

# Strukturmodell der Metallschmelze

H. Richter

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

G. Breitling

Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28a**, 1114–1119 [1973]; eingegangen am 7. Dezember 1972)

*Structural Model of Metal Melts*

The simple primitive rhombohedron with  $r_1$  as the shortest atomic distance of the close packing of spheres (structure I) and the square with the side  $r_1' < r_1$  (structure II) are experimentally suggested to be the structural elements of metal melts. In the melts with metallic binding in the lattice the rhombohedron chain I shows up as a zigzag chain with the distances  $r_1$ ,  $r_1\sqrt{3}$ ,  $r_1\sqrt{7}$ ,  $r_1\sqrt{12}$ ,  $r_1\sqrt{19}$ , and so on in the atomic distribution curve, in the melts with homeopolar binding, however, the rhombohedron chain II appears as a straight chain with the distances  $r_\nu = \nu \cdot r_1$ . In both cases the square chains I and II of structure II yield straight chains with the distances  $r_1'$  and  $2r_1'$  as also  $r_\nu' = \nu \cdot r_1'$ . A schematic representation gives a rapid survey of the structure of monoatomic metal melts.

## Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird das Zustandekommen der Atomverteilungskurve von Metallschmelzen mit Hilfe eines einfachen Strukturmodells erklärt. Aus Untersuchungen von Richter und Breitling<sup>1</sup> folgt, daß die Schmelzen der Elemente mit metallischer Bindung im Gitter die Abstände  $r_1$ ,  $r_1\sqrt{3}$ ,  $r_1\sqrt{7}$ ,  $r_1\sqrt{12}$ ,  $r_1\sqrt{19}$  usf. einer Zickzackkette, die Schmelzen der Elemente mit homöopolarer Bindung dagegen die Abstände  $r_\nu = \nu \cdot r_1$  mit  $\nu = 1, 2, 3, 4 \dots$  einer geraden Kette liefern, und zwar jeweils mit  $r_1$  als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung (Struktur I). Daneben kommt eine zweite Struktur mit  $r_1' < r_1$  als kürzestem Atomabstand vor (Struktur II); sie spiegelt sich bei beiden Formen der Struktur I als gerade Kette mit den Abständen  $r_1'$  und  $2r_1'$  bzw.  $r_\nu' = \nu \cdot r_1'$  in der Atomverteilungskurve wider.

### I. Herkunft der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung (Struktur I)

Bei den Zickzackketten handelt es sich keinesfalls um einzelne stabile Ketten. Um ihr Zustandekommen zu erklären, sei Abb. 1 betrachtet. Die ausgefüllten Kreise stellen eine erste Atomschicht und die nichtausgefüllten Kreise eine zweite Schicht dar, je-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Richter, Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 75 a.

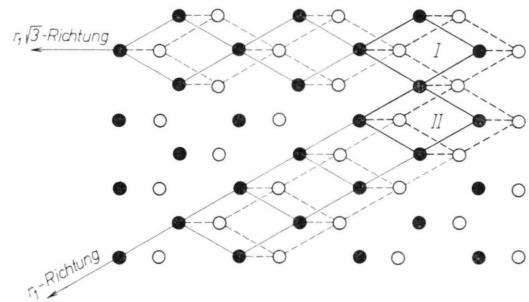


Abb. 1. Rhomboederketten I und II, gebildet aus zwei Atomschichten mit dichtester Kugelpackung. Rhomboederkette I bei Kantenkopplung und Rhomboederkette II bei Flächenkopplung.

weils mit dichtester Packung der Atome. Verbindet man die Atomlagen beider Schichten geeignet miteinander, so gelangt man zum einfach-primitiven Rhomboeder mit  $a_{Rh} = r_1$  und  $\alpha_{Rh} = 60^\circ$  als Baustein der dichtesten Kugelpackung (vgl. das Ausgangsrhomboeder I). Die Rhomboeder kann man längs einer Kante zur Rhomboederkette in der  $r_1\sqrt{3}$ -Richtung miteinander verbinden (Form I).

Aus Untersuchungen an festem amorphem As, Ge und Si von Richter et al.<sup>2</sup> folgt, daß sich bei Verknüpfung der Tetraeder wie im Abb. 2

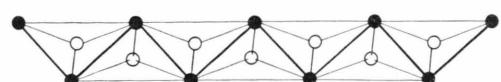


Abb. 2. Tetraederkette des As-Gitters bei Kantenkopplung und mit eingezeichneter Zickzackkette.



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 digitized 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.

zunächst zur Tetraederkette – die Abstände der ebenen Zackenkette selbst dann noch in der Atomverteilungskurve abzeichnen<sup>3</sup>, wenn die Tetraeder leicht gegeneinander verdreht sind. Wegen der richtungsabhängigen Abstandsänderungen, die für die Atome innerhalb der Zackenkette am geringsten sind, bilden sich dagegen die Abstände zu den außerhalb der Zackenkette liegenden Atomen der Tetraederkette in der Atomverteilungskurve im allgemeinen nicht ab, und das trotz der Existenz eines stabilen Bausteines; sie liefern lediglich einen diffusen Untergrund. Analog hierzu sollten bei der Rhomboederkette I die Abstände  $r_1$ ,  $r_1\sqrt{3}$ ,  $r_1\sqrt{7}$ ,  $r_1\sqrt{12}$ ,  $r_1\sqrt{19}$  usf. innerhalb der ebenen Zackenkette bezüglich ihres Auftretens in der Atomverteilungskurve begünstigt sein, die außerhalb der Zackenkette liegenden Abstände  $r_1$ ,  $r_1\sqrt{2}$ ,  $r_1\sqrt{4}$ ,  $r_1\sqrt{5}$ ,  $r_1\sqrt{6}$ ,  $r_1\sqrt{9}$  usf. der Rhomboederkette I sollten dagegen nicht auftreten. So führen, wie von Richter und Breitling<sup>1, 5</sup> bei den Schmelzen von Au, Ag, Pb, Tl sowie von Na und Cs beobachtet, die unterschiedlichen Abstandsänderungen der Atome bei gleicher Lagesreuung zum Bild der Zackenkette. Die Zackenkette der dichtesten Kugelpackung ist demnach vorgetauscht.

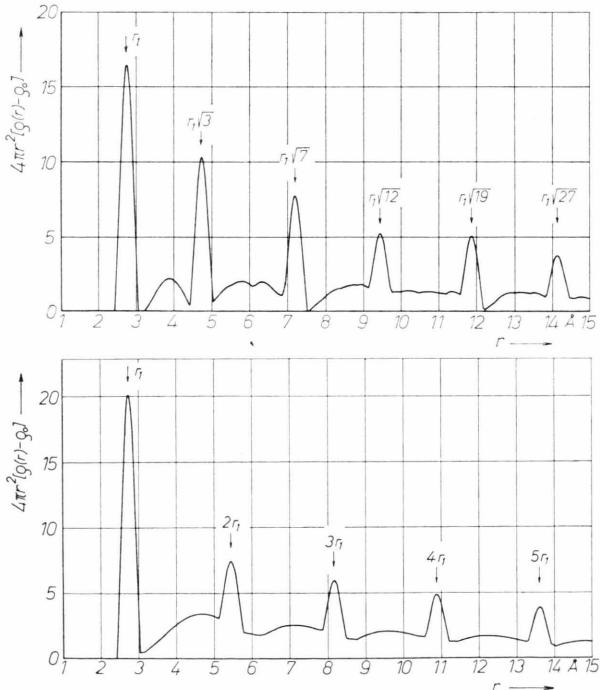


Abb. 3 a, b. Berechnete  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven für die Rhomboederketten I und II mit  $r_1 = 2,72 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand und nach Abzug des Beitrages der Nebenoszillationen.

Berechnet man, wie in Abb. 3 a geschehen, die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Rhomboederkette I mit  $r_1 = 2,72 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand, so treten Maxima nur bei den Abständen  $r_1$ ,  $r_1\sqrt{3}$ ,  $r_1\sqrt{7}$ ,  $r_1\sqrt{12}$ ,  $r_1\sqrt{19}$  usf. der Zackenkette auf. Dabei erfolgte die Berechnung des Fourier-Integrals nach Richter et al.<sup>6</sup> sowie Breitling et al.<sup>7</sup> für die Abstände innerhalb der Zackenkette<sup>8</sup> mit der großen Integrationslänge  $s_i = 10$ , für die Abstände<sup>9</sup>  $r_1\sqrt{2}$ ,  $r_1\sqrt{4}$ ,  $r_1\sqrt{5}$ ,  $r_1\sqrt{6}$  usf. außerhalb der Zackenkette dagegen mit der kleinen Integrationslänge  $s_a = 5$ , und zwar entsprechend den weit größeren Abstands-schwankungen dieser Atome. Nach Abb. 1 kommen Atomabstände  $r_1$  auch außerhalb der Zackenkette vor, sie schließen mit der Vorzugsrichtung der Kette ( $r_1\sqrt{3}$ -Richtung) Winkel von  $90^\circ$  (Atomzahl  $N = 0,67$ ),  $73^\circ$  ( $N = 1,33$ ) und  $55^\circ$  ( $N = 1,00$ ) ein. Um Übereinstimmung mit dem Experiment hinsichtlich des geringen diffusen Untergrundes im Bereich des kürzesten Atomabstandes  $r_1$  zu erhalten, wurde die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Rhomboederkette I für die senkrechten und für die steilen Außenatomabstände  $r_1$  ebenfalls mit der großen Integrationslänge  $s = 10$  wie bei den Atomabständen  $r_1$  innerhalb der Zackenkette berechnet. In Übereinstimmung hiermit sind nach geometrischen Betrachtungen die Änderungen der Außenatomabstände  $r_1$ , wie sie bei schwacher Parallelverschiebung der betreffenden Atome in der  $r_1\sqrt{3}$ -Richtung auftreten, bei Neigungswinkeln nahe  $90^\circ$  sehr gering (vgl. Richter<sup>1</sup>, Bild 8).

Nach Abb. 3 a werden die Maxima der Abstände  $r_1\sqrt{2}$ ,  $r_1\sqrt{4}$ ,  $r_1\sqrt{5}$ ,  $r_1\sqrt{6}$  usf. zu den Atomen außerhalb der Zackenkette durch die kleine Integrationslänge  $s_a = 5$  stark verbreitert und liefern in der Atomverteilungskurve einen nahezu konstanten Untergrund. Allgemein wurden die Beiträge der Nebenoszillationen in Abzug gebracht. Bezüglich der Lage der Maxima zeigt die berechnete  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Rhomboederkette I mit der Streifenbreite  $B = 1,5 r_1$  eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Atomverteilungskurven, wie sie Richter und Breitling<sup>1, 5</sup> bei geschmolzenem Au, Ag, Pb, Tl und Na, Cs sowie Breitling, Mader und Richter<sup>4</sup> bei der festen flüssigkeitsähnlich-amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) erhielten. Abweichend hiervon basiert das Strukturmodell für sehr dünne Pb-Schichten von Heritage und Tillett<sup>10</sup> auf einer ikosaedrischen Anordnung der Atome.

## II. Herkunft der geraden Kette der dichtesten Kugelpackung (Struktur I)

Kristallines Au, Ag und Cu besitzen eine ausgesprochen metallische Bindung. Die Struktur von geschmolzenem Na und Cs ist nach Richter und Breitling<sup>1, 5</sup> die gleiche wie bei geschmolzenem Au, Ag und Cu. Offenbar ist die homöopolare Bindung in den Alkalischmelzen bereits im kürzesten Atomabstand  $r_1$  der dichtesten Kugelpackung so stark reduziert, daß sie praktisch nicht mehr wirksam ist.

Bei kristallinem Hg, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Bi u. a. m. ist die homöopolare Bindung von der metallischen überlagert. Ähnliches gilt für deren Schmelzen. Hier treten metallischer und homöopolarer Bindungsanteil<sup>11</sup> gleichzeitig, aber in getrennten Bereichen auf. Wegen des metallischen Bindungsanteils kann man selbst bei den Schmelzen, die im Gitter eine ausgesprochen homöopolare Bindung besitzen, das Rhomboeder mit dem kürzesten Atomabstand  $r_1$  als konstruktives Element der dichtesten Kugelpackung beibehalten. Fügt man wie in Abb. 1 an das Ausgangsrhomboeder II, und zwar unter  $30^\circ$  zur  $r_1\sqrt{3}$ -Richtung geneigt, weitere Rhomboeder diesmal aber bei Flächenkopplung an, so verläuft die Rhomboederkette — offensichtlich wegen des verschiedenen Bindungsmechanismus der Rhomboeder — in der  $r_1$ -Richtung als Vorzugsrichtung (Form II). Für die Atome dieser Richtung sind die Abstandsänderungen sehr gering, wenn die Lagestreueung senkrecht zur  $r_1$ -Richtung erfolgt. Bei der Rhomboederkette II werden sich daher die Abstände  $r_v = v r_1$  der geraden Kette in der Atomverteilungskurve bevorzugt abzeichnen. Andererseits sind die Abstandsänderungen der unter  $60^\circ$  gegen die  $r_1$ -Richtung geneigten Außenatomabstände  $r_1$  ebenfalls sehr klein, wenn die Außenatome parallel zur  $r_1$ -Richtung geringfügig verschoben werden. Die Schrägabstände  $r_v \neq v r_1$  sind dagegen ausgelöscht. So erfolgte die Berechnung der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Rhomboederkette II für sämtliche Atomabstände  $r_1$  wie bei der Rhomboederkette I mit der großen Integrationslänge  $s = 10$ . Im Gegensatz zu den Parallelverschiebungen der Außenatome bei den Metallschmelzen kommen bei festem amorphem As, Ge und Si schwache Verdrehungen der Gitterbausteine gegeneinander vor, wodurch die Abstände der Außenatome zum Verschwinden gebracht werden. So liefern der veränderte Bindungsmechanismus der Rhomboeder und die unterschiedlichen Abstandsänderungen der Atome das Bild der geraden Kette.

In Abb. 3 b ist die berechnete  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve<sup>13</sup> der Rhomboederkette II für  $s_i = 10$  und  $s_a = 2$  dargestellt. Entsprechend der sehr kurzen Integrationslänge  $s_a = 2$  sind die Abstandsänderungen der Schrägabstände  $r_v \neq v r_1$  bei der Rhomboederkette II größer als die der Außenatomabstände  $r_1\sqrt{2}$ ,  $r_1\sqrt{4}$ ,  $r_1\sqrt{5}$ ,  $r_1\sqrt{6}$  usf. bei der Rhombkette I. Weiter treten wie in den  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven der Schmelzen von Hg<sup>1</sup>, Sn<sup>1, 14</sup>, Bi<sup>12</sup> und Ga<sup>12</sup> bezüglich der dichtesten Kugelpackung Maxima lediglich bei den Abständen  $r_1$ ,  $2r_1$ ,  $3r_1$ ,  $4r_1$  usf. der geraden Kette auf. Damit ist auch die gerade Kette der dichtesten Kugelpackung vorgetäuscht.

Die Rhomboederkette II bzw. die gerade Kette  $r_v = v \cdot r_1$  erlaubt detaillierte Aussagen über den Aufbau dünner nichtkristalliner Schichten. Hierfür sind 2 Beispiele angeführt. Nach oben folgen bei geschmolzenem bzw. unterkühltem Ga und bei festem flüssigkeitsähnlich-amorphem Bi (Untersuchungstemperatur:  $T = 4^\circ\text{K}$ ) die Maxima in den  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven im kürzesten Atomabstand  $r_1$  der dichtesten Kugelpackung aufeinander. Dabei ist die Fläche unter dem Maximum beim Atomabstand  $r_i$ , also der Integralausdruck  $\int_{r_1}^{r_i} 4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0] dr$ , gleich der mittleren Atomzahl  $\bar{N}_i$  der Bereiche mit begrenzter Ordnung resp. mit begrenzter Ausdehnung. In Tab. 1 sind die Mittelwerte des Verhältnisses der Atomzahlen  $\bar{N}_I/N_{II}$  und der Höhen  $H_I/H_{II}$  von I. zu II. Koordination zusammengestellt, wie man sie aus dem ersten und zweiten Maximum der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven von unterkühltem Ga und von festem amorphem Bi erhält. Weiter sind die experimentellen Atomzahlen  $\bar{N}_I$  der I. Koordination angegeben. Die Verhältniswerte  $H_I/H_{II}$ , bei denen die Breite des zweiten Maximums auf die des ersten zu beziehen ist, sind besonders bei Aufteilung der Maxima von Bedeutung. Man hat zu beachten, daß bei unterkühltem Ga und bei festem amorphem Bi der Anteil der zweiten Struktur — in beiden Fällen einer Flächengitterstruktur — vernachlässigbar klein ist. Wegen der Existenz von Flächengittern ist das unterkühlte Ga fest und flüssigkeitsähnlich-amorph wie das feste flüssigkeitsähnlich-amorphe Ga, das man durch Aufdampfen bei  $4^\circ\text{K}$  erhält. Entsprechend sind die Verhältniswerte der Atomzahlen bei unterkühltem Ga ( $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 3,88$ ) und bei festem amorphem Ga von tiefer Temperatur ( $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 3,93$ ) die gleichen.

Die Rhomboederkette II mit der Kettenlänge  $L = 8r_1$  liefert für die Abstände  $r_1$  und  $2r_1$  als Verhältnis der Atomzahlen  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 3,88$  und als Atomzahl der I. Koordination  $\bar{N}_I = 6,06$ . Experimentell findet man nach Tab. 1 bei Ga  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 3,88$  und  $\bar{N}_I = 5,1$ . Danach kommen in unterkühltem Ga Rhomboederketten II vor bzw. dünne Streifen der Dicke  $D = 0,82 r_1$  und der Breite  $B = r_1 \sqrt{3}$  (vgl. Abb. 1). Die Rhomboederketten II sind nämlich nicht als Einzelketten vorhanden, sondern sie sind zu Einzelschichten mit Störungen aneinandergefügt.

Bei festem amorphem Bi ist nach Tab. 1 das Atomzahlenverhältnis  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} \approx 1$ , d.h. die Atomzahlen im Abstand  $r_1$  und  $2r_1$  sind annähernd gleich. Ein solches Verhältnis der Atomzahlen ohne dazwischenliegende oder mit ausgelöschten Koordinationen erhält man am einfachsten bei ein- oder

Tab. 1. Experimentelle Verhältniswerte der Atomzahlen  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II}$  und der Höhen  $H_I/H_{II}$  sowie experimentelle Atomzahlen  $\bar{N}_I$  der I. Koordination bei unterkühltem Ga und bei festem amorphem Bi.

Elemente	Atomzahlen- verhältnis $\bar{N}_I/\bar{N}_{II}$	Höhen- verhältnis $H_I/H_{II}$	Atomzahl $\bar{N}_I$ der I. Koordi- nation
Ga <sub>u.-kühl</sub>	3,88	3,89	5,1
Bi <sub>amorph</sub>	1,06	1,11	2,2

zweidimensionaler Ausdehnung der Bereiche. Im letzten Falle sind die Rhomboederketten II zu Streifen von monoatomarer Dicke und der Breite  $B = r_1 \sqrt{3}$  abgebaut. Bei der Streifen- bzw. Kettenlänge  $L = 8r_1$  errechnet man als Atomzahlenverhältnis  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 1,14$  und als Atomzahl  $\bar{N}_I = 1,78$  in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der Tab. 1. Dabei mußten diesmal sogar die Außenatomabstände  $r_1$  zwischen den beiden geraden Ketten infolge starker Abstandsschwankungen unberücksichtigt bleiben, sonst hätte man die zu großen Werte  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 2,36$  und  $\bar{N}_I = 3,66$  erhalten. So sind bei amorphem Bi die Schichten mit dichtester Packung der Atome quasi in eine Schar voneinander unabhängiger, gestörter gerader Ketten aufgelöst. Die Rhomboederkette II ist also ein geeignetes Strukturmodell für die Metallschmelze, und zwar hinsichtlich der dichtesten Kugelpackung.

In festem amorphem As bzw. Ge und Si kommen keine einzelnen Tetraederketten vor, sie sind vielmehr bei gewissen Störungen in ihrem Aufbau flächenhaft bzw. räumlich miteinander verknüpft. Diese

Störungen haben nach Richter und Breitling<sup>2</sup> nur unmerkliche Abstandsänderungen der Atome innerhalb der Zickzakkette zur Folge, im Gegensatz hierzu durchlaufen die Außenatome der Zickzakkette ein ganzes Abstandsintervall. Die unterschiedlichen Abstandsänderungen der Innen- und Außenatome, die letztlich durch schwache Verdrehungen der Tetraeder zustandekommen, führen zum Bild der Zickzakkette. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Metallschmelzen. Hier sind die Rhomboederketten miteinander verbunden, sie sind wegen der Lagestreuung der Atome ebenfalls nicht starr. Die Lagestreuungen wirken sich kaum auf die Innenatome, wohl aber auf die Außenatome der Zickzakkette bzw. der geraden Kette aus; die Außenatomabstände  $r_1$  werden beim Abbau der Rhomboederketten hiervon ebenfalls betroffen.

### III. Herkunft der geraden Ketten der Struktur II

Zunächst sei angenommen, daß sich die Struktur II bei den Schmelzen mit kubischer Struktur im Gitter aus einem Würfel mit dem kürzesten Atomabstand  $r_1'$  als Kantenlänge aufbaut. Fügt man die Würfel bei Kanten- oder Flächenkopplung zur Würfelkette aneinander, so besitzt der Atomabstand  $r_1' \sqrt{2}$  in beiden Fällen die größte Atomzahl. Experimentell ist er aber nicht leicht nachweisbar. Die Berechnung des Fourier-Integrals für den  $r_1' \sqrt{2}$ -Abstand müßte daher bei extrem kleiner Integrationslänge  $s$  durchgeführt werden. Unter diesen Umständen ist es angezeigt, an Stelle des Würfels ein Quadrat mit der Seitenlänge  $r_1'$  als Baustein für die Struktur II zu wählen. Wie bei den Rhomboedern hat man 2 Fälle für die Verknüpfung der Quadrate zu unterscheiden, und zwar die Punkt- und die Seitenkopplung. Diese beiden Arten der Verknüpfung führen in Abb. 4 zu den Quadratketten I und II.

Die Punktkopplung ist eine lose Kopplung. Die Quadratkette I mit der  $r_1' \sqrt{2}$ -Richtung als Vorzugsrichtung liefert in Abb. 4, oben, die Abstände  $r_1'$ ,  $2r_1'$  sowie  $r_1' \sqrt{2}$ ,  $r_1' \sqrt{5}$ ,  $r_1' \sqrt{8}$ ,  $r_1' \sqrt{10}$  usf. Die Abstände  $r_1'$  und  $2r_1'$  stellen eine verkürzte gerade Kette dar, sie ändern sich kaum, wenn die Quadrate schwach um den Kopplungspunkt streuen oder wenn sie zu einem Rhombus deformiert werden. Der  $r_1' \sqrt{2}$ -Abstand sowie die weiteren Schrägabstände  $r_1' \sqrt{5}$ ,  $r_1' \sqrt{8}$ ,  $r_1' \sqrt{10}$  usf., die gegen die  $r_1'$ -Richtung geneigt sind, werden dagegen hiervon in immer stärkerem Maße betroffen, so daß sie in

der Atomverteilungskurve nicht diskret auftreten; das ist der Grund, weshalb man bei geschmolzenem Au<sup>1</sup>, Ag, Pb, Tl sowie bei Na<sup>5</sup> und Cs lediglich die beiden Atomabstände  $r_1'$  und  $2r_1'$  der Struktur II erhält. So spiegelt sich nur ein kleiner Bereich der Quadratkette I in der Atomverteilungskurve wider.

In den  $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurven von geschmolzenem Au und Ag zeichnet sich nach Richter und Breitling<sup>1</sup> der  $r_1' \sqrt{2}$ -Abstand in einem sehr schwachen, aber scharfen Maximum bei  $r_1' \sqrt{2} = 3,85 \text{ \AA}$  ab, woraus folgt  $r_1' = 2,72 \text{ \AA}$ . Dieser Abstandswert ist in voller Übereinstimmung mit den  $[r_1']_{\text{Au}, \text{Ag}}$ -Werten, wie man sie nach den verschiedenen Verfahren findet (Null-durchgangsmethode<sup>1</sup>, abschnittweise Fourier-Analyse<sup>7, 15</sup>, Aufteilung des ersten und zweiten Maximums<sup>16</sup> der Atomverteilungskurve). Danach kommt in geschmolzenem Au und Ag die Struktur II als Flächengitter mit quadratischer Gitterzelle und mit der Kantenlänge  $r_1' = 2,72 \text{ \AA}$  vor.

Die Quadratkette II der Abb. 4, unten, verläuft bei Seitenkopplung – sicherlich auch hier wegen des unterschiedlichen Bindungsmechanismus der Quadrate – in der  $r_1'$ -Richtung als Vorzugsrichtung.

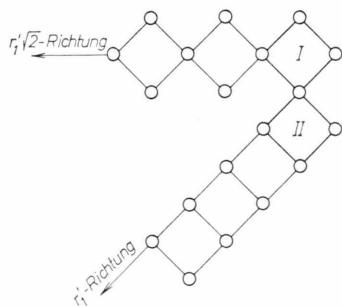


Abb. 4. Quadratkette I bei Punktkopplung und Quadratkette II bei Seitenkopplung.

In Analogie zur Rhomboederkette II bilden sich die Abstände  $r_v' = v r_1'$  der Quadratkette II in der Atomverteilungskurve bevorzugt ab, wahrscheinlich auch die Außenatomabstände  $r_1'$ , die Schrägabstände  $r_v' \neq v r_1'$  sind dagegen ausgelöscht. So führt die Quadratkette II zum Bild der geraden Kette mit den Abständen  $r_1'$ ,  $2r_1'$ ,  $3r_1'$ ,  $4r_1'$  usf. wie man sie in den  $4\pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven von geschmolzenem Hg<sup>1</sup>, Bi<sup>12</sup>, insbesondere von In<sup>17</sup> und Sn<sup>1, 14</sup> beobachtet (vgl. Breitling, Mader und Richter<sup>4</sup>, S. 1129). Damit sind die geraden Ketten der Struktur II ebenfalls vorgetäuscht.

Das Rhomboeder, der Baustein der dichtesten Kugelpackung, führt also bei Verkettung zum Bild der

Zickzakkette und der geraden Kette, das Quadrat<sup>18</sup>, der Baustein der Struktur II, dagegen ausschließlich zum Bild der geraden Kette.

#### IV. Aufbau der Metallschmelze in schematischer Darstellung

Bisher wurde das Zustandekommen der Zickzakkette und der geraden Ketten der Strukturen I und II betrachtet. Jetzt soll an Hand der Tab. 2 ein Überblick über die Struktur der Schmelzen einatomiger Metalle gegeben werden. Hier sind in der 1. Spalte die Gruppen A und B mit einigen Elementen ange-

Tab. 2. Strukturen I und II bei einatomigen Metallschmelzen und ihre Abbildung in der Atomverteilungskurve.

Elementengruppen	Strukturen	Kürzeste Atomabstände	Kettenformen der Strukturen I und II
Gruppe A Au, Ag, Cu... Li, Na, K...	Struktur I (Metallische Bindung)	$r_1 = r_{12}$	
	Struktur II (Homöopol. Bindung)	$r_1' < r_{12}$	
Gruppe B Hg, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Bi ...	Struktur I (Metallische Bindung)	$r_1 = r_{12}$	
	Struktur II (Homöopol. Bindung)	$r_1' \neq r_{12}$	

geben, in der 2. und 3. Spalte die Strukturen I und II mit Bindungsart und den kürzesten Atomabständen  $r_1$  und  $r_1'$  sowie in der letzten Spalte die Abstände der beiden Kettenformen, in denen sich die Strukturen I und II in der Atomverteilungskurve abbilden.

Zur Gruppe A gehören wie beim Festkörper die Elemente mit ausgeprägter metallischer Bindung im Gitter und zur Gruppe B die mit ausgeprägter homöopolärer Bindung. Die Schmelzen beider Gruppen unterscheiden sich bereits im Beugungsbild, aber noch deutlicher in der Atomverteilungskurve.

Struktur I kommt nach Tab. 2, Spalte 2 usf., in den Gruppen A und B vor, sie ist mit der dichtesten Kugelpackung identisch. Der kürzeste Atomabstand ist  $r_1 = r_{12}$ . In den Bereichen der dichtesten Kugelpackung sind nämlich die Atome dichtest wie in einem Gitter mit 12er-Koordination gepackt. Bei der Gruppe A zeichnet sich die dichteste Kugelpackung als Zickzakkette mit den Abständen  $r_1$ ,  $r_1 \sqrt{3}$ ,  $r_1 \sqrt{7}$ ,  $r_1 \sqrt{12}$ ,  $r_1 \sqrt{19}$  usf. in der Atomverteilungskurve ab, bei der Gruppe B dagegen als gerade Kette mit den Abständen  $r_1$ ,  $2r_1$ ,  $3r_1$ ,  $4r_1$  usf. Struktur I ist in der Metallschmelze mitunter stark dominierend wie z. B. bei geschmolzenem Ga.

Struktur II tritt nach Tab. 2, Spalte 2 usf., ebenfalls in den Gruppen A und B auf. Bei der Gruppe A bildet sie sich als gerade Kette mit den Abständen  $r_1'$  und  $2r_1'$  in der Atomverteilungskurve ab und bei der Gruppe B wiederum als gerade Kette, und zwar mit den Abständen  $r_1'$ ,  $2r_1'$ ,  $3r_1'$ ,  $4r_1'$  usf. Man findet z. B. bei der Gruppe A

$$[r_1']_{\text{Au}, \text{Ag}} = 2,72 \text{ \AA} < [r_1]_{\text{G}} = r_{12} = 2,88 \text{ \AA},$$

$$[r_1']_{\text{Pb}} = 3,27 \text{ \AA} < [r_1]_{\text{G}} = r_{12} = 3,50 \text{ \AA},$$

$$[r_1']_{\text{Na}} = 3,45 \text{ \AA} < [r_1]_{\text{G}} = 3,71 \text{ \AA} < r_{12} = 3,82 \text{ \AA}$$

und bei der Gruppe B

$$[r_1']_{\text{Hg}} = 2,88 \text{ \AA} < [r_1]_{\text{G}} = 3,00 \text{ \AA},$$

$$[r_1']_{\text{Sn}} = 3,01 \text{ \AA} \approx [r_1]_{\text{G}} = 3,02 \text{ \AA},$$

$$[r_1']_{\text{Bi}} = 3,17 \text{ \AA} > [r_1]_{\text{G}} = 3,10 \text{ \AA}.$$

Im kürzesten Atomabstand  $r_1'$  von geschmolzenem Au, Ag, Pb, Tl, Na, Cs u. a. m. sowie von Hg, In, Sn, Bi u. a. m. spiegelt sich der homöopolare Bindungsanteil der Metallschmelze wider. Bei größerer Ausdehnung der Bereiche der Struktur II beträgt die Atomzahl der I. Koordination  $N_I \approx 4$ . Die bei den Gruppen A und B aufgeführten Atomabstände  $r_1'$  müssen je nach der Atomzahl ( $N_I$ ) Au, Na, Hg; Sn; Bi = 12, 8, 6; 4; 3 des betrachteten Gitters kleiner, gleich oder größer als der betreffende kürzeste Gitterabstand  $[r_1]_{\text{G}}$  sein.

- <sup>1</sup> H. Richter u. G. Breitling, Fortschr. Phys. **8**, 493 [1960], Bild 8; **14**, 71 [1966]. Z. Naturforsch. **16a**, 187 [1961]; **20a**, 1061 [1965]; **21a**, 1710 [1966], Abb. 2; **22a**, 658 [1967]. Adv. in Phys. **16**, 293 [1967]. Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. **4**, 213 [1967].
- <sup>2</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **6a**, 721 [1951]; **13a**, 988 [1958]. — H. Richter u. G. Gommel, Z. Naturforsch. **12a**, 996 [1957].

- <sup>3</sup> Bei festem amorphem Se bzw. As bilden sich neben den Abständen der Zickzackkette auch der kürzeste Ketten- bzw. Schichtabstand in der Atomverteilungskurve ab. Bei hexagonal-dichtester Packung der Atome hat neben den Abständen innerhalb der Zickzackkette bzw. der geraden Kette und neben den Außenatomabständen  $r_1$  als weiterer Atomabstand der  $r_1 \sqrt{3} \frac{2}{3}$ -Abstand ( $N=12$  Atome) hierfür die größte Chance (vgl. Breitling, Mader und Richter <sup>4</sup>).

- <sup>4</sup> G. Breitling, S. Mader u. H. Richter, Z. Naturforsch. **28a**, 1120 [1973].

- <sup>5</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **23a**, 2063 [1968].

- <sup>6</sup> H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Z. Angew. Phys. **8**, 433 [1956].

- <sup>7</sup> G. Breitling, D. Handtmann u. H. Richter, Z. Phys. **178**, 294 [1964].

- <sup>8</sup> Die Länge der Zickzackkette wurde zu  $L=5r_1\sqrt{3}=23,56 \text{ \AA}$  angenommen.

- <sup>9</sup> Die Rhomboederkette I besteht aus 2 Rhombenketten bzw. aus zweimal 2 Zickzackketten. Für die Abstände innerhalb der 4 Zickzackketten wurde  $s_i=10$  gesetzt, für die Abstände  $r_1\sqrt{4}$ ,  $r_1\sqrt{13}$ ,  $r_1\sqrt{28}$  usf., welche von einem Atom der unteren Zickzackkette zu einem Atom der oberen Zickzackkette führen, den Außenatomabstand  $r_1$  ausgenommen, sowie für die Abstände  $r_1\sqrt{2}$ ,  $r_1\sqrt{5}$ ,  $r_1\sqrt{6}$  usf., welche zwischen den beiden Rhombenketten liegen, wieder den Außen-

Die Strukturen I und II streuen nach Debye, also nach  $(\sin x)/x$ -Funktionen; ihre Bereichsgröße liegt bei  $20 \text{ \AA}$ . So kommen in der Metallschmelze immer zwei Strukturen mit grundverschiedener Bindung und Atomanordnung nebeneinander vor. Bei der Gruppe B treten häufig auch Flächengitter auf, sie streuen nach v. Laue bzw. nach der Braggschen Gleichung; ihre Bereichsgröße beträgt nach Richter und Breitling <sup>19</sup> ungefähr  $40 \text{ \AA}$ . Flächengitter mit gittergleichem Aufbau wurden bei geschmolzenem Ga <sup>12</sup> und Sn <sup>14, 19</sup> beobachtet, Flächengitter mit gitterverwandtem Aufbau dagegen bei festem amorphem und bei geschmolzenem Bi <sup>1, 12</sup>. Diese Flächengitter sind Teilbereiche des zugehörigen Gitters, oder sie stehen ihm zumindest sehr nahe; sie haben nichts mit den Flächengittern der Struktur II in der Au- und Ag-Schmelze zu tun (vgl. S. 1118).

Hinsichtlich ihrer Struktur lassen sich die Schmelzen einatomiger Metalle nach Tab. 2 in ein einfaches Schema mit den beiden Gruppen A und B einordnen. Nach der Atomverteilungskurve gehören Tl und Pb zur Gruppe A, dagegen Hg und In zur Gruppe B. Die Trennung zwischen den Gruppen A und B ist nach der Fourier-Analyse der Intensitätskurve sehr scharf und eindeutig. An Hand dieses Schemas kann man im voraus gewisse Aussagen über den Aufbau der Schmelzen einatomiger Metalle und ihres festen flüssigkeitsähnlich-amorphen Zustandes machen.

atomabstand  $r_1$  ausgenommen, wurde dagegen  $s_a=5$  gewählt.

- <sup>10</sup> M. B. Heritage u. P. I. Tillett, Septième Congrès International de Microscopie Electronique, Grenoble 1970. Société Française de Microscopie Electronique, Paris. J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 773 [1971].

- <sup>11</sup> Nach Richter und Breitling <sup>1</sup> sowie Richter und Oehme <sup>12</sup> baut sich das feste flüssigkeitsähnlich-amorphe Bi einmal aus Flächengittern mit dem einfach-primitiven Rhombus ( $a_{\text{Rh}}=3,11 \text{ \AA}$  und  $\alpha_{\text{Rh}}=86^\circ$ ) als Baustein auf und das andere Mal aus Bereichen mit dem Rhomboeder der dichtensten Kugelpackung ( $a_{\text{Rh}}=r_1$  und  $\alpha_{\text{Rh}}=60^\circ$ ) als Baustein, wobei  $r_1=3,32 \text{ \AA}$  der kürzeste Atomabstand ist. So findet man in den Bereichen, wo die homöopolare Bindung vorliegt, die Flächengitterstruktur, wo dagegen die metallische Bindung vorhanden ist, die dichteste Kugelpackung.

- <sup>12</sup> H. Richter u. H. Oehme, Z. Naturforsch. **22a**, 655 [1967]. — H. Richter, J. Vac. Sci. Tech. **6**, 855 [1969].

- <sup>13</sup> Die Kettenlänge betrug  $L=8r_1=21,76 \text{ \AA}$ .

- <sup>14</sup> H. Richter u. D. Handtmann, Z. Phys. **181**, 206 [1964].

- <sup>15</sup> G. Breitling u. H. Richter, Z. Phys. **172**, 338 [1963].

- <sup>16</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Metallkd. **61**, 628 [1970].

- <sup>17</sup> H. Knosp, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

- <sup>18</sup> Die Existenz eines Quadrates ist bisher für die Au- und Ag-Schmelze nachgewiesen. Au und Ag besitzen im Gitter eine kubische Struktur. Bei nichtkubischen Gittern muß man in der Schmelze vielleicht mit einem Rhombus als Baustein rechnen; der Rhombus liefert aber wegen der Lagestreuerung der Atome dieselben Abstände  $r_1'$  und  $2r_1'$  bzw.  $r_r'=r \cdot r_1'$  für die Struktur II wie ein Quadrat mit derselben Seitenlänge  $r_1'$ .

- <sup>19</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **26a**, 1699 [1971].