

Progression bei 877–857 Å mit dem oberen Term der Banden im Sichtbaren identisch sei, widerlegt.

Für den oberen Zustand der Vakuum-UV-Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich 877–857 Å wird  $^1\Sigma_u^+$  oder  $^1\Pi_u$  als wahrscheinlicher Term vorgeschlagen.

Abb. 3 zeigt schematisch die Potentialkurven der beobachteten Zustände des  $F_2$ . Die beiden Terme  $^1\Pi_g$  und  $^1\Pi_g'$ , die als die oberen Zustände der sichtbaren Emissionssysteme auftreten, liegen energetisch sehr dicht beieinander. Damit werden auch die starken (homogenen) Rotationsstörungen (angedeutet durch das Überschneiden der Potentialkurven) verständlich, die in den oberen Zuständen aller analysierten Banden auftreten. Auch im energetisch tiefe-

ren Term der  $F_2$ -Emissionsbanden liegt eine Störung vor, die sich durch eine zunehmende Unschärfe der Banden mit steigendem  $v''$  bemerkbar macht. Der Einfluß einer Prädissoziation kann sicher ausgeschlossen werden, und es bleibt zunächst ungeklärt, wodurch die Störung hervorgerufen wird. Der störende Einfluß auf den  $^1\Sigma_u^+$ -Term ist im Potentialkurvenschema durch die gestrichelte Potentialkurve angedeutet.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREMPL vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule München sind wir für die aktive Förderung dieser Arbeit sehr verbunden. Herrn o. Prof. Dr. F. DÖRR danken wir ebenfalls sehr für sein Interesse.

## Die Atomverteilungskurve des geschmolzenen Zinn im Temperaturbereich von 226 bis 1140 °C

Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle, XX<sup>1</sup>

H. KREBS, H. HERMSDORF, H. THURN, H. WELTE und L. WINKLER

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (TH)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 491–494 [1968]; eingegangen am 23. Dezember 1967)

The atomic distribution curve of molten Sn was determined in the temperature range from 226 °C (supercooled melt) to 1140 °C. The interatomic distance in the first coordination sphere is 3.14 Å and the corresponding coordination number is 5.8. The short range order at all temperatures is closely related to that of tetragonal white tin. At high temperatures the distribution becomes less ordered and approaches that of hard spheres. The degree of short range order does not seem to affect the electrical conductivity. The existence of a mesomeric bonding system is evidently more important for the conductivity than a periodic arrangement of the atoms.

Die Atomverteilungskurve des geschmolzenen Sn ist schon öfter bestimmt worden<sup>2–6</sup>, ohne daß eine Deutung gelang. Von einigen Autoren wurde auf die Möglichkeit einer Verwandtschaft zwischen der Nahordnung in der Schmelze und in der tetragonal kristallisierenden metallischen Modifikation hingewiesen. Da in den letzten Jahren die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgen-Strahlen und insbesondere

die Normierungs- und Rechenverfahren verbessert worden sind<sup>7,8</sup>, erschien es lohnenswert, die Atomverteilungskurve des Sn nochmals neu zu bestimmen.

### Meß- und Rechenmethoden

Die Intensitätsverteilung wurde gemessen mit Hilfe einer Bragg-Brentano-Kamera, bei der das Röntgen-Rohr auf der einen Seite und Monochromator und

<sup>1</sup> XIX, H. KREBS u. H. BEINE, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 113 [1967].

<sup>2</sup> C. GAMERTSFELDER, J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].

<sup>3</sup> H. HENDUS, Z. Naturforsch. **2 a**, 505 [1947].

<sup>4</sup> K. FURUKAWA, B. R. ORTON, J. HAMOR u. G. I. WILLIAMS, Phil. Mag. **8**, 141 [1963].

<sup>5</sup> H. RICHTER u. D. HANDTMANN, Z. Phys. **181**, 206 [1964].

<sup>6</sup> C. WAGNER, H. OCKEN u. M. JOSHI, Z. Naturforsch. **20 a**, 325 [1965].

<sup>7</sup> H. KREBS et al., Forschungsbericht Nr. 1595 des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen 1966.

<sup>8</sup> R. HOSEMAN, K. LEMM u. H. KREBS, Phys. Chem. Frankfurt **41**, 121 [1964].



Zähler auf der anderen Seite des Präparates um eine in der Flüssigkeitsoberfläche liegende Achse drehbar angeordnet waren<sup>9</sup>. Da der Aufbau dieser Kamera und die Normierungs- und Rechenmethoden in den Einzelheiten beschrieben sind<sup>7-10</sup> und auch die zu beachtenden Fehlerquellen im einzelnen diskutiert wurden<sup>11</sup>, seien in dieser Arbeit nur die Ergebnisse mitgeteilt.

Die Intensitätsverteilungskurven des Sn wurden bei den Temperaturen 226° (unterkühlte Schmelze), 240, 300, 680 und 1140 °C mit dem schlitzförmigen Brennfleck ( $0,1 \times 10 \text{ mm}^2$ ) und bei 450 und 660 °C mit dem quadratischen ( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) Brennfleck einer Mo-Röntgen-Röhre (Typ MC 50 der Firma C. H. F. Müller, Hamburg) gemessen. Im letzteren Falle wird die sogen. besenförmige Verbreiterung der Interferenzringe vermieden. Wie sich zeigte, wirkte sich dies darin aus, daß der Abfall des ersten Maximums der Atomverteilungskurve nach größeren  $r$ -Werten steiler erfolgte, und daß das Maximum selbst um  $0,04 \text{ Å}$  zu kleineren  $r$ -Werten verschoben war.

Abb. 1 zeigt die Normierungskurven der Aufnahmen mit quadratischem Brennfleck für die Temperaturen 450 und 660 °C. Die Normierung wurde bei 450 °C in etwas verschiedener Weise durchge-

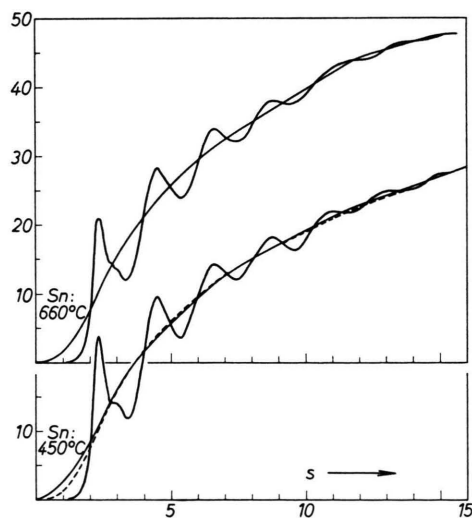


Abb. 1. Normierungskurven der Messungen mit quadratischem Brennfleck. Die gestrichelte Normierungskurve bei der Temperatur 450 °C entspricht in den Abb. 2 und 5 der jeweils untersten Kurve [ $F(s)$ - bzw. Atomverteilungskurve].

führt, um den Einfluß auf die Atomverteilungskurven studieren zu können.

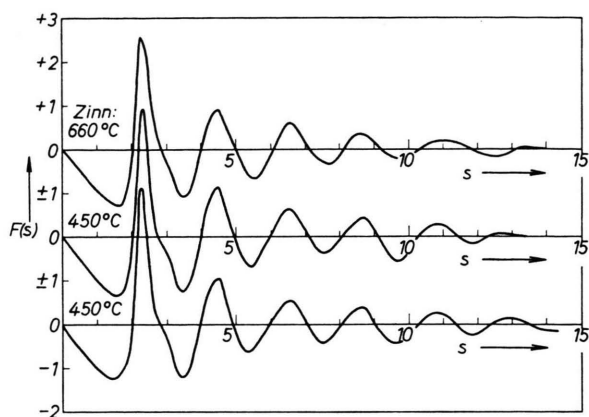


Abb. 2. Die aus der Normierung Abb. 1 erhaltenen  $F(s)$ -Kurven.

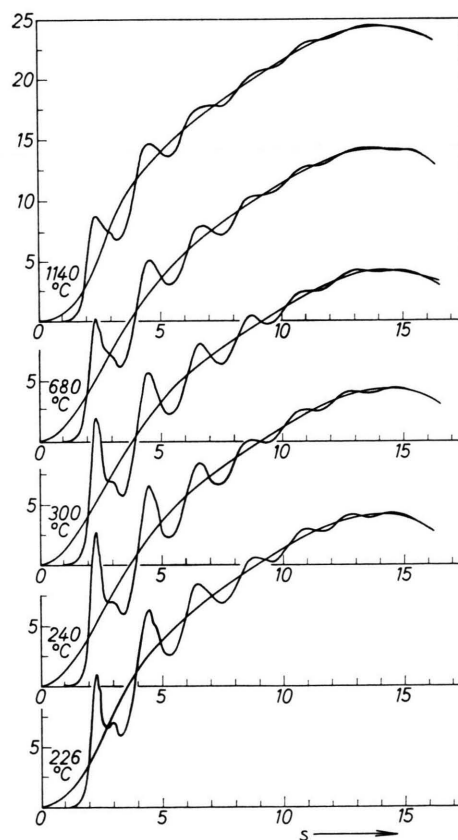


Abb. 3. Normierungskurven der Messungen mit schlitzförmigem Brennfleck.

<sup>9</sup> H. KREBS, H. WEYAND U. M. HAUCKE, Angew. Chem. **70**, 468 [1958].

<sup>10</sup> H. KREBS, N. BERNHARDT, H. THURN U. H. WELTE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>11</sup> H. KREBS U. H. U. GRUBER, Z. Naturforsch. **22a**, 96 [1967].

Abb. 2 zeigt die daraus erhaltenen  $F(s)$ -Kurven, die für die Rechnung verwendet wurden; in den Abb. 3 und 4 sind die Normierungs- und  $F(s)$ -Kurven der mit schlitzförmigem Brennfleck erhaltenen Meßwerte dargestellt.

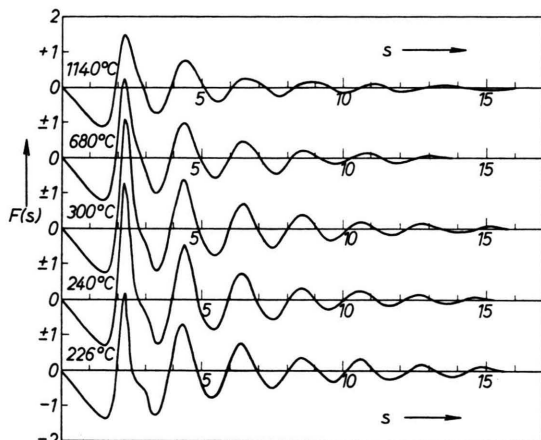


Abb. 4. Die aus der Normierung Abb. 3 erhaltenen  $F(s)$ -Kurven.

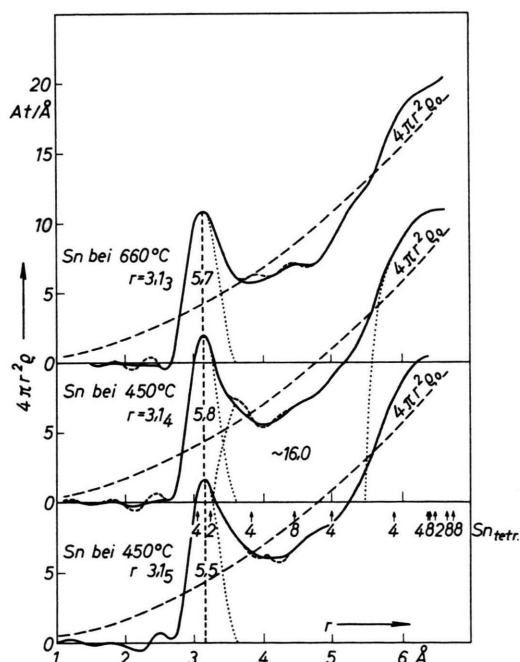


Abb. 5. Atomverteilungskurven der Messungen mit quadratischem Brennfleck bei 450 und 660 °C. Die mittlere Kurve entspricht der wahrscheinlicheren Normierung, welche in Abb. 1 der durchgezogenen Linie entspricht.

### Diskussion der Atomverteilungskurven

Die Interpretation der Atomverteilungskurve des Sn bei 450 °C (Abb. 5) bereitet keine Schwierigkeiten, wenn man die thermische Ausdehnung des tetragonalen Sn<sup>12</sup> bis 450 °C extrapoliert und die dann resultierenden Atomabstände zum Vergleich heranzieht. Die Atomverteilungskurve entspricht weitgehend einer solchen, die man für eine Schmelze erwartet, deren Nahordnung mit der des Kristalls übereinstimmt. Man müßte für das erste Maximum die Koordinationszahl 6 finden, jedoch erscheint die Abgrenzung zu höheren  $r$ -Werten unsicher und könnte ohne weiteres so vorgenommen werden, daß der Wert 6 resultiert. Die Schmelzentropie des Sn liegt mit 3,34 Clausius nach der Regel von Richards an der oberen Grenze des normalen Wertes von 1,6 bis 3,4 Clausius.

In Abb. 6 sind die Atomverteilungskurven des Sn für die verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Alle Kurven sind in gleicher Weise etwas verzerrt, da zur Messung der Intensitätsverteilung der

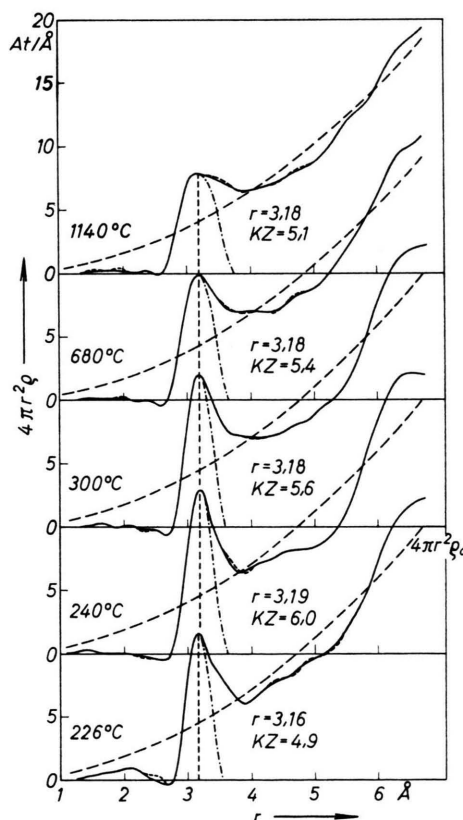


Abb. 6. Atomverteilungskurven der Messungen mit schlitzförmigem Brennfleck.

<sup>12</sup> V. T. DESHPANDE U. D. B. SIRDESHMUKH, Acta Cryst. 14, 355 [1961].

schlitzförmige Brennfleck benützt wurde. Die glockenförmige Aufteilung des ersten Maximums wurde bei allen Kurven dadurch gewonnen, daß der mit steigenden  $r$ -Werten ansteigende Teil des Maximums an der Ordinate seines Maximalwertes gespiegelt wurde. Dieses Verfahren erscheint noch am sinnvollsten, um die Kurven miteinander vergleichen zu können. Alle Kurven sind einander ähnlich, so daß die Nahordnung der Atome im Prinzip bei tiefen und hohen Temperaturen gleich sein dürfte.

Der mit wachsenden  $r$ -Werten ansteigende Ast des ersten Koordinationsmaximums verschiebt sich mit steigender Temperatur nur ganz geringfügig zu kleineren  $r$ -Werten. Zwischen 1140 und 226 °C findet man eine Differenz von ungefähr 0,1 Å. Dies hängt damit zusammen, daß die gegenseitige Durchdringung der Elektronenhülle zweier benachbarter Atome durch einen steilen Potentialwall erschwert wird. Nur bei einer Änderung der Nahordnung und damit der Natur der Bindung mit der Temperatur könnten merkliche Abstandsänderungen auftreten.

Auffallend ist die starke Verbreiterung des ersten Maximums mit steigender Temperatur. Schon bei tiefen Temperaturen ist die Halbwertsbreite des ersten Maximums wesentlich größer als bei den amorphen Phasen der Halbmetalle, wie z. B. dem roten Phosphor<sup>11</sup>. Soweit man bei 1140 °C noch eine Halbwertsbreite definieren kann, liegt sie in der Größenordnung von 1 Å. Auch das Minimum bei 4–5 Å und das Maximum bei ca. 6 Å werden mit steigender Temperatur flacher. Die Nahordnung der Atome ist bei hohen Temperaturen stark verschmiert, sie nähert sich schon einer solchen, die man für dicht gepackte Kugeln erwarten kann, die sich gegenseitig nicht durchdringen können.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte, der Viskosität und der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Sn ist gut bekannt. Der Logarithmus der Viskosität ist linear abhängig von  $T^{-1}$  (s. Anm.<sup>13</sup>). Die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit<sup>14–16</sup> sind vom Schmelzpunkt bis 1500 °C linear abhängig von der Temperatur, ohne irgendwelche Unregelmäßigkeiten aufzuweisen. Beim Schmelzpunkt steigt

der spezifische elektrische Widerstand von  $20 \cdot 10^{-6}$  auf  $45 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$ .

Es zeigt sich somit, daß die Periodizität eines Gitters oder das Ausmaß der Nahordnung der Atome in einer Schmelze nicht die wesentlichen Faktoren für das Zustandekommen einer metallischen Leitfähigkeit sind. Viel wichtiger ist offensichtlich, worauf PAULING wohl erstmals hingewiesen hat<sup>17</sup>, das Vorliegen einer Mesomerie, die es den Valenzelektronen ermöglicht, nach verschiedenen Seiten eines Atoms Bindungen einzugehen. Das führt zu einer Delokalisation der Elektronen. Die Periodizität eines Gitters ist vielmehr eine Folge der Mesomerie, denn das Vermögen von Elektronen, nach mehreren Seiten eines Atoms zu binden, führt automatisch zu einer Ordnung der Atome.

Die Natur der chemischen Bindung im metallischen tetragonalen Sn ist von uns schon diskutiert worden<sup>18</sup> und soll daher nicht weiter erörtert werden.

Auch im flüssigen Ge ist die Nahordnung 300 °C über dem Schmelzpunkt so sehr gestört, daß das Maximum für den übernächsten Nachbarn kaum noch zu erkennen ist<sup>19</sup>. Hier beobachtet man ebenfalls eine metallische Leitfähigkeit.

Daß glasige Substanzen wie Se, As, Sb und die Chalkonidgläser aus nicht zu schweren Atomen den elektrischen Strom schlecht leiten, ist nicht primär verursacht durch die mangelnde Ordnung der Atome, sondern durch das Fehlen einer Mesomerie. In diesen mehr oder weniger ungeordneten Substanzen erfolgt die Bindung über Elektronen in Hybridzuständen, die wegen ihrer vorwiegenden Erstreckung nach einer Seite eines Atoms einseitige Bindungen vermitteln, so daß die Elektronen lokalisiert sind<sup>18, 20, 21</sup>. Über den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Natur der Bindung in kristallinen, glasigen und flüssigen Phasen soll später eingehender berichtet werden.

Das Kultusministerium Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie haben dankenswerterweise diese Untersuchungen finanziell unterstützt. Herrn R. HOSMANN schulden wir Dank für anregende Diskussionen.

<sup>13</sup> E. GEBHARDT et al., Z. Metallkde. **46**, 669 [1955]; **47**, 684 [1956]; **49**, 605 [1958].

<sup>14</sup> A. D. KIRSCHENBAUM u. J. A. CAHILL, Trans. Am. Soc. Metals **55**, 844 [1962].

<sup>15</sup> G. BUSCH, J. WIELAND u. H. ZOLLER, Helv. Phys. Acta **24**, 49 [1951].

<sup>16</sup> E. SCALA u. W. D. ROBERTSON, J. Metals **5**, 1141 [1953].

<sup>17</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1962.

<sup>18</sup> H. KREBS, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1968.

<sup>19</sup> H. KREBS, V. B. LAZAREV u. L. WINKLER, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 277 [1967].

<sup>20</sup> H. KREBS u. R. STEFFEN, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 224 [1964].

<sup>21</sup> H. KREBS, Angew. Chem. **78**, 577 [1966]; Angew. Chem. Intern. Edit. **5**, 544 [1966].