

Struktur von geschmolzenem Natrium und Cäsium

H. RICHTER und G. BREITLING

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

(Z. Naturforsch. 23 a, 2063—2068 [1968] ; eingegangen am 18. September 1968)

Geschmolzenes Na und Cs wurden mit Neutronenstrahlen bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Intensitätskurven nach der Fourier-Analyse ausgewertet. Bei geschmolzenem Na und Cs zeichnet sich wie bei geschmolzenem Au, Ag, Pb und Tl die dichteste Kugelpackung (I. Struktur) als Zickzackkette in der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve ab. Durch Aufteilen des zweiten Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve wird gezeigt, daß in den Alkalischmelzen Na und Cs wie in den Schmelzen von Au, Ag und Pb noch eine II. Struktur (Flächengitter-Struktur) vorkommt.

I. Nach der Intensitätskurve

Na ($T_{\text{Schm.}} = 97,7^\circ\text{C}$) und Cs ($T_{\text{Schm.}} = 28,5^\circ\text{C}$) wurden mit Neutronenstrahlen bei 110° , 300° und 525°C bzw. bei 48° und 290°C von OEHME und RICHTER¹ untersucht. In Abb. 1 ist die $i(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{exp.}}$ -Kurve einer Na-Schmelze von 110°C wiedergegeben, sie läßt keine Laue-Interferenzen erkennen. Die Streuung erfolgt also nach DEBYE².

Aus Versuchen von RICHTER und OEHME³ ist bekannt, daß auch in geschmolzenem Na und Cs die Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung (I. Struktur) vorkommt. Hier soll versucht werden, in gleicher Weise wie bei geschmolzenem Au, Ag und Pb den kürzesten Atomabstand der Flächengitter-Struktur⁴ (II. Struktur) aus dem 1. Nulldurchgang der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach RICHTER und BREITLING⁵ zu be-

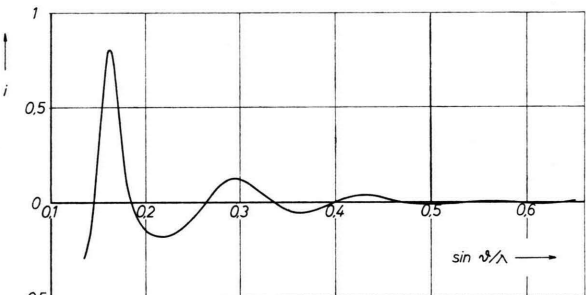


Abb. 1. Experimentelle $i(\sin \vartheta/\lambda)$ -Kurve einer Na-Schmelze von 110°C .

stimmen. Zu diesem Zweck sind in Tab. 1 für geschmolzenes Na und Cs angegeben: Die experimentell erhaltenen $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{I. Max.}}$ -Werte für das I. Maximum⁶ der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven, die zugehörigen

Element	Temperatur [°C]	$(\sin \vartheta/\lambda)$ I. Max.	$(\sin \vartheta/\lambda)$ 1. Nulldg.	r'_1 [Å]	$(\sin \vartheta/\lambda)$ 1. Osz.max. von r'_1	$(\sin \vartheta/\lambda)$ 2. Osz.max. von $2r'_1$	$(\sin \vartheta/\lambda)$ 3. Osz.max. von $3r'_1$
Na	110	0,162	0,145	3,45	0,1782	0,1622	0,1566
	300	0,159	0,146	3,43	0,1793	0,1631	0,1575
	525	0,158 ₅	0,145	3,45	0,1782	0,1622	0,1566
Cs	48	0,113	0,101 }	4,95	0,1242	0,1131	0,1092
	290	0,113	0,101 }				

Tab. 1. Experimentelle Winkellagen $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{I. Max.}}$ für das I. Maximum und Winkellagen $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{1. Nulldg.}}$ für den 1. Nulldurchgang der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven von geschmolzenem Natrium und Cäsium, daraus berechnete Atomabstände r'_1 sowie berechnete Winkellagen $\sin \vartheta/\lambda$ für das 1., 2. und 3. Oszillationsmaximum von r'_1 , $2r'_1$ und $3r'_1$.

¹ H. OEHME u. H. RICHTER, Naturwiss. 53, 16 [1966].

² P. DEBYE, Ann. Phys. 46, 809 [1915].

³ H. RICHTER u. H. OEHME, Z. Naturforsch. 22 a, 1470 [1967].

⁴ Bei der II. Struktur handelt es sich nach RICHTER und BREITLING⁵ um Bereiche mit einer einfach-kubischen Gitterzelle. Diese Bereiche bilden sich bei geschmolzenem und bei festem amorphem Bi (Flüssigkeitsstruktur) als Flächengitter mit Laue-Streuung im Beugungsbild ab, bei den Schmelzen von Au, Ag, Pb und Tl jedoch als gerade Atomkette in der Atomverteilungskurve.

⁵ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. 20 a, 1061 [1965]; Adv. in Phys. 16, 293 [1967]; Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. 4, 213 [1967].

⁶ Die Maxima der Intensitäts- und der Atomverteilungskurven kommen im allgemeinen durch Überlagerung mehrerer Maxima zustande. In diesem Falle werden sie mit I., II., III. usf. Maximum bezeichnet, nur wenn ihre Fixierung durch einen einzigen Atomabstand erfolgt, sind sie mit 1., 2., 3. usf. Maximum gekennzeichnet.



$(\sin \vartheta/\lambda)_{1.\text{Nullldg.}}$ -Werte für den 1. Nulldurchgang, die daraus berechneten kürzesten Atomabstände r_1' der II. Struktur sowie die berechneten $(\sin \vartheta/\lambda)_{n.\text{Osz. max.}}$ -Werte des $n=1., 2.$ und $3.$ Oszillationsmaximums für die Atomabstände $r_1', 2r_1'$ und $3r_1'$ der II. Struktur. Man sieht, daß

1. sich bei geschmolzenem Na und Cs die Lage des 1. Nulldurchganges der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven und damit der kürzeste Atomabstand r_1' mit der Temperatur nicht ändert. Die Atomabstände

$$(r_1')_{\text{Na}} = 3,45 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad (r_1')_{\text{Cs}} = 4,95 \text{ \AA}$$

der II. Struktur müssen daher sehr konstant sein.

2. bei geschmolzenem Na von 110°C sowie bei geschmolzenem Cs von 48° und 290°C die Lage des I. Maximums der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurven allein vom 2. Oszillationsmaximum des doppelten Atomabstandes $2r_1'$ bestimmt wird. Bei Na kommt bei Temperatursteigerung auf 525°C das 3. Oszillationsmaximum von $3r_1'$ wegen der Schärfe der Oszillationen mit ins Spiel und verschiebt das I. Maximum der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve nach kleinen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten.

Bei geschmolzenem Na von $110^\circ, 300^\circ$ und 525°C findet man für das 1. Oszillationsmaximum mit $r_1 = 3,82; 3,84$ und $3,90 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung die Winkellagen $\sin \vartheta/\lambda = 0,161; 0,160$ und $0,158$. Diese $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte stimmen mit den experimentell erhaltenen Winkellagen $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{I. Max.}}$ der Tab. 1 gut überein. Die $r_{\text{I.}}$ -Werte aus der Lage des I. Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven in Tab. 2 sind dagegen z. Tl. erheblich kleiner als die Atomabstände $r_1 = 3,82; 3,84$ und $3,90 \text{ \AA}$, wie man sie aus dem 3. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven erhält. Zweifellos liefern die Atomabstände r_1 zum I. Maximum der $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve einen Beitrag, für die

Fixierung des I. Maximums sowie für dessen geringe Breite sind aber die Atomabstände $2r_1'$ und $3r_1'$ der II. Struktur bestimmend. Bei Temperatursteigerung verschiebt nach Tab. 2 der einfache Atomabstand r_1' das I. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve nach kleinen Abstandswerten.

II. Nach der Atomverteilungskurve

a) Geschmolzenes Natrium

In Tab. 2 sind die Lagen der Maxima, die den $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven von geschmolzenem Na und Cs bei verschiedenen Temperaturen entnommen wurden, zusammengestellt. Danach tritt bei geschmolzenem Na von 110°C das I. Maximum bei $r_1 = 3,81 \text{ \AA}$ auf, also beim kürzesten Atomabstand $r_{12} = 3,82$ bzw. $3,84 \text{ \AA}$ der dichtesten Kugelpackung, wie er von EVANS⁷ und WINKLER⁸ angegeben wird. Das II. Maximum bei $r_{\text{II}} = 7,04 \text{ \AA}$ kommt durch Überlagerung der drei Maxima bei $r = r_1\sqrt{3}$ und $r = r_1\sqrt{3^2/3}$ der dichtesten Kugelpackung sowie bei $r = 2r_1'$ der II. Struktur zustande. Die weiteren Maxima treten bei den Atomabständen $r_1\sqrt{7}$, $2r_1\sqrt{3}$ und $r_1\sqrt{19}$ innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung auf. Aus der Lage des 3. Maximums ergibt sich der links daneben in eckigen Klammern angegebene kürzeste Atomabstand r_1 der dichtesten Kugelpackung für die betreffende Temperatur. Der aus dem 3. Maximum berechnete Atomabstand $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ einer Na-Schmelze von 110°C stimmt mit dem Atomabstand $r_{\text{I}} = 3,81 \text{ \AA}$ aus dem I. Maximum derselben $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve praktisch überein. Mit dem aus dem 3. Maximum erhaltenen Atomabstand $r_1 = 3,82$ bzw. $3,84$ bzw. $3,90 \text{ \AA}$ wurden die weiteren Atomabstände $2r_1\sqrt{3}$ und $r_1\sqrt{19}$ der Zickzackkette berechnet;

Element	Temp. [°C]	I. Max.	II. Max.	3. Max. bei $r_1/\sqrt{7}$	4. Max. bei $r_1/\sqrt{12}$	5. Max. bei $r_1/\sqrt{19}$
Na	110	3,81	7,04	$[r_1 = 3,82]$ 10,12	13,22 (13,23)	16,34 (16,65)
	300	3,80	6,97	$[r_1 = 3,84]$ 10,15	13,27 (13,30)	16,80 (16,74)
	525	3,76	6,86	$[r_1 = 3,90]$ 10,32	13,51 (13,51)	17,00 (17,00)
Cs	48	5,37	9,73	$[r_1 = 5,41]$ 14,32	18,45 (18,74)	—
	290	5,26	9,54	$[r_1 = 5,43]$ 14,36	≈ 19,00 (18,81)	—

Tab. 2. Experimentelle und berechnete (in Klammern) Atomabstände (in \AA) in geschmolzenem Natrium und Cäsium bei verschiedenen Temperaturen.

⁷ R. C. EVANS, Einführung in die Kristallchemie, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1954, S. 82.

⁸ H. G. F. WINKLER, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer-Verlag, Berlin 1955, Tafel II.

sie sind jeweils rechts vom betreffenden Maximum in runden Klammern aufgeführt. Die Übereinstimmung der Maximalagen mit den berechneten Atomabständen ist gut, besonders bei der letzten Versuchsreihe.

Die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 110°C ist in Abb. 2 bei symmetrischer Aufteilung des II. Maximums in die Einzelmaxima bei $r = r_1 \sqrt{3}$, $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ und $r = 2r_1'$ wiedergegeben. Hier sind die Atomabstände r_1 , $r_1 \sqrt{3}$, $r_1 \sqrt{7}$, $2r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{19}$ mit $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Ku-

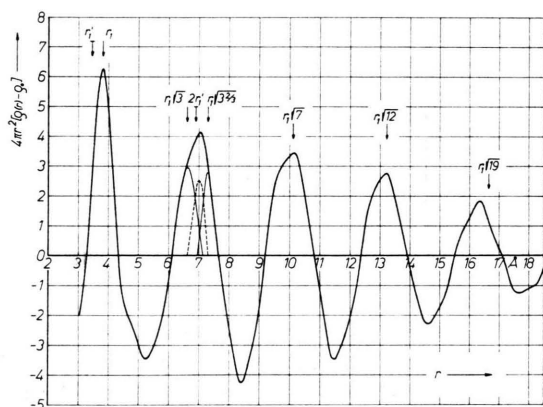


Abb. 2. $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 110°C . \downarrow = Berechnete Atomabstände $r_1 \sqrt{3}$, $r_1 \sqrt{7}$, $r_1 \sqrt{12}$, $r_1 \sqrt{19}$ und $r_1 \sqrt{3^2/3}$ mit $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ (I. Struktur). \downarrow = Berechneter Atomabstand $2r_1'$ mit $r_1' = 3,45 \text{ \AA}$ (II. Struktur).

gelpackung durch die einfachen Pfeile \downarrow markiert, ebenso der Atomabstand $r_1 \sqrt{3^2/3}$; weiter sind die Atomabstände r_1' und $2r_1'$ mit $r_1' = 3,45 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der II. Struktur durch die Pfeile mit Querbalken \downarrow gekennzeichnet. Danach tritt das I. Maximum beim kürzesten Atomabstand $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ der dichtesten Kugelpackung auf, obwohl hier der kürzeste Atomabstand $r_1' = 3,45 \text{ \AA}$ der II. Struktur mit wirksam ist. Das II. Maximum bei $r_{II} = 7,04 \text{ \AA}$ entsteht durch Überlagerung der drei Maxima bei $r = r_1 \sqrt{3} = 6,62 \text{ \AA}$, $r = r_1 \sqrt{3^2/3} = 7,32 \text{ \AA}$ und bei $r = 2r_1' = 6,90 \text{ \AA}$ der Strukturen I und II. Das 3. Maximum sowie die weiteren Maxima werden vom $r_1 \sqrt{7}$ -Abstand sowie von den Atomabständen $2r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{19}$ der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung bestimmt. Abb. 2 zeigt unmittelbar die gute Übereinstimmung der Maximalagen mit den berechneten Atomabständen der dichtesten Ku-

gelpackung. Wie bei geschmolzenem Ag ist der Atomabstand $r_1 \sqrt{19}$ geringfügig verkürzt (vgl. RICHTER und BREITLING⁹).

In Abb. 3 ist die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 525°C ebenfalls bei symmetrischer Aufgliederung des II. Maximums dargestellt. Hier besteht vom 3. Maximum an eine volle Übereinstimmung zwischen den Maximalagen und den berechneten Atomabständen innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung. Das Maximum bei $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ wird bei Temperatursteigerung kleiner, da die Dicke der Bereiche mit dichtester Kugelpackung abnimmt, und damit auch die Chance für das Auftreten des Atomabstandes $r_1 \sqrt{3^2/3}$. Entsprechend verlagert sich nach Tab. 2 das II. Maximum in Richtung kleiner Abstandswerte.

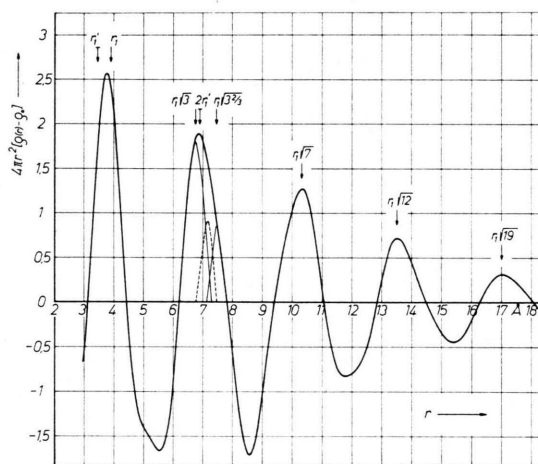


Abb. 3. $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 525°C . \downarrow = Berechnete Atomabstände $r_1 \sqrt{3}$, $r_1 \sqrt{7}$, $r_1 \sqrt{12}$, $r_1 \sqrt{19}$ und $r_1 \sqrt{3^2/3}$ mit $r_1 = 3,90 \text{ \AA}$ (I. Struktur). \downarrow = Berechneter Atomabstand $2r_1'$ mit $r_1' = 3,45 \text{ \AA}$ (II. Struktur).

Mit wachsender Temperatur werden die Bereiche mit dichtester Kugelpackung kleiner, gleichzeitig wird der Anteil an Übergangsgebieten zwischen diesen Bereichen größer, ebenso der Anteil an Bereichen der II. Struktur. Die II. Struktur entsteht nämlich in den Übergangsgebieten, wo die Atome weniger dicht gepackt sind, sie entspricht gleichsam den Korngrenzen im Festkörper. Bei Temperatursteigerung kommt somit die II. Struktur mit dem kürzesten Atomabstand $r_1' = 3,45 \text{ \AA}$ stärker ins Spiel und verschiebt, wie Tab. 2 zeigt, das I. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve nach kleinen Abstandswerten.

⁹ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **21a**, 1710 [1966].

b) Geschmolzenes Cäsium

Nach Tab. 2 tritt bei geschmolzenem Cs von 48 °C das I. Maximum bei $r_I = 5,37 \text{ \AA}$ auf, also nahe beim kürzesten Atomabstand $r_I = 5,41 \text{ \AA}$ der dichtesten Kugelpackung, wie man ihn aus dem 3. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve erhält. Nach EVANS⁷ ist $r_{12} = 5,40 \text{ \AA}$ und nach WINKLER⁸ $r_{12} = 5,48 \text{ \AA}$. Das II. Maximum bei $r_{II} = 9,73 \text{ \AA}$ kommt wie bei geschmolzenem Na durch Überlagerung der drei Maxima bei $r = r_I \sqrt{3} = 9,37 \text{ \AA}$ und $r = r_I \sqrt{3^2/3} = 10,36 \text{ \AA}$ der dichtesten Kugelpackung sowie bei $r = 2r_I' = 9,90 \text{ \AA}$ der II. Struktur zustande. Das 3. und 4. Maximum treten auch hier bei den Atomabständen $r_I \sqrt{7}$ und $2r_I \sqrt{3}$ innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung auf; diesmal ist die Übereinstimmung zwischen den Maximalagen und den berechneten Atomabständen nicht so gut wie bei Na.

Bei geschmolzenem Na und Cs verschiebt nach Tab. 2 der kürzeste Atomabstand $(r_I')_{Na} = 3,45 \text{ \AA}$ bzw. $(r_I')_{Cs} = 4,95 \text{ \AA}$ der II. Struktur das I. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve mit steigender Temperatur nach kleinen Abstandswerten. In gleichem Sinne, d. h. in Richtung kleiner $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte, wird bei Na mit wachsender Temperatur das I. Maximum der $i(s)_{exp.}$ -Kurve verschoben (vgl. Tab. 1). Diese zunächst unverständliche, gleichsinnige Verschiebung des I. Maximums der $i(s)_{exp.}$ -Kurve findet im wachsenden Einfluß des 3. Oszillationsmaximums des dreifachen Atomabstandes $3r_I'$ ihre einfache Erklärung, und zwar ist der zunehmende Einfluß durch die Schärfe der Oszillationen von $3r_I'$ bedingt (vgl. BREITLING und RICHTER¹⁰).

c) Bestimmung des doppelten Atomabstandes $2r_I'$ der II. Struktur aus dem II. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve

In Abb. 4 a ist das II. Maximum bei $r = r_{II}$ der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Na in ein Maximum beim doppelten Atomabstand $2r_I'$ der II. Struktur sowie in Maxima bei den Atomabständen $r_I \sqrt{3}$ und $r_I \sqrt{3^2/3}$ der kubisch- und der hexagonal-dichtesten Kugelpackung aufgeteilt. Danach ist die Reihenfolge der kubischen Schichtanordnung gestört, es kommen also Stapelfehler vor. Approximiert man die Maxima bei $r_I \sqrt{3}$ und $r_I \sqrt{3^2/3}$ durch Dreiecke, so entsteht bei Subtraktion der Dreiecke

vom II. Maximum ein ausgeprägtes Maximum bei $r \approx r_{II}$ (vgl. Abb. 4 a, gestrichelte Kurve), umgekehrt stellt man in Abb. 4 b bei Addition der nach RICHTER, BREITLING und HERRE¹¹ für die Atomabstände $r_I \sqrt{3}$ und $r_I \sqrt{3^2/3}$ berechneten Maxima einen Ein-

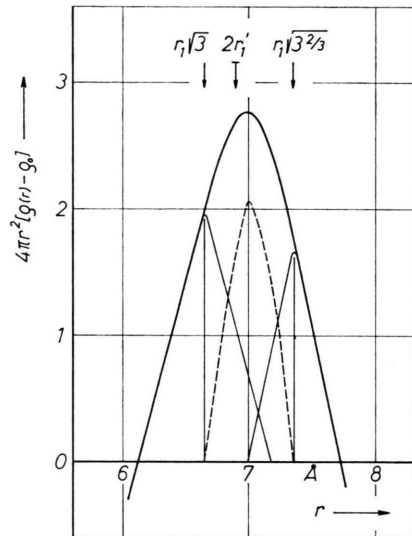


Abb. 4 a. Aufteilung des II. Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 300 °C in Maxima bei $r = r_I \sqrt{3} = 6,65 \text{ \AA}$ und $r = r_I \sqrt{3^2/3} = 7,35 \text{ \AA}$ mit $r_I = 3,84 \text{ \AA}$. Differenzmaximum (gestrichelte Kurve) bei $r = 7,00 \text{ \AA}$.

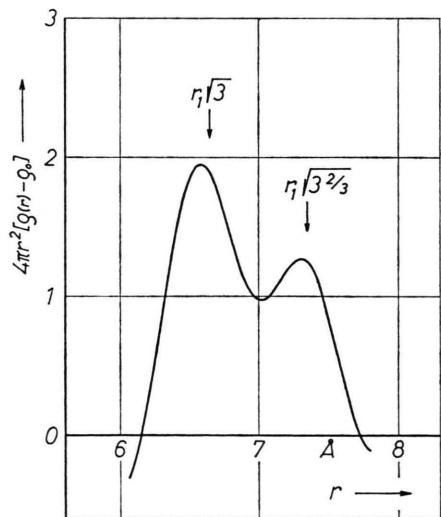


Abb. 4 b. II. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Na-Schmelze von 300 °C, durch Überlagerung der berechneten Maxima bei $r = r_I \sqrt{3} = 6,65 \text{ \AA}$ und $r = r_I \sqrt{3^2/3} = 7,35 \text{ \AA}$ erhalten. Einsattelung bei $r \approx r_{II} = 6,97 \text{ \AA}$.

¹⁰ G. BREITLING u. H. RICHTER, Mat. Res. Bull. 4, [1969].

¹¹ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Angew. Phys. 8, 433 [1956].

schnitt bei $r \approx r_{II}$ fest. Die geringe Abweichung der Lagen der Maxima von den berechneten Pfeil-lagen \downarrow ist dabei durch Nebenmaxima verursacht. Nun gibt es im kubischen und im hexagonalen Gitter keinen Atomabstand zwischen $r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{3^2/3}$. Es liegt daher der Gedanke nahe, das Differenzmaximum bei $r \approx r_{II}$ mit dem Maximum des doppelten Atomabstandes $2r_1'$ der II. Struktur zu identifizieren. Nach Abb. 4 a liefert die Subtraktion der Maxima bei $r = r_1 \sqrt{3}$ und $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ vom II. Maximum ($r_{II} = 6,97 \text{ \AA}$) ein Maximum bei $r = 7,00 \text{ \AA}$, also etwa beim doppelten Atomabstand $2r_1' = 2 \cdot 3,45 \text{ \AA} = 6,90 \text{ \AA}$ der II. Struktur. Bei geschmolzenem Na von 525°C in Abb. 3 tritt das Differenzmaximum bei $r = 7,16 \text{ \AA}$ auf. Nach dieser Methode erhält man den Atomabstand $2r_1'$ besonders dann zu groß, wenn wie bei hohen Temperaturen die Basisbreite Δ des Maximums bei $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ gegenüber der berechneten Breite $\Delta = 2\pi/s_2$ ($s_2 =$ obere Integrationsgrenze) zu klein erhalten wird. Wegen des kleinen Maximums bei $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ sind hier die Nebenzosillationen von starkem Einfluß. Bei geschmolzenem Cs von 48° bzw. 290°C findet man für das Differenzmaximum $r = 9,80$ bzw. $9,85 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit $2r_1' = 2 \cdot 4,95 \text{ \AA} = 9,90 \text{ \AA}$.

Die Aufteilung des II. Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve führt bei den Schmelzen von Au, Ag und Pb zu demselben Ergebnis. In Abb. 5 a ist das II. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Au nach PFANNENSCHMID¹² bei symmetrischer Aufteilung wiedergegeben. Durch Subtraktion der Maxima bei $r = r_1 \sqrt{3}$ und $r = r_1 \sqrt{3^2/3}$ vom II. Maximum entsteht auch hier ein Maximum (gestrichelte Kurve) wie bei geschmolzenem Na in Abb. 4 a. Die Basisbreiten der Einzelmaxima stimmen mit der berechneten Breite $\Delta = 0,60 \text{ \AA}$ gut überein. Das Differenzmaximum bei Au muß von gleicher Herkunft wie bei Na sein. Identifiziert man in Abb. 5 a das Differenzmaximum bei $r = 5,37 \text{ \AA}$, das wieder durch Subtraktion aus dem II. Maximum ($r_{II} = 5,36 \text{ \AA}$) erhalten wurde, mit dem Maximum beim doppelten Atomabstand ($2r_1'_{Au} = 5,42 \text{ \AA}$) der II. Struktur, so gilt für die Lagen dieser beiden Maxima $r = 5,37 \text{ \AA} \approx (2r_1')_{Au} = 5,42 \text{ \AA}$. Abb. 5 b zeigt das II. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Au-Schmelze, wie man es bei Überlagerung der berechneten Maxima für die Atomabstände $r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{3^2/3}$ erhält. Noch deutlicher als bei Na in Abb. 4 b zeichnet sich bei Au der Einschnitt zwischen den beiden Maxima ab. So gelangt man durch Aufgiede-

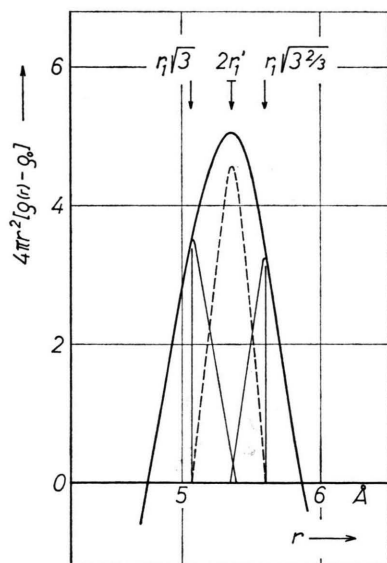


Abb. 5 a. Aufteilung des II. Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Au-Schmelze von $\approx 1100^\circ \text{C}$ in Maxima bei $r = r_1 \sqrt{3} = 5,07 \text{ \AA}$ und $r = r_1 \sqrt{3^2/3} = 5,61 \text{ \AA}$ mit $r_1 = 2,93 \text{ \AA}$. Differenzmaximum (gestrichelte Kurve) bei $r = 5,37 \text{ \AA}$.

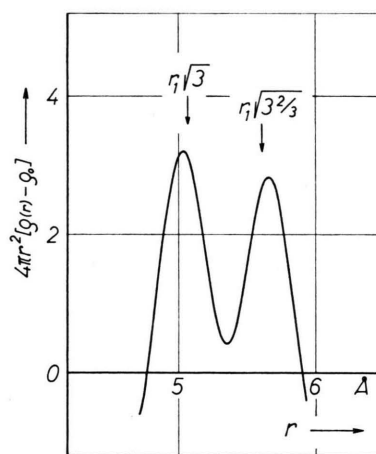


Abb. 5 b. II. Maximum der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Au-Schmelze von $\approx 1100^\circ \text{C}$, durch Überlagerung der berechneten Maxima bei $r = r_1 \sqrt{3} = 5,07 \text{ \AA}$ und $r = r_1 \sqrt{3^2/3} = 5,61 \text{ \AA}$ erhalten. Tiefe Einsattelung bei $r \approx r_{II} = 5,36 \text{ \AA}$.

¹² O. PFANNENSCHMID, Z. Naturforsch. **15 a**, 603 [1960].

rung des II. Maximums¹³ der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve, also auch nach der Fourier-Analyse der Intensitätskurve, zum doppelten Atomabstand $2r_1'$ der II. Struktur. BREITLING, HANDTMANN und RICHTER¹⁴ bestimmten ihn erstmalig aus dem 1. Nulldurchgang, nach der r_I -Methode und nach der abschnittweisen Fourier-Analyse der $i(s)_{\text{exp}}$ -Kurve.

Durch Aufteilen des II. Maximums der $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve findet man bei geschmolzenem Au und Ag¹⁵ als doppelten Atomabstand der II. Struktur $(2r_1')_{\text{Au}} = 5,37 \text{ \AA}$ bzw. $(2r_1')_{\text{Ag}} = 5,38 \text{ \AA}$. Die so erhaltenen Atomabstände $2r_1'$ weichen im allgemeinen um etwa 1% von den früher gefundenen Abstandswerten ab (vgl. BREITLING, HANDTMANN und RICHTER¹⁴), in ungünstigen Fällen, wo Nebenoszillationen von größerem Einfluß sind, allerdings stärker. Bei Au und Ag ist die überragende Höhe des Differenzmaximums bei $r \approx r_{II}$ auffallend (vgl. Abb. 5 a), bei Pb sowie Na und Cs tritt dieses Maximum weniger deutlich hervor (vgl. Abb. 4 a). Nach LEONHARDT und RICHTER¹⁷ zeichnet

sich dagegen bei Tl das Maximum bei $r = 2r_1'$ in der Atomverteilungskurve direkt ab. Entsprechend der Größe und Schärfe des Differenzmaximums hat der kürzeste Atomabstand r_1' der II. Struktur bei geschmolzenem Au, Ag, Pb sowie bei Na und Cs die Verschiebung des I. Maximums der Atomverteilungskurve nach kleinen Abstandswerten zur Folge.

Die dichteste Kugelpackung kommt in den Schmelzen von Au, Ag und Pb sowie von Na und Cs in der kubischen, z. Tl. auch in der hexagonalen Form vor. Die Fixierung des 3., 4., 5. usw. Maximums der Atomverteilungskurve erfolgt ausschließlich durch die Atomabstände der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung, sicherlich liefern zu diesen Maxima auch bestimmte Atomabstände innerhalb eines schmalen Zickzackketten-Streifens von geringer Dicke einen Beitrag (Stapelfehlerband).

Die Fourier-Analysen der Intensitätskurve wurden von Herrn Dipl.-Phys. R. LEONHARDT durchgeführt; ihm sei hierfür herzlich gedankt.

¹³ RICHTER und OEHME³ haben bei geschmolzenem Na und Cs das II. Maximum in Maxima beim Atomabstand $r_1\sqrt{3}$ der dichtesten Kugelpackung und bei den Gitterabständen $a_w/2\sqrt{11}$ und $a_w/2\sqrt{12}$ aufgeteilt. Nachdem sich aber bei den Schmelzen von Au, Ag und Pb die Aufteilung des II. Maximums in Maxima bei den Atomabständen $r_1\sqrt{3}$ und $r_1\sqrt{3^2/3}$ der dichtesten Kugelpackung sowie beim doppelten Atomabstand $2r_1'$ der II. Struktur als brauchbar erwiesen hat, war diese Aufteilung bei den Alkalischmelzen Na und Cs ebenfalls angezeigt, zumal auch hier die Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung erhalten wurde und der kürzeste Atomabstand r_1' der II. Struktur bestimmt werden konnte.

¹⁴ G. BREITLING, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Z. Phys. **178**, 294 [1964]. — H. RICHTER u. G. BREITLING, Fortschr. Phys. **14**, 71 [1966].

¹⁵ Bei geschmolzenem Pb erhält man nach dieser Methode als doppelten Atomabstand $2r_1' = 6,48 \text{ \AA}$. HANDTMANN¹⁶ findet nach der r_I -Methode und nach der abschnittweisen Fourier-Analyse $2r_1' = 6,50$ bzw. $6,52 \text{ \AA}$.

¹⁶ D. HANDTMANN, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

¹⁷ R. LEONHARDT u. H. RICHTER, Z. Naturforsch. **21 a**, 179 [1966].