9,4	0,180	0,325	3,40	0,179	—	—	3,45	—	0,313	11	11
Tl	—	0,164	0,323	—	0,178	0,179	—	3,46	1,71	0,304	21	21
	8,0	0,180	0,325	3,30	0,179	—	0,186	3,44	—	0,306	3, 23	3, 23
Li	9,8	0,195	0,355	3,24	0,195	0,195	0,189	3,15	1,57	0,306	20	20
Na	—	0,166	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
	—	0,152	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21
	10,0	0,155	0,282	$\approx 4,00$	0,155	0,159	—	—	1,92	0,298	26	26
	9,5	0,161	0,290	3,83	0,160	—	0,160	3,86	—	0,307	27	27
K	—	0,129	—	—	—	—	—	(4,75)	—	—	—	25
	—	0,119	—	—	—	0,129	—	—	2,36/8	—	—	21
	$\approx 8,0$	0,130	0,234	4,64	0,129	—	0,132	4,78	—	0,306	28	28
Rb	—	0,122	—	—	—	0,121	—	(5,02)	2,51/3	(0,308)	25	25
Cs	—	0,111	—	—	—	0,112	—	(5,51)	2,70/4	(0,302)	25	25
Zn	10,8	0,228	0,380	2,94	0,209	0,223	0,208	(2,69)	1,37	(0,312)	20	20
Cd	8,3	0,203	0,366	3,06	0,201	0,201	0,200	3,06	1,52	0,306	20	20
Hg	—	0,174	0,342	—	0,188	—	—	3,27	—	0,292	21	21
	—	0,181	0,354	—	0,195	—	—	3,16	—	0,302	29	29
	—	0,198	0,367	3,00	0,202	—	0,204	3,05	—	0,313	30	30
	—	0,171	0,354	3,23	0,195	—	0,190	3,16	1,55	0,302	31	31
	6	0,183	0,360	3,00	0,198	0,196	0,204	3,11	—	0,307	32	32
	$\approx 8,0$	0,184	0,358	3,11	0,197	—	0,197	3,12	—	0,306	33	33
	—	0,185	0,365	—	0,201	—	—	3,07	—	0,312	34	34
	8,2	0,188	0,360	3,10	0,198	—	0,198	3,11	—	0,307	35	35
	8,3	0,194	0,361	$\approx 3,13$	0,198	—	0,196	3,10	—	0,308	36	36
In	8,5	0,179	0,335	3,30	0,184	0,183	0,186	3,34	1,67	—	20	20
	8,0	0,181	0,340	3,17	0,187	0,183	0,193	3,29	—	—	3, 23	3, 23
Sn	—	0,171	—	—	—	—	—	—	—	—	21	21
	—	0,177	—	—	—	—	—	—	—	—	37	37
	10,0	0,174	0,335	3,38	0,184	0,194	0,181	3,34	1,58	—	20	20
	10,0	0,177	0,338	3,20	0,186	—	0,191	3,31	—	—	3	3
Ga	—	0,194	0,376	2,80	0,207	—	0,219	2,98	—	—	31	31
	—	0,192	0,382	—	0,210	0,220	—	2,93	1,39	—	21	21
	11,0	0,199	0,388	2,77	0,214	—	0,221	2,88	—	—	3	3
Ge	8,0	0,198	0,391	2,70	0,215	0,220	0,227	2,86	1,39	—	3	3
Sb	6,1	0,173	0,340	3,12	0,187	0,190	0,196	3,29	1,61	—	38, 39	38, 39
Bi	—	0,170	—	—	—	—	—	—	—	—	22	22
	7—8	0,166	0,327	3,32	0,180	0,168	0,184	3,42	—	—	3	3
	8,0	0,164	0,335	3,20	0,184	0,168	0,191	3,34	—	—	24	24
	8,0	0,160	0,336	—	0,185	—	0,191	3,33	—	—	24	24
	7,7	0,175	0,330	3,35	0,182	—	0,183	3,39	—	—	11	11

* (...) = aus $(\sin \theta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ berechnet.

Fußnoten auf der nächsten Seite!

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Werte von $\sin \theta/\lambda$ und kürzeste Atomabstände r_1 .

Die Tab. 1 gliedert sich in einen oberen und einen unteren Teil. Die aus dem II. Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte (Spalte 6) im oberen Teil stimmen mit den experimentellen [$\sin \vartheta_1/\lambda$]_{exp.}-Werten] bis auf Al und Zn recht gut überein. Bei Al und Zn liegt offenkundig eine Oxydbildung vor; hierfür spricht das kleine Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,1$ bzw. 0,115 (vgl. Abb. 12). Die Oxydbildung scheint das II. Maximum der Kugelmodell-Anordnung nach kleinen Werten von $\sin \vartheta/\lambda$ zu verlagern. Im unteren Teil der Tab. 1 sind die experimentellen $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte z. Tl. beträchtlich kleiner als die aus dem II. Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte, d. h. das I. Flüssigkeits-Maximum ist nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte verschoben. Dieser Befund ist kein Zufall, er ist sicherlich strukturell bedingt; er deutet an, daß die Lage des 1. Maximums durch verschiedene Beugungsvorgänge hervorgerufen wird. Die aus dem II. Flüssigkeits-Maximum errechneten kürzesten Atomabstände (r_1)_{ber.} bzw. Atomradien ($a_K^* = \frac{1}{2} r_1$) stimmen nach Tab. 1, Spalte 9 mit den

aus der Literatur bekannten Werten a_{12}^* für Zwölfer-Koordination von GOLDSCHMIDT im allgemeinen recht gut überein, besonders die im oberen Teil der Tab. 1.

b) Berechnung von $\sin \vartheta_1/\lambda$ bei bekanntem Atomradius

RANDALL und ROOKSBY²⁵ suchen das 1. Maximum in den Streukurven von flüssigem Na, K, Rb und Cs als einen Reflexionsvorgang an der (110)-Ebene des zugehörigen Gitters zu deuten. Die dabei erreichte Übereinstimmung ist recht unbefriedigend. Weiter weist HENDUS³ bei flüssigem Au, Pb, In und Tl auf die gute Übereinstimmung⁴⁰ der Interferenzlagen für das 1. Maximum mit der der dichtest belegten Ebene des jeweiligen Gitters [(111)-Ebene] hin; bei Tl ist eine solche Übereinstimmung ebenfalls für die dichtest belegte Ebene des hexagonalen Gitters [(001)-Ebene] vorhanden. Schließlich will HOSEMAN⁸ das 1. Maximum der Intensitätskurve von Au wegen seiner überragenden Höhe als einen „eigentlichen Reflex“ gedeutet wissen, auch die

Fußnoten zu Tabelle 1:

- ¹⁶ J. REEKIE u. T. S. HUTCHISON, Phys. Rev. **91**, 490 [1953]; **92**, 827 [1953]. — J. REEKIE, T. S. HUTCHISON u. C. F. A. BEAUMONT, Proc. Phys. Soc., Lond. A **66**, 409 [1953]. — C. F. A. BEAUMONT u. J. REEKIE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **228**, 363 [1955].
- ¹⁷ W. L. GORDON, C. H. SHAW u. I. G. DAUNT, Phys. Rev. **96**, 1444 [1956]. — D. G. HURST u. D. G. HENSHAW, Phys. Rev. **91**, 1222 [1953]; **100**, 994 [1955].
- ¹⁸ K. LARK-HOROVITZ u. E. P. MILLER, Nature, Lond. **146**, 459 [1940].
- ¹⁹ A. EISENSTEIN u. N. S. GINGRICH, Bull. Amer. Phys. Soc. **15**, Nr. 2, April [1940]; Phys. Rev. **58**, 307 [1940]; **62**, 261 [1942]. — D. G. HENSHAW, D. G. HURST u. N. K. POPE, Phys. Rev. **92**, 1229 [1953].
- ²⁰ G. GAMERTSFELDER, Phys. Rev. **55**, 1116 [1939]; **57**, 1055 [1940]; **59**, 926 [1941]. — J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].
- ²¹ F. SAUERWALD u. W. TESKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **210**, 247 [1933]. — F. SAUERWALD u. E. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **257**, 195 [1948].
- ²² J. T. RANDALL u. H. P. ROOKSBY, Trans. Faraday Soc. **33**, 109 [1937]. — J. T. RANDALL, The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids and Gases, Chapman & Hall, Ltd., London 1934.
- ²³ R. GLOCKER u. H. HENDUS, Ann. Phys., Lpz. **43**, 513 [1943].
- ²⁴ O. CHAMBERLAIN, Phys. Rev. **77**, 305 [1950].
- ²⁵ J. T. RANDALL u. H. P. ROOKSBY, Nature, Lond. **130**, 473 [1932].
- ²⁶ L. P. TARASOV u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **4**, 236 [1936].
- ²⁷ F. H. TRIMBLE u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **53**, 278 [1938].
- ²⁸ C. D. THOMAS u. N. S. GINGRICH, J. Chem. Phys. **6**, 411 u. 659 [1938]. — N. S. GINGRICH, Rev. Mod. Phys. **15**, 90 [1943].
- ²⁹ J. A. PRINS, Z. Phys. **56**, 617 [1929].
- ³⁰ P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. Z. **31**, 797 [1930]; Ergeb. d. techn. Röntgenkunde **II**, 1 [1931].
- ³¹ H. MENKE, Phys. Z. **33**, 593 [1932].

³² H. HENDUS, Z. Naturforsch. **3a**, 416 [1948].

³³ H. RICHTER u. D. HANDTMANN, Z. Metallkde., **49**, [1958].

³⁴ R. E. JENNINGS (vgl. Acta Cryst. **5**, 1 [1952], Fig. 3).

³⁵ R. E. SMALLMAN u. B. R. T. FROST, Acta Met. **4**, 611 [1956].

³⁶ G. H. VINEYARD, J. Chem. Phys. **22**, 1665 [1954].

³⁷ J. A. PRINS, Trans. Faraday Soc. **33**, 110 [1937].

³⁸ H. HENDUS u. H. K. F. MÜLLER, Z. Naturforsch. **10a**, 254 [1955].

³⁹ H. HENDUS u. H. K. F. MÜLLER, Z. Naturforsch. **12a**, 102 [1957].

⁴⁰ Dieser Befund läßt sich leicht verifizieren. Aus dem flächenzentriert-kubischen bzw. hexagonalen Gitter folgt nämlich mit $c_H = 2 \sqrt[3]{3} a_H$

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)_{(111)}^{\text{kub.}} = \frac{1}{2 d_{(111)}} = \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{1}{a_H}$$

bzw. $\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)_{(001)2}^{\text{hex.}} = \frac{1}{2 d_{(001)2}} \sqrt{\frac{1}{c_H^2}} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{a_H}$

oder mit $a_H = r_1 = a_K/2 \cdot \sqrt{2}$

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)_{(111)}^{\text{kub.}} = \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)_{(001)2}^{\text{hex.}} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{a_H}$$

$$= \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{r_1} = 0,6125 \cdot \frac{1}{r_1} \approx \frac{\sin \vartheta_1}{\lambda} = 0,6147 \cdot \frac{1}{r_1},$$

d. h. das I. Flüssigkeits-Maximum des statistischen Kugelmodells und die Raumgitter-Interferenzen von (111)_{kub.} und (002)_{hex.} treten praktisch unter demselben Winkel auf. Den gleichen Zahlenfaktor 0,6125 liefert auch die (110)-Ebene des raumzentriert-kubischen Gitters

$$r_1' = a_K'/2 \cdot \sqrt{3};$$

hier ist

$$\frac{\sin \vartheta_{(110)}}{\lambda} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{r_1'} = 0,6125 \cdot \frac{1}{r_1'}.$$

Schärfe dieses Maximums spricht hierfür. Man sieht, daß es nicht an Versuchen fehlt, das Streubild von Metallschmelzen als einen Reflexionsvorgang an Netzebenen zu deuten.

Macht man andererseits die Annahme, daß in einatomigen Metallschmelzen die Atome nach Art des statistischen Kugelmodells angeordnet sind, so kann man nach oben für die Lage des I. Flüssigkeits-Maximums schreiben⁴¹ (vgl. auch Anm.⁴⁰)

$$\sin \vartheta_1/\lambda = 0,6147 \cdot 1/r_1 = 0,307 \cdot 1/a_K^*.$$

Diese Gleichung gilt für jede Koordination, d. h. das Produkt aus der Winkellage $\sin \vartheta_1/\lambda$ und dem zugehörigen Atomradius a_K^* besitzt immer den konstanten Wert 0,307. Multipliziert man die aus der Lage des II. Maximums erhaltenen $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte der Tab. 1 (Spalte 6) mit den in der vorletzten Spalte angegebenen Atomradien a_{12}^* für Zwölfer-Koordination, so gelangt man zu den Zahlenwerten der letzten Spalte. Sieht man von Al, Zn und z. Tl. von Hg [ältere $(\sin \vartheta/\lambda)$ -Werte] ab, so ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der Berechnung als mittlerer Wert für die Konstante 0,306; auch die Alkali-Metalle⁴² ergeben denselben Wert. Dieser Befund ist ein unmittelbarer Beweis dafür, daß die Multiplikation mit den richtigen (zugehörigen) Atomradien-Werten erfolgte. Die Multiplikation mit den Atomradien a_8^* für Achter-Koordination liefert dagegen im Mittel den zu kleinen Wert 0,296. Trotz des geringen Unterschiedes der Atomradien a_K^* für Zwölfer- und Achter-Koordination spricht das hier erhaltene Ergebnis eindeutig für das Vorliegen der dichtesten Atompackung (Zwölfer-Koordination) in einatomigen Metallschmelzen.

Die Lagen der Flüssigkeits-Maxima [$\sin \vartheta_{I, II}/\lambda$] kann man also berechnen, und zwar für die I. Koordination aus dem Atomradius a_K^* . Für die weitere Berechnung und zur Konstruktion der Abb. 7 wurde die Konstante zu 0,306 gewählt, wie sie sich aus dem oberen Teil der Tab. 1 als experimentell gefundener Mittelwert ergibt. Nach der obigen Beziehung wurden für den Fall der dichtesten Atompackung die in Tab. 1, Spalte 7, zusammengestellten Zahlenwerte als Lagen für das I. Flüssigkeits-Maximum der bisher untersuchten Metallschmelzen erhalten.

⁴¹ Vorausgesetzt, daß die Lagen der Maxima in der Intensitätskurve allein von einem (kürzesten) Atomabstand bestimmt werden. — Das I. Maximum der Kugelmodell-Anordnung für $r_2=r_1 \sqrt{2}$ müßte bei $\sin \vartheta_1/\lambda=0,651/r_2$ auftreten.

Die aus den Atomradien der Zwölfer-Koordination ermittelten Werte von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ (vgl. Tab. 1, Spalte 7) zeigen im oberen Teil der Tab. 1 eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen (vgl. Spalte 3) und den aus dem II. Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten (vgl. Spalte 6). Diese Übereinstimmung ist bei den Alkali-Metallen besonders gut; bei Al und Zn besteht Übereinstimmung nur mit den experimentellen Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$, d. h. die Lage des I. Flüssigkeits-Maximums wird durch die Oxydbildung nicht wesentlich beeinflußt. So findet man für Zn mit $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}=0,228$ nach $\sin \vartheta_1/\lambda=0,612 \cdot 1/r_1$ als Atomradius $a_{\text{ber.}}^*=1,35 \text{ \AA}$, einen Wert, der mit dem bekannten Atomradius $a_{12}^*=1,37 \text{ \AA}$ im besten Einklang steht. Der aus dem 2. Maximum ($\sin \vartheta_2/\lambda=0,38$) nach $\sin \vartheta_2/\lambda=1,119 \cdot 1/r_1$ berechnete Atomradius $a_{\text{ber.}}^*=1,47 \text{ \AA}$ stimmt dagegen weniger gut; auffallenderweise stimmt er aber mit dem Ergebnis der FOURIER-Analyse von GAMERTSFELDER²⁰ ($r_1=2,94 \text{ \AA}$) überein. Im unteren Teil der Tab. 1 besteht für die aus dem Atomradius a_{12}^* berechneten Werte von $\sin \vartheta_1/\lambda$ (vgl. Spalte 7) mit den experimentellen Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$ (vgl. Spalte 3) keine, dagegen mit den aus dem II. Flüssigkeits-Maximum ermittelten Werten in Spalte 6 zum großen Teil eine recht gute Übereinstimmung, weniger gut ist diese⁴³ bei Bi. Hier scheint sich in den Werten von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ die Schmelz-Anomalie von Bi widerzuspiegeln.

c) Berechnung von $\sin \vartheta_1/\lambda$ aus dem Ergebnis der FOURIER-Analyse

Ist der Atomabstand r_1 durch FOURIER-Analyse der Streukurve bekannt, so kann man die $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte für die Flüssigkeits-Maxima unmittelbar bestimmen. In Tab. 1, Spalte 8 sind die Lagen für das I. Maximum aufgeführt, wie man sie nach der Gleichung $\sin \vartheta_1/\lambda=0,612 \cdot 1/r_1$ errechnet. Wird der Verlauf der Streukurve praktisch nur durch das statistische Kugelmodell festgelegt, dann sind eventuelle Abweichungen in den $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten zwischen Experiment und Berechnung sicherlich als Fehler im Gang der Analyse zu deuten. Sind dagegen verschiedene Beugungsvorgänge am Zustandekommen der Intensitätskurve,

⁴² Für die Elemente der unteren Gruppe in Tab. 1 besteht eine solche Übereinstimmung nicht.

⁴³ Abweichungen zwischen Berechnung nach a) bzw. b) und Experiment sind als Beeinflussung der Interferenzlagen des statistischen Kugelmodells durch andere Beugungsvorgänge zu deuten.

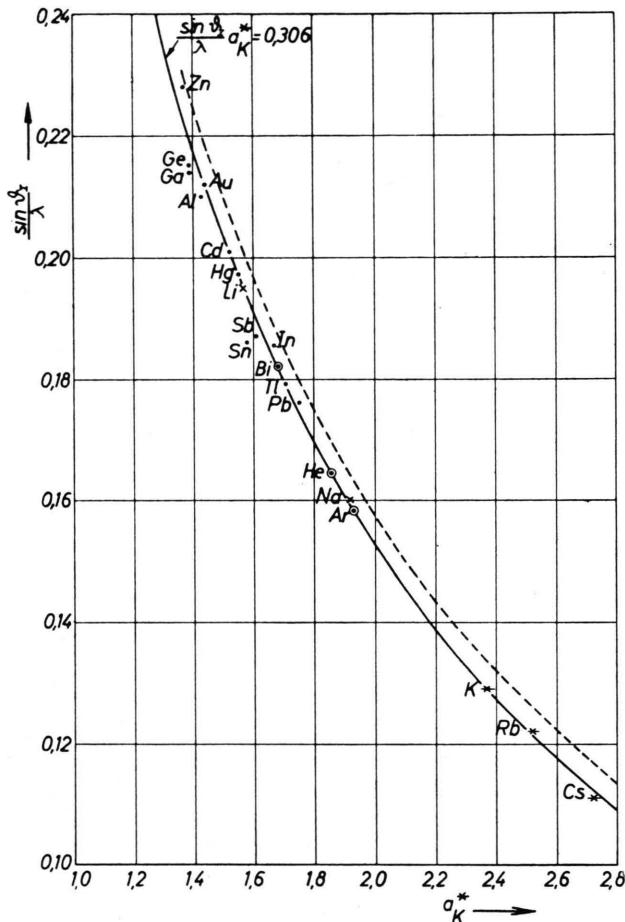


Abb. 7. Lage des I. Flüssigkeits-Maximums geschmolzener Metalle als Funktion des Atomradius.

insbesondere an der Fixierung des I. Maximums beteiligt, dann ist, wie der untere Teil der Tab. 1 zeigt (vgl. Spalte 8 mit 3 bzw. 6), kaum eine Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten, zumindest nicht für das I. Maximum, vorhanden. Hierbei ist zu beachten, daß die Berechnung nur die Lagen der Maxima der Interferenz-Funktion $\sin k s r_1/k s r_1$, die Analyse dagegen den gesamten Intensitätsverlauf berücksichtigt.

⁴⁴ Es wurden also die $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte über den richtigen (zugehörigen) Atomradien-Werten aufgetragen.

⁴⁵ Dieser Befund steht mit den bisherigen Ergebnissen der FOURIER-Analyse der Streukurven von Alkali-Schmelzen keineswegs in Widerspruch; denn GAMERTSFELDER²⁰ gibt für Li als Atomzahl $N_1=9,8$ an und für Na ermittelt man aus den Atomverteilungskurven von TARASOV und WARREN²⁶ sowie TRIMBLE und GINGRICH²⁷ als Atomzahl $N_1=10,0$

d) Berechnete und experimentelle Werte von $\sin \vartheta_1/\lambda$ als Funktion des Atomradius

Einen unmittelbaren Einblick in den Aufbau der einatomigen Metallschmelzen vermittelt Abb. 7. Hier stellt die ausgezogene Kurve die $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte als Funktion des Atomradius a_K^* dar, und zwar gemäß der Gleichung $\sin \vartheta_1/\lambda \cdot a_K^* = 0,306$. Wie oben bereits bemerkt, gilt diese Beziehung bzw. die untere Kurve in Abb. 7 (gleichseitige Hyperbel) für jede Koordination, d. h. die $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte der Koordination K, über den zugehörigen Atomradien a_K^* aufgetragen, liegen auf der ausgezogenen Kurve, und zwar liegen sie bei einem um so kleineren Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$, je höher die Koordinationszahl bzw. je größer der Atomradius a_K^* ist. Sucht man in Abb. 7 (untere Kurve) für die aus dem II. Maximum der Intensitätskurve berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte der Tab. 1 (vgl. Spalte 6) die zugehörigen Atomradien-Werte auf der Abszissenachse auf, so sieht man, daß diese Werte mit den Atomradien a_{12}^* für Zwölfer-Koordination praktisch zusammenfallen. Um die Streuungen der berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte um die $\sin \vartheta_1/\lambda \cdot a_{12}^*$ -Kurve deutlich hervortreten zu lassen, wurden die $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte (vgl. Tab. 1, Spalte 6) über den Atomradien a_{12}^* für Zwölfer-Koordination in Abb. 7 aufgezeichnet. Man stellt fest, daß die aus dem II. Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte für die untersuchten Metallschmelzen — von einer Korrektion auf Zimmertemperatur wurde Abstand genommen — ausnahmslos auf der unteren Kurve⁴⁴ liegen; das gilt besonders für die Alkali-Metalle, d. h. selbst in diesen Schmelzen sind die Atome, abweichend vom zugehörigen Gitter mit Achter-Koordination, dichtest⁴⁵ gepackt. Bei Vorliegen einer Achter-Koordination müßte man einen $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert erhalten (vgl. Tab. 8), der auf die gestrichelte Kurve⁴⁶ fällt, wenn man ihn beim Atomradius a_{12}^* für Zwölfer-Koordination aufträgt. Trägt man diesen Wert dagegen bei dem zugehörigen Atomradius a_8^* für Achter-Koordination auf, dann muß er gemäß der Beziehung $(\sin \vartheta_1/\lambda)_8 a_8^* = 0,306$ wieder auf die ausgezogene Kurve der Abb. 7 fallen. Weiter sieht man, daß nicht ein einziger $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert der bisher

bzw. 9,5. Für K geben THOMAS und GINGRICH²⁸ allerdings $N_1 \approx 8,0$ an.

⁴⁶ Die gestrichelte Kurve (transformierte Achter-Koordinationskurve) entsteht aus der ausgezogenen durch die Koordinaten-Transformation

$$\begin{aligned}x' &= a_8^* + (a_{12}^* - a_8^*) = a_{12}^*, \\y' &= y_8 = (\sin \vartheta_1/\lambda)_8.\end{aligned}$$

untersuchten Schmelzen von einatomigen Metallen die transformierte Achter-Koordinationskurve erreicht, geschweige denn auf ihr zu liegen kommt. Obwohl der Unterschied in den $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten für Achter- und Zwölfer-Koordination nur etwa 3 bis 4% beträgt, darf man aus der Streuung der Meßpunkte um die ausgezogene Kurve der Abb. 7 wie oben bei der Produkt-Bildung (vgl. S. 905) schließen, daß eine Atomgruppierung mit Achter-Koordination in den Metallschmelzen offensichtlich nicht anzutreffen ist. Alle Metalle streben in ihren Schmelzen dem Zustand der dichtesten Atompackung zu.

Bei Ga, Ge, Sn und Sb sind kleine Abweichungen vom Kurvenverlauf von etwa 3% vorhanden, geringer sind die Abweichungen bei In und Pb⁴⁷, aber in umgekehrtem Sinne. Vermutlich ist hier sogar die Lage des II. Flüssigkeits-Maximums der Intensitätskurve durch andere Beugungsvorgänge leicht gestört, oder aber die Kenntnis der Atomradien-Werte ist nicht ausreichend. Bei Al und Zn wurden die experimentellen $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte, bei In der aus dem II. Maximum (vgl. GAMERTSFELDER²⁰ und HENDUS³) errechnete mittlere Wert von $\sin \vartheta_1/\lambda$ und bei Hg der Wert von RICHTER und HANDTMANN³³ eingezeichnet. Als Atomradius für Ar gibt WINKLER⁴⁸ (S. 168) an: $a_{12}^* = 1,92 \text{ \AA}$; aus Abb. 7 ermittelt man $a^* = 1,93 \text{ \AA}$ und für He: $a^* = 1,87 \text{ \AA}$. Allein bei Bi mußte, sicherlich wegen der Schmelz-Anomalie, der Atomradius für die Zwölfer-Koordination $a_{12}^* = 1,82 \text{ \AA}$ auf $a_{\text{ber.}} = 1,68 \text{ \AA}$ erniedrigt werden, damit der aus dem II. Flüssigkeits-Maximum berechnete Mittelwert $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,182$ (vgl. Tab. 1), der sonst weit über die gestrichelte Kurve der Abb. 7 hinausziele, auf der ausgezogenen Kurve zu liegen kommt. Der $(\sin \vartheta_1/\lambda)_V$ -Wert für geschmolzenes Bi muß auf die Kurve fallen, solange die Interferenz-Lagen in der Streukurve allein von einem (kürzesten) Atomabstand festgelegt werden. Der mittlere experimentelle $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert für Bi [$(\sin \vartheta_1/\lambda)_V = 0,168$] ist erheblich geringer als der aus dem II. Maximum errechnete Wert von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_V = 0,182$. Bei dem gegebenen Atomradius von Bi für Zwölfer-Koordinationen $a_{12}^* = 1,82 \text{ \AA}$ fällt dieser mittlere $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert auf die ausgezogene Kurve in Abb. 7, doch ist er nach den späteren Ausführungen bei Bi auszuschließen.

Die vorangegangenen Betrachtungen gestatten also, aus den Interferenz-Lagen der Intensitätskur-

ven auf eine dichteste Packung der Atome in einatomigen Metallschmelzen zu schließen. Weiter kann man aus der Lage des II. bzw. III. Flüssigkeits-Maximums den kürzesten Atomabstand r_1 sowie die Lagen der Flüssigkeits-Maxima berechnen. Bestehen zwischen den experimentellen und berechneten Werten von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ und $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ starke Abweichungen (vgl. unteren Teil der Tab. 1), so sind Flächengitter-, evtl. Raumgitter-Interferenzen von Schichtpaketen mit im Spiele, bestehen dagegen keine wesentlichen Unterschiede (vgl. oberen Teil der Tab. 1), so kann selbst in diesem Falle die I. Flüssigkeits-Interferenz der dichtesten Atompackung (statisches Kugelmodell) auch durch Beugungsvorgänge an Schichtpaketen geringfügig verlagert sein.

IV. Struktur geschmolzener einatomiger Metalle

Vergleicht man die Streukurven von flüssigem Au, Pb, Li, Na, Tl, Cd u. a. (obere Gruppe der Tab. 1) miteinander, so fällt auf, daß hier das I. Maximum einen ungestörten, fast symmetrischen Verlauf besitzt, ganz im Gegensatz zu dem der Streukurven von geschmolzenem Bi, Sb, Ge, Ga u. a. (untere Gruppe der Tab. 1), wo der obige ungestörte Verlauf offensichtlich von einem weiteren Beugungsvorgang überlagert ist. Weiter ist der bei Bi, Sn u. a. zu beobachtende steile Abfall des I. Maximums der Streukurve nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte bemerkenswert. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Gruppen spiegelt sich auch in Tab. 1 wieder. Hier sind im oberen Teil die Unterschiede in den experimentellen $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten und den aus dem II. Maximum berechneten Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$ z. Tl. sehr gering, aber um so größer sind sie im unteren Teil. Die Schichtpaket-Bildung in einatomigen Metallschmelzen ist es, die Form und Lage speziell des I. Flüssigkeits-Maximums beeinflußt. Der Streubeitrag der Schichtpakete auf den Verlauf der Intensitätskurve einiger Metallschmelzen soll jetzt diskutiert und deren Aufbau eingehend betrachtet werden. Dabei werden von den beiden Gruppen jeweils ein bzw. zwei Beispiele ausführlich behandelt.

a) Wismut

Zur Diskussion der in geschmolzenem Bi (Schmelzpunkt = 271 °C) vorliegenden Verhältnisse sind in

⁴⁷ Bezuglich der $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte für Pb und Bi beachte Ann. 15.

⁴⁸ H. G. F. WINKLER, Struktur u. Eigenschaften der Kristalle, Springer-Verlag, Berlin 1955.

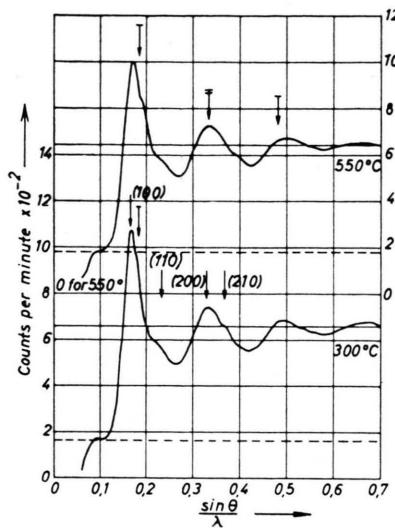


Abb. 8 a. Intensitätskurven von geschmolzenem Bi bei 300 und 550 °C (Neutronen-Beugungsaufnahme).

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
↔ = berechnete Lagen der Flächengitter-Interferenzen (100),
(110) und (200).

Abb. 8 a zwei Streukurven einer Bi-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Diese Kurven wurden von SHARRAH und SMITH¹¹ durch Neutronen-Beugung mit $\lambda = 1,16 \text{ \AA}$ erhalten. Es sei zunächst die 300 °C-Kurve betrachtet. Berechnet man nach oben aus der Lage des II. Maximums den kürzesten Atomabstand r_1 und mit ihm ($r_1 = 3,39 \text{ \AA}$) die Lage des I. Flüssigkeits-Maximums⁴⁹, so kommt das I. Maximum mit $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,182$, in Abb. 8 a durch den Pfeil ↓ hervorgehoben, gerade auf der leichten Wellung im abfallenden Verlaufe des I. Ma-

⁴⁹ Oder kürzer ($\sin \vartheta_1/\lambda$) ber. = $0,55 (\sin \vartheta_2/\lambda)$ exp. .

⁵⁰ Die Streu-Intensität für ein Haufwerk durchsichtiger Flächengitter ist nach v. LAUE⁵¹ darstellbar durch (vgl. auch WARREN⁵²)

$$I(hk0) = C \frac{1}{\sin \vartheta \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{(hk0)}}}$$

mit $C = \text{const}$, ϑ = Winkel zwischen der Streurichtung s und der „mittleren“ Richtung s_0 der einfallenden Strahlung und $\vartheta_{(hk0)}$ = Winkellage der betrachteten $(h k 0)$ -Flächengitter-Interferenz. Der Streuwinkel $\vartheta_{(hk0)}$ errechnet sich nach der BRAGGSchen Gleichung zu $\sin \vartheta_{(hk0)}/\lambda = 1/2 d_{(hk0)}$. Bei kubischen Gittern mit der (001)-Ebene als Basisfläche ist

$$d_{(100)} = \frac{a_K}{\sqrt{1}}, \quad d_{(110)} = \frac{a_K}{\sqrt{2}}, \quad d_{(200)} = \frac{a_K}{\sqrt{4}};$$

$$d_{(210)} = \frac{a_K}{\sqrt{5}}; \quad d_{(220)} = \frac{a_K}{\sqrt{8}} \text{ usf.}$$

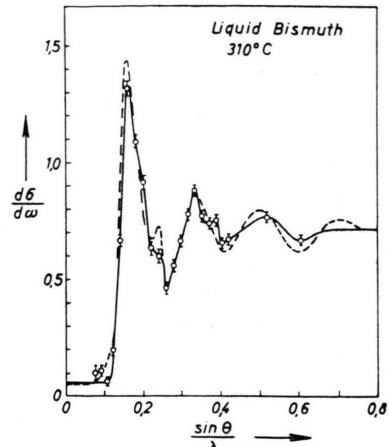


Abb. 8 b. Intensitätskurven von geschmolzenem Bi bei 310 °C (Neutronen-Beugungsaufnahme).

ximums zu liegen. Die Lagen für die Maxima der Kugelmodell-Struktur aus der 300- und 550 °C-Kurve von SHARRAH und SMITH¹¹ sind mit denen von CHAMBERLAIN²⁴ in den ersten drei Spalten der Tab. 2 zusammengestellt, ebenso die hierfür berechneten Werte. Dabei geben die untereinanderstehenden Zahlenwerte die Lagen der Flüssigkeits-Maxima an und die in derselben Spalte rechts davon stehenden zwei Zahlen die Lagen des I. Maximums. Die Intensitätskurve von geschmolzenem Bi in Abb. 8 a (untere Kurve) zeigt in aller Deutlichkeit, daß das I. Maximum durch Überlagerung verschiedener Beugungsvorgänge zustande kommt. Weiter ist an dieser Kurve ihr steiler Abfall nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte auffallend; er spricht für das Vorliegen von Flächengitter-Interferenzen⁵⁰; vielleicht sind

und bei hexagonalen ebenfalls mit (001) als Basisebene

$$d_{(100)} = \frac{a_H}{2} \sqrt{3}; \quad d_{(110)} = \frac{a_H}{2} \sqrt{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$d_{(200)} = \frac{a_H}{2} \sqrt{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{4}}; \quad d_{(210)} = \frac{a_H}{2} \sqrt{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{7}};$$

$$d_{(300)} = \frac{a_H}{2} \sqrt{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{9}} \text{ usf.,}$$

d. h. die d -Werte verhalten sich hier wie

$$1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}:1/\sqrt{9} \text{ usf.}$$

Die Flächengitter-Interferenzen folgen im hexagonalen Falle weniger dicht als im kubischen aufeinander. — Bei Flächengittern orthogonaler Systeme mit der (001)-Ebene als Basisfläche sind nur Interferenzen von den Ebenen $(hk0)$, also mit der [001]-Richtung als Zonenachse, möglich. Bei Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter tritt zusätzlich noch die Raumgitter-Reflexion $(001)_n$ auf. Für

$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$ nach CHAMBERLAIN ²⁴ bei 310°C			$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$ nach SHARRAH u. SMITH ¹¹			$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{Fl.}}$ berechnet aus dem II. Maximum	$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{(hk0)}$ experimentell nach CHAMBERLAIN ²⁴	$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{(hk0)}$ berechnet aus der (210)-Interferenz nach SHARRAH u. SMITH ¹¹	
I. Max.	$\approx 0,188$	$-0,164$ $-0,160$	300°C	$\approx 0,182$ $0,184$	0,175 0,170	0,182	(100)-Interferenz	—	0,164
II. Max.	0,335 0,336		550°C	0,33 0,33		0,330*	(110)-Interferenz	0,239	0,232
III. Max.	0,516 0,502			0,495 0,495		0,479	(200)-Interferenz	—	0,327
IV. Max.				0,65 0,65		0,626	(210)-Interferenz	0,382	0,366*

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Lagen für die Intensitäts-Maxima und für die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) bei geschmolzenem Bi [^{*}Berechnung zugrunde gelegter Wert].

die vielen kleinen Maxima der Streukurve als Interferenzen eines Flächengitters zu deuten. Faßt man das kleine Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,366$ auf dem abfallenden Ast des II. Maximums der Kugelmodell-Anordnung als die (210)-Interferenz eines Flächengitters bzw. eines sehr dünnen Schichtpaketes mit Flächengitter-Charakter von einfach-kubischer Struktur⁵³ mit $a_{\text{Flg.}} = 3,06 \text{ \AA}$ auf, so besitzen nach Tab. 2 (letzte Spalte) die weit stärkeren Flächengitter-Interferenzen (100), (110) und (200) die in Abb. 8 a durch die Pfeile ↓ markierten Lagen. Danach sind die schwachen Maxima der Intensitätskurve offenbar als Interferenzen eines Flächengitters⁵⁴ zu deuten. Der steile Abfall des 1. Maximums der 300 °C-Kurve ist somit durch die (100)-Flächengitter-Interferenz hervorgerufen. Bei Vorliegen von dünnen Schichtpaketen wird die (100)-Flächengitter-Interferenz durch die (001)-Raumgitter-Interferenz noch verstärkt; denn für die Winkellage der beiden Inter-

ferenzen gilt im vorliegenden Falle (vgl. Tab. 2)

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)}^{\text{Flg.}} = \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(001)}^{\text{Rg.}} = 0,164,$$

d. h. die Flächengitter-Interferenz (100) und die Raumgitter-Interferenz (001) treten unter demselben Winkel auf. Das 1. Maximum der 300 °C-Kurve in Abb. 8 a kann also durch Superposition der

- a) Flächengitter-Interferenz (100) } der Schicht-
- β) Raumgitter-Interferenz (001) } pakete,
- γ) I. Flüssigkeits-Interferenz der dichtesten Atompackung (statistisches Kugelmodell)

hervorgebracht sein. Die Flüssigkeits-Interferenzen entstehen indessen durch Beugung an kleinsten Bereichen mit dichtester Atomanordnung nach Art des statistischen Kugelmodells; sie sind nach DEBYE⁵⁵, BOERSCH⁵⁶ und WARREN⁵⁷ zu berechnen. Für die Winkellage der obigen drei Interferenzen besteht die Gleichung⁵⁸

die Winkellagen dieser Interferenzen gilt im kubischen Fall

$$\left(\sin \vartheta/\lambda\right)_{(100)_n}^{\text{Flg.}} = \left(\sin \vartheta/\lambda\right)_{(001)_n}^{\text{Rg.}}$$

und, wie später gezeigt wird, im hexagonalen Falle bei dichtester Kugelpackung

$$\left(\sin \vartheta/\lambda\right)_{(100)}^{\text{Flg.}} < \left(\sin \vartheta/\lambda\right)_{(001)_2}^{\text{Rg.}}.$$

auch deshalb, weil sich die stärkste (innerste) Gitter-Interferenz (102) mit $\sin \vartheta/\lambda = 0,153$ im Streudiagramm der Abb. 8 nicht abzeichnet; Ähnliches gilt auch für das flüssige Sb (vgl. Tab. 3).

⁵⁵ P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. 46, 809 [1915].

⁵⁶ H. BOERSCH, Z. Phys. 119, 154 [1942].

⁵⁷ B. E. WARREN, Z. Krist. 86, 349 [1933].

⁵⁸ Diese Beziehung gilt immer in einfach-kubischen Fällen. Für den Fall dichtester Atompakung ist $r_1 > a_{\text{kub.}}^{\text{Flg.}}$. Mithin gilt (r_1 = kürzester Atomabstand bei dichtester Atompakung)

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)\text{kub.}}^{\text{Flg.}} = \frac{1}{2 d_{(100)\text{kub.}}} = \frac{0,5}{a_{\text{kub.}}^{\text{Flg.}}} < \frac{0,615}{r_1}.$$

Der Unterschied der Zählerwerte beträgt mehr als 18%. Beim Übergang von der Vierer- zur Zwölfer-Koordination und der damit verbundenen Atomradien-Vergrößerung von ≈ 12% (Änderung der Nennerwerte) kann der Unterschied von 18% in den Zählerwerten nicht ausgeglichen werden. In den betrachteten (einfach-kubischen) Fällen gilt somit die obige Ungleichung.

⁵¹ M. v. LAUE, Z. Krist. 82, 127 [1932].
⁵² B. E. WARREN, Phys. Rev. 59, 693 [1941].

⁵³ Aus der Lage der (210)-Flächengitter-Interferenz kann man die Größe $a_{\text{Flg.}} = a_{\text{Rg.}}$ berechnen und hieraus die Lagen der weiteren Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) mit (001) als Basisfläche; im einfach-kubischen Falle gilt nämlich $\sin \vartheta_{(210)}/\lambda = 1/2 d_{(210)} = \sqrt{5}/2 a_{\text{Flg.}}$.

⁵⁴ Die Deutung als Raumgitter-Interferenzen von Bi entfällt

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)}^{\text{Flg.}} = \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(001)}^{\text{Rg.}} < \frac{\sin \vartheta_I}{\lambda} = 0,615 \cdot \frac{1}{r_1},$$

d. h. die Flächengitter-Interferenz (100) und die (001)-Raumgitter-Interferenz verlagern das I. Flüssigkeits-Maximum nach kleinen Werten von $\sin \vartheta/\lambda$.

In der 300 °C-Kurve von Abb. 8 a wird der Verlauf des 1. Maximums z. Tl. von der (100)-Flächengitter-Interferenz bestimmt. Mit steigender Temperatur treten die Flächengitter-Interferenzen, wie die 550 °C-Kurve zeigt, zugunsten des I. Flüssigkeits-Maximums zurück. Aus der überragenden Höhe des 1. Maximums der 550 °C-Kurve gegenüber der des I. Flüssigkeits-Maximums, markiert durch den Pfeil ↓, ist zu schließen, daß noch immer Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter im Spiele sind, obwohl der Abfall der Intensitätskurve jetzt weniger steil ist. Dieser Befund ist verständlich, wenn man bedenkt, daß nach WARREN⁵² das Intensitätsmaximum der Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) bei konstantem λ nach um so größeren Winkeln verschoben ist, je kleiner die Ausdehnung des Flächengitters ist. Da in den Metallschmelzen die Flächengitter-Bereiche (Schichtpakete) insbesondere bei höheren Temperaturen von recht unterschiedlicher Größe sind, geht auf den zugehörigen Streubildern das charakteristische Aussehen eines Flächengitter-Diagrammes verloren. Die obere Kurve der Abb. 8 a läßt dennoch deutlich erkennen, daß das 1. Maximum ($\sin \vartheta_1/\lambda = 0,170$) durch Überlagerung der (100)-Flächengitter-Interferenz ($\sin \vartheta/\lambda = 0,164$) mit dem I. Flüssigkeits-Maximum ($\sin \vartheta_I/\lambda = 0,182$) zustande kommt. Bei noch höheren Temperaturen verschwindet schließlich auch die (100)-Flächengitter-Interferenz, und gleichzeitig sinkt die Höhe des 1. Maximums der Streukurve auf die des I. Flüssigkeits-Maximums herab. Nach Abb. 8 a scheint unmittelbar am Schmelzpunkt die Schichtpaket-Struktur, von ihm weit entfernt dagegen die Flüssigkeits-Struktur vorherrschend zu sein. Das Nebeneinander von Paket-Struktur mit z. Tl. Flächengitter-Charakter ($N_1 = 6$ bzw. 4) und Flüssigkeits-Struktur ($N_1 = 12$) in geschmolzenem Bi setzt die Atomzahl auf $N_1 = 7$ bis 8 herab⁵⁹. Aus dieser Erniedrigung von N_1 kann man auf das Verhältnis von Paket- zu Flüssigkeits-Struktur schlie-

ßen. Man findet hierfür einen Wert von etwa 1 : 2, in Übereinstimmung mit den verschiedenen Intensitätsbeiträgen zum 1. Maximum in der unteren Streukurve der Abb. 8 a.

Bestätigt werden diese Vorstellungen vom Aufbau der Bi-Schmelze durch eine nur wenig ältere Arbeit von CHAMBERLAIN²⁴. In Abb. 8 b ist eine Aufnahme von Bi aus dieser Arbeit wiedergegeben. Die ausgezogene und die gestrichelte Kurve stellen zwei Intensitäts-Kurven von geschmolzenem Bi dar. Die Kreise mit der Schwankungsbreite ± für ihre Lagen beziehen sich auf die ausgezogene Kurve. Bei einem Vergleich mit Abb. 8 a treten in Abb. 8 b die Flächengitter-Interferenzen (100) und (210) besonders stark hervor; daneben zeichnet sich in der ausgezogenen Kurve, allerdings schwach, auf dem abfallenden Ast des 1. Maximums auch die I. Flüssigkeits-Interferenz von Bi bei $(\sin \vartheta_I/\lambda)_{\text{exp.}} \approx 0,188$ ab. Die aus Abb. 8 b erhaltenen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte für die Flüssigkeits- und Flächengitter-Interferenzen sind ebenfalls in Tab. 2 zusammengestellt. Die Intensitätskurven in Abb. 8 b lassen den Flächengitter-Charakter besonders deutlich erkennen, deshalb tritt hier das 1. Maximum [$(\sin \vartheta_1/\lambda)_M = 0,162$] ganz in der Nähe der (100)-Flächengitter-Interferenz mit $(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)}^{\text{Flg.}} = 0,164$ auf (vgl. Tab. 2). In Abb. 8 a ist dagegen die Flächengitter-Struktur etwas weniger ausgeprägt, daher ist hier das 1. Maximum mehr zwischen den $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten für die Flüssigkeits- und Flächengitter-Struktur zu beobachten, d. h. nach Tab. 2 zwischen $\sin \vartheta_I/\lambda = 0,182$ und $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{(100)}^{\text{Flg.}} = 0,164$.

In Abb. 8 liegt weitgehend ein Überlagerungsdiagramm vor. Zur Einzeichnung in Abb. 7 kann daher nicht der mittlere (experimentelle) Wert von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_M = 0,168$ benutzt werden, vielmehr muß hierzu der aus dem II. Flüssigkeits-Maximum errechnete Mittelwert $(\sin \vartheta_1/\lambda)_M = 0,182$ herangezogen werden (vgl. Tab. 1). Wie oben bereits bemerkt, erhält man aus Abb. 7 als Atomradius für die Flüssigkeits-Struktur (wahrscheinlich: Zwölfer-Koordination) $a_{\text{ber.}}^* = 1,68 \text{ \AA}$ und für die einfach-kubische Paket-Struktur $a_{\text{ber.}}^* = 1,53 \text{ \AA}$, also Werte, die erheblich kleiner als der in der Literatur aufgeführte Atomradius für die Zwölfer-Koordination von Bi ($a_{12}^* = 1,82 \text{ \AA}$) sind; vielleicht findet in dieser starken Verringerung des kürzesten Atomabstandes die Schmelz-Anomalie von Bi ihre Begründung.

⁵⁹ Eine Abweichung der Atomzahl N_1 von der Zwölfer-Koordination deutet offensichtlich darauf hin, daß noch andere Atomgruppierungen vorliegen, ebenso die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums nach kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten.

b) Antimon

Auf der gleichen Basis läßt sich die Streukurve von geschmolzenem Sb (Schmelzpunkt = 630 °C) deuten, die kürzlich von HENDUS und MÜLLER^{38, 39} bei 665 °C erhalten wurde (vgl. auch MÜLLER⁶⁰); sie ist in Abb. 9 wiedergegeben. Zunächst seien auch hier die Lagen der Flüssigkeits-Maxima berechnet; sie sind in Tab. 3 mit den experimentellen Werten zusammengestellt. Aus dem II. bzw. III. Maximum errechnet man für die Winkelstellung des I. Flüssigkeits-Maximums $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,187$ und als kürzesten Atomabstand $r_1 = 3,29 \text{ \AA}$, der nach Tab. 1 mit dem doppelten Atomradius a^* für Zwölfer-Koordination praktisch identisch ist. HENDUS und MÜLLER³⁹ finden dagegen als Ergebnis der FOURIER-Analyse der Streukurve von aufgeschmolzenem Sb $r_1 = 3,12 \text{ \AA}$ und $N_1 = 6,1$ (vgl. auch RICHTER und Mitarb.⁶¹).

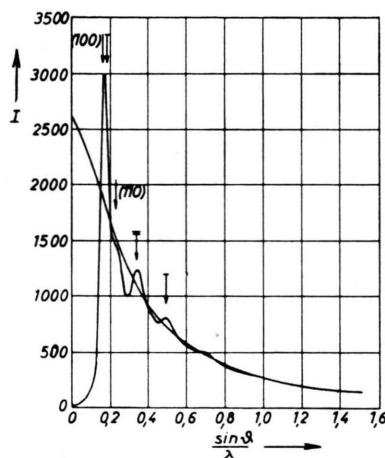


Abb. 9. Intensitätskurve von geschmolzenem Sb.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
↓ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

Die Berechnung der Lagen für die Flächengitter-Interferenzen der Schichtpakete macht hier einige Schwierigkeiten, da nur ein Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,232$ zu beobachten ist, zudem ist seine Lage schwer zu bestimmen. Wenn auch die Streukurve von flüssigem Sb in Abb. 9 in nicht so ausgeprägter Form wie die von Bi in Abb. 8 auf das Vorliegen von Flächengitter-Interferenzen hinweist, so sind doch gewisse Anzeichen wie die Höhe und die Schärfe des I. Maximums, evtl. auch des 2. Maximums vorhanden, die es angezeigt erscheinen lassen, das kleine Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,232$ mit der Flächengitter-Interferenz (110) zu identifizieren; zudem spricht auch hierfür der analoge Verlauf der Streukurven von geschmolzenem Bi und Sb (vgl. die Abb. 8 und 9). Aus der Lage dieses Maximums errechnet man bei Annahme einer einfach-kubischen Struktur

$(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda})_{\text{exp.}}$ nach HENDUS u. MÜLLER ³⁹	$(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda})_{\text{Fl.}}$ berechnet aus dem II. Maxi- mum	$(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda})_{(hk0)}$ berechnet aus der (110)-Interferenz
0,173	0,187	(100)-Interferenz 0,164
0,340	0,340*	(110)- „ „ 0,232*
0,495	0,494	(200)- „ „ 0,328
≈ 0,685	0,645	(210)- „ „ 0,367

Tab. 3. Experimentelle und berechnete Lagen für die Intensitäts-Maxima und für die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) bei geschmolzenem Sb [*Berechnung zugrunde gelegter Wert].

als Kantenlänge für das Flächengitter $a_{\text{Flg.}} = 3,06 \text{ \AA}$ und hieraus als Winkelstellungen für die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) die in Tab. 3 angegebenen Werte. Die Lagen dieser Interferenzen und die der Flüssigkeits-Maxima sind in Abb. 9 durch die Pfeile ↓ bzw. ↓ gekennzeichnet. Bei Vorliegen von Schichtpaketen ist das I. Maximum der Intensitätskurve noch durch die (001)-Raumgitter-Interferenz mit der gleichen Winkelstellung wie die Flächengitter-Interferenz (100) angehoben. Bezuglich der Interferenzlagen gilt hier wieder

$$(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)}^{\text{Flg.}} = (\sin \vartheta/\lambda)_{(001)}^{\text{Rg.}} < \sin \vartheta_1/\lambda.$$

Wie bei flüssigem Bi entsteht offensichtlich auch bei Sb das I. Maximum der Intensitätskurve durch Überlagerung verschiedener Beugungsvorgänge. Je nach dem Grade, mit dem die einzelnen Prozesse am Zustandekommen des I. Maximums der Streukurve beteiligt sind, wird seine Lage zwischen den beiden in Tab. 3 angegebenen Extremwerten streuen. Das II. Maximum der Flüssigkeits-Struktur liegt ähnlich wie bei der Streukurve von geschmolzenem Bi (vgl. Abb. 8) in der Nähe der beiden Flächengitter-Interferenzen (200) und (210); diese Interferenzen bedingen bei Sb offensichtlich die Schärfe und die besondere Form des II. Maximums. Mit wachsender Temperatur werden auch hier die Raum- und Flächengitter-Interferenzen der Schichtpakete zurücktreten, so daß der Verlauf der Intensitätskurve vorwiegend von der dichten Atompackung des statistischen Kugelmodells bestimmt wird; in diesem Falle sollte nach Tab. 1, Spalte 7, das I. Flüssigkeits-Maximum bei $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,190$ auftreten.

Wegen der kleinen Integrationslänge vermag die FOURIER-Analyse der Intensitätskurve dicht beieinanderliegende Abstände nicht zu trennen, sondern liefert als kürzesten Atomabstand bzw. Atomzahl für die unterschiedlichen Anordnungen der Atome (Schichtpakete und statistisches Kugelmodell) einen Mittelwert, der zugunsten der am stärksten vertretenen Struktur verschoben ist. Aus dem Unterschied der berechneten Atomabstände $r_1 = 3,29 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{Flg.}} = 3,06 \text{ \AA}$ und dem Mittelwert von HENDUS und MÜLLER³⁹ ($r_1 = 3,12 \text{ \AA}$ und

⁶⁰ H. K. F. MÜLLER, Dissertation, Universität d. Saarlandes, Juni 1956.

⁶¹ H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. 9a, 236 [1954].

Element	$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\text{Nbm.}}$	d_1	$d_{\text{Nbm.}}$	Netzebenenabstände des Gitters	Autoren s. Anm. Nr.
Hg	0,181	—	2,76	—	Rhomboedrisch	29
	0,198	—	2,52	—	(100) : 2,75 s. st.	30
	0,171	—	2,92	—	(111) : 2,24 s. st.	31
	0,183	0,219	2,74	2,28	(110) : 2,24 s. st.	32
	0,184	—	2,72	—	(101) : 1,74 m.	33
In	0,179	—	2,79	—	Tetragonal	20
	0,181	—	2,76	—	(111) : 2,79 s. st.	23
					(200) : 2,29 st.	3
					(220) : 1,62 st.	
Sn	0,177	—	2,83	—	Tetragonal	37
	0,174	0,232+	2,87	2,16	(200) : 2,91 s. st.	20
	0,177	0,240	2,83	2,08	(101) : 2,79 s. st. (220) : 2,06 m. (121) : 2,01 st.	3
Ga	0,194	0,243+	2,58	2,06	Rhombisch	31
	0,199	0,249	2,51	2,01	(002) : 3,83 s. (111) : 2,96 s. st. (102) : 2,92 s. st. (200) : 2,25 m. (020) : 1,99 st. (211) : 1,96 m.	3
	0,198	0,260	2,52	1,92	Kubisch	3
					(111) : 3,25 s. st. (220) : 1,99 st. (311) : 1,70 st.	
Sb	0,173	0,232+	2,89	2,16	Hexagonal	38,39
					(003) : 3,75 s. (101) : 3,54 s. s. (102) : 3,15 s. st. (104) : 2,24 st. (110) : 2,15 st. (105) : 1,92 s.	
Bi	0,170	—	2,94	—	Hexagonal	22
	0,166	0,220	3,01	2,27	(003) : 3,95 s.	3
	0,175	0,232+	2,86	2,16	(101) : 3,73 s. s.	11
	0,162	0,239+	3,09	2,09	(102) : 3,27 s. st. (104) : 2,36 st. (110) : 2,27 st. (105) : 2,03 s.	24

+ Der Intensitätskurve entnommene Werte.

Tab. 4. Zuordnung der Periodenwerte d_1 und $d_{\text{Nbm.}}$ zu Netzebenenabständen des jeweiligen Gitters.

$N_1 = 6,1$) lässt sich näherungsweise⁶² das Verhältnis von Paket- zu Flüssigkeits-Struktur abschätzen, ebenso aus den erhaltenen Atomzahlen.

c) Germanium, Gallium, Zinn und Indium

Die Intensitätskurven von Ge, Ga und Sn besitzen auf dem abfallenden Ast des 1. Maximums wie die von Bi und Sb ein kleines Nebenmaximum⁶³. Die Lage

dieses Nebenmaximums und die des 1. Maximums sind in Tab. 4 für die oben genannten Elemente sowie für Hg, In, Sb und Bi zusammengestellt, ebenso die aus der BRAGGSchen Beziehung sich hierfür ergebenden Periodenwerte $d_{\text{Nbm.}}$ und d_1 . Weiter sind in dieser Tabelle die ersten Netzebenen-Abstände für die obigen Gitter angegeben. Nach Tab. 4 ist eine Zuordnung der $d_{\text{Nbm.}}$ -Werte zu gewissen Netzebenen-Abständen des jeweiligen Gitters z. Tl. gut möglich. Auffallend ist

⁶² Durch die spezifische Intensitätsverteilung der (100)-Flächengitter-Interferenz wird das I. Flüssigkeits-Maximum besonders stark nach kleinen Winkelwerten verschoben, so daß das hieraus ermittelte Komponenten-Verhältnis bezüglich der Paket-Struktur zu groß erhalten wird.

⁶³ Das von HENDUS³² bei flüssigem Hg beobachtete schwache Maximum mit $\sin \vartheta/\lambda = 0,219$ konnte nicht bestätigt werden.

Element	$\left(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda}\right)$ berechnet aus dem II. Maximum	$\frac{\sin \vartheta_{\text{Nbm.}}}{\lambda} = \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(110)}^{\text{Flg.}}$	$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)}^{\text{Flg.}}$	$a_{\text{Flg.}}$	$2a_{12}^*$	Autoren siehe Anm. Nr.
Sn	0,174	0,184	0,232	0,164	3,05	3,16	²⁰
	0,177	0,186	0,240	0,170	2,95		³
Ga	0,194	0,207	0,243	0,172	2,91	2,78	³¹
	0,199	0,214	0,249	0,176	2,84		³
Ge	0,198	0,215	0,260	0,184	2,72	2,78	³

Tab. 5 a. Experimentelle und berechnete Lagen für $\sin \vartheta_1$, ϑ_I , $\vartheta_{\text{Nbm.}}/\lambda$ sowie für die Flächengitter-Interferenzen (100) und (110) bei geschmolzenem Sn, Ga und Ge.

dabei, daß die Periodenwerte $d_{\text{Nbm.}}$ mit den Netzebenen-Abständen von (110) bzw. (220) weitgehend übereinstimmen, ausgenommen bei Ga. Dieser Befund könnte als Hinweis dafür dienen, daß in der Schmelze noch kleinste Gitterbereiche vorhanden sind. Andererseits ist nach Tab. 1 (vgl. Spalte 7 bzw. 6 mit 3) das I. Flüssigkeits-Maximum von geschmolzenem Ge, Ga und Sn zum Teil beträchtlich nach kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten verschoben. Versucht man diese Verschiebung durch die vorderen Gitter-Interferenzen zu erklären, so hat eine solche Deutung, wie die eingehende Prüfung zeigt, nicht bei allen Elementen den gewünschten Erfolg.

Unter diesen Umständen liegt es nahe, das Nebenmaximum auf dem abfallenden Ast des I. Maximums wie bei geschmolzenem Bi und Sb als (110)-Flächengitter-Interferenz eines Schichtpaketes⁶⁴ mit einfach-kubischer⁶⁷ Struktur und der Kantenlänge $a_{\text{Flg.}}$ zu deuten (vgl. Tab. 5 a). Für das Vorliegen einer Flächengitter-Struktur spricht der bei Ga und Sn zu beobachtende steile Abfall des I. Maximums der Intensitätskurve nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte (vgl. HENDUS³). Die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums wäre danach wie bei flüssigem Bi und Sb durch die (100)-Flächengitter-Interferenz zu erklären. So zeigt Tab. 5 a, daß auch hier das I. Maximum der Intensitätskurve zwischen den berechneten Interferenzlagen von $\sin \vartheta_I/\lambda$ und $(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)}^{\text{Flg.}}$ auftritt.

Beim geschmolzenen Sn stimmt die aus der Lage des Nebenmaximums berechnete Kantenlänge $\bar{a}_{\text{Flg.}} = 3,00 \text{ \AA}$

⁶⁴ Im Streubild von geschmolzenem Sn tritt nach RICHTER⁶⁵ (Elektronenbeugungsversuche) und HENDUS³ eine schwache Interferenz (Nebenmaximum) mit $d_{\text{Nbm.}} \approx 2,08 \text{ \AA}$ auf; sie wird nach RICHTER⁶⁶ auch bei Ätzversuchen an Sn erhalten. Dieser Ring ist nach Tab. 5 a als (110)-Flächengitter-Interferenz zu deuten. Demnach wird das Sn-Gitter bereits beim Ätzen in einzelne Schichtpakete abgebaut. Wenn selbst die Metallschmelzen weitgehend Schichtbildung mit Flächengitter-Charakter zeigen, dann ist es nicht verwunderlich, wenn ähnliche Strukturen — allerdings z. Tl. von Metalloxyden — auch bei Ätz-, Polier- und Einlaufvorgängen beobachtet werden. Damit zeigt die Ätz-, Polier- und Einlaufschicht von Sn bereits eine Komponente der Flüssigkeits-Struktur.

⁶⁵ H. RICHTER, Phys. Z. 44, 406 [1943].

⁶⁶ H. RICHTER, Z. angew. Phys. 8, 433 [1956].

praktisch mit dem kürzesten Atomabstand im Sn-Gitter (r_1)_G = 3,02 Å überein. Weiter ändert sich nach den Tab. 1 und 5 a, und zwar in Übereinstimmung mit der Theorie, der kürzeste Atomabstand beim Übergang von der Vierer- bzw. Sechser- zur Zwölfer-Koordination um etwa 5%, bei geschmolzenem Sb bzw. Bi um 7 bzw. 10%. Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß auch im geschmolzenen Sn eine Überlagerung von einfach-kubischer Schichtpaket- und Kugelmodell-Struktur vorliegt. Dabei ist die einfach-kubische Struktur als entzerrtes tetragonales Sn-Gitter aufzufassen. Beim flüssigen Ga⁶⁸ und Ge sind die entsprechenden Änderungen des kürzesten Atomabstandes nach den Tab. 1 und 5 a erheblich geringer, und zudem fehlt bei Ge in Abb. 10 a der steile Intensitätsabfall des I. Maximums nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte (vgl. HENDUS³); Ga und Ge lassen sich also nur sehr schwer in das Schema der Tab. 5 a einordnen.

Bei flüssigem Ga kann das Nebenmaximum mit der Winkellage $\sin \vartheta_{\text{Nbm.}}/\lambda = 0,246$ auch durch den Atomabstand im einzelnen Molekül hervorgerufen sein, der sich im vorliegenden Falle nach $\sin \vartheta_{\text{Nbm.}}/\lambda = 0,615 \cdot 1/r_1$ zu $r_1 = 2,50 \text{ \AA}$ berechnet (vgl. Tab. 5 b). Dieser Abstandswert stimmt mit dem Atomabstand im Einzel-Molekül des Ga-Gitters⁷⁰ [(r_1) _G = 2,45 Å und $N_1 = 1$] recht gut überein. Ungeklärt bleibt aber die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums, das von der Kugelmodell-Struktur der Einzelatome herrührt.

Versucht man beim geschmolzenen Ge das Nebenmaximum bei $\sin \vartheta_{\text{Nbm.}}/\lambda = 0,260$ (vgl. Abb. 10 a)

⁶⁷ Bei Annahme von Flächengittern mit dichtester Atompackung [(111)_{kub.} = (001)_{hex.}-Ebene = Basisebene] würden die (100)- und (110)-Flächengitter-Interferenzen in dem zu großen Abstand 1 : $\sqrt[3]{3}$ statt 1 : $\sqrt{2}$ aufeinander folgen (vgl. Anm. ⁵⁰). Die annähernd gleichen Lagen der Flächengitter-Interferenzen (100) und (110) bezüglich des I. Flüssigkeits-Maximums sind bei Bi, Sb und Sn zu beachten.

⁶⁸ Die in der Literatur angegebenen Atomradien-Werte für Ga streuen stark. So gibt z. B. GOLDSCHMIDT an $a_{12}^* = 1,39 \text{ \AA}$, PAULING⁶⁹ indessen $a_{12}^* = 1,53 \text{ \AA}$ und experimentell findet man im Mittel $a_{12}^* = 1,46 \text{ \AA}$.

⁶⁹ J. E. HILLER, Grundriß der Kristallchemie, Walter de Gruyter, Berlin 1952.

⁷⁰ A. J. BRADLEY, Z. Krist. 91, 302 [1935].

Element	Kürzester Gitterabstand $(r_1)_G$	Nach DEBYE:	Nach Flächengitter-Vorstellung
		$(r_1)_{\text{Baust.}} = 0,615 \frac{1}{\sin \vartheta_{\text{Nbm}}} \frac{\lambda}{\lambda}$	$a_{\text{Flg.}} = d_{(110)} \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin \vartheta_{\text{Nbm}}}{\lambda}$
Sn	3,02	—	$a_{\text{Flg.}} = 3,00$
Sb	2,87	—	$a_{\text{Flg.}} = 3,06$
Bi	3,10	—	$a_{\text{Flg.}} = 3,08$
Ga	2,45	2,50	—
Ge	2,43 ($r_2 = a_H = 3,97$)	2,37	$a_H = 3,85$

Tab. 5 b. Aus den Lagen der Nebenmaxima ($\sin \vartheta_{\text{Nbm}}/\lambda$ -Werte) berechnete kürzeste Atomabstände.

Raumgitter $a_{\text{kub.}} = 5,62 \text{ \AA}$	Flächengitter $a_H = 3,97 \text{ \AA}$	Einzel-Tetraeder		Flüssigkeits-Struktur $r_1 = 2,78 \text{ \AA}$
		$(r_1)_{\text{Tetr.}} = 2,43 \text{ \AA}$	$(r_2)_{\text{Tetr.}} = 3,97 \text{ \AA}$	
(111) : 0,154	(100) : 0,146	—	0,155	—
(220) : 0,252	(110) : 0,252	0,253	0,282	0,221
(311) : 0,295	(200) : 0,291	0,460	0,408	0,403
(400) : 0,356	(210) : 0,385	0,667	0,535	0,584
(331) : 0,388	(300) : 0,436	0,873	0,661	0,764
(422) : 0,436	(220) : 0,504	1,08	0,787	0,943

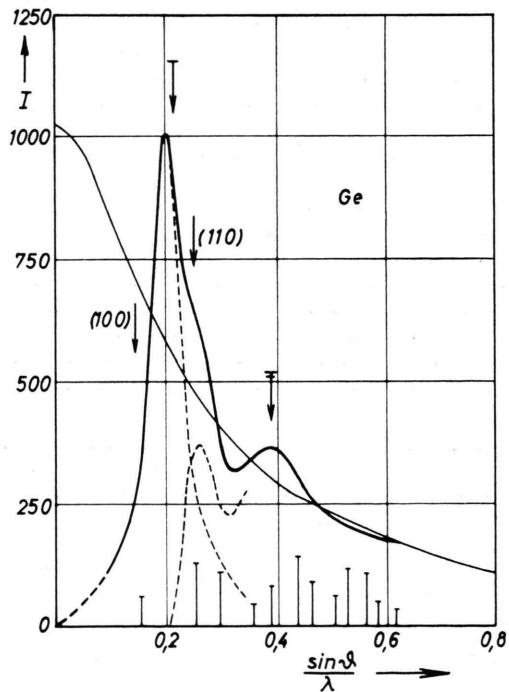
Tab. 5 c. Interferenzlagen bei Ge ($\sin \vartheta/\lambda$ -Werte).

Abb. 10 a. Intensitätskurve von geschmolzenem Ge.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
↓ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

ebenfalls nach der DEBYESchen Interferenz-Funktion zu deuten, so erhält man als kürzesten Atomabstand $r_1 = 2,37 \text{ \AA}$. — Dieser Abstandswert stimmt mit dem kürzesten Atomabstand des Ge-Gitters [Zentralabstand eines regulären Tetraeders mit $(r_1)_{\text{Tetr.}} = 2,43 \text{ \AA}$ und $N_1 = 4$] gut überein. Falls in geschmolzenem Ge Einzel-Tetraeder vorliegen, dann sollte sich auch die Tetraeder-Kante mit $(r_2)_{\text{Tetr.}} = 3,97 \text{ \AA}$ abzeichnen, und zwar nach Tab. 5 c bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,155$. Diese Winkellage fällt mit dem ersten vertikalen Strich in Abb. 10 a, der die Lage der (111)-Interferenz des Ge-Gitters angibt, zusammen.

Nach den Erfahrungen bezüglich des Aufbaues fester amorpher Stoffe schließen sich die Grundbausteine durch Verkettung aneinander. Die Ge-Tetraeder wären demnach wie im Gitter mit allseitiger Verknüpfung aneinander zu fügen, d. h. es müßte sich im flüssigen Ge neben der Kugelmodell-Anordnung in kleinsten Bereichen das normale Gitter, allerdings mit Störungen in seinem Aufbau, ausbilden. Das breite, von HENDUS³ bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,26$ beobachtete Nebenmaximum wäre demnach als (220)-Raumgitter-Interferenz mit $\sin \vartheta_{(220)}/\lambda = 0,252$ zu deuten (vgl. Tab. 4 bzw. 5 c). Die stärkste Gitter-Interferenz von Ge bei $\sin \vartheta_{(111)}/\lambda = 0,154$ hätte somit die starke Verbreiterung des 1. Maximums in Abb. 10 a zur Folge. Entsprechend dem deutlichen Hervertreten der (220)-Gitter-Interferenz müßte die Raumgitter-Struktur in geschmolzenem Ge noch recht ausgeprägt vorhanden sein. Das starke Zurückbleiben der (111)-Interferenz ist dann allerdings unverständlich; es kann auch nicht durch eine verminderte Meßgenauigkeit infolge erhöhter Absorption in diesem Winkelbereich

erklärt werden. Nimmt man aber an, daß die Raumgitter-Bereiche sehr dünn sind, dann wirken sie wie Flächen-gitter mit der (111)_{kub.}-Ebene bzw. (001)_{hex.}-Ebene als Basis; d. h. es liegen Schichtpakete aus (111)- bzw. (001)-Ebenen vor. Bei $a_H = (r_2)_{\text{Tetr.}} = 3,97 \text{ \AA}$ erhält man als Lagen für die Flächengitter-Interferenzen

$$(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)} = 0,146, \quad (\sin \vartheta/\lambda)_{(110)} = 0,252 \text{ usf.}$$

Diese Lagen, in Abb. 10 a durch die Pfeile ↓ markiert (Lagen der Flüssigkeits-Maxima = ↓), sind nach Tab. 5 c praktisch mit denen der Raumgitter-Interferenzen von Ge identisch. Weiter sei in Anlehnung an das Ge-Gitter angenommen, daß sich die Schichtpakete aus Doppelschichten mit den Anfangslagen (000) und ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$) aufbauen. In diesen Doppelschichten ist jedes Atom an drei nächste Nachbarn gebunden, sein vierter Nachbar liegt in der benachbarten Doppelschicht. Diese spezielle Atomanordnung führt in der Ge-Schmelze, offenbar durch den Vorgang der Gleitung begünstigt, zur Ausbildung von Schichtpaketen aus Doppelschichten und mit Flächengitter-Charakter. Damit ist bei Diskussion der Intensitätsverteilung des zu erwartenden Flächengitter-Diagrammes der Strukturfaktor S für die Doppelschicht mitzuberücksichtigen; er ergibt sich für die innersten Flächengitter-Interferenzen (100) und (110) zu $|S_{(100)}|^2 = 1 \cdot F_{\text{Ge}}^2$ und $|S_{(110)}|^2 = 4 \cdot F_{\text{Ge}}^2$. Bei gleicher Flächenhäufigkeit und bei Berücksichtigung des Atomformfaktors ist der Strukturfaktor für die (110)-Ebene etwa 3-mal⁷¹ so groß wie der für die (100)-Ebene. Dieses Ergebnis erklärt das starke Hervortreten der Flächengitter-Interferenz (110) bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,252$ und damit das Zurückbleiben der (100)-Flächengitter-Interferenz bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,146$ sowie die starke Verbreiterung und Verlagerung des I. Flüssigkeits-Maximums; andererseits beweist es das Vorliegen von Schichtpaketen aus Doppelschichten mit Flächengitter-Charakter in geschmolzenem Ge. Damit liegt in der Ge-Schmelze eine Überlagerung von Schicht-paket-Struktur mit Flächengitter-Charakter ($N_1 = 4$) und Flüssigkeits-Struktur ($N_1 = 12$) vor. Ein geringer Anteil an gestörter Raumgitter-Struktur ist nicht auszuschließen. Diese Überlagerung erklärt die von HENDUS³ beobachtete Atomzahl $N_1 = 8$ und den zu kleinen Atomabstand $r_1 = 2,70 \text{ \AA}$. Damit führt auch beim aufgeschmolzenen Ge die Deutung seiner Intensitätskurve zu einer Schichtpaket-Struktur wie beim geschmolzenen Bi, Sb und Sn, allerdings mit dem Unterschied, daß die Atomanordnung des betrachteten Flächengitters als Elementarbereich eine hexagonale Zelle besitzt. Wahrscheinlich ist auch die Streukurve von flüssigem Ga als Überlagerung von Schichtpaket- und Flüssigkeits-Struktur zu deuten.

Zusammenfassend sind in Tab. 5 b die bisherigen Ergebnisse bezüglich des Nebenmaximums in den Intensitätskurven von geschmolzenem Sn, Sb, Bi, Ga und Ge zusammengestellt. Hier sind lediglich die kürzesten

⁷¹ Berechnet man nach DEBYE⁵⁵ den Verlauf der Streukurve für die Ge-Doppelschicht, so ist für $N^* = 10$ (maximale Ausdehnung $\approx 8 \text{ \AA} \odot$) das erste und zweite Maximum von gleicher Höhe. Mit Ausdehnung des betrachteten Bereiches wird dieses Verhältnis kleiner.

Atomabstände aufgeführt, wie man sie nach der DEBYE-schen Interferenz-Theorie oder nach der Flächengitter-Vorstellung aus der jeweiligen Lage des Nebenmaximums errechnet. Bei Ge und Ga erhält man nach DEBYE⁵⁵ unmittelbar den kürzesten Gitterabstand. Weiter wurde bei Ge das Nebenmaximum der Streukurve bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,26$ in Anlehnung an die zugehörige Gitterstruktur als die (110)-Flächengitter-Interferenz eines Schichtpaketes mit hexagonaler Gitterzelle gedeutet (vgl. Tab. 5 b, letzte Spalte). Bei Sn, Sb und Bi führt indessen die Flächengitter-Vorstellung [Nebenmaximum = (110)-Flächengitter-Interferenz] zu einfach-kubischen Schicht-paketen⁷² z. Tl. mit Flächengitter-Charakter, dabei ist für Sn und Bi die Flächengitter-Kante $a_{\text{Flg.}}$ praktisch mit dem kürzesten Atomabstand des zugehörigen Gitters, das sich näherungsweise einfach-kubisch beschreiben läßt, identisch (vgl. Tab. 5 b). Bei Sb liegt die Kantenlänge $a_{\text{Flg.}}$, vielleicht wegen der stärkeren Abweichung des Sb-Gitters von der kubischen Struktur, zwischen den ersten beiden Gitterabständen⁷³. Eine Deutung der Streukurve von aufgeschmolzenem Sb und Bi nach Art von Schichtpaketen mit hexagonaler Gitterzelle und Flächengitter-Charakter wie bei geschmolzenem Ge steht nicht im Einklang mit dem experimentellen Befund. Hier ist offenbar die beobachtete einfach-kubische Struktur als Entzerrung des zugehörigen Gitters zu deuten.

Bei den Schichtpaketen handelt es sich keineswegs um eine feste, stabile Anordnung der Atome, sondern diese Atomgruppierungen bilden sich, je nach den vorliegenden Verhältnissen wie Temperatur-Unterschiede, innere Spannungen usf. als Momentanzustände in kleinsten Bereichen der Schmelze immer wieder von neuem heraus, um gleichzeitig an anderen Stellen zu verschwinden. Durch die homöopolare Bindung begünstigt, kommt es zur Ausbildung von Schichtpaketen; als Gleitebene treten hier die (001)- und mitunter auch die (110)-Ebene auf. Die möglichen Flächengitter-Interferenzen sind im letzten Falle (vgl. Anm.⁵⁰, danach muß sein $h = -k$ und $l = \text{beliebig}$): 001, 110, 111, 002, 112, 220, 003 usf.; d. h. sie liegen dichter beieinander, als wenn die (001)-Ebene Basis-Fläche ist.

Die Intensitätskurve von geschmolzenem In in Abb. 10 b besitzt bezüglich des I. Maximums wohl einen schwach unsymmetrischen, aber völlig ungestörten Verlauf, und zwar selbst in der Nähe des Schmelzpunktes (vgl. GAMERTSFELDER²⁰). In Abb. 10 b geben die eingezeichneten Pfeile ↓ bzw. ↓ wiederum die Lagen der Flüssigkeits-Maxima bzw. der (100)-Flächengitter-Interferenz an. Die gute Übereinstimmung bezüglich der Interferenz-Lagen zwischen Experiment und Berechnung und die geringfügige Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums (vgl. Tab. 1) gehen auch aus Tab. 6 her vor. Strukturmäßig gehört In zur unteren Gruppe der Tab. 1, der ungestörte Verlauf seiner Streukurve und die geringe Abweichung zwischen den $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ -

⁷² Aus der Atomverteilungskurve für geschmolzenes Sb schließen HENDUS und MÜLLER³⁹ ebenfalls auf eine einfach-kubische (räumliche) Struktur, allerdings mit $a_{\text{kub.}} = 3,12 \text{ \AA}$.

⁷³ Bei Sb ist: $r_1 = 2,87 \text{ \AA}$, $r_{K_1} = 3,37 \text{ \AA}$ und $r_2 = 4,27 \text{ \AA}$; bei Bi: $r_1 = 3,10 \text{ \AA}$, $r_{K_1} = 3,47 \text{ \AA}$ und $r_2 = 4,53 \text{ \AA}$.

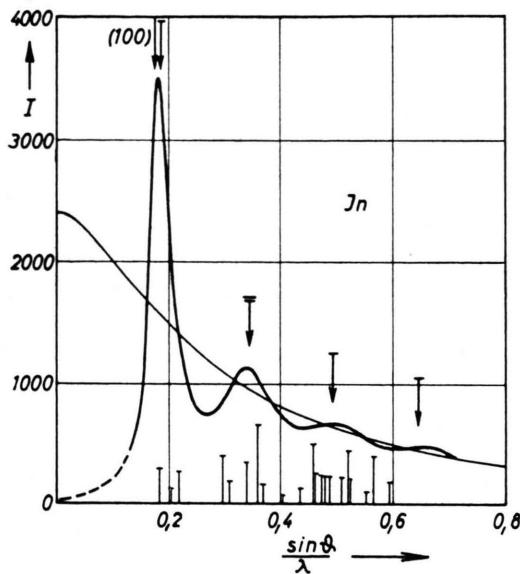


Abb. 10 b. Intensitätskurve von geschmolzenem In.
 ↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
 ↓ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$ nach GAMERTS- FELDER ²⁰	$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$ nach GLOCKER u. HENDUS ²²	$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{Fl.}}$ berechnet aus dem II. Maximum
160°C	390°C	165°C
0,179	0,177	0,181
0,335	0,335	0,340
0,50	0,49	0,495
—	—	≈ 0,667
		0,186
		0,337 ⁵ *
		0,490
		0,643

* Berechnung zugrunde gelegter Wert.

Tab. 6. Experimentelle und berechnete Lagen für die Intensitäts-Maxima bei geschmolzenem In.

und $(\sin \vartheta_I / \lambda)_{\text{ber.}}$ -Werten verlangen aber seine Einordnung in die obere Elementen-Gruppe. Die Besprechung der Intensitätskurve von aufgeschmolzenem In erfolgt daher zusammen mit den Elementen der oberen Gruppe.

d) Blei

Die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums in der Streukurve der unteren Elementen-Gruppe

²⁴ Es sei bemerkt, daß jetzt im Gegensatz zum vorangegangenen einfach-kubischen Falle $a_{\text{hex.}}^{\text{Flg.}} = a_H = r_1$ ist mit r_1 als kürzestem Atomabstand bei dichtester Packung der Atome. Die Berechnung der Lage der Flächengitter-Interferenzen mit der (111)_{kub.}-Ebene als Basis wird wesentlich erleichtert, wenn man beachtet, daß bei hexagonaler Indizierung die (111)-Ebene des flächenzentriert-kubischen Gitters in die (001)_{hex.}-Ebene übergeht. Man hat also in bekannter

der Tab. 1 kommt durch die Existenz von Schichtpaketen zustande. Ist eine solche Paketbildung mit z. Tl. Flächengitter-Charakter auch in den Metallschmelzen der oberen Gruppe vorhanden?

In flächenzentriert-kubischen bzw. hexagonalen Gittern ist die (111)- bzw. (001)-Ebene die am dichtesten belegte Ebene. Falls in den Schmelzen dieser Metalle Flächengitter bzw. Schichtpakete vorkommen, dann bauen sich diese sicherlich aus (111)-bzw. (001)-Ebenen z. Tl. mit beliebiger Parallel-Verschiebung auf. Hinsichtlich des zu erwartenden Beugungsdiagrammes hat man auch hier wieder zu unterscheiden zwischen den Raumgitter- und Flächengitter-⁷⁴-Interferenzen der Schichtpakete und den Flüssigkeits-Interferenzen des statistischen Kugelmodells. Unter welchen Winkeln treten jetzt diese drei verschiedenen Interferenzen auf? Für die Raumgitter-Interferenz (111)_{kub.} bzw. (002)_{hex.} und die Flächengitter-Interferenz (100)_{hex.} gilt (vgl. auch die Anm.^{40, 50})

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(hkl)}^{\text{Rg.}} &= \frac{1}{2 d_{(111)\text{kub.}}} = \frac{1}{2 d_{(002)\text{hex.}}} = \frac{\sqrt{3}}{2 a_K} \\ &= \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{a_H} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{r_1} = 0,613 \frac{1}{r_1} \approx \frac{\sin \vartheta_I}{\lambda} = 0,615 \frac{1}{r_1} \end{aligned}$$

und

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)\text{hex.}}^{\text{Flg.}} = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_H} = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_1} = 0,577 \frac{1}{r_1}$$

mit $a_K = a_H \sqrt{2}$ und $a_H = r_1$. Danach fällt die (002)_{hex.}-Raumgitter-Interferenz⁷⁵ praktisch mit dem I. Flüssigkeits-Maximum zusammen; die Flächengitter-Interferenz (100)_{hex.} ist dagegen geringfügig gegenüber der (002)_{hex.}-Raumgitter-Interferenz bzw. dem I. Flüssigkeits-Maximum nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta / \lambda$ -Werte verschoben. Der Abstand der beiden Interferenzen beträgt

$$\Delta (\sin \vartheta / \lambda) = 0,06 \sin \vartheta_I / \lambda.$$

Für die Winkellage der drei Interferenz-Maxima gilt somit (vgl. die entsprechende Beziehung auf S. 910)

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(100)}^{\text{Flg.}} < \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{(002)}^{\text{Rg.}} \approx \frac{\sin \vartheta_I}{\lambda} = 0,615 \frac{1}{r_1}.$$

Weise die Lagen der Flächengitter-Interferenzen $(hk0)$ _{hex.} für die Basisfläche (001)_{hex.} zu bestimmen.

⁷⁵ Die Raumgitter-Interferenz (001)_{hex.} ist bei hexagonaler Atomanordnung nicht möglich. Die Raumgitter-Interferenzen $(hk0)$ _{hex.} besitzen die gleichen Winkellagen wie die Flächengitter-Interferenzen $(hk0)$, lediglich die Intensitäts-Verteilung ist verschieden.

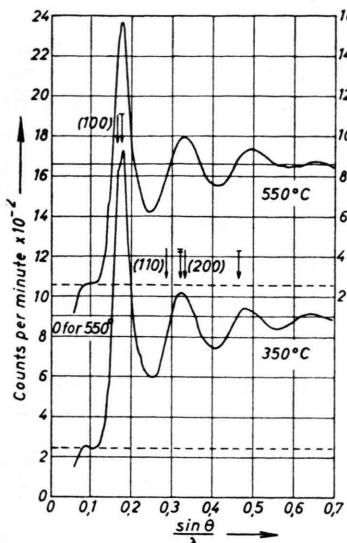


Abb. 11 a. Intensitätskurven von geschmolzenem Pb bei 350 und 550 °C (Neutronen-Beugungsaufnahme).

\downarrow = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,

\downarrow = berechnete Lagen der Flächengitter-Interferenzen (100), (110) und (200).

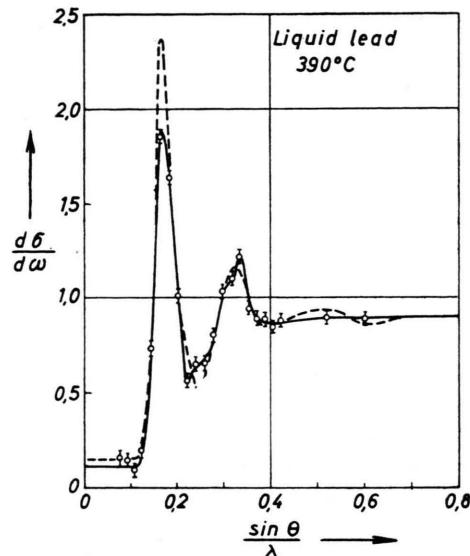


Abb. 11 b. Intensitätskurven von geschmolzenem Pb bei 390 °C (Neutronen-Beugungsaufnahme).

Lagen der Maxima in der Intensitätskurve						Autoren s. Anm.-Nr.
$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$	375°C	0,174	0,321	0,471	$\approx 0,607$	23,3
	390°C —	0,165	0,332	—	—	24
	390°C ---	0,165	0,321	$\approx 0,514$	—	
	350°C	0,180	0,325	0,485	0,65	11
	550°C	0,175	0,330	0,490	0,65	
$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{\text{Fl.}}^{\text{ber.}}$		0,176	0,321	0,465	0,609	Berechnung mit $r_1 = 3,49$
$\left(\frac{\sin \vartheta_p}{\lambda}\right)_{(hk0)}^{\text{Flg.}} \text{ ber.}$		(100) 0,165	(110) 0,286	(200) 0,331	(210) 0,438	

Tab. 7. Experimentelle und berechnete Lagen für die Intensitäts-Maxima und für die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) bei geschmolzenem Pb.

Der Unterschied in den Lagen der Interferenz-Maxima ist hier sehr gering (vgl. dagegen die Tab. 2, 3, 5 u. a.).

Zur Prüfung des obigen Befundes seien in Abb. 11 a zwei Intensitätskurven von geschmolzenem Pb (Schmelzpunkt = 327,4 °C) betrachtet; sie wurden ebenfalls von SHARRAH und SMITH¹¹ durch Neutronenbeugung mit $\lambda = 1,16 \text{ \AA}$ bei 350 und 550 °C erhalten. Die eingezeichneten Pfeile \downarrow bzw. \downarrow bedeuten die mit $r_1 = 3,49 \text{ \AA}$ berechneten Interferenz-Lagen für die Kugelmodell- bzw. für die Flächengitter-Struktur. Diese Lagen sind in Tab. 7 zusammengestellt. Experiment⁷⁶ und Berechnung stimmen

nach Abb. 11 a und Tab. 7 bestens miteinander überein. In der unteren Streukurve (350 °C-Kurve) der Abb. 11 a zeichnet sich links vom 1. Maximum der dichtesten Atompackung durch einen leichten Knick im Kurvenverlauf die Flächengitter-Interferenz (100) ab, und zwar im verlangten Winkelabstand $\Delta(\sin \vartheta/\lambda) = 0,06 \sin \vartheta_1/\lambda$ vom 1. Maximum. Auch die (110)-Flächengitter-Interferenz

⁷⁶ Die Neutronen-Beugungsaufnahmen der Abb. 8, 11 und 14 d lassen den Flächengitter-Charakter weit deutlicher erkennen als die entsprechenden RÖNTGEN-Aufnahmen, sicherlich wegen der Konstanz des Atomformfaktors; zudem sind es Durchstrahlungs-Aufnahmen, die bei weit günstigeren Aufnahme-Bedingungen erhalten wurden.

bleibt nicht ohne Einfluß auf das Streudiagramm. So zeigt die untere Kurve (350°C -Kurve) bei einem Vergleich mit der oberen Kurve (550°C -Kurve) eine allerdings geringfügige Verschiebung des II. Maximums nach kleinen $\sin\vartheta/\lambda$ -Werten (vgl. auch Tab. 7). Die Gleitung der Atome führt hier zu Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter und mit der $(111)_{\text{kub.}}$ - bzw. $(001)_{\text{hex.}}$ -Ebene als Gleitebene. Mit wachsender Temperatur ist, wie die obere Kurve in Abb. 11 a zeigt, die (100) -Flächengitter-Interferenz nicht mehr zu beobachten. Diese Interferenz bleibt aber ähnlich wie bei geschmolzenem Bi (vgl. Abb. 8 a, obere Kurve) weiterhin im Spiel; sie hebt das I. Flüssigkeits-Maximum zur beobachteten Höhe an. Selbst bei Pb scheint erst bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt die Atomverteilung allein durch das statistische Kugelmodell bestimmt zu sein.

Eine Abschätzung des Verhältnisses von Schichtpaket- zu Flüssigkeits-Struktur in geschmolzenem Pb ist sehr schwierig, und zwar wegen des geringen Winkelabstandes der (100) -Flächengitter-Interferenz vom I. Flüssigkeits-Maximum, ganz besonders aber wegen des Zusammenfallens der Raumgitter-Interferenz (002) der Schichtpakete mit dem I. Flüssigkeits-Maximum und nicht zuletzt wegen der z. Tl. geringen Abweichung der beobachteten Atomzahl⁷⁷ N_1 von der bei dichtester Kugelpackung (vgl. Tab. 1).

Die Neutronen-Beugungsversuche von CHAMBERLAIN²⁴ an aufgeschmolzenem Pb bestätigen die obigen Ergebnisse. In Abb. 11 b sind zwei Streukurven von flüssigem Pb, die bei 390°C erhalten wurden, wiedergegeben. Auffallend ist auch hier wie bei flüssigem Bi der unterschiedliche Kurvenverlauf trotz gleicher Untersuchungs-Temperatur. Die ausgezogene Kurve zeigt bei $\sin\vartheta/\lambda = 0,332$ ein recht scharfes Maximum. Aus Tab. 7, in welche die beobachteten und berechneten Lagen der Flüssigkeits-Maxima sowie die der berechneten Flächengitter-Interferenzen $(hk0)$ eingetragen sind, ersieht man, daß das ausgeprägte Maximum der Flächengitter-Interferenz (200) zuzuordnen ist. Die gestrichelte Kurve zeigt indessen bei $\sin\vartheta/\lambda = 0,321$ ein breites Maximum, das bei gleicher Winkellage wie bei HENDUS³ offenbar der Atomanordnung des statistischen Kugelmodells mit $r_1 = 3,49 \text{ \AA}$ zugeschrieben werden muß. Das I. Maximum beider Streukurven bei $\sin\vartheta/\lambda = 0,165$

stimmt dagegen bezüglich seiner Lage mit der der Flächengitter-Interferenz (100) überein. Bei einem Vergleich der Intensitätskurven von HENDUS³ und CHAMBERLAIN²⁴ zeichnet sich bei CHAMBERLAIN²⁴ der Flächengitter-Charakter am stärksten ab. Hier wird die Lage des I. Maximums vornehmlich von der (100) -Flächengitter-Interferenz mit $\sin\vartheta/\lambda = 0,165$ festgelegt.

Abweichend von der unteren Elementen-Gruppe der Tab. 1 beträgt bei der oberen der Abstand der (100) -Flächengitter-Interferenz vom I. Flüssigkeits-Maximum bzw. von der Raumgitter-Interferenz (002) jeweils etwa 6% des $\sin\vartheta/\lambda$ -Wertes. Dabei sind nach S. 916 die Lagen dieser drei Interferenzen allein durch den kürzesten Atomabstand $r_1 = a_H$ festgelegt. Hier läßt sich die Winkellage für die (100) -Flächengitter-Interferenz (innerste Grenzlage) leicht angeben, natürlich auch die des I. Flüssigkeits-Maximums (äußerste Grenzlage). Wie die obere Gruppe in Tab. 1 (vgl. Spalte 3 mit 7) zeigt, wird die innerste Grenzlage bei den neueren Untersuchungen an flüssigem Pb und Hg erreicht. Nicht ganz so einfach sind die Verhältnisse bezüglich der Lage der verschiedenen Interferenzen bei der unteren Gruppe der Tab. 1. Die unterschiedliche Lage der (100) -Flächengitter-Interferenz gegenüber dem I. Flüssigkeits-Maximum ist es, welche die verschieden große Verlagerung des I. Maximums in den Streukurven der beiden Elementen-Gruppen bedingt. Die Verschiebung ist also in beiden Fällen vorhanden, nur ist sie verschieden groß.

Für das Vorliegen von Flächengittern bzw. von Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter sprechen die folgenden Punkte:

1. Auftreten der Flächengitter-Interferenzen (100) , (110) u. a., evtl. mit steilem Intensitätsabfall,
2. Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums,
3. Erniedrigung der Atomzahl N_1 und
4. Beitrag der Flächengitter-Interferenz (100) zum I. Flüssigkeits-Maximum, insbesondere zu dessen Form, Schärfe und Höhe (vgl. Abb. 14 c).

Punkt 1. entfällt bei zu unterschiedlicher Größe der Flächengitterbereiche sowie bei zu großer Dicke der Schichtpakete. Im letzten Falle bleibt aber bei den Elementen der unteren Gruppe die mitunter recht beträchtliche Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums wegen des Auftretens der Raumgitter-Interferenz (001) bestehen. Bei den Elementen der oberen Gruppe mit ihrer hexagonalen Paket-Struktur scheiden die Kriterien 1 bis 3 von vornherein meistens

⁷⁷ Wegen der sehr geringen Ausdehnung der Schichtpakete ist die Koordinationszahl N_1 trotz dichtester Packung der Atome kleiner als 12.

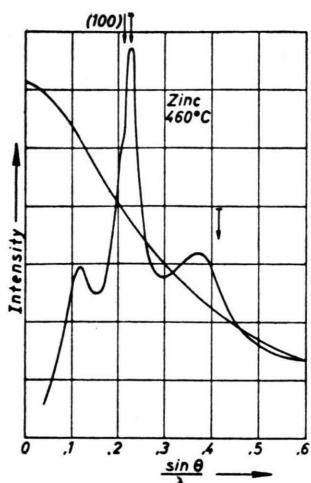


Abb. 12. Intensitätskurve von geschmolzenem Zn.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
↓ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

aus. Wohl ist in den Streukurven von flüssigem Pb, Zn und Hg (vgl. die Abb. 11 a, untere Kurve, 12 und 14 d) die Flächengitter-Interferenz (100)_{hex.} noch gut zu erkennen; sobald aber die Auflösung nicht ausreicht⁷⁸ — die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums ist hier sehr gering — oder die Schichtpakete von zu unterschiedlicher Größe sind, entfällt die Erkennbarkeit der Flächengitter-Interferenzen. Als einziger Hinweis für das Vorliegen einer Schichtpaket-Bildung bleibt dann die dominierende Höhe und Schärfe des 1. Maximums. Man sieht also, daß es bei den Elementen der oberen Gruppe unvergleichbar schwieriger ist, in deren Schmelzen an Hand ihres Streubildes eine Schichtpaket-Bildung der verlangten Art nachzuweisen.

e) Zink und Cadmium

In der Streukurve von geschmolzenem Zn (Schmelzpunkt = 419,4 °C), das von GAMERTSFELDER²⁰ bei 460 °C untersucht wurde, ist, wie bereits erwähnt, das I. Maximum der dichtensten Atompackung durch Oxyd-Bildung kaum gestört (vgl. Tab. 1, Spalte 3 mit 7). Diesem Maximum ist nach Abb. 12 ein kleines Maximum im Abstand $\Delta(\sin \vartheta/\lambda) \approx 0,06 \cdot \sin \vartheta_1/\lambda$ vorgelagert. In diesem Maximum spiegelt sich auch hier die Flächengitter-Struktur der Zn-Schmelze wieder; denn das kleine Maximum ist wie bei flüssigem Pb in Abb. 11 a als (100)-Flächengitter-Interferenz zu deuten. Darauf liegen in der Zn-Schmelze wegen des Abgleitens der Atome auf dichtest belegten Ebenen Schichtpakete

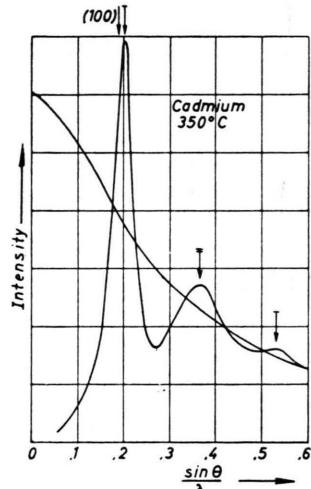


Abb. 13. Intensitätskurve von geschmolzenem Cd.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
↓ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

aus (001)-Ebenen mit Flächengitter-Charakter vor. Die in den Abb. 12 und 13 (flüssiges Cd) eingezeichneten Pfeile ↓ bzw. ↓ geben die Lagen für die Flüssigkeits-Maxima des statistischen Kugelmodells bzw. für die Flächengitter-Interferenz (100) an.

Geschmolzenes Cd (Schmelzpunkt = 321 °C) wurde ebenfalls von GAMERTSFELDER²⁰ bei 350 °C untersucht. Nach Tab. 1 (vgl. Spalte 3 mit 6 bzw. 7) besteht hier kaum ein Unterschied in den experimentellen und berechneten Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$ und $\sin \vartheta_I/\lambda$. Weiter zeichnen sich in der Intensitätskurve der Abb. 13 keinerlei Flächengitter-Interferenzen ab; dennoch könnte auch bei Cd wie bei Bi (vgl. Abb. 8 a, obere Kurve) das I. Flüssigkeits-Maximum durch die (100)-Interferenz von Flächengittern mit unterschiedlicher Größe, sowie durch die (002)-Raumgitter-Interferenz von Schichtpaketen mit zu großer Dicke verstärkt sein. Die Höhe dieses Maximums ist etwa von gleicher Größe wie die des I. Maximums von aufgeschmolzenem Zn mit seiner ausgeprägten Flächengitter-Struktur (vgl. Abb. 12). Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim geschmolzenen Tl (Schmelzpunkt = 302,5 °C), das von HENDUS³ bei 375 °C untersucht wurde (vgl. Tab. 1). Das mitunter beobachtete Fehlen von Flächengitter-Interferenzen bei der oberen Gruppe in Tab. 1 schließt ähnlich wie bei Bi (vgl. Abb. 8 a, obere Kurve) bzw. Sb (vgl. Abb. 9) — hier ist wenigstens noch eine deutliche Überlagerung bzw. Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums festzustellen — das Vorhandensein einer Paketstruktur selbst mit Flächengitter-Charakter nicht aus.

f) Quecksilber

Die Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen an flüssigem Hg sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Versuche von RICHTER und HANDTMANN³³ an Hg (Er-

⁷⁸ Vgl. als Beispiel das geschmolzene Pb nach HENDUS³.

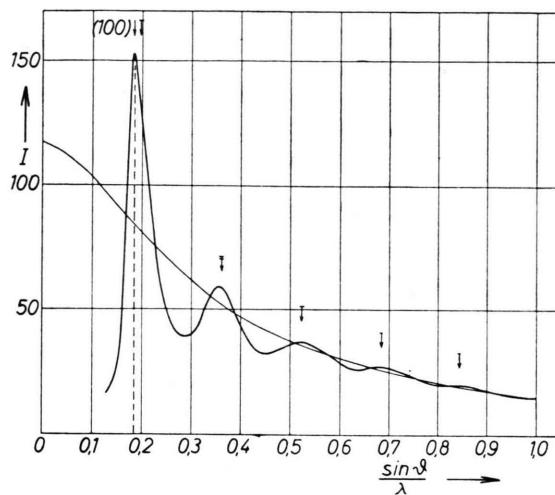


Abb. 14 a. Intensitätskurve von flüssigem Hg.

↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,

↔ = berechnete Lage der Flächengitter-Interferenz (100).

starrungspunkt = $-38,8^{\circ}\text{C}$) wurden bei 18 und -38°C nach dem Zählrohr-Goniometer-Verfahren mit gebogenem Quarzkristall in asymmetrischer Anordnung (vgl. FROHNMEYER und RICHTER⁷⁹) zur Monochromatisierung der verwandten Cu- und Mo-Strahlung durchgeführt. Bei beiden Temperaturen wurde die gleiche Streukurve erhalten. Die korrigierte und auf die Atomformfaktor-Werte normierte Intensitätskurve ist in Abb. 14 a wiedergegeben. Die eingezeichneten Pfeile ↓ bzw. ↔ markieren die berechneten Lagen für die Flüssigkeits-Maxima bzw. für die Flächengitter-Interferenz (100). Bezuglich der Lage der Flüssigkeits-Maxima, ausgenommen das I. Maximum, besteht eine recht gute Übereinstimmung⁸⁰ zwischen den beobachteten und berechneten Lagen.

Die aus der RÖNTGEN-Streukurve unmittelbar und durch FOURIER-Analyse erhaltenen charakteristischen Größen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es seien zunächst die aus dem II. Maximum der Intensitätskurve gewonnenen Zahlenwerte betrachtet. Nach oben findet man als kürzesten Atomabstand $r_1 = 3,12 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit dem Atomradius für Hg bei Zwölfer-Koordination $a_{12}^* = 1,55 \text{ \AA}$. Für die

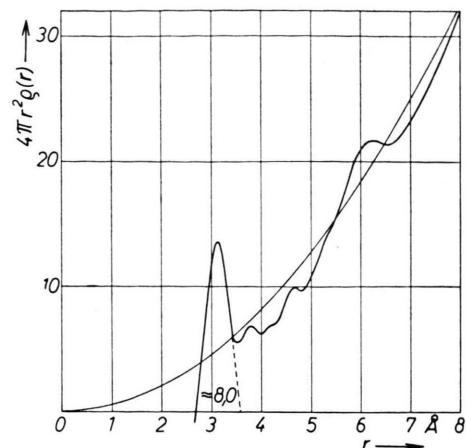


Abb. 14 b. Atomverteilungskurve von flüssigem Hg.

Lage des I. Flüssigkeits-Maximums errechnet man $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}} = 0,197$ (vgl. Tab. 1, Spalte 6), in guter Übereinstimmung mit dem aus der Zwölfer-Koordination berechneten Wert $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}} = 0,196$ (vgl. Tab. 1, Spalte 7) und mit den $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werten, wie man sie aus dem II. Maximum der Streukurven anderer Autoren erhält. Das I. Maximum der Intensitätskurve in Abb. 14 a wird dagegen in Übereinstimmung mit PRINS²⁹, HENDUS³², JENNINGS³⁴ sowie SMALLMAN und FROST³⁵ bei $\sin \vartheta_1/\lambda \approx 0,185$ beobachtet; es ist gegenüber dem aus dem II. Maximum berechneten Wert von $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,197$ wiederum nach der Seite der kleinen Winkelwerte verschoben. Die Verschiebung beträgt praktisch 6% des $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wertes. Dieses Ergebnis spricht sehr für eine ausgeprägte Schichtpaket-Struktur mit Flächengitter-Charakter und dichtester Atompackung in flüssigem Hg. Hierauf deutet auch der steile Abfall des I. Maximums (vgl. Abb. 14 a) nach der Seite der kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte hin sowie der allmähliche und damit asymmetrische Intensitätsabfall auf der Gegenseite. Danach liegen im flüssigen Hg des untersuchten Temperaturbereiches neben der Flüssigkeits-Struktur Schichtpakte aus (001)-Ebenen mit Flächengitter-Charakter vor. Die Zusammenstellung der Hg-Werte in Tab. 1 zeigt, wie mit zunehmender Meßgenauigkeit der aus dem II. Maximum berech-

⁷⁹ G. FROHNMEYER u. H. RICHTER, Naturwiss. **42**, 256 [1955].

⁸⁰ Mitunter beobachtet man, daß die höheren Maxima geringfügig nach größeren $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten verschoben sind (vgl. die Tab. 2, 3, 6, 7 und 9 a). Dieser Befund ist z. Tl. durch den Atomformfaktor verursacht. Bei Elimination seines Einflusses bleibt die Lage des I. Maximums praktisch un-

verändert, dagegen werden die der weiteren Maxima, insbesondere des II. Flüssigkeits-Maximums geringfügig nach größeren Winkelwerten verlagert. Hierdurch wird eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung erreicht.

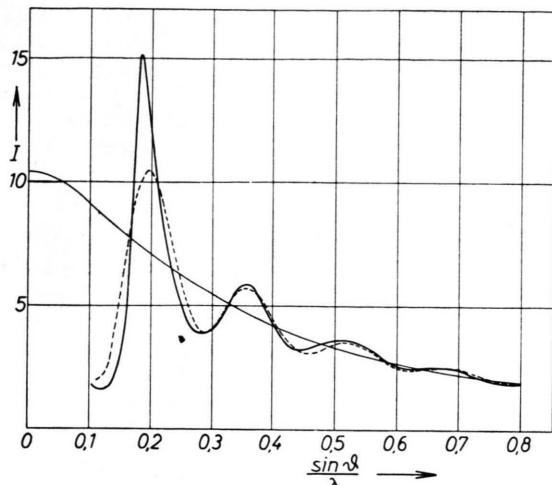


Abb. 14 c. Überlagerung von Flüssigkeits- und Paket-Struktur im 1. Maximum der Intensitätskurve von flüssigem Hg.

nete $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert bzw. der experimentelle Wert von $\sin \vartheta_1/\lambda$ immer weniger um den oberen Extremwert $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,196$ (vgl. Tab. 1, Spalte 6 mit 7) bzw. um den unteren Extremwert

$$(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}^{\text{Min.}} = (\sin \vartheta_1/\lambda)_{(100)}^{\text{Fig.}} = 0,185$$

streuen (vgl. Spalte 3 und in diesem Zusammenhang auch die Pb-Werte der Tab. 1, Spalte 3, 6 und 7).

Es seien jetzt die Ergebnisse der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von flüssigem Hg nach RICHTER und HANDTMANN³³ betrachtet. Die Abszisse des ersten Maximums bei $r_1 = 3,12 \text{ \AA}$ in der Atomverteilungskurve der Abb. 14 b entspricht dem kürzesten Atomabstand in flüssigem Hg. In diesem Abstand findet man etwa 8 Atome vor. Die kleinen, ausgeprägten Maxima bei $r \approx 3,80 \text{ \AA}$ und $r \approx 4,70 \text{ \AA}$ sind Nebenmaxima. Bei $r = r_1 \sqrt{3} = 5,40 \text{ \AA}$ und $r = 2r_1 = 6,24 \text{ \AA}$ zeichnen sich zwei breite Maxima ab; ihre Abszissenwerte lassen sich mit $r_1 = a_H = 3,12 \text{ \AA}$ als die Atomabstände eines Sechser-Ringes deuten. In flüssigem Hg liegen offenbar Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter und der $(111)_{\text{rhboedr.}}$ - bzw. $(001)_{\text{hex.}}$ -Ebene des Hg-Gitters als Basis vor, allerdings mit $r_1 = 3,12 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand (entsprechender Gitterwert $r_2 = 3,463 \text{ \AA}$, kürzester Gitterabstand $r_1 = 2,999 \text{ \AA}$, vgl. WOLF⁸¹ sowie MEHL und BARRETT⁸²). Daneben scheint sich in Abb. 14 b auch die

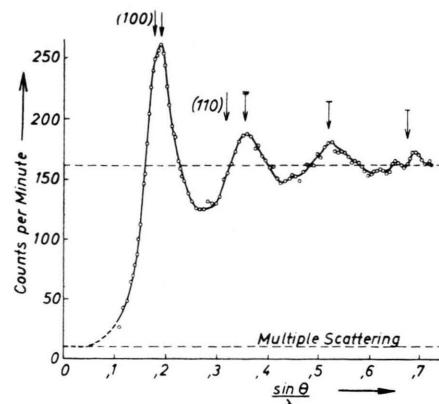


Abb. 14 d. Intensitätskurve von flüssigem Hg (Neutronen-Beugungsaufnahme).

\downarrow = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,
 \downarrow = berechnete Lagen der Flächengitter-Interferenzen (100) und (110).

Beim 1. Maximum hat der rechte Pfeil versehentlich keinen Querstrich.

Atomanordnung des statistischen Kugel-Modells abzuzeichnen, und zwar in einem nur sehr schwach ange deuteten Maximum bei $r = r_1 \sqrt{2} = 4,42 \text{ \AA}$. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei geschmolzenem Bi (vgl. SHARRAH und SMITH¹¹, Abb. 2 b).

Wie oben ausgeführt wurde, setzt sich die Streukurve einatomiger Metallschmelzen aus den Beiträgen der Kugelmodell-Anordnung (Flüssigkeits-Struktur) und der Schichtpakete zusammen. Der Streubetrag der Schichtpakete beschränkt sich vornehmlich auf das I. Flüssigkeits-Maximum, d. h. der Verlauf der Intensitätskurve außerhalb des I. Maximums wird praktisch von der Kugelmodell-Anordnung, also von der Funktion $\sin k s r_1 / k s r_1$ bestimmt. Berechnet man nach ihr und mit $(r_1)_{\text{Hg}} = 3,12 \text{ \AA}$ in erster Näherung die Streukurve für flüssiges Hg und gleicht sie nach Berücksichtigung des Temperatur-Faktors bei großen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten an die experimentelle Intensitätskurve an, so erhält man das Diagramm der Abb. 14 c; hierin bedeutet die ausgezogene Kurve die experimentell gefundene Intensitätsverteilung für flüssiges Hg und die gestrichelte die berechnete Streukurve für das Kugelmodell. Man sieht, daß das 1. Maximum der Hg-Kurve durch Überlagerung der Streubeiträge von Flüssigkeits- und Paket-Struktur zustande kommt. Dabei ergibt sich der Streuanteil der Paket-Struktur als Differenzbetrag der gestrichelten Kurve von der ausgezogenen Kurve. Außerhalb des 1. Maximums wird der Intensitäts-

⁸¹ M. WOLF, Z. Phys. **53**, 72 [1929].

⁸² R. F. MEHL u. C. S. BARRETT, Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 225 [1929]. — C. S. BARRETT, Acta Cryst. **10**, 58 [1957].

verlauf in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment allein vom Flüssigkeits-Modell bestimmt. Weiter ist die verschiedene Lage des innersten Maximums [$(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ - und $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte] bei der Streukurven deutlich zu erkennen. Aus dem Unterschied des Flächeninhaltes beider Kurven oberhalb der F^2 -Kurve und im Bereich des innersten Maximums ermittelt man in erster Näherung als Verhältnis von Paket- zu Flüssigkeits-Struktur den Wert 1 : 2, also einen Wert, der auch hier zeigt, daß die Paket-Struktur einen beachtlichen Anteil in der Schmelze ausmacht.

Als einzige Untersuchung mit Neutronenstrahlen an flüssigem Hg liegt die von VINEYARD³⁶ vor. Die Streukurve in Abb. 14 d zeigt bei $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,184$ ähnlich wie die von flüssigem Pb (vgl. Abb. 11 a, untere Kurve) eine deutliche Störung im Kurvenverlauf, welche durch die (100)-Flächengitter-Interferenz (\downarrow) verursacht ist. Diese Interferenz verlagert das I. Flüssigkeits-Maximum (\downarrow) der dichtesten Atompackung mit $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,196$ (vgl. Tab. 1, Spalte 7) nach einem kleineren $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert [$(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,194$], während man aus dem II. Maximum in sehr guter Übereinstimmung mit $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,196$ den Wert $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}} = 0,198$ erhält. Abb. 14 d stellt damit einen unmittelbaren Beweis für die oben geforderte Struktur des flüssigen Hg dar.

Das geschmolzene In (Schmelzpunkt = 156,4 °C) wurde von HENDUS³ und GAMERTSFELDER²⁰ bei ≈ 160 und 390 °C untersucht. Die Streukurve von flüssigem In nach HENDUS³ in Abb. 10 b zeigt bei genauer Betrachtung einen schwach unsymmetrischen Verlauf ähnlich wie die von flüssigem Hg. Diese Unsymmetrie wird nach GAMERTSFELDER²⁰ mit steigender Temperatur schwächer. Offenbar hat man es im geschmolzenen In mit einem Nebeneinander von Flüssigkeits- und Flächengitter-Struktur zu tun. Der kürzeste (mittlere) Atomabstand $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$, wie man ihn aus den Streukurven von GAMERTSFELDER²⁰ und HENDUS³ errechnet, ist nach Tab. 1 mit dem aus der Literatur bekannten Atomradius für Zwölfer-Koordination in guter Übereinstimmung. Nach dieser Tabelle ist die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums gering ($< 6\%$). Wegen dieser geringen Verschiebung und des Fehlens von Nebenmaxima gehört das flüssige In zur oberen Elementen-Gruppe der Tab. 1, d. h. zur Gruppe mit Schichtpaketen mit dichtester Atompackung. Danach geht beim Aufschmelzen der homöopolare Bindungsanteil des kristallinen In verloren, so daß sich bezüglich der Flüssigkeits-Struktur jedes Atom nach Art der dichtesten Kugelpackung mit der geometrisch größtmöglichen Anzahl von Atomen umgibt. Das gleichzeitige Vorhandensein einer Flächengitter-Struktur setzt aber die beobachtete Atom-

zahl auf $N_1 = 8$ bis 9 herab. Hg und In stehen am Übergang zwischen den beiden Gruppen der Tab. 1; dabei ist im flüssigen Hg wegen der größeren Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums, der größeren Unsymmetrie des I. Maximums und wegen der kleineren Atomzahl $N_1 = 7$ bis 8 die Flächengitter-Struktur ausgeprägter als beim aufgeschmolzenen In.

g) Alkali-Metalle

Zu der oberen Elementen-Gruppe in Tab. 1 gehören auch die Alkali-Metalle. In Abb. 15 ist als Beispiel die Intensitätskurve von geschmolzenem Na wiedergegeben (Schmelzpunkt = 97,7 °C). Wieder geben die Pfeile \downarrow die berechneten Lagen für die Flüssigkeits-Maxima an. Die Höhe des I. Maximums ist leicht dominierend. Ein merklicher Unterschied in den Interferenz-Lagen, insbesondere in den $\sin \vartheta_1/\lambda$ - bzw. $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten, wie sie vom Experiment und der Berechnung geliefert werden,

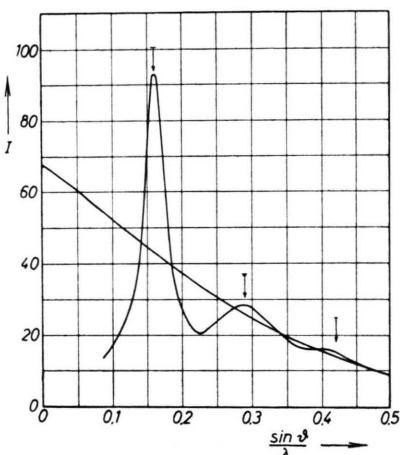


Abb. 15. Intensitätskurve von geschmolzenem Na bei 100 °C.
 \downarrow = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima.

ist nach Tab. 1 nicht festzustellen, vielmehr ist hier die Übereinstimmung überraschend gut. Für das Vorliegen von Flächengitter-Interferenzen bestehen somit keine unmittelbaren Anhaltspunkte. Weitere sehr genaue Intensitätsmessungen sind besonders bezüglich der beobachteten Atomzahlen notwendig.

Wollte man in den Alkali-Schmelzen eine gitterähnliche Anordnung der Atome mit Achter-Koordination zulassen, so ist dieser Fall nach Abb. 7 auch bezüglich einer eventuellen Schichtpaket-Bildung aus (110)-Ebenen mit oder ohne Flächengitter-Charakter auszuschließen. Für das flüssige Na als Beispiel ist nämlich $(\sin \vartheta/\lambda)_{(100)}^{\text{Flg.}} = 0,116$ und nach Anm. ⁴⁰:

$$(\sin \vartheta/\lambda)_{(110)}^{\text{Flg.}} = (\sin \vartheta/\lambda)_{(110)}^{\text{Rg.}} \approx (\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}^8 = 0,164,$$

nach Tab. 1 ist aber $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}^{12} = 0,159$.

Nach Abb. 7 besitzen die Alkali-Metalle in ihren Schmelzen eine Zwölfer-Koordination. Der gleiche Be-

Alkali-Metalle	$(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda})_{\text{exp.}}$	$(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda})_{\text{ber. aus dem II. Max.}}$	$(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda})_{\text{ber. f\"ur 12er-Koord.}}$	$(\frac{\sin \vartheta_1}{\lambda})_{\text{ber. f\"ur 8er-Koord.}}$
Li	0,195	0,195	0,195	0,201
Na	0,155	0,155	0,159	0,164
	0,161	0,160		
K	0,129	—	0,129	0,133
Rb	0,130	0,129		
Cs	0,111	—	0,112	0,117

Tab. 8. Vergleich der experimentellen bzw. der aus dem II. Maximum berechneten Werte von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ bzw. $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{II. Max.}}$ mit den $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werten für Zwölfer- und Achter-Koordination.

fund geht auch aus Tab. 8 hervor. Hier sind die berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte⁸³ für Zwölfer- und Achter-Koordination neben den experimentellen Werten von $\sin \vartheta_1/\lambda$ und den aus dem II. Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werten (vgl. Tab. 1) eingetragen. Abgesehen von dem älteren Wert von RANDALL und ROOKSBY²⁵ für Na mit $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,166$ sind die $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{ber.}}$ -Werte für Zwölfer-Koordination mit den Werten von $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ und $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{II. Max.}}$ im besten Einklang, während die der Achter-Koordination eine starke Abweichung zwischen Experiment und Berechnung erkennen lassen; sie liegen insgesamt zu hoch. Mit Tab. 8 ist das Ergebnis der Abb. 7 wenigstens für die Alkali-Metalle bezüglich beider Koordinationsarten auch zahlenmäßig belegt.

Vergleicht man die Volumen-Änderung ΔV der Elemente am Schmelzpunkt miteinander, so stellt man fest, daß diese Änderung bei den Alkali-Metallen Li, Na usf. ($\Delta V = 1,5$ bis $2,5\%$) besonders gering ist im Gegensatz zu der bei den ausgesprochenen Metallen wie Au, Ag, Cu u. a. mit $\Delta V = 5,2$ bis $4,1\%$ (vgl. BORELIUS⁸⁴ sowie UBBELOHDE⁸⁵). Die geringe Volumen-Änderung ΔV bei den Alkali-Metallen erklärt sich durch den Übergang von der Achter- zur Zwölfer-Koordination beim Schmelzvorgang.

h) Gold und Aluminium

Als einzige Untersuchung an aufgeschmolzenem Au (Schmelzpunkt = 1063°C) liegt die von HENDUS³ vor. HENDUS hat das flüssige Au bei etwa 1100°C untersucht. Die Lage des I. Maximums von geschmolzenem Au in Abb. 6 ist gegenüber dem aus dem II. Flüssigkeits-Maximum berechneten $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Wert geringfügig nach kleinen Winkelwerten verschoben (vgl. Tab. 1, Spalte 3 mit 6). Auch bei Al ist der experimentelle Wert von $\sin \vartheta_1/\lambda$ etwas kleiner als der aus dem

Atomradius a_{12}^{*} für Zwölfer-Koordination berechnete Wert (vgl. Tab. 1, Spalte 3 mit 7). Obwohl die Streukurven von flüssigem Au und Al keinerlei Anzeichen für das Vorliegen von Flächengitter-Interferenzen unmittelbar erkennen lassen, könnte dennoch die obige Verschiebung als Hinweis für das Vorliegen einer Paket-Struktur gedeutet werden; vor allem spricht auch hierfür die beherrschende Höhe des I. Maximums in Abb. 6 und nicht zuletzt der eingangs diskutierte Vergleich von experimenteller und berechneter Atomverteilung und da besonders die fehlende zweite Atomgruppe des statistischen Kugelmodells bei $r_2 = r_1 \sqrt{2}$ (vgl. aber Bi und Hg). Allerdings wäre es auch denkbar, daß hier die Streuungen der Atome der zweiten Sphäre der Kugelmodell-Anordnung bereits so groß sind, daß sich selbst diese Atomgruppe in der Dichteverteilungskurve nicht abzeichnen vermag. Wie auch immer die Dinge liegen mögen, die Tendenz zur Schicht- bzw. Paket-Bildung dürfte in geschmolzenem Au gering sein, ebenso der zugehörige Temperaturbereich; er wird sich auf die nächste Nachbarschaft des Schmelzpunktes beschränken.

i) Argon und Helium

Der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Streukurve ist für das flüssige Ar aus Abb. 16 a zu ersehen. Hier sind eine ganze Reihe von Intensitätskurven wiedergegeben, wie sie von EISENSTEIN und GINGRICH¹⁹ mittels RÖNTGEN-Strahlen unterhalb der kritischen Temperatur (untersuchter Temperaturbereich $84,4$ bis $149,3^{\circ}\text{K}$) und des kritischen Druckes erhalten wurden ($T_{\text{kr.}} = 155,66^{\circ}\text{K}$ und $p_{\text{kr.}} = 47,66 \text{ Atm}$). Man sieht an der Kurve (1) [oberste Kurve] und an Tab. 9 a, daß die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten (↓) Lagen der Flüssigkeits-Maxima sehr gut ist. Der Berechnung wurde als kürzester Atomabstand einmal der experimentelle Wert $(r_1)_{\text{exp.}} = 3,79 \text{ \AA}$ und das andere Mal der aus dem I. Maximum berechnete Wert $(r_1)_{\text{ber.}} = 3,87 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt. Der Verlauf der Streukurven dürfte selbst bei den tiefsten Temperaturen wohl allein vom Flüssigkeits-Modell bestimmt sein. Weiter erkennt man aus Abb. 16 a, wie mit Annäherung an die Siedetemperatur die Maxima breiter und flacher werden, ein Zeichen dafür, daß die Streuung der Atomlagen stetig zu- und die Ordnung abnimmt, ebenso nimmt die Dichte und mit ihr die Atomzahl N_1 ab, und zwar nach Abb. 16 b von $N_1 = 10,6$ [Kurve (1)] auf $N_1 \approx 4,0$ [Kurve (5)]. Die Verschiebung des I. Flüssigkeits-Maximums mit der Temperatur ist hier durch die Vergrößerung des kürzesten Atomabstandes bedingt. In Tab. 9 b sind die von EISENSTEIN und GINGRICH¹⁹ angegebenen kürzesten Atomabstände $(r_1)_{\text{exp.}}$ aus den verschiedenen Atomverteilungskurven (vgl. Abb. 16 b) sowie die aus der Lage des I. und II. Flüssigkeits-Maximums berechnete

⁸³ Die Berechnung erfolgte in beiden Fällen nach der Gleichung $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,306 \cdot 1/a_K^*$, wobei für a_K^* der Wert des Atomradius für Zwölfer- bzw. Achter-Koordination einzusetzen ist.

⁸⁴ G. BORELIUS, Hdb. d. Metallphys. I, 231 [1935].

⁸⁵ A. R. UBBELOHDE, An Introduction to Modern Thermo-dynamical Principles, Clarendon Press, Oxford 1952.

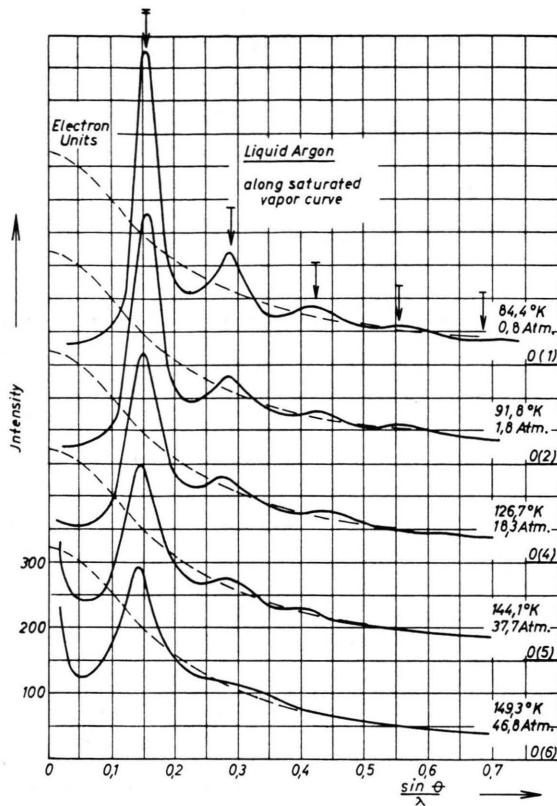


Abb. 16 a. Intensitätskurven von flüssigem Ar bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.
↓ = berechnete Lagen der Flüssigkeits-Maxima,

ten Werte $(r_1)_{\text{ber.}}$ eingetragen. Die Berechnung von r_1 ist nur so lange möglich, als die Lagen der Maxima allein von diesem Abstand bestimmt werden. Die Übereinstimmung entsprechender berechneter $(r_1)_{\text{ber.}}$ -Werte untereinander ist recht gut, mit den experimentellen dagegen weniger. Weiter sieht man, wie mit wachsender Temperatur der kürzeste Atomabstand von $(r_1)_{\text{ber.}} = 3,87 \text{ \AA}$ [Kurve (1)] auf $(r_1)_{\text{ber.}} = 4,27 \text{ \AA}$ [Kurve (6)] ansteigt. Zum Vergleich hierzu sei bemerkt, daß der kürzeste Atomabstand im Ar-Gitter⁸⁶ [$(a_K)_{\text{flz.}} = 5,44 \text{ \AA}$, vgl. WINKLER⁴⁸] $r_1 = 3,84 \text{ \AA}$ beträgt. HENSHAW, HURST und POPE¹⁹ haben das flüssige Ar bei $86,3^\circ\text{K}$ mit Neutronenstrahlen der Wellenlänge $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$ untersucht. Nach Tab. 1 besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der RÖNTGEN-Strahlen-Beugung von EISENSTEIN und GINGRICH¹⁹ und den Resultaten der Neutronen-Beugung.

Das flüssige He wurde von REEKIE und HUTCHISON¹⁶ im Temperaturbereich von $1,27$ bis $4,20^\circ\text{K}$ mit CuK α -Strahlung untersucht. Die Autoren geben als Lagen für das I. und II. Flüssigkeits-Maximum $2\vartheta_1 = 28,5^\circ$ und $2\vartheta_2 = 55^\circ$ sowie als kürzesten Atomabstand $r_1 \approx 3,25 \text{ \AA}$

⁸⁶ Vgl. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Bd., 4. Tl., S. 521 usf., Springer-Verlag, Berlin 1955.

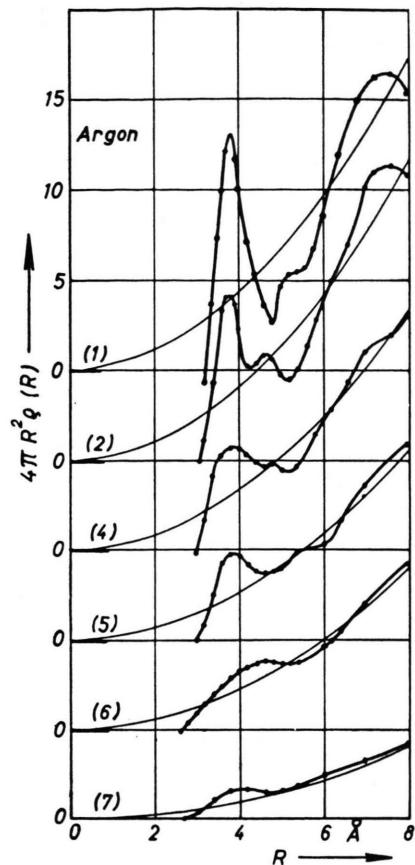


Abb. 16 b. Atomverteilungskurven von flüssigem Ar.
Kurve (7) = Verteilungskurve von gasförmigem Ar.

an. Rechnerisch findet man aber (vgl. Tab. 1 bzw. Abb. 7) $r_1 = 3,73 \text{ \AA}$, etwa in Übereinstimmung mit $r_1 = a_H = 3,61 \text{ \AA}$ für das kristalline He. Ebenfalls mit CuK α -Strahlung haben GORDON, SHAW und DAUNT¹⁷ das flüssige He bei $1,4$ und $4,2^\circ\text{K}$ untersucht. Die Lage für das 1. Maximum von flüssigem He bei $4,2^\circ\text{K}$ und der daraus berechnete kürzeste Atomabstand [$(r_1)_{\text{ber.}} = 3,78 \text{ \AA}$] sind in Tab. 1 aufgeführt. HURST und HENSHAW¹⁷ untersuchten dagegen das flüssige He bei $1,65$ bis $5,04^\circ\text{K}$ mit Neutronenstrahlen der Wellenlänge $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$. Aus der angegebenen Lage für das 1. Intensitäts-Maximum ($2\vartheta_1 = 19,6 \pm 0,5^\circ$) errechnet man als kürzesten Atomabstand $r_1 = 3,74 \pm 0,10 \text{ \AA}$, der nach Tab. 1 mit dem Ergebnis der FOURIER-Analyse $r_1 = 3,70 \text{ \AA}$ recht gut übereinstimmt. Nach diesen Arbeiten wird die Atomanordnung in flüssigem He am besten durch eine Zwölfer-Koordination beschrieben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Vorstellung von dem Vorhandensein von Schichtpaketen in einatomigen Metallschmelzen bei einer Reihe von

Lagen der Maxima in der Intensitätskurve (1) nach EISENSTEIN und GINGRICH ¹⁹					
$\left(\frac{\sin \theta_p}{\lambda}\right)_{\text{exp.}}$	0,159	0,287	0,42	0,57	$\approx 0,70$
$\left(\frac{\sin \theta_p}{\lambda}\right)_{\text{Fl.}} \text{ berechnet mit } (r_1)_{\text{exp.}} = 3,79 \text{ \AA}$	0,162	0,295	0,428	0,561	0,694
$\left(\frac{\sin \theta_p}{\lambda}\right)_{\text{Fl.}} \text{ berechnet mit } (r_1)_{\text{ber.}} = 3,87 \text{ \AA}$	0,159*	0,289	0,419	0,55	0,679

* Berechnung zugrunde gelegter Wert.

Tab. 9 a. Experimentelle und berechnete Lagen für die Intensitäts-Maxima bei flüssigem Ar.

Streu- u. Vert.-Kurven nach EISENSTEIN und GINGRICH ¹⁹	(1)	(2)	(4)	(5)	(6)	(7)
$(r_1)_{\text{exp.}}$	3,79	3,79	3,80	3,80	4,50	4,10
$\left(\frac{\sin \theta_1}{\lambda}\right)_{\text{exp.}} \approx \frac{\sin \theta_1}{\lambda}$	0,159	0,158	0,153	0,149	0,144	0,140
$(r_1)_{\text{ber.}}$	3,87	3,89	4,02	4,13	4,27	4,39
$\left(\frac{\sin \theta_2}{\lambda}\right)_{\text{exp.}} \approx \frac{\sin \theta_{11}}{\lambda}$	0,287	0,288	0,277	0,28	—	—
$(r_1)_{\text{ber.}}$	3,90	3,89	4,04	4,00	—	—

Tab. 9 b. Experimenteller und aus dem I. und II. Maximum berechneter kürzester Atomabstand $(r_1)_{\text{exp.}}$ bzw $(r_1)_{\text{ber.}}$ in flüssigem Ar.

Elementen bestätigt werden konnte, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes. Die Schmelze gewisser Elemente erweist sich also als ein System von Schichtpaketen, die in dauernder Entstehung und Auflösung sowie im Strukturaustausch mit dem Kugelmodell der dichtesten Atompackung begriffen sind. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt wird der Verlauf der Streukurve früher oder später allein vom Kugelmodell bestimmt, wo die Atome nach Art der dichtesten Kugelpackung statistisch angeordnet sind. Man sieht also, daß das Streudiagramm selbst von einfachen Metallschmelzen recht komplexer Natur sein kann. Aus diesem Grunde ist es angezeigt, bei der Wahl eines Struktur-Modells auch die Ergebnisse aus der Diskussion der Streukurve mit heranzuziehen.

Die vorstehenden Überlegungen hinsichtlich der Berechnung der Interferenz-Lagen lassen sich auf den festen amorphen Körper übertragen. Während bei den einatomigen Metallschmelzen im wesentlichen der kürzeste Atomabstand den Verlauf der Streukurve bestimmt, wird ihr Verlauf bei den festen amorphen Stoffen vornehmlich von den Abmessungen des Grundbausteines, also meistens von zwei Atomabständen, festgelegt (vgl. RICHTER⁸⁷), d. h. der Grundbaustein zeichnet sich nicht allein in der Atomverteilungskurve, sondern bereits in der Intensitätskurve mit aller Deutlichkeit ab.

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

⁸⁷ H. RICHTER, Z. Naturforschg. **13 a**, [1958], im Erscheinen.
H. RICHTER u. G. GOMMEL, Z. Naturforschg. **12** [1957], im Erscheinen.