

Abb. 2. Gitterkonstante von Proben der  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Phase in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration (in Atomprozenten).

erfolgt durch die Besetzung von Sn-Atomlagen mit Nb-Atomen.

In Abb. 2 ist die Änderung der Gitterkonstanten mit der Probenzusammensetzung wiedergegeben. Bei einer Zunahme der Nb-Konzentration um etwa 10% nimmt die Gitterkonstante lediglich um etwa 2‰ ab. Diese geringe Veränderung zeigt, daß die Gitterkonstante in erster Linie durch den Abstand der Nb-Atome längs der Nb-Ketten bestimmt wird.

Herrn Dr. H. J. BODE und Herrn Dr. G. WILHELM bin ich für die Überlassung der Proben sehr zu Dank verpflichtet. Herrn K. H. JABLONSKI danke ich für die Durchführung der Messungen.

## Struktur einatomiger Metallschmelzen

H. RICHTER und G. BREITLING

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
und Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 20 a, 1061—1075 [1965]; eingegangen am 18. Mai 1965)

Der erste Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. der erste Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve ist ein genau fixierter Punkt. Kennt man seine Lage, so kann man den zugehörigen Atomabstand berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß bei den Schmelzen der Elemente mit metallischer Bindung im Gitter wie Au, Ag, Al usf., der erste Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve vom doppelten Atomabstand  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur bestimmt wird, und daß andererseits bei den Schmelzen der Elemente mit homöopolarer Bindung im Gitter wie Bi, Sb, Ge, Ga usf. der erste Nulldurchgang vom doppelten Atomabstand  $2r_1$  der dichtesten Kugelpackung (Kugelmodell-Struktur) festgelegt wird. Im letzten Falle bestimmt der doppelte Atomabstand  $2r_1$  auch die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Die doppelten Atomabstände  $2r_1$  und  $2r_1'$  sind die Ursache für die geringe Breite und die überragende Höhe des I. Maximums der Intensitäts- bzw. der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von Metallschmelzen.

Die Diskussion der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve gibt erstmals eine Vorstellung vom Zustandekommen der Intensitätskurven geschmolzener Metalle. Weiter zeigt sie, daß die Metallschmelze nicht durch eine bloße Verwackelung des zugehörigen Raumgitters erklärt werden kann, ebenso wenig kann sie durch die Modellvorstellung von BERNAL gedeutet werden.

Das Nebeneinander zweier Strukturen, der dichtesten Kugelpackung und der Flächengitter-Struktur, in den Metallschmelzen ist eine Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von metallischer und homöopolarer Bindung. Beim Schmelzen werden die Elemente Au, Ag, Al usf. nichtmetallischer, die Elemente Bi, Sb, Ge, Ga usf. dagegen metallischer.

Die Auswertung der Intensitätskurve von Metallschmelzen wird im allgemeinen nach der Methode der FOURIER-Analyse vorgenommen, sie kann aber auch durch unmittelbare Diskussion der Intensitätskurve erfolgen. Die nach beiden Methoden an einer Reihe von Metallschmelzen erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden näher betrachtet.

### I. Nach der Fourier-Analyse

Die Intensitätskurven der untersuchten Metallschmelzen in der Nähe des Schmelzpunktes wurden

durch Streuung von RÖNTGEN-, Elektronen- und Neutronenstrahlen erhalten und nach der FOURIER-Analyse ausgewertet. Die der  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve entnommenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hierin bezeichnen:  $r_1$  die beobachteten Atomabstände der I. Koordination mit den zugehörigen Atomzahlen  $N_1$ ,  $r_v$  die kürzesten Gitterabstände mit den Koordinationszahlen  $N_v$ ,  $r_{12}$  die Atomabstände der dichtesten Kugelpackung (12er-Koordination) und  $s$  die maximalen Integrationslängen. In der Gruppe I sind die betreffenden Daten für die Elemente mit dichtester Packung der Atome im Gitter (metallische



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

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

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

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

Element	Atomabstände und Atomzahlen				$r_{12}$	$s$	Autor
	Schmelze		Gitter				
	$r_I[\text{\AA}]$	$N_I$	$r_r[\text{\AA}]$	$N_r$			
<i>Gruppe I</i>							
Au	2,86	11,0	2,88	12	2,88	7,8	1
	2,83	8,6				11,5	2
	2,77					12,7	2
Ag	2,86	10,0	2,88	12	2,88	10,6	2
	2,80					14,5	2
	2,83	10,6				10,3	3
	2,80	10,0				13,4	3
Al	2,96	10,6	2,86	12	2,86	8,2	4
Pb	3,40	8,0	3,49	12	3,49	8,3	1
	3,40	12,0				8,3	5
	3,40	9,4				8,8	6
	3,39	12,1				9,5	7
	3,38	11,7				9,5	7
	3,36	9,8				9,6	3
Tl	3,30	8,0	3,45	12	3,42	8,5	1
Cd	3,06	8,3	2,97	6	3,04	7,5	4
			3,30	6			
			4,46				
Hg	3,0	—	2,999	6	3,10	11,3	8
	3,0	6,7	3,47	6		11,0	9
			4,58				
			4,97				
	3,0	6,0				12,0	10
	3,0	8,6					11
	3,0	8,0				11,5	12
	3,03	7,5				12,0	13
	3,05	7,8				13,7	2
	3,05	6,5				12,8	14
	3,1	8,3				9,1	15
	3,1	8,2				8,3	16
	3,12	7,8				9,2	
	3,16	10,9				5,1	16a
	3,25	12,4				4,16	
	3,35	15,0				2,86	

Element	Atomabstände und Atomzahlen				$r_{12}$	$s$	Autor
	Schmelze		Gitter				
	$r_I[\text{\AA}]$	$N_I$	$r_r[\text{\AA}]$	$N_r$			
<i>Gruppe II</i>							
In	3,17	8,0	3,24	4	3,14	8,8	1
	3,15	6,9	3,37	8		12,0	17
			4,59	4			
	3,16	7,0	4,95	2		9,2	18
Sn	3,20	10,0	3,02	4	3,16	9,2	1
	3,16	8,0	3,15	2		12,6	3
			3,76	4			
	3,17		4,20			8,1	18
Ga	2,77	11,0	2,43	1	2,78	8,1	1
			2,70	2			
	2,79	9,0	2,73	2		9,2	18
			2,79	2			
Ge	2,70	8,0	2,43	4	2,78	7,6	1
			3,97	12			
Sb			2,89	3	3,22	11,6	19
			3,35	3			
	3,12	6,1	4,27	6			
			4,50	6			
Bi	3,32	7→8	3,10	3	3,64	10,0	1
			3,47	3			
	3,35	7,7	4,53	6		8,8	6
	3,35	7,6	4,74	6		9,5	7
	3,36	7,8				9,5	7
	3,32	7,4				9,5	18
	3,31	6,7				10,9	3

Tab. 1. Atomabstände  $r_I$  mit Atomzahlen  $N_I$  für die I. Koordination, Gitterabstände  $r_r$  mit Koordinationszahlen  $N_r$ , Atomabstände  $r_{12}$  der dichtesten Kugelpackung und maximale Integrationslängen  $s$ .

- <sup>1</sup> H. HENDUS, Z. Naturforschg. **2 a**, 505 [1947].
- <sup>2</sup> O. PFANNENSCHMID, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1959; Z. Naturforschg. **15 a**, 603 [1960].
- <sup>3</sup> D. HANDTMANN, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.
- <sup>4</sup> C. GAMERTSFELDER, J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].
- <sup>5</sup> O. CHAMBERLAIN, Phys. Rev. **77**, 305 [1950].
- <sup>6</sup> P. C. SHARRAH u. G. P. SMITH, J. Chem. Phys. **21**, 228 [1953].
- <sup>7</sup> P. C. SHARRAH, J. I. PETZ u. R. F. KRUEH, J. Chem. Phys. **32**, 241 [1960].
- <sup>8</sup> H. MENKE, Phys. Z. **33**, 593 [1932].
- <sup>9</sup> J. A. CAMPBELL u. J. H. HILDEBRAND, J. Chem. Phys. **11**, 330 [1943, a].
- <sup>10</sup> H. HENDUS, Z. Naturforschg. **3 a**, 416 [1948].
- <sup>11</sup> R. E. JENNINGS, siehe: G. OSTER u. D. P. RILEY, Acta Cryst. **5**, 1 [1952].

- <sup>12</sup> Y. S. KIM, C. L. STANDLEY, R. F. KRUEH u. G. T. CLAYTON, J. Chem. Phys. **34**, 1464 [1961].
- <sup>13</sup> R. F. KRUEH, G. T. CLAYTON, C. HEAD u. G. SANDLIN, Phys. Rev. **129**, 1479 [1963].
- <sup>14</sup> D. HANDTMANN, Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.
- <sup>15</sup> G. H. VINEYARD, J. Chem. Phys. **22**, 1665 [1954].
- <sup>16</sup> R. E. SMALLMAN u. B. R. T. FROST, Acta Met. **4**, 611 [1956].
- <sup>16a</sup> D. HANDTMANN, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>17</sup> H. KNOSP, Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.
- <sup>18</sup> R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961].
- <sup>19</sup> H. K. F. MÜLLER u. H. HENDUS, Z. Naturforschg. **12 a**, 102 [1957].

Bindung) und in der Gruppe II für die Elemente mit homöopolarer Bindung im Gitter angegeben.

Vergleicht man die  $r_I$ -Werte der Gruppe I mit dem zugehörigen kürzesten Gitterabstande  $[r_1]_G$  bzw. mit dem jeweiligen Atomabstande der dichtesten Kugelpackung, so sieht man, daß die  $r_I$ -Werte durchweg kleiner sind, und zwar um so mehr, je größer die Integrationslänge  $s$  ist. Ein entsprechender Vergleich bei der Gruppe II zeigt, daß hier die  $r_I$ -Werte mit den Atomabständen  $r_{12}$  der dichtesten Kugelpackung übereinstimmen bzw. sich diesen Werten sehr stark nähern, und zwar unabhängig von der Integrationslänge  $s$ ; sie sind, von In abgesehen, größer als der jeweilige kürzeste Gitterabstand  $[r_1]_G$ . Bei dieser Gruppe von Elementen erhält man den Atomabstand  $r_{12}$  der dichtesten Kugelpackung vornehmlich in der Nähe des Schmelzpunktes (vgl. RICHTER und HANDTMANN<sup>20</sup> sowie KNOSP<sup>17</sup>). Bei Bi, vielleicht auch bei Sb, scheinen die experimentell erhaltenen Abstandswerte  $r_I = 3,32 \text{ \AA}$  und  $r_I = 3,12 \text{ \AA}$  die kürzesten Atomabstände der dichtesten Kugelpackung darzustellen. Die  $r_I$ -Werte der Gruppen I und II weichen also von dem entsprechenden Gitterabstande  $[r_1]_G$  ab, und zwar bei der Gruppe I nach der Seite der kleinen Abstandswerte und bei der Gruppe II nach der Seite der großen Abstandswerte. Bei flüssigem Hg ist dagegen der  $r_I$ -Wert mit dem kürzesten Gitterabstande  $[r_1]_G$  identisch. Das flüssige Hg steht offenbar zwischen den beiden Gruppen I und II. Die bei der Gruppe I beobachtete Abhängigkeit des  $r_I$ -Wertes und der Atomzahl  $N_I$  von der Integrationslänge  $s$  ist in Tab. 1 bei Hg überzeugend dargestellt (vgl. KRUH, CLAYTON, HEAD und SANDLIN<sup>13</sup>). Diese Abhängigkeit wurde kürzlich von GINGRICH und TOMPSON<sup>21</sup> auch im Falle des flüssigen Ar gezeigt.

Nach Tab. 1 gelangt man auf Grund der Ergebnisse der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve zu der gleichen Aufteilung der Elemente in zwei Gruppen und damit zu derselben Strukturvorstellung, wie sie früher von RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>22</sup> auf Grund der Diskussion der Intensitätskurve erhalten wurde. In den Schmelzen von Bi, Sn und In ist die Existenz von Flächengittern als Resten des zugehörigen Raumgitters bei Streuung nach v. LAUE<sup>23</sup> nachgewiesen worden (vgl. KNOSP<sup>17</sup>, RICHTER und HANDT-

MANN<sup>20</sup> sowie LEONHARDT, RICHTER und ROSSTEUTSCHER<sup>18</sup>). Bei Störungen oder bei Kleinheit der Flächengitterbereiche erfolgt die Streuung nach DEBYE<sup>24</sup>.

In den Schmelzen der Elemente der Gruppe II kommen Flächengitter mit LAUE-Streuung vor; sie werden mit steigender Temperatur aufgelockert oder abgebaut. Die Flächengitter besitzen selbst bei hohen Temperaturen noch die gleiche Struktur, doch streuen sie wegen der Störungen bzw. wegen der Kleinheit der Bereiche nach DEBYE, und zwar mit  $r_1' = [r_1]_G$  als kürzestem Atomabstand. Es liegt daher nahe, die Struktur dieser Bereiche ebenfalls als „Flächengitter-Struktur“ zu bezeichnen. Sind die Flächengitter von stark unterschiedlicher Größe, so erfolgt die Streuung teils nach v. LAUE, teils nach DEBYE. Flächengitter mit LAUE-Streuung sind lediglich in den Schmelzen der Gruppe II beobachtet worden.

In den Schmelzen der Gruppe II liegt also neben der dichtesten Kugelpackung, die immer nach DEBYE streut, eine Flächengitter-Struktur vor, und zwar mit  $r_1' = [r_1]_G$  als kürzestem Atomabstand. Analog dazu muß man offenbar auch bei der Gruppe I eine Flächengitter-Struktur, allerdings mit  $r_1' < [r_1]_G$  als kürzestem Atomabstand annehmen. Die Flächengitter in den Schmelzen der Gruppe I streuen lediglich nach DEBYE. Ein solches Nebeneinander zweier Strukturen in den einatomigen Metallschmelzen erlaubt eine einfache und widerspruchsfreie Deutung der experimentellen Ergebnisse.

## II. Aus charakteristischen Punkten der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve

Die  $r_I$ -Methode ist auf die Maximalagen sowie auf die Nulldurchgänge der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve anwendbar. Bei ihrer Anwendung auf die Nulldurchgänge ist Vorsicht geboten, da die Lagen der Nulldurchgänge von der Angleichung der Atomformfaktorkurve ( $f^2$ -Kurve) an die Intensitätskurve abhängig sind. Am wenigsten wird davon wegen des steilen Anstieges der Intensitätskurve zum I. Maximum der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve bzw. der 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve betroffen. Im folgenden sind die Maxima der Intensitäts- und der Atomverteilungskurve, sofern sie durch Überlagerung zustande kommen, mit I., II.

<sup>20</sup> H. RICHTER u. D. HANDTMANN, Z. Phys. **181**, 206 [1964].

<sup>21</sup> N. S. GINGRICH u. C. W. TOMPSON, J. Chem. Phys. **36**, 2398 [1962].

<sup>22</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforschg. **12 a**, 896 [1957].

<sup>23</sup> M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **82**, 127 [1932].

<sup>24</sup> P. DEBYE, Ann. Phys. **46**, 809 [1915].

usf. Maximum bezeichnet, die Maxima der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  dagegen mit erstem, zweitem usf. Maximum.

Für die Winkellage des  $n$ -ten Nulldurchganges der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  gilt  $s \cdot r = n \cdot \pi$ . Nach Abb. 1 hat man zu beachten, daß normalerweise der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve dem 2. Nulldurchgang der Interferenzfunktion  $(\sin sr)$

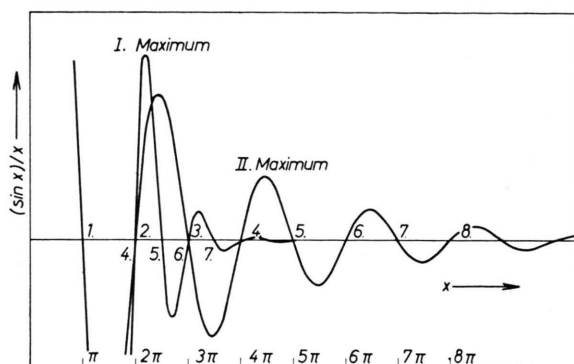


Abb. 1. Verlauf der Interferenzfunktionen  $(\sin x)/x$  mit  $x=s \cdot r$  und  $x=s \cdot 2r$ .

$(\sin sr)/(sr)$  mit  $s = 4\pi \sin \vartheta/\lambda$  und  $r$  als Abstand entspricht. Es gilt somit  $s \cdot r = 2\pi$ . Für den doppelten Atomabstand  $2r$  und den 4. Nulldurchgang (Anstieg zum zweiten Interferenz- bzw. Oszillationsmaximum) folgt  $s \cdot 2r = 4\pi$ . Weiter besitzt der doppelte Abstand  $2r$  immer ausgeprägtere Oszillationen mit halb so großer Periodenlänge wie der einfache Abstand  $r$ . Der einfache und der doppelte Atomabstand haben nach Abb. 1 bestimmte Nulldurchgänge gemeinsam. Die Nulldurchgänge der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $s \cdot r = 2n \cdot \pi$ , wobei  $n = 1, 2, 3$  usf. ist, und mit  $r$  als Atomabstand, der sehr häufig als doppelter evtl. auch als dreifacher Abstand vorkommt, sind sehr genau festgelegt, da

1. bei diesen Nulldurchgängen des einfachen Atomabstandes auch bestimmte Nulldurchgänge des

doppelten Atomabstandes ebenfalls mit ansteigendem Kurvenverlauf liegen,

2. die Oszillationen des doppelten Atomabstandes  $2r$  kurz und steil sind,
3. sich die Amplituden beider Oszillationen zu einer noch steiler ansteigenden Kurve überlagern und
4. die Oszillationen weiterer einfacher Atomabstände stark gedämpft sind. Vielfache dieser Atomabstände kommen kaum vor.

Unter diesen Umständen sind die betrachteten Nulldurchgänge des einfachen und des doppelten Atomabstandes  $r$  und  $2r$  schwer zu verschieben, sie sind fest fixiert. Kennt man die Lage des 1. Nulldurchganges der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve, so kann man den einfachen und den doppelten Atomabstand nach den Gleichungen<sup>25</sup>

$r = 0,5/(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$  und  $2r = 1/(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$  berechnen, allerdings kann man zunächst nicht entscheiden, ob der einfache Atomabstand allein, oder ob der einfache und der doppelte Atomabstand gleichzeitig vorkommen. Diese Entscheidung kann mittels der Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve herbeigeführt werden. Zwischen dem Atomabstand  $r$  und den Winkellagen  $\sin \vartheta/\lambda$  der Maxima gilt nämlich die Gleichung  $r \cdot \sin \vartheta/\lambda = \text{const}$  mit  $\text{const} = 0,615; 1,119$  usf. (vgl. RICHTER und HANDTMANN<sup>20</sup>). In beiden Fällen wird eine Interferenzfunktion der Form  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot r$  vorausgesetzt.

Die Interferenzfunktion  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot 2r$ , also mit dem doppelten Atomabstand, möge im I. Maximum der Intensitätskurve eine große Amplitude besitzen, aber wegen der starken Dämpfung bereits im II. Maximum ausklingen. Die Interferenzfunktion  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot r$ , also mit dem einfachen Atomabstand  $r$ , möge dagegen nahezu ungedämpft oszillieren. Im betrachteten Falle sind nach Abb. 1 im Bereiche des I. Maximums der Intensitätskurve zwei Interferenzfunktionen  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot r$  und  $x = s \cdot 2r$  vorhanden. Die Superposition

<sup>25</sup> Für den  $n$ -ten Nulldurchgang der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  gilt nach oben  $s \cdot r = n \cdot \pi$ , mithin folgt für den einfachen Atomabstand  $r$  aus dem 2. Nulldurchgang

$$r = \frac{2\pi}{4\pi (\sin \vartheta/\lambda)_{2. \text{ Nulldg.}}} = \frac{0,5}{(\sin \vartheta/\lambda)_{2. \text{ Nulldg.}}},$$

wobei mit  $(\sin \vartheta/\lambda)_{2. \text{ Nulldg.}}$  die Lage des 2. Nulldurchganges der betrachteten Interferenzfunktion bezeichnet ist. Entsprechend folgt für den doppelten Atomabstand  $2r$  aus dem 4. Nulldurchgang

$$2r = \frac{4\pi}{4\pi (\sin \vartheta/\lambda)_{4. \text{ Nulldg.}}} = \frac{1}{(\sin \vartheta/\lambda)_{4. \text{ Nulldg.}}}.$$

Nimmt man an, daß die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nur von den beiden Interferenzfunktionen der Abb. 1 festgelegt wird, dann stimmt der  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert für den 2. bzw. 4. Nulldurchgang der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r$  als einfachem bzw.  $2r$  als doppeltem Atomabstand mit dem  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert für den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve überein. Als Winkellage für die betrachteten Nulldurchgänge der beiden Interferenzfunktionen ist daher der  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert für den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve einzusetzen.



der beiden Interferenzfunktionen liefert bei der Maximallage für den doppelten Atomabstand  $2r$  das I. (scharfe) Maximum der Intensitäts- bzw. der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve, und zwar mit demselben linken Nulldurchgang wie bei den Interferenzfunktionen  $(\sin x)/x$  in Abb. 1 und mit stark halb so großer Breite, wie sie die nachfolgenden Maxima mit  $r$  als Periode zeigen. Die geringe Breite und die überragende Höhe des I. Maximums der Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen kommt also durch die Überlagerung der beiden Interferenzfunktionen  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot r$  und  $x = s \cdot 2r$  zustande.

Die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Sn in Abb. 3 besitzt den diskutierten Verlauf. So wird der 1. Nulldurchgang und die Lage des I. Maximums von dem doppelten Atomabstand  $2r_1$  der dichtesten Kugelpackung bestimmt; der weitere Kurvenverlauf wird dagegen von dem einfachen Atomabstand  $r_1$  festgelegt.

### 1. Atomanordnung in den Schmelzen der Elementengruppe I

Der Vorteil des neuen Auswertungsverfahrens besteht darin, daß man den kürzesten Atomabstand  $r_1$  oder  $r_1'$  der Kugelmodell- oder der Flächengitter-Struktur aus einem fest fixierten Punkt des vorderen Kurventeiles der Intensitätskurve bestimmt, und nicht aus dem hinteren Kurventeil, wo die Intensitätsmessung schwierig ist. In Tab. 2 sind die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werte, d. h. die Winkellagen für den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurven einiger Metallschmelzen mit der zugehörigen  $f^2$ -Kurve, die daraus berechneten Abstandswerte  $2r$  und  $r$ , die Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur sowie die auf die thermische Ausdehnung korrigierten Atomabstände  $(r_{12})_{\text{korr.}}$  der dichtesten Kugelpackung angegeben. Weiter sind die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}}$ -Werte für das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven und die berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte für das erste und zweite Maximum der Interferenzfunktionen  $(\sin sr)/(sr)$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur zusammengestellt; dabei wurden die Lagen des ersten Maximums für die einfachen Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  und die des zweiten Maximums für die doppelten Atomabstände  $2r_1$  und  $2r_1'$  berechnet. Die Lagen für das zweite Maximum sind jeweils unterstrichen. Im Falle des

geschmolzenen Tl wurden die  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte lediglich für das erste und zweite Maximum der Kugelmodell-Struktur berechnet, und zwar für die Atomabstände  $r_1$ ,  $r_1 \sqrt{3}$  und  $2r_1$ . Die Ergebnisse bei den einzelnen Metallschmelzen seien kurz diskutiert.

Die Atomabstände  $r_{12}$  der dichtesten Kugelpackung, wie sie in der Literatur angegeben sind, beziehen sich auf Zimmertemperatur; ihre Zahlenwerte sind daher bezüglich der thermischen Ausdehnung des Gitters zu korrigieren. Bei den Schmelzen der Gruppe I in Tab. 2 wurden die auf die Untersuchungstemperatur bezogenen Atomabstände  $(r_{12})_{\text{korr.}}$  zur Berechnung der Maximalagen für die Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  der Kugelmodell-Struktur verwendet.

**a) Gold, Silber, Aluminium.** Die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werte der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven von geschmolzenem Au und Ag in Tab. 2 ergeben  $r$ -Werte, die mit den Atomabständen  $r_1'$  der Flächengitter-Struktur recht gut übereinstimmen, wie sie die  $r_1$ -Methode und die abschnittsweise FOURIER-Analyse liefern. Die Abweichungen betragen nach PFANNENSCHMID<sup>2</sup> im Mittel bei Au  $-0,7\%$  und bei Ag  $+0,2\%$ . Für den doppelten Atomabstand  $2[r_1']_{\text{Au, Ag}} = 2 \cdot 2,72 \text{ \AA} = 5,44 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur, der mit seinen ausgeprägten Oszillationen die Nulldurchgänge erst deutlich hervortreten läßt, sind die Abweichungen die gleichen.

Die Diskussion der experimentellen Maximalagen  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,211$  und  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,208$  für geschmolzenes Au und Ag in Tab. 2 zeigt, daß der doppelte Atomabstand  $2[r_1']_{\text{Au, Ag}} = 5,44 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur maßgeblich an der Festlegung des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve beteiligt ist. Die kürzesten Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur ergeben nämlich als Winkellage für das I. Maximum

$$\sin \vartheta/\lambda > (\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}}^{\text{Au, Ag}},$$

d. h. einen zu großen  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert. Nach den Ergebnissen der sukzessiven Analyse von BREITLING und RICHTER<sup>28</sup> tritt der doppelte Atomabstand

$$2[r_{12}]_{\text{korr.}}^{\text{Au}} = 2 \cdot 2,93 \text{ \AA} = 5,86 \text{ \AA}$$

$$\text{bzw. } 2[r_{12}]_{\text{korr.}}^{\text{Ag}} = 2 \cdot 2,94 \text{ \AA} = 5,88 \text{ \AA}$$

der Kugelmodell-Struktur wegen der starken Abstandsschwankungen der Atome (hohe Untersu-

<sup>26</sup> R. BRÖZEL, Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

<sup>27</sup> S. STEEB, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1958.

<sup>28</sup> G. BREITLING u. H. RICHTER, Z. Phys. **172**, 338 [1963].

Element	Beobachter und Beobachtungstemperatur	(sin $\theta/\lambda$ )- 1. Nulldg.- Werte	Berechnete Abstands- werte		Atomabstände $r_1$ und $r'_1$ der Kugelmodell- und der Flächengitter- Struktur; $r_{12}$ = Atomabstand der dichtesten Kugelpackung und $[r_1]_G$ = kürzester Gitterabstand		Auf Unter- suchungs- temperatur korrigierter Atomab- stand ( $r_{12}$ ) <sub>kor.</sub>
			$2r[\text{\AA}]$	$r[\text{\AA}]$			
Au	HENDUS <sup>1</sup> bei 1100°C PFANNENSCHMID <sup>2</sup> bei $\approx 1100^\circ\text{C}$	0,1865	5,36	2,68	$r'_1 = 2,72$	$r_1 = r_{12} = 2,88$	2,93
		0,1845	5,42	2,71			
		0,186	5,38	2,69			
Ag	PFANNENSCHMID <sup>2</sup> bei 1000°C	0,1835 0,183	5,45 5,46	2,72 2,73	$r'_1 = 2,72$	$r_1 = r_{12} = 2,88$	2,94
Al	GAMERTSFELDER <sup>4</sup> bei 700°C	0,185	5,40	2,70	—	$r_1 = r_{12} = 2,86$	2,915
Pb	HENDUS <sup>1</sup> bei 375°C SHARRAH und SMITH <sup>6</sup> bei 350° und 550°C HANDTMANN <sup>3</sup> bei 500°C	0,156	6,41	3,20	$r'_1 = 3,26$	$r_1 = r_{12} = 3,49$	3,54
		0,155	6,45	3,22			
		0,153	6,54	3,27			
		0,153	6,54	3,27			
Tl	HENDUS <sup>1</sup> bei 375°C	0,166	—	6,02	—	$r_1 = r_{12} = 3,42$ $r_{12} \vee 3 = 5,92$	3,46
Cd	GAMERTSFELDER <sup>4</sup> bei 350°C	0,176	5,68	2,84	—	$r_1 = r_{12} = 3,04$	3,07
Hg	HENDUS <sup>10</sup> bei 18°C HANDTMANN <sup>14</sup> bei 18°C	0,165	6,06	3,03	$r'_1 = 2,98$ $[r_1]_G = 2,999$	$r_1 = r_{12} = 3,10$	—
		0,168	5,95	2,98			
		0,169	5,92	2,96			
		0,168	5,95	2,98			
		0,167	5,99	3,00			
In	HENDUS <sup>1</sup> bei 165°C KNOSP <sup>17</sup> bei 160°C 290°C 460°C 720°C	0,1635	6,12	3,06	$r'_1 = 3,00$ $[r_1]_G = 3,24$	$r_1 = r_{12} = 3,14$	3,13
		0,1643	6,09	3,04			
		0,1619	6,18	3,09			
		0,1595	6,27	3,14			
		0,1583	6,32	3,16			
Sn	HENDUS <sup>1</sup> bei 280°C 480°C BRÖZEL <sup>26</sup> bei 250°C 750°C HANDTMANN <sup>3</sup> bei 250°C 750°C	0,1625	6,15	3,08	$(r'_1)_{250^\circ\text{C}} =$ $(r'_1)_{750^\circ\text{C}} = 3,04$ $[r_1]_G = 3,02$	$r_1 = r_{12} = 3,16$	3,14
		0,156	6,41	3,20			
		0,159	6,29	3,15			
		0,157	6,37	3,18			
		0,1605	6,23	3,12			
Ga	HENDUS <sup>1</sup> bei 20°C LEONHARDT <sup>18</sup> bei 18°C	0,179	5,58	2,79	$r'_1 = [r_1]_G = 2,43$	$r_1 = r_{12} = 2,78$	—
		0,179	5,58	2,79			
Ge	HENDUS <sup>1</sup> bei 1000°C	0,173	5,78	2,89	$r'_1 = [r_1]_G = 2,43$	$r_1 = r_{12} = 2,78$	2,78
Sb	MÜLLER und HENDUS <sup>19</sup> bei 665°C	0,1545	6,47	3,24	$r'_1 = [r_1]_G = 2,89$	$r_1 = r_{12} = 3,22$	3,22
Bi	HENDUS <sup>1</sup> bei 340°C STEEB <sup>27</sup> fest-amorph geschmolzen, bei 300°C LEONHARDT <sup>18</sup> bei 500°C SHARRAH und SMITH <sup>6</sup> bei 300° und 550°C	0,1525	6,56	3,28	$r'_1 = [r_1]_G = 3,10$	$r_1 = r_{12} = 3,64$	3,30
		0,149	6,71	3,36			
		0,150	6,66	3,33			
		0,1505	6,64	3,32			
		0,150	6,66	3,33			
		0,149	6,71	3,36			

Auf Zimmer-  
temperatur  
korrig. experi-  
menteller  
Atomabstand  
( $r_{12}$ )<sub>kor.</sub>

Tab. 2. (sin  $\theta/\lambda$ )<sub>1. Nulldg.</sub>-Werte für den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve, daraus berechnete Abstandswerte  $2r$  und  $r$ ; Atomabstände  $r_1$  und  $r'_1$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur sowie korrigierte Atomabstände ( $r_{12}$ )<sub>kor.</sub> der dichtesten Kugelpackung; experimentelle (sin  $\theta/\lambda$ )<sub>exp.</sub>-Werte für das I. Maximum und berechnete sin  $\theta/\lambda$ -Werte für das erste und zweite

$(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}}$ - Werte	Berechnetes erstes und zweites Maximum der Interferenzfunktionen der	
	Flächengitter- Struktur $(\sin sr'_1)/(sr'_1)$ und $(\sin s \cdot 2r'_1)/(s \cdot 2r'_1)$	Kugelmodell- Struktur $(\sin sr_1)/(sr_1)$ und $(\sin s \cdot 2r_1)/(s \cdot 2r_1)$
0,210 0,211 0,212	0,226 ← → 0,210 0,206 ← → 0,191	
0,209 0,208	0,226 ← → 0,209 0,206 ← → 0,190	
0,210	0,227 ← → 0,211 0,207 ← → 0,192	
0,174 0,180 0,175 0,174	0,189 ← → 0,174 0,172 ← → 0,158	
0,180	—	$r_1$ 0,178 $r_1/\sqrt{3}$ 0,103 $2r_1$ 0,089 — 0,323 0,187 0,162
0,203	0,216 ← → 0,200 0,196 ← → 0,182	
0,183 0,184 0,185 0,184 0,184	0,206 0,188 ← → 0,181	0,198 0,198
0,181 0,1828 0,1825 0,1815 0,1807	0,205 0,187 ← → 0,178	0,195 0,178
0,177 0,175 0,180 0,179 0,179 0,179	0,202 0,184	0,195 0,178
0,199 0,199	0,253 0,230	0,220 0,201
0,200	0,253 0,230	— —
0,173	0,213 0,194	0,190 0,173
0,166 0,162 0,163 0,169 0,168 0,170	0,198 0,181	0,185 0,169

Maximum der Interferenzfunktionen der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur mit  $r_1$  und  $2r_1$  bzw.  $r'_1$  und  $2r'_1$  als Atomabständen.

chungstemperatur) nicht als bevorzugter Atomabstand in der Au- und Ag-Schmelze auf. Daher wird die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve vom doppelten Atomabstand  $2[r'_1]_{\text{Au, Ag}} = 5,44 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur mit seinem zweiten Oszillationsmaximum bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,206$  entscheidend mitbestimmt.

Der doppelte Atomabstand  $2[r'_1]_{\text{Au, Ag}}$  der Flächengitter-Struktur bzw. die zugehörige Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit ihren kurzen und steilen Oszillationen legt somit den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve fest. Man hat dabei zu beachten, daß auch der einfache Atomabstand  $[r'_1]_{\text{Au, Ag}} = 2,72 \text{ \AA}$  einen Nulldurchgang an der gleichen Stelle besitzt. Die beiden Interferenzfunktionen  $(\sin sr)/(sr)$  der Flächengitter-Struktur mit  $r = r'_1$  und  $r = 2r'_1$  als einfachem und als doppeltem Atomabstand bestimmen also einerseits den 1. Schnittpunkt bzw. den 1. Nulldurchgang und andererseits gemeinsam mit der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  der Kugelmodell-Struktur mit  $r = r_1$  als kürzestem (einfachem) Atomabstand die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Au und Ag (vgl. Abb. 2). Die berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte für die Maximalagen der drei Interferenzfunktionen  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = r_1 = (r_{12})_{\text{kor.}}$  und  $r = r'_1$  bzw.  $2r'_1$ , die zur Festlegung des I. Maximums beitragen, sind im oberen Teil der Tab. 2 durch Pfeile miteinander verbunden.

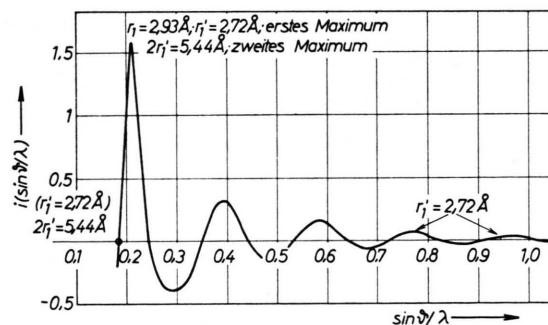


Abb. 2.  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Au.

Es ist zu beachten, daß sowohl der 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve als auch deren I. Maximum von der Steilheit der Oszillationen bzw. von der Schärfe der Oszillationsmaxima (große Atomabstände und große Atomzahlen) bestimmt werden. Meistens sind es die doppelten Atomabstände

$2r_1$  und  $2r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur, die sich im 1. Nulldurchgang und im I. Maximum abzeichnen. Das I. Maximum der Intensitätskurve einatomiger Metallschmelzen ist daher sehr scharf.

Bei geschmolzenem Al hat man ganz ähnliche Verhältnisse wie bei geschmolzenem Au und Ag zu erwarten, denn die Gitterstruktur ist die gleiche und die Kantenlänge ist nur um etwa 1% kleiner. So findet man entsprechend den  $r$ -Werten von geschmolzenem Au und Ag nach den Untersuchungen<sup>29</sup> von GAMERTSFELDER<sup>4</sup> aus dem  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Wert der Tab. 2 als kürzesten Atomabstand der Flächengitter-Struktur  $r = 2,70 \text{ \AA}$ ; auch bezüglich der Winkellage des I. Maximums sind die Verhältnisse in der Al-Schmelze die gleichen. So liegt bei Aluminium der  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ -Wert zwischen den berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur, die durch Pfeile miteinander verbunden sind. In geschmolzenem Al sind ebenfalls zwei Strukturen vorhanden, die Kugelmodell-Struktur mit  $r_1 = 2,92 \text{ \AA}$  und die Flächengitter-Struktur mit  $r_1' = 2,70 \text{ \AA}$  als kürzesten Atomabständen.

**b) Blei.** Aus den  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werten von geschmolzenem Pb bei  $500^\circ \text{C}$  in Tab. 2 folgen auch nach den Neutronenbeugungsversuchen von SHARRAH und SMITH<sup>6</sup>  $r$ -Werte, die mit dem kürzesten Atomabstand  $r_1' = 3,26 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur gut übereinstimmen, wie man ihn nach der  $r_1$ -Methode und nach der abschnittweisen FOURIER-Analyse erhält. Nach SHARRAH und SMITH<sup>6</sup> sowie HANDTMANN<sup>3</sup> ist nämlich  $r = 3,27 \text{ \AA}$ . Danach wird auch bei Pb der 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $j^2$ -Kurve bzw. der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  der Flächengitter-Struktur mit dem doppelten Atomabstand  $2r_1' = 2 \cdot 3,26 \text{ \AA} = 6,52 \text{ \AA}$  festgelegt, und zwar zusammen mit dem einfachen Atomabstand  $r_1' = 3,26 \text{ \AA}$ .

Die mittlere Winkellage  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,174$  für das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve kommt, wenn man von dem stark abweichenden Wert  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,180$  absieht, wieder durch Überlagerung der drei Interferenzfunktionen  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = (r_{12})_{\text{kor.}} = 3,54 \text{ \AA}$  und  $r = r_1' = 3,26 \text{ \AA}$  bzw.

$2r_1' = 6,52 \text{ \AA}$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur zustande. Damit sind die Verhältnisse in der Pb-Schmelze analog denen in der Au-, Ag- und Al-Schmelze. Bei geschmolzenem Tl sind die Verhältnisse etwas anders, seine Besprechung erfolgt später.

**c) Cadmium.** Als kürzesten Atomabstand der Flächengitter-Struktur in geschmolzenem Cd errechnet man aus dem  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Wert der Tab. 2 den Abstandswert  $r = 2,84 \text{ \AA}$ . Vergleichswerte der  $r_1$ -Methode und der abschnittweisen FOURIER-Analyse stehen hier wie bei Al nicht zur Verfügung. Nimmt man bei Cd das gleiche Abstandsverhältnis  $r_1/r_1' = 1,08$  wie bei Au und Ag an, so erhält man mit  $r_1 = 3,07 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung als entsprechenden Atomabstand der Flächengitter-Struktur  $r_1' = 2,84 \text{ \AA}$ . Bezüglich des Zustandekommens des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve sind bei geschmolzenem Cd die Verhältnisse die gleichen wie bei geschmolzenem Au, Ag, Al und Pb. Auch in der Cd-Schmelze kommen zwei Strukturen vor, die Kugelmodell-Struktur mit  $r_1 = 3,07 \text{ \AA}$  und die Flächengitter-Struktur mit  $r_1' = 2,84 \text{ \AA}$  als kürzesten Atomabständen.

Nach Tab. 2 stimmen die bei Au, Ag, Al, Pb und Cd erhaltenen  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ -Werte mit dem entsprechenden  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert für das erste Oszillationsmaximum der dichtesten Kugelpackung gut überein. Diese Übereinstimmung darf aber nicht zu der Annahme verleiten, daß das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve allein vom ersten Maximum der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  der Kugelmodell-Struktur mit  $r = r_1$  als kürzestem Atomabstand festgelegt wird. Neben den Atomabständen  $r_1'$  und  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur sprechen auch die kleinen Atomabstände  $r_1$  und die geringen Atomzahlen  $N_1$  der FOURIER-Analyse (vgl. Gruppe I der Tab. 1) gegen eine solche Annahme.

**d) Quecksilber.** Die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werte von flüssigem Hg in Tab. 2 liefern nach HANDTMANN<sup>14</sup> im Mittel den Atomabstand  $r_1' = 2,98 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur. Wie bei den Elementen der Gruppe II stimmt der Atomabstand  $r_1'$  mit dem kürzesten Gitterabstand  $[r_1]_{\text{G}} = 2,999 \text{ \AA}$  überein. Eine

<sup>29</sup> Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine Publikation von H. RUPPERSBERG und H. J. SEEMANN über die Atomverteilung in festem und flüssigem Al (Z. Naturforsch. **20 a**, 104 [1965]). RUPPERSBERG gibt nach persönlicher Mitteilung für die Winkellagen des 1. Nulldurchganges und des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von ge-

schmolzenem Al die Werte  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1846$  und  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,209$  an. Aus  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1846$  folgt als doppelter bzw. als einfacher Atomabstand der Flächengitter-Struktur  $2r = 5,417 \text{ \AA}$  bzw.  $r = 2,709 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem  $2r$ - bzw.  $r$ -Wert aus den Untersuchungen von GAMERTSFELDER<sup>4</sup>.



Verkürzung oder Vergrößerung des doppelten Atomabstandes  $2r_1' = 2 \cdot 2,98 \text{ \AA} = 5,96 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur ist wie in den vorangegangenen Fällen nicht festzustellen.

Nach den Untersuchungen von BREITLING und RICHTER<sup>28</sup> treten in flüssigem Hg die einfachen und die doppelten Atomabstände der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur auf, d. h. die Atomabstände  $r_1 = 3,10 \text{ \AA}$  und  $2r_1 = 2 \cdot 3,10 \text{ \AA} = 6,20 \text{ \AA}$  sowie  $r_1' = 2,98 \text{ \AA}$  und  $2r_1' = 5,96 \text{ \AA}$ . Für die Fixierung des 1. Schnittpunktes der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. des 1. Nulldurchganges sowie des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve sind besonders die doppelten Atomabstände  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  und  $2r_1' = 5,96 \text{ \AA}$  von Bedeutung. So wird auch bei flüssigem Hg der 1. Nulldurchgang vom doppelten Atomabstand  $2r_1' = 5,96 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur bestimmt. Weiter legt nach Tab. 2 das zugehörige zweite Maximum bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,188$  zusammen mit dem zweiten Maximum des doppelten Atomabstandes  $2r_1 = 6,20 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,181$  das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve beim mittleren Winkelwert  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,184$  fest. Die Lage des I. Maximums wird also diesmal von den doppelten Atomabständen  $2r_1$  und  $2r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur bestimmt.

In flüssigem Hg liegen ebenfalls zwei Strukturen vor, die Kugelmodell-Struktur mit  $r_1 = 3,10 \text{ \AA}$  und die Flächengitter-Struktur mit  $r_1' = 2,98 \text{ \AA}$  als kürzesten Atomabständen. Da in flüssigem Hg zudem der kürzeste Atomabstand  $r_1'$  der Flächengitter-Struktur nahezu mit dem kürzesten Gitterabstand  $[r_1]_{\text{G}}$  übereinstimmt ( $r_1' \approx [r_1]_{\text{G}}$ ), ist hier bereits die Atomordnung der Gruppe II vorhanden, allerdings ist bei Hg die dichteste Kugelpackung keineswegs so stark vertreten wie in den Schmelzen der Gruppe II (vgl. BREITLING und RICHTER<sup>28</sup>).

Die  $r_I$ -Methode und die abschnittsweise FOURIER-Analyse liefern bei geschmolzenem Au, Ag, Pb und Hg dieselben Atomabstände  $r_1'$  für die Flächengitter-Struktur (vgl. BREITLING, HANDTMANN und RICHTER<sup>30</sup>). Nach Tab. 2, Spalte 4, erhält man auch aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve die gleichen Abstandswerte. So führt die Auswertung

des hinteren Kurventeiles und des 1. Nulldurchganges der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve zu demselben Ergebnis, d. h. die Fixierung des 1. Nulldurchganges erfolgt durch denselben Atomabstand  $r_1'$  der Flächengitter-Struktur, der die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve im hinteren Teil in ihrem Verlauf bestimmt, meistens wird aber der 1. Nulldurchgang vom doppelten Atomabstand  $2r_1'$  festgelegt.

Die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Au in Abb. 2 besitzt den verlangten Verlauf. So wird der 1. Nulldurchgang von dem doppelten Atomabstand  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur bestimmt und die Lage des I. Maximums von ihm entscheidend mitbestimmt; der einfache Atomabstand  $r_1'$  legt dagegen den weiteren Verlauf der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve fest.

Bei den Elementen der Gruppe I in Tab. 2 erhält man aus dem 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach der Gleichung

$$nr_1' = n \cdot 0,5 / (\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} \text{ mit } n = 1, 2 \text{ usw.}$$

den einfachen, den doppelten usw. Atomabstand der Flächengitter-Struktur. Der doppelte Atomabstand  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur bestimmt hier den 1. Nulldurchgang. Das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve kommt durch Überlagerung des ersten und zweiten Maximums der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = r_1'$  und  $r = 2r_1'$  als einfachem und als doppeltem Atomabstand der Flächengitter-Struktur und des ersten Maximums der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = r_1$  als kürzestem (einfachem) Atomabstand der Kugelmodell-Struktur<sup>31</sup> zustande. Danach tritt das I. Maximum immer zwischen den berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten für die drei Oszillationsmaxima der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur auf. Beide Strukturen sind in den Schmelzen der Gruppe I mit vergleichbaren Anteilen vertreten. Eine Abstandsverkürzung des doppelten Atomabstandes  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur konnte nicht festgestellt werden; es gilt somit  $r_2' = 2r_1'$ .

## 2. Atomanordnung in den Schmelzen der Elementengruppe II

Bei den Schmelzen der Gruppe I in Tab. 2 wurden die Atomabstände  $r_{12}$  der dichtesten Kugel-

dämpft, so daß der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve sowie die Nulldurchgänge der Restkurve  $D_2$  und deren Maximalagen allein vom doppelten Atomabstand  $2r_1'$  der Flächengitter-Struktur bestimmt werden (vgl. BREITLING und RICHTER<sup>28</sup>).

<sup>30</sup> G. BREITLING, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Z. Phys. **178**, 294 [1964].

<sup>31</sup> Bei den Elementen der Gruppe I, ausgenommen Hg, sind die Oszillationen der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  für die Kugelmodell-Struktur mit  $2r_1$  als Periode stark ge-

packung auf die thermische Ausdehnung des Gitters korrigiert. Bei den Schmelzen der Gruppe II wurden dagegen die Atomabstände der dichtesten Kugelpackung, wie man sie aus dem 1. Nulldurchgang erhält, zur Berechnung der Maximalagen für die Interferenzfunktion  $(\sin s r)/(s r)$  der Kugelmodell-Struktur verwendet. Die auf Zimmertemperatur bezogenen Atomabstände  $(r_{12})_{\text{kor.}}$  sind in Tab. 2, unterer Teil, angegeben; sie sollten mit dem jeweiligen Literaturwert  $r_{12}$  übereinstimmen.

Bei den Schmelzen der Gruppe II sind im allgemeinen die Verhältnisse recht einfach, obwohl hier auch die Flächengitter-Interferenzen ( $h k 0$ ) mit im Spiele sind. Die Struktur der In-Schmelze ist allerdings etwas komplizierter. Die Besprechung von In wird daher zurückgestellt.

**a) Zinn.** Nach den Ergebnissen der abschnittweisen und der sukzessiven Analyse von RICHTER und HANDTMANN<sup>20</sup> ist in geschmolzenem Sn von 250 °C die dichteste Kugelpackung mit  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand dominierend. Der einfache und der doppelte Atomabstand  $2r_1 = 2 \cdot 3,15 \text{ \AA} = 6,30 \text{ \AA}$  prägen hier den Verlauf der Intensitäts- bzw. der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Der Anteil an Flächengitter-Struktur mit DEBYE-Streuung ist vernachlässigbar klein. Bei diesem Befund sollte sowohl der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve als auch ihr I. Maximum vom doppelten Atomabstand  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung festgelegt werden. Damit sind die Verhältnisse in geschmolzenem Sn von 250 °C besonders einfach.

Die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werte der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven von geschmolzenem Sn bei 250 °C in Tab. 2 ergeben  $r$ -Werte, die mit dem nach der  $r_I$ -Methode und nach der abschnittweisen FOURIER-Analyse gefundenen kürzesten Atomabstand  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur gut übereinstimmen (Literaturwert  $r_1 = 3,16 \text{ \AA}$ ). Danach liegt in der Sn-Schmelze von 250 °C die dichteste Kugelpackung vor. Ein Vergleich des mittleren Winkelwertes  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,179$  mit dem für den doppelten Atomabstand  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur berechneten Wert  $\sin \vartheta/\lambda = 0,178$  (zweites Maximum) zeigt ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung. Bei geschmolzenem Sn wird somit,

wie ganz allgemein bei den Elementen der Gruppe II, das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve praktisch von einem einzigen Atomabstand, vom doppelten Atomabstand  $2r_1$  der dichtesten Kugelpackung, festgelegt. Dadurch wird die Bestimmung des wirksamen Atomabstandes<sup>32</sup> aus der Winkellage eindeutig.

Der doppelte Atomabstand  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur bestimmt in geschmolzenem Sn von 250 °C, und zwar wie immer zusammen mit dem einfachen Atomabstand  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$ , den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. den 1. Nulldurchgang<sup>33</sup> und legt im Gegensatz zu den Elementen der Gruppe I in Tab. 2 das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve fest (vgl. Abb. 3). Die berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte, die mit den Lagen für das I. Maximum übereinstimmen, sind bei den Ele-

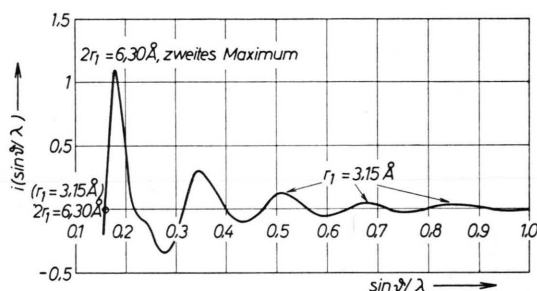


Abb. 3.  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Sn bei 250 °C.

menten der Gruppe II durch Einrahmen hervorgehoben. Aus der Abweichung der mittleren Winkellage  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,179$  für das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von der berechneten Lage  $\sin \vartheta/\lambda = 0,178$  (zweites Maximum) folgt für den doppelten Atomabstand  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur eine Abstandsverkürzung von 0,6%.

Die (200)-Flächengitterinterferenz bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{(200)} = 0,172$  kann die Lage des 1. Schnittpunktes bzw. des 1. Nulldurchganges der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach großen  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten verschieben; ihr I. Maximum jedoch in der entgegengesetzten Richtung verschieben. Mit steigender Temperatur geht wegen der Kleinheit der Flächengitterbereiche die LAUE-Streuung in die DEBYE-Streuung mit  $r_1' = 3,04 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand über.

<sup>32</sup> Abstandswerte, die aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve erhalten wurden, sind mit  $2r$  bzw.  $r$  bezeichnet. Atomabstände, die bei der Gruppe II aus dem I. Maximum berechnet wurden, sind mit  $r_1$  identisch.

<sup>33</sup> Die Restkurve  $D_2$  besitzt denselben linken Nulldurchgang bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{4. \text{ Nulldg.}} = 1/2 r_1 = 0,159$  wie die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -

Kurve in Abb. 3. Der rechte Nulldurchgang der  $D_2$ -Kurve ist dagegen beträchtlich gegenüber dem der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach kleinen  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten verschoben; er erfolgt bei dem berechneten Wert  $(\sin \vartheta/\lambda)_{5. \text{ Nulldg.}} = 1,25/2 r_1 = 0,199$  (vgl. RICHTER und HANDTMANN<sup>20</sup>).

Der durch FOURIER-Analyse erhaltene Atomabstand  $r_1 = 3,16 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung ergibt nach Tab. 2, mit Hilfe des mittleren Ausdehnungskoeffizienten für das Sn-Gitter auf Zimmertemperatur bezogen, den Abstandswert  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 3,14 \text{ \AA}$ .

**b) Gallium, Germanium.** Bei geschmolzenem Ga erhält man aus den  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werten der Tab. 2, und zwar auch nach den Elektronenbeugungsversuchen von LEONHARDT, RICHTER und ROSSTEUTSCHER<sup>18</sup>, den Abstandswert  $r = 2,79 \text{ \AA}$ , also nahezu den kürzesten Atomabstand  $r_1 = 2,78 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung. Danach ist in der Ga-Schmelze die Kugelmodell-Struktur vorherrschend. Das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve tritt bei  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,199$  auf, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert  $\sin \vartheta/\lambda = 0,201$ , den man als Winkellage des zweiten Maximums der Interferenzfunktion  $(\sin s r)/(s r)$  für den doppelten Atomabstand  $2 r_1 = 2 \cdot 2,79 \text{ \AA} = 5,58 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung erhält.

Der doppelte Atomabstand  $2 r_1 = 5,58 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur bestimmt bei geschmolzenem Ga wie bei Sn wegen der Steilheit der Oszillationen sowohl den 1. Schnittpunkt bzw. den 1. Nulldurchgang als auch die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Aus dem Unterschied der experimentellen und der berechneten Winkellage für das I. Maximum ergibt sich nach Tab. 2 für die Ga-Schmelze eine geringfügige Vergrößerung des doppelten Atomabstandes  $2 r_1 = 5,58 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur auf  $2 r_1 = 5,64 \text{ \AA}$ . Die Abstandsvergrößerung beträgt 1%.

Bei geschmolzenem Ge wird wegen der LAUE- und DEBYE-Streuung an Gitterbereichen der Abstandswert  $r = 2,89 \text{ \AA}$  aus dem 1. Nulldurchgang gegenüber dem Literaturwert  $r_1 = 2,78 \text{ \AA}$  zu groß erhalten. Aus der Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve bei  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,200$  findet man  $2 r_1 = 5,60 \text{ \AA}$  bzw.  $r_1 = 2,80 \text{ \AA}$  als kürzesten Atomabstand der dichtesten Kugelpackung. Bezieht man den Atomabstand  $r_1 = 2,80 \text{ \AA}$  auf Zimmertemperatur, so folgt  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 2,78 \text{ \AA}$ , in Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

**c) Antimon, Wismut.** Aus dem  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Wert von geschmolzenem Sb in Tab. 2 errechnet man  $r = 3,24 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem kürzesten Atomabstand  $r_1 = 3,22 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung. Danach liegt in geschmolzenem Sb, abweichend vom Ergebnis der FOURIER-Analyse nach

MÜLLER und HENDUS<sup>19</sup> (vgl. Tab. 1), die dichteste Kugelpackung vor. Der doppelte Atomabstand  $2 r_1 = 2 \cdot 3,24 \text{ \AA} = 6,48 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur bzw. die zugehörige Interferenzfunktion legt auch bei Sb den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve fest, wie aus der Übereinstimmung von experimenteller und berechneter Winkellage für das erste Maximum  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = \sin \vartheta/\lambda = 0,173$  folgt. In der Sb-Schmelze ist also die Kugelmodell-Struktur dominierend. Die Reduktion des Atomabstandes  $r_1 = 3,24 \text{ \AA}$  auf Zimmertemperatur liefert in Übereinstimmung mit dem Literaturwert  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 3,22 \text{ \AA}$ .

An geschmolzenem Bi sind Untersuchungen mit RÖNTGEN-, Elektronen- und Neutronenstrahlen durchgeführt worden. Die Intensitätskurven wurden im allgemeinen nach der FOURIER-Analyse ausgewertet. Als kürzester Atomabstand ergab sich  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ . Aus den  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werten der Tab. 2 findet man im Mittel  $r = 3,33 \text{ \AA}$ . Die Zuordnung dieses Abstandswertes zu einem bekannten Atomabstand ist nicht möglich, da der kürzeste Gitterabstand  $[r_1]_{\text{G}} = 3,10 \text{ \AA}$  und der Literaturwert der dichtesten Kugelpackung  $r_1 = 3,64 \text{ \AA}$  beträgt.

Bi gehört zu den Elementen mit homöopolarer Bindung im Gitter, also zur Gruppe II. Diese Gruppe zeigt wenig oberhalb des Schmelzpunktes bevorzugt eine Anordnung der Atome nach Art der Kugelmodell-Struktur. Es liegt daher nahe, den Atomabstand  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ , oder auf Zimmertemperatur bezogen  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 3,30 \text{ \AA}$ , als kürzesten Atomabstand der dichtesten Kugelpackung anzusehen. Von den berechneten  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten für die Oszillationsmaxima der Kugelmodell-Struktur stimmt nach Tab. 2 der Wert  $\sin \vartheta/\lambda = 0,169$  mit der mittleren Winkellage  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,169$  für das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Bi überein, wenn man die  $(\sin \vartheta_1/\lambda)_{\text{exp.}}$ -Werte von HENDUS<sup>1</sup> und STEEB<sup>27</sup> nicht berücksichtigt. Danach ist auch in der Bi-Schmelze die dichteste Kugelpackung vorherrschend; sie ist offenbar die Ursache für die bei Bi beobachtete Schmelzanomalie. Wieder bestimmt der doppelte Atomabstand  $2 r_1 = 2 \cdot 3,32 \text{ \AA} = 6,64 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. den 1. Nulldurchgang sowie die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Mit anderen Worten: Bei den Elementen der Gruppe II ergibt sich sowohl aus dem 1. Schnittpunkt bzw. aus dem 1. Nulldurchgang als auch aus dem I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve der gleiche

Atomabstand, und zwar der doppelte Atomabstand  $2r_1$  der Kugelmodell-Struktur.

Nach Tab. 2 müssen wegen der Gleichheit der experimentellen und der berechneten Winkellage für das I. Maximum  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = \sin \vartheta/\lambda = 0,169$  auch die Abstandswerte die gleichen sein, d. h. es muß für den Atomabstand, der das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve festlegt, gelten

$$2r_1 = 1,119/0,169 = 6,63 \text{ \AA} \quad \text{bzw.} \quad r_1 = 3,32 \text{ \AA},$$

in guter Übereinstimmung mit dem mittleren  $r$ -Wert aus dem 1. Nulldurchgang. Eine Abstandsverkürzung des doppelten Atomabstandes  $2r_1 = 6,63 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur konnte nicht festgestellt werden.

Bei festem amorphem Bi mit seiner ausgeprägten Flächengitter-Struktur tritt nach den Elektronenbeugungsversuchen von STEEB<sup>27</sup> das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,162$  auf, d. h. bei der Winkellage für die Flächengitterinterferenz  $(110)_{\text{rh.}}$  [ $(\sin \vartheta/\lambda)_{(110)_{\text{rh.}}} = 0,162$ ; vgl. Tab. 2]. Auch bei den Aufschmelzversuchen dünner Bi-Schichten in der Nähe des Schmelzpunktes von STEEB<sup>27</sup> erhält man  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}} = 0,163$ . Erst bei höheren Temperaturen wird nach den Elektronenbeugungsversuchen von LEONHARDT, RICHTER und ROSSTEUTSCHER<sup>18</sup> die für die dichteste Kugelpackung charakteristische Winkellage  $\sin \vartheta/\lambda = 0,169$  erreicht. Der 1. Schnittpunkt bzw. der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve wird bei diesen Versuchen kaum verschoben. In dünnen aufgeschmolzenen Bi-Schichten, wie man sie für die Elektronenbeugung benötigt, ist die Tendenz zur Bildung von Flächengittern<sup>34</sup> mit LAUE-Streuung größer als im kompakten Material.

**d) Indium.** Nach Tab. 2 stimmt der für geschmolzenes In von 720 °C aus  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1583$  ermittelte Abstandswert  $r = 3,16 \text{ \AA}$  etwa mit dem Literaturwert  $r_1 = 3,14 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung überein. Bei niedrigen Temperaturen macht sich dagegen der Einfluß der Flächengitter-Struktur mit  $r_1' = 3,00 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand bemerkbar. Die Nulldurchgänge der Interferenzfunktionen  $(\sin sr)/(sr)$  der Flächengitter-Struktur mit  $r_1' = 3,00 \text{ \AA}$  bzw.  $2r_1' = 2 \cdot 3,00 \text{ \AA} = 6,00 \text{ \AA}$  und die der

Kugelmodell-Struktur mit  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$  bzw.  $2r_1 = 2 \cdot 3,15 \text{ \AA} = 6,30 \text{ \AA}$  erfolgen bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1667$  und bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1587$ . Die  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}}$ -Werte der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven von geschmolzenem In in Tab. 2 liegen zwischen diesen Werten, und zwar nähern sie sich bei hohen Temperaturen dem Wert  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,1587$  der Kugelmodell-Struktur, bzw. sie unterschreiten diesen Wert wegen der thermischen Aufweitung der Schmelze geringfügig.

Der kürzeste Atomabstand der dichtesten Kugelpackung in geschmolzenem In von 160 °C beträgt nach KNOSP<sup>17</sup>  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$ ; auf Zimmertemperatur reduziert, findet man  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 3,13 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert  $r_1 = 3,14 \text{ \AA}$ .

KNOSP<sup>17</sup> hat weiter gezeigt, daß in geschmolzenem In der Atomabstand  $r_1' = 3,00 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur vorkommt. Mit  $r_1' < r_1 < [r_1]_{\text{G}}$  besitzt die In-Schmelze eine gewisse Verwandtschaft zur Gruppe I. Die Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = r_1' = 3,00 \text{ \AA}$  ist wegen der langgestreckten Oszillationen für die Lage des 1. Nulldurchganges nicht von wesentlichem Einfluß. Mit dem einfachen Atomabstand  $r_1'$  ist bei großer Ausdehnung der Strukturbereiche auch der doppelte Atomabstand  $2r_1' = 6,00 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur vorhanden. Weiter kommen in der In-Schmelze der einfache und der doppelte Atomabstand  $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$  und  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur vor. Die doppelten Atomabstände  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  und  $2r_1' = 6,00 \text{ \AA}$  – wie immer zusammen mit den einfachen Atomabständen – bzw. ihre Interferenzfunktionen bestimmen bei niedrigen Temperaturen den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Mit wachsender Temperatur werden die Bereiche der Flächengitter-Struktur immer mehr gestört oder immer kleiner, so daß der doppelte Atomabstand  $2r_1' = 6,00 \text{ \AA}$  weniger häufig auftritt. Nach Tab. 2 wird bei 720 °C der 1. Schnittpunkt bzw. der 1. Nulldurchgang fast ausschließlich von der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r = 2r_1 = 2 \cdot 3,16 \text{ \AA} = 6,32 \text{ \AA}$  als doppeltem Atomabstand der Kugelmodell-Struktur festgelegt.

<sup>34</sup> In geschmolzenem, besonders in festem amorphem Bi liegen Flächengitter mit der  $(011)_{\text{rhomboedr.}}$ -Ebene des Gitters als Basis vor; dabei geht die Gitterzelle der  $(011)_{\text{rh.}}$ -Ebene sowie die der  $(110)_{\text{rh.}}$ - und der  $(101)_{\text{rh.}}$ -Ebenen von Drachenform in die symmetrische Form (Rhombus) über. Die Abmessungen der neuen Raumgitterzelle sind  $a_{\text{rh.}} = 4,227 \text{ \AA}$  und  $\alpha_{\text{rh.}} = 65^\circ 45'$  (alte Raumgitterzelle:

$a_{\text{rh.}} = 4,7364 \text{ \AA}$  und  $\alpha_{\text{rh.}} = 57^\circ 14' 13''$ ). In geschmolzenem, besonders in festem amorphem Bi ist also neben der dichtesten Kugelpackung eine Flächengitter-Struktur mit „gitterverwandter“, in geschmolzenem Sn dagegen mit „gittergleicher“ Zelle vorhanden (vgl. RICHTER<sup>35</sup>, HANDTMANN<sup>3</sup> sowie Richter und HANDTMANN<sup>20</sup>).

<sup>35</sup> H. RICHTER, Z. Phys. **172**, 530 [1963].



Auch in geschmolzenem In sind nahe am Schmelzpunkt die Atome nach Art der dichtesten Kugelpackung angeordnet, zugleich ist aber die Flächengitter-Struktur mit einem deutlichen Anteil vertreten. Abweichend von geschmolzenem Sn, Ga, Ge, Sb und Bi tritt daher bei In das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve selbst bei hohen Temperaturen nicht bei der Winkellage  $\sin \vartheta/\lambda = 0,178$  der Kugelmodell-Struktur (zweites Maximum) mit  $2r_1 = 6,30 \text{ \AA}$  als doppeltem Atomabstand auf (vgl. Tab. 2), es ist vielmehr durch das zweite Maximum der Flächengitter-Struktur bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,187$  nach großen  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten verlagert. Der doppelte Atomabstand  $2r_1' = 6,00 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur beeinflusst also selbst bei  $720^\circ\text{C}$  noch deutlich die Lage des I. Maximums, kaum dagegen die des 1. Nulldurchganges. Bei geschmolzenem In wird wie bei flüssigem Hg das I. Maximum von den doppelten Atomabständen  $2r_1$  und  $2r_1'$  festgelegt.

Bei den Elementen der Gruppe II erhält man aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach der Gleichung

$$nr_1 = n \cdot 0,5 / (\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} \text{ mit } n = 1, 2 \text{ usw.}$$

den einfachen, den doppelten usw. Atomabstand der Kugelmodell-Struktur. Der doppelte Atomabstand  $2r_1$  der Kugelmodell-Struktur bestimmt hier den 1. Nulldurchgang und durch sein zweites Oszillationsmaximum<sup>36</sup> auch die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve. Der zum zweiten Oszillationsmaximum gehörige  $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert ist der kleinste unter den berechneten Werten. Eine Abstandsverkürzung des doppelten Atomabstandes  $2r_1$  der Kugelmodell-Struktur konnte nicht festgestellt werden; es gilt somit  $r_2 = 2r_1$ . In geschmolzenem Sn, Ga, Ge, Sb und Bi ist die dichteste Kugelpackung dominierend, die Flächengitter-Struktur mit DEBYE-Streuung ist dagegen nur schwach vertreten.

### 3. Atomanordnung in geschmolzenem Thallium als Beispiel für Elemente mit 8er-Koordination im Gitter

Der 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von geschmolzenem Tl bei  $(\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 0,166$  in

Tab. 2 entspricht dem 4. Nulldurchgang (Anstieg zum zweiten Oszillationsmaximum) der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  mit  $r$  als einfachem Atomabstand. Nach der Gleichung  $s \cdot r = 4\pi$  folgt als Abstandswert

$$r = 1 / (\sin \vartheta/\lambda)_{1. \text{ Nulldg.}} = 6,02 \text{ \AA}.$$

Die hierzu benachbarten Atomabstände im Tl-Gitter der raumzentriert-kubischen Form ( $\beta$ -Tl:  $a_w = 3,87 \text{ \AA}$ , beständig bei Temperaturen oberhalb  $230^\circ\text{C}$ ) sind  $[r_2]_G = 3,87 \text{ \AA}$  ( $N_2 = 6$ ),  $[r_3]_G = 5,47 \text{ \AA}$  ( $N_3 = 12$ ),  $[r_4]_G = 6,41 \text{ \AA}$  ( $N_4 = 24$ ),  $[r_5]_G = 6,70 \text{ \AA}$  ( $N_5 = 8$ ) und  $[r_6]_G = 7,74 \text{ \AA}$  ( $N_6 = 6$ ). Danach ist der erhaltene  $r$ -Wert nicht als Atomabstand im Tl-Gitter zu deuten. Nimmt man aber in der Tl-Schmelze eine dichteste Kugelpackung an, dann tritt neben  $r_1$  ( $N_1 = 12$ ) als kürzestem Atomabstand der  $r_1/\sqrt{3}$ -Abstand als nächster mit großer Atomzahl ( $N_4$ )<sub>hex.</sub> = 18 bzw. ( $N_3$ )<sub>kub.</sub> = 24 auf. Setzt man  $r_1/\sqrt{3} = 6,02 \text{ \AA}$ , so folgt<sup>37</sup>  $r_1 = 3,48 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem auf die Untersuchungstemperatur bezogenen Literaturwert  $(r_{12})_{\text{kor.}} = 3,46 \text{ \AA}$ . Danach liegt in geschmolzenem Tl die dichteste Kugelpackung vor.

HENDUS<sup>1</sup> findet nach der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von geschmolzenem Tl als kürzesten Atomabstand  $r_1 = 3,30 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 1). Dieser Abstandswert ist beträchtlich kleiner als der Atomabstand  $r_1 = 3,46 \text{ \AA}$  der Kugelmodell-Struktur. Die starke Abstandsverkürzung ist offenbar durch das gleichzeitige Vorhandensein der Flächengitter-Struktur mit  $r_1'$  als kürzestem Atomabstand verursacht. Da der Atomabstand  $r_1'$  nicht bekannt ist, kann über das Zustandekommen des I. Maximums keine Aussage gemacht werden.

In der Tl-Schmelze ist in kleinsten Bereichen eine sehr geordnete Lagerung der Atome vorhanden, da es sich bei dem  $r_1/\sqrt{3}$ -Abstand um einen Atomabstand zu einem Seitenatom handelt. Die Seitenatome zeichnen sich nämlich bei den Metallschmelzen und auch bei den festen amorphen Stoffen in der Atomverteilungskurve im allgemeinen nicht ab (vgl. RICHTER und BREITLING<sup>38</sup> sowie RICHTER und GOMMEL<sup>39</sup>). Durch die erhöhte Ordnung wird der  $r_1/\sqrt{3}$ -Abstand

<sup>36</sup> Bei den Elementen der Gruppe II, besonders bei Ga, Ge, Sb und Bi, sind die Oszillationen der Interferenzfunktion  $(\sin sr)/(sr)$  für die Kugelmodell-Struktur mit  $2r_1$  als Periode von den Flächengitterinterferenzen ( $h k 0$ ) überlagert. Diese Interferenzen können nach S. 1072 die Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve verschieben, im allgemeinen aber nicht ihren 1. Nulldurchgang (vgl. Bi in Tab. 2).

<sup>37</sup> Die Abmessungen der Gitterzelle von  $\alpha$ -Tl sind  $a_H = 3,45 \text{ \AA}$  und  $c_H/a_H = 1,60$ ;  $\alpha$ -Tl ist bei Temperaturen unterhalb  $230^\circ\text{C}$  beständig.

<sup>38</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **6 a**, 721 [1951]; **13 a**, 988 [1958].

<sup>39</sup> H. RICHTER u. G. GOMMEL, Z. Naturforschg. **12 a**, 996 [1957].

zu einem bevorzugten Atomabstand; weiter ist er dadurch ausgezeichnet, daß

1. die zugehörige Interferenzfunktion kurze und steile Oszillationen liefert und
2. die Atomzahl sehr groß ist.

So bestimmt bei geschmolzenem Tl der  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand bzw. die betreffende Interferenzfunktion den 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. den 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve.

Ergänzend sei noch das Ergebnis der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von geschmolzenem Tl nach HENDUS<sup>1</sup> betrachtet. In Abb. 4 ist die Atomverteilungskurve in Gestalt der  $W(r)$ -Kurve wiedergegeben. Dabei bezeichnen die vertikalen Striche die

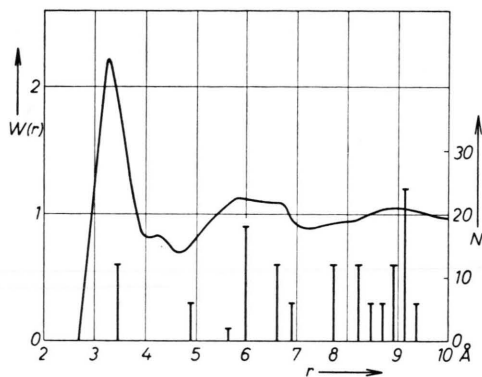


Abb. 4.  $W(r)$ -Kurve von geschmolzenem Tl.

Lagen der Atomabstände bei hexagonal-dichtester Kugelpackung mit  $r_1 = 3,46 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand und ihre Länge die zugehörigen Atomzahlen. Das II. Maximum ist sehr breit und läßt eine deutliche Einsattelung mit Maxima bei

$$r_4 = r_1 \sqrt{3} = 5,99 \text{ \AA} \quad ([N_4]_{\text{hex.}} = 18)$$

und bei

$$r_5 = r_1 \sqrt{11/3} = 6,63 \text{ \AA} \quad ([N_5]_{\text{hex.}} = 12)$$

bzw.

$$r_6 = 2 r_1 = 6,92 \text{ \AA} \quad ([N_6]_{\text{hex.}} = 6)$$

erkennen. Das Auftreten dieser Maxima bzw. Atomabstände spricht ebenfalls für das Vorliegen der dichtesten Kugelpackung in geschmolzenem Tl. Nach neueren Untersuchungen kristallisiert Tl bei Temperaturen oberhalb  $230^\circ \text{C}$  raumzentriert-kubisch mit  $a_w = 3,87 \text{ \AA}$  als Kantenlänge. Die  $W(r)$ -Kurve von HENDUS<sup>1</sup> und das Ergebnis aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve lassen indessen auf das Vorhandensein der dichtesten Kugelpackung in der Tl-Schmelze schließen.

Bei den Metallschmelzen sind nur wenige Fälle bekannt, bei denen auch der  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand der dichtesten Kugelpackung mit  $r_1 = a_w/2 \cdot \sqrt{2}$  bzw.  $r_1 = a_H$  ein Maximum in der Atomverteilungskurve liefert. Ein weiteres Beispiel ist das geschmolzene Mg nach STEEB und WOERNER<sup>40</sup>, allerdings tritt hier der  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand in der Atomverteilungskurve weniger deutlich als bei Tl hervor.

Nach den vorliegenden Untersuchungen kommen bei der dichtesten Kugelpackung verschiedene Grade der Auflockerung vor; sie reichen von der gitterähnlichen Anordnung der Atome bis zur Lagerung der Atome auf Kugelschalen. Bei der gitterähnlichen Anordnung, die vorwiegend in der Nähe des Schmelzpunktes beobachtet wird, sind die Abstandsschwankungen der Atome gering, so daß hier auch der  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand als bevorzugter Atomabstand auftritt. Bei der aufgelockerten dichtesten Kugelpackung zeichnen sich die Abstände zu den Seitenatomen in der Atomverteilungskurve nicht ab, bevorzugt dagegen die Atomabstände  $r_\nu = \nu \cdot r_1$  mit  $\nu = 1, 2, 3$  usw. Die starken Abstandsschwankungen der Seitenatome führen hier zum Bild der Lagerung der Atome auf Kugelschalen (Kugelmodell-Struktur). Die II. Koordination mit  $r_2 = 2 r_1$  als Radius umfaßt jetzt auch den  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand. Die Atomzahl für die II. Koordination ist daher, wie die Konstruktion der Interferenzfunktion  $(\sin x)/x$  mit  $x = s \cdot 2 r$  in Abb. 1 verlangt, sehr groß und die zugehörige GAUSS-Kurve wegen der starken Abstandsschwankungen der Atome flach und breit. Mit steigender Temperatur wird die Auflockerung der geordneten Bereiche immer stärker sowie deren Größe und deren mittlere Atomzahl immer kleiner, gleichzeitig wächst der Anteil an ungeordneter (regelloser) Atomverteilung. Bei hohen Temperaturen zeigt daher die Metallschmelze die Atomanordnung eines mehratomigen Gases.

### III. Übereinstimmung der Ergebnisse aus der Fourier-Analyse und aus der Diskussion der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve

Die Tab. 1 und 2 sind von grundsätzlicher Bedeutung. Die  $r_1$ -Werte in Tab. 1 wurden durch FOURIER-Analyse der Intensitätskurve erhalten. Aus den  $r_1$ -Werten der Elementengruppe I folgt, daß hier neben der Kugelmodell-Struktur auch die Flä-

<sup>40</sup> S. STEEB u. S. WOERNER, Naturwiss. 50, 543 [1963].

chengitter-Struktur mit  $r_1' < r_1$  als kürzestem Atomabstand vorhanden ist. Weiter lassen die  $r_1$ -Werte der Elementengruppe II auf das Vorliegen der Kugelmodell-Struktur mit  $r_1$  als kürzestem Atomabstand schließen.

Unmittelbarer und detaillierter gibt Tab. 2 den gleichen Sachverhalt wieder. Hier wurde bei den Schmelzen der Gruppe I der kürzeste Atomabstand  $r_1'$  der Flächengitter-Struktur aus dem 1. Schnittpunkt der Intensitätskurve mit der  $f^2$ -Kurve bzw. aus dem 1. Nulldurchgang der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve bestimmt; auf die gleiche Weise wurde bei den Schmelzen der Gruppe II der kürzeste Atomabstand  $r_1$  der Kugelmodell-Struktur erhalten. Die so bestimmten Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur sind mit denen identisch, wie man sie nach der  $r_1$ -Methode und nach der abschnittweisen FOURIER-Analyse findet. Hervorgehoben sei, daß die Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  aus Intensitätskurven von Metallschmelzen erhalten wurden, bei denen auf die genaue Bestimmung ihres 1. Schnittpunktes mit der  $f^2$ -Kurve kein besonderer Wert gelegt wurde. Nach Tab. 2 ist es erstmals möglich, sich eine Vorstellung vom Zustandekommen des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von Metallschmelzen zu machen. Dabei stellt man fest, daß bei den Elementen der Gruppe I vornehmlich die Atomabstände  $r_1$  sowie  $r_1'$  und  $2r_1'$ , bei den Elementen der Gruppe II dagegen der Atomabstand  $2r_1$  das I. Maximum der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve festlegen, d. h. bei der Gruppe I liegen die Kugelmodell- und die Flächengitter-Struktur mit vergleichbaren Anteilen vor, bei der Gruppe II ist dagegen die Kugelmodell-Struktur dominierend. Die doppelten Atomabstände  $2r_1$  und  $2r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur bzw. die zugehörigen Interferenzfunktionen bestimmen andererseits praktisch allein den 1. Schnittpunkt bzw. den 1. Null-

durchgang sowie die geringe Breite und die überragende Höhe des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve von Metallschmelzen. Infolge starker Dämpfung klingen sie aber schon nach dem I. Maximum oder dem darauffolgenden Minimum aus, so daß die einfachen Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  bzw. deren Interferenzfunktionen den weiteren Verlauf der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve festlegen (vgl. die Abb. 1, 2 und 3).

Tab. 1 verlangt für die Elementengruppe I indirekt das Vorliegen der Flächengitter-Struktur mit  $r_1' < r_1$  als kürzestem Atomabstand und für die Elementengruppe II das Vorliegen der Kugelmodell-Struktur mit  $r_1$  als entsprechendem Atomabstand. In Ergänzung hierzu liefert Tab. 2 direkt die Atomabstände  $r_1$  und  $r_1'$  der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur. So führen die FOURIER-Analyse der Intensitätskurve sowie die Diskussion des 1. Schnittpunktes bzw. des 1. Nulldurchganges und der Lage des I. Maximums der  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve zu demselben Ergebnis. Die Resultate der letzten Methode sind jedoch unmittelbarer und weitreichender.

Wie hat man sich das Nebeneinander zweier Strukturen in den einatomigen Metallschmelzen zu erklären? Beim Schmelzen von Metallen ist das Atom als frei anzusehen, d. h. es erhält beim Schmelzvorgang sein Leitungs- bzw. Bindungselektron zurück und kann dann entweder eine metallische oder eine homöopolare Bindung eingehen. Als Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von metallischer und homöopolarer Bindung liegen in kleinsten Bereichen der Metallschmelze zwei Strukturen mit verschiedener Bindung vor, die Kugelmodell-Struktur und die Flächengitter-Struktur. Dabei werden die Elemente der Gruppe I beim Schmelzen nichtmetallischer und die der Gruppe II metallischer.

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