

Erstens konnte die Wachstumstemperatur der Kristalle nur auf $\pm 20^\circ\text{C}$ bestimmt und eingehalten werden;

zweitens kann die in Abb. 2 b wiedergegebene Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Nb_3Sn von seinem Zinngehalt mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet sein.

Die in Abb. 2 ermittelte Temperaturabhängigkeit der zinnreichen Phasengrenze des Nb_3Sn gilt mit Sicherheit auch für das Diffusions- Nb_3Sn , für dessen Wachstum der gleiche Mechanismus verantwortlich ist. Es liegt nun nahe, die Stromtragfähigkeit im supraleitenden Zustand oder den Kim-Hempstead-Parameter α_c des Diffusions- Nb_3Sn , wie er für verschiedene Diffusionstemperaturen von COLES und Mitarbeiter⁵ an Sinterproben ermittelt worden ist, mit der von uns gefundenen Konzentrationsabhängigkeit der Phasengrenze zu vergleichen. Dabei zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung der Maxima beider Kurven in der Gegend von 1000°C . Offenbar hat u. a. die Temperatur, bei der das Diffusions- Nb_3Sn hergestellt wird, deswegen einen Einfluß auf die Stromtragfähigkeit, weil sie die Zusammensetzung des Nb_3Sn beeinflusst.

⁵ G. W. COLES, J. M. CORSAN, A. BUXTON u. B. LEWIS, J. Less Comm. Met. **8**, 402 [1965]. Die Temperaturabhängigkeit des α_c ist in Abb. 2 d eingetragen worden.

Verfahren zur Klassifizierung einatomiger Flüssigkeiten *

H. RUPPERSBERG **

Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1034—1035 [1969]; eingegangen am 2. Mai 1969)

Classification of Monoatomic Liquids

A method is described by which monoatomic liquids may be classified with respect to their structure. The method is based on the most probable distance of nearest neighbours r_1 and on the macroscopic density.

From this classification it may be decided whether published r_1 -data are probably correct or not. Furthermore evidence has been found that many liquid metals have the same structure. The alkali metals are closer packed the liquid rare gases less dense.

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß einige Metallschmelzen beim Schmelzpunkt in der strukturrempfindlichen Größe $r_1^3 \varrho_0$ übereinstimmen. r_1 ist der häufigste Abstand benachbarter Atome und wird abgelesen aus der mit Beugungsexperimenten bestimmten Atomverteilungskurve $\{AVK = 4\pi r^2[g(r) + \varrho_0]\}$. ϱ_0 ist die mittlere Atomzahl pro \AA^3 und wird aus der makroskopischen Dichte errechnet. Die „reduzierte Dichte“ $\varrho'_0 = r_1^3 \varrho_0$ ist demnach gleich der mittleren Atomzahl in einem Würfel mit der Kantenlänge r_1 .

Für die beiden dichtesten Kugelpackungen hat ϱ'_0 einen Wert von $1/2$ und für das krz. Gitter einen Wert von $3/4 \cdot 1/3$. Wenn zwei Substanzen die gleiche Struktur haben, dann stimmen sie in ϱ'_0 überein. Das umgekehrte trifft, wie das Beispiel der dichtesten Kugelpackungen zeigt, nicht notwendigerweise zu.

An Hand der ϱ'_0 -Werte der Flüssigkeiten kann geprüft werden, ob diese sich in sinnvoller Weise in Klassen einteilen lassen. Die weitere Aufgabe würde dann

darin bestehen, individuelle Unterschiede zwischen den reduzierten AVK (vgl. RUPPERSBERG¹) der Flüssigkeiten einer Klasse zu interpretieren. Es sollte möglich sein, ebenso wie bei der festen Phase und im Vergleich mit dieser, zu erkennen, welche Eigenschaften der AVK strukturbedingt sind. Man käme so einer Lösung der noch immer ungeklärten Frage nach der Struktur der Schmelzen näher.

Wegen der mangelnden Genauigkeit der AVK ist an eine Auswertung, so wie sie vorstehend beschrieben wurde, noch nicht zu denken. Es ergibt sich aus diesen Überlegungen jedoch eine Zielsetzung für neue Experimente. Zunächst einmal sollten die Dichte- und r_1 -Werte derjenigen Substanzen überprüft werden, deren ϱ'_0 stark von dem Wert vergleichbarer Stoffe abweicht. r_1 -Werte, die zu einem ϱ'_0 größer als 1,41 führen, sind sicherlich falsch. Derartige Werte werden in der Literatur für Li, Na, Mg, In und Zn angeführt.

In der Tabelle sind die neueren Werte für ϱ_0 und ϱ'_0 aller bisher untersuchter Metalle und Edalgase angegeben. Die Werte wurden bei Temperaturen dicht oberhalb vom Schmelzpunkt bzw. beim Tripelpunkt bestimmt. ϱ_0 der Metalle wurde aus einer von WILSON² mitgeteilten Tabelle errechnet. ϱ'_0 wurde aus den nach 1960 mitgeteilten r_1 -Werten ermittelt und ist jeweils in chronologischer Reihenfolge aufgeführt. Für Substanzen, die von den gleichen Autoren mehrmals untersucht wurden, sind nur deren jüngsten Ergebnisse angegeben. Häufig werden r_1 -Werte nicht für die eingangs angeführte AVK, sondern für Funktionen angegeben, die proportional zu $r^2 g(r)$, $r g(r)$ oder $g(r)$ sind. Für eine typische AVK, mit 9 nächsten Nachbarn unter dem symmetrischen Teil des ersten Maximums, dessen Schwankungsquadrat $0,7 r_1^2 \cdot 10^{-2}$ beträgt und bei einem ϱ'_0 von 1,20, liegt das erste Maximum in den angeführten Funktionen bei einem um 0,5, 1 und 1,5% kleineren Abstandswert. Soweit nötig, wurde mit diesen Zahlen korrigiert.

* Teil einer Habilitationsschrift, Saarbrücken.

** Sonderdruckerfordernungen erbeten an: H. Ruppertsberg, Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

¹ H. RUPPERSBERG, Rev. Intern. Haute Temper. Refract. **4**, 113 [1967].

² J. R. WILSON, Met. Rev. **10**, 381 [1965].



Substanz	$\varrho_0 \cdot 10^4$	$\varrho_0' = r_1^3 \varrho_0$				
Al, A3 Gitter		$\sqrt{2} = 1,41$				
A2 Gitter		$\frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} = 1,30$				
Li	440	1,37 ⁽¹⁹¹⁾				
Na	244	1,35 ⁽⁴⁰⁹⁾	1,36 ⁽¹⁹¹⁾	1,35 ⁽⁴⁰⁶⁾		
K	128	1,41 ⁽⁴⁰⁹⁾	1,28 ⁽¹⁹¹⁾			
Rb	104	1,28 ⁽¹⁹¹⁾				
Cs	83	1,25 ⁽¹⁹¹⁾				
Cu	756	1,20 ⁽⁴⁷⁰⁾	1,20 ⁷			
Ag	520	1,22 ⁽⁴¹⁶⁾	1,21 ⁽⁵⁷⁷⁾			
Au	524	1,22 ⁽⁴¹⁶⁾				
Mg	394	1,30 ⁽⁵⁹⁰⁾				
Zn	605	1,06 ⁸	1,21 ⁹	1,25 ¹⁰		
Cd	428	1,20 ⁷				
Hg	406	1,15 ⁽⁴¹⁶⁾	1,13 ⁽³³²⁾	1,16 ⁽⁵⁷⁷⁾	1,13 ⁽²⁸⁶⁾	1,16 ⁽⁴⁰⁾
		1,16 ⁽⁴⁵⁴⁾	1,14 ¹¹			
Al	529	1,21 ⁽⁴⁷⁴⁾	1,21 ⁽⁴⁰⁾	1,25 ⁽¹⁵²⁾		
Ga	521	1,23 ⁽⁴⁵⁵⁾	1,20 ¹²			
In	368	1,16 ¹³	1,32 ⁽³⁰⁰⁾	1,35 ⁽⁴⁶⁵⁾	1,32 ⁽⁴¹⁰⁾	1,21 ⁽⁴⁰³⁾
Tl	334	1,20 ⁽²⁴⁰⁾	1,25 ¹⁰			
Sn	353	1,13 ⁽⁴⁴⁾	1,23 ⁽¹⁷⁰⁾	1,13 ⁽⁵⁷⁷⁾	1,11 ⁽⁴⁴⁹⁾	1,10 ¹⁴
		1,20 ¹⁰	1,11 ⁷			
Pb	308	1,20 ⁽⁴⁹⁵⁾	1,20 ⁽²⁸⁶⁾	1,23 ¹⁰		
Sb	320	0,74 ⁽¹⁰⁷⁾				
Bi	288	1,08 ⁽⁴⁹⁵⁾	1,08 ⁽¹⁰⁸⁾	1,08 ¹⁵	1,13 ¹⁶	1,13 ¹⁰
Fe	756	1,21 ⁽⁴⁷³⁾				
He	stark, aber nicht eindeutig p- und T-abhängig ¹⁷					
Ne	372 ¹⁸	1,19 ¹⁹				
Ar	215 ¹⁸	1,16 ⁽¹⁹³⁾	1,14 ²⁰	1,18 ²⁰	1,17 ²¹	
Kr	176	1,15 (13° oberhalb vom Tripelpunkt) ⁽⁸²⁾				
Xe	141	1,18 ²¹				

Tab. 1. Atomdichte und reduzierte Atomdichte von Flüssigkeiten. Die in Klammern gesetzten Literaturhinweise finden sich bei STEEB⁶ unter der angegebenen Ziffer.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die reduzierten Dichten der „echten“ Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle und Magnesium, zwischen 1,20 und 1,25 liegen. Zieht man die Ungenauigkeit in den zugrunde liegenden Werten in Betracht, so scheint mit dem erwähnten Vorbehalt die Annahme gerechtfertigt, daß diese Schmelzen in der Struktur übereinstimmen. Ihre Packungsdichte ist um 15% kleiner als die der dichtesten Kugelpackung. Wobei die Packungsdichte hier, wie bei vergleichbaren Untersuchungen an der festen

Phase, auf den häufigsten Abstand nächster Nachbarn und nicht, wie bei der in letzter Zeit häufig angewendeten Methode von ASHCROFT und LEKNER³ auf den hard-core-Durchmesser bezogen ist. Die große Abnahme der Packungsdichte beim Schmelzen kommt dadurch zustande, daß sich dabei sowohl r_1 als auch ϱ_0 verringern.

Die flüssigen Alkalimetalle und auch Magnesium scheinen, das ist überraschend, dichter gepackt zu sein. Ob diese Substanzen unter den Metallschmelzen eine Sonderstellung einnehmen oder ob bei den hier natürlich besonders schwierigen Untersuchungen ein systematischer Fehler aufgetreten ist, wird die Zukunft zeigen. Es muß hierzu angemerkt werden, daß mehrere Fehlerquellen erhöhte r_1 -Werte verursachen und daß erfahrungsgemäß kleinere r_1 -Werte eher richtig sind. Die flüssigen Edelgase bilden offenbar eine weitere Klasse mit einem ϱ_0 zwischen 1,15 und 1,20.

Über die Temperaturabhängigkeit der AVK von Flüssigkeiten gibt es nur wenige Untersuchungen. Es dürfte jedoch gesichert sein, daß sowohl ϱ_0 als auch r_1 mit steigender Temperatur kleiner werden. Das steht im Gegensatz zum Verhalten in der festen Phase; dort bleibt ϱ_0 , solange keine Phasenumwandlung eintritt, praktisch konstant. Nach KLEIN und RUPPERSBERG⁴ nähert sich ϱ_0' mehrerer Schmelzen bei einer Unterkühlung dem Wert der dichtesten Kugelpackung. Die flüssigen Alkalimetalle können demnach als relativ kalte Flüssigkeiten, die flüssigen Edelgase als relativ heiße Flüssigkeiten aufgefaßt werden.

Von PASKIN⁵ wurde die gute Übereinstimmung der Höhe vom ersten Maximum in reduzierten Paarverteilungsfunktionen $g(r/r_1)/\varrho_0 + 1$ von Ar, Na, Rb und Cs als Gesetz korrespondierender Zustände aufgefaßt. Unsere Untersuchungen zeigen, daß Argon und die Alkalimetalle im flüssigen Zustand beim Tripelpunkt nicht die gleiche Struktur haben, sofern die gleichen Maßstäbe wie in der festen Phase angelegt werden. Es ist allerdings noch keineswegs bewiesen, inwieweit man das darf und inwieweit die Suche nach einer Struktur überhaupt das Verständnis der flüssigen Phase zu vertiefen vermag.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. H. J. SEEMANN für die wohlwollende Förderung. Wir danken dem Institut de Recherches de la Siderurgie (IRSID) in St. Germain-en-Laye für finanzielle Unterstützung. Herrn Professor Dr. C. N. J. WAGNER sei für die Erlaubnis gedankt, seine noch nicht veröffentlichten Ergebnisse zu verwerten.

- ³ N. W. ASHCROFT u. J. LEKNER, Phys. Rev. **145**, 83 [1966].
- ⁴ F. K. KLEIN u. H. RUPPERSBERG, Adv. Phys. **16**, 271 [1967].
- ⁵ A. PASKIN, Adv. Phys. **16**, 223 [1967].
- ⁶ S. STEEB, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 473 [1968].
- ⁷ C. J. N. WAGNER, unveröffentlicht.
- ⁸ G. GAGLIOTI, M. CORCHIA u. R. RIZZI, Nuovo Cim. **40 B**, 222 [1967].
- ⁹ B. A. DASANNACHARYA, Q. O. NAVARRO, H. IBARRA, S. CHATRAPORN u. G. B. LEE, Phys. Rev. **173**, 241 [1968].
- ¹⁰ D. M. NORTH, J. E. ENDERBY u. P. A. EGELSTAFF, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), Ser. 2, **1**, 1075 [1968].
- ¹¹ R. W. CAPUTI, S. E. RODRIGUEZ u. C. J. PINGS, Phys. Chem. Liquids **1**, 121 [1968].
- ¹² P. ASCARELLI, Phys. Rev. **143**, 36 [1966].

- ¹³ R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUTSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961].
- ¹⁴ H. KREBS, H. HERMSDORF, H. THURN, H. WELTE u. L. WINKLER, Z. Naturforsch. **23 a**, 491 [1968].
- ¹⁵ H. RICHTER u. H. OEHME, Z. Naturforsch. **22 a**, 655 [1967].
- ¹⁶ S. P. ISHERWOOD u. B. R. ORTON, Phil. Mag. **17**, 561 [1968].
- ¹⁷ D. G. HENSHAW, Phys. Rev. **119**, 14, 22 [1960].
- ¹⁸ V. J. JOHNSON, Properties of Materials at Low Temperature (I), Pergamon Press, London 1961.
- ¹⁹ D. STIRPE u. C. W. TOMPSON, J. Chem. Phys. **36**, 392 [1962].
- ²⁰ B. A. DASANNACHARYA u. K. R. RAO, Phys. Rev. **137 A**, 417 [1965].
- ²¹ R. W. HARRIS u. G. T. CLAYTON, Phys. Rev. **153**, 229 [1967].