

# Struktur von Schmelzen aus dem System Wismut-Antimon mittels Neutronenbeugung

Peter Lamparter und Siegfried Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften,  
D-7000 Stuttgart 1

und

Walter Knoll

Institut M. v. Laue-P. Langevin, Grenoble

(Z. Naturforsch. 31 a, 90–101 [1976]; eingegangen am 6. Dezember 1975)

## *Structure of Molten Bi-Sb-alloys by Means of Neutron Diffraction*

Neutron diffraction work ( $\lambda = 0.695 \text{ \AA}$ ) was done with molten Bi-Sb-alloys in the temperature range between 550 and 750 °C. Furthermore molten Bi was investigated at 300 °C. The interference functions show subsidiary maxima especially for alloys with higher Sb-concentrations.

Evaluation yields, that the melts contain two different kinds of structure:

- The one kind shows coordination number 9 and a statistical distribution of the atoms of two components. This kind is more metal-like.
- The other kind shows coordination number 3, consists of non-centered tetrahedra with smaller nearest neighbour distance. It shows covalent binding.

In molten Sb the nearest neighbour distance amounts up to 3.16–3.19 Å for the one kind and up to 2.64–2.78 Å for the other kind, which yields an mean distance of 2.99 Å, which was observed. The dependence of the concentration of the statistical kind of melt, of the  $(\text{Sb})_4$ - and the  $(\text{Bi})_4$ -kind from the concentration of the whole melt is given.

By the model described the run of the measured mean coordination number and the mean distance versus concentration can be well explained.

## Einleitung

Die bisher an Flüssigkeiten durchgeführten Strukturuntersuchungen lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen aufteilen:

### 1. Metallische Element- und Legierungsschmelzen

Die Struktur dieser Schmelzen wird heute weitgehend verstanden. So lassen sich zum Beispiel die Interferenzfunktionen und Atomverteilungskurven zahlreicher Elementschmelzen durch das Modell der harten Kugeln theoretisch beschreiben<sup>1</sup>, ebenso wie Legierungsschmelzen mit statistischer Verteilung<sup>2</sup>. Für die Abweichungen von diesem „Idealfall“ sowohl in Richtung Eigenkoordination (Entmischungstendenz) als auch in Richtung Fremdkoordination (Verbindungstendenz) wurden zahlreiche Beispiele erarbeitet (vgl. z. B.<sup>3</sup>).

### 2. Nichtmetall- und Molekülschmelzen

Auf Grund der komplexeren Struktur ergeben sich hier Interferenzfunktionen und Atomverteilungskurven, deren strukturelle Deutung in vielen Fällen bis heute noch nicht gelungen ist<sup>4</sup>. Es ist deshalb sinnvoll, die Aufmerksamkeit dem Grenzgebiet zwischen diesen zwei Gruppen zuzuwenden.

In den Legierungsschmelzen des Systems Wismut–Antimon nimmt der metallische Charakter beim Übergang von der Bi-Seite zur Sb-Seite ab<sup>5</sup>. Dies zeigt sich in den Interferenzfunktionen dadurch, daß auf das erste und zweite Hauptmaximum jeweils ein Nebenmaximum folgt, das nach der Sb-reichen Seite hin an Intensität zunimmt. Die Randkomponenten Bi und Sb waren schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, insbesondere mit Röntgenstrahlen, in denen über diese Nebenmaxima berichtet wird. Die strukturellen Deutungen weichen jedoch zum Teil erheblich voneinander ab. Es wurden daher in dieser Arbeit neben den Legierungen auch die Randkomponenten dieses Systems noch einmal untersucht.

## I. Theoretische Grundlagen und Korrektur der Meßwerte

Die mathematische Behandlung der gemessenen Intensitätskurven soll hier nur kurz dargestellt werden, da sie in früheren Arbeiten<sup>6,7</sup> schon ausführlich beschrieben worden ist. Die gemessenen Intensitätswerte werden zunächst auf Absorption in der Probe und in der Küvette, sowie auf Streubeiträge der Probenumgebung korrigiert.



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.

Durch Normierung der korrigierten Intensitätskurve nach dem in der Arbeit <sup>6</sup> modifizierten Verfahren von Norman <sup>8</sup> und Krogh-Moe <sup>9</sup> erhält man nach Berücksichtigung von inkohärenter Streuung und von Mehrfachstreuung den kohärenten differentiellen Wirkungsquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)|_{\text{COH}}(Q)$  und damit die Interferenzfunktion  $I(Q)$  nach Gl. (1):

$$I(Q) = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}|_{\text{COH}}(Q) - (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)}{\langle b \rangle^2}, \quad (1)$$

$Q = (4\pi \sin \Theta/\lambda)$ ,  $\Theta$  = halber Beugungswinkel,  $\langle b \rangle = a_1 b_1 + a_2 b_2$ ,  $a_i$  = Atombrüche,  $b_i$  = kohärente Streulänge für die Atome der Sorte  $i$ .

Die Atomdichtefunktion  $G(r)$  und die Atomverteilungsfunktion  $A(r)$  ergeben sich aus den bekannten Beziehungen:

$$G(r) = 4\pi r [\varrho(r) - \varrho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [I(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \quad (2)$$

$$A(r) = 4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + r G(r), \quad (3)$$

$r$  = Ortskoordinate,  $\varrho_0$  = mittlere Atomdichte,  $\varrho(r)$  = Atomdichte am Ort  $r$ .

## II. Experimentelles

Die Streuexperimente wurden mit dem Zwei-Achsen-Spektrometer D4 <sup>10</sup> am Hochflußreaktor des Institutes Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt.

Die zylinderförmigen Proben mit einem Durchmesser von 0,8 cm und einer Höhe von 4,8 cm befanden sich in einer evakuierten Quarzglas-Küvette, die eine Wandstärke von 0,1 cm besaß. Diese Proben wurden in einen zylinderförmigen Ofen aus Vanadiumblech eingebaut, der durch Stromdurchgang direkt geheizt wurde. Die Wellenlänge der Neutronen betrug 0,695 Å. Mit einer Schrittweite von 0,3° wurden die Streukurven im Bereich von  $Q = 0,3 \text{ Å}^{-1}$  bis  $Q = 14 \text{ Å}^{-1}$  aufgenommen. Die bei der Auswertung benötigten Streu- und Absorptionsquerschnitte wurden dem Zitat <sup>11</sup> und die Dichte der Bi-Sb-Schmelzen dem Zitat <sup>12</sup> entnommen.

## III. Ergebnisse

### A) Interferenzfunktionen

In Abb. 1 werden die erhaltenen Interferenzfunktionen gezeigt. Die charakteristischen Größen dieser Funktionen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

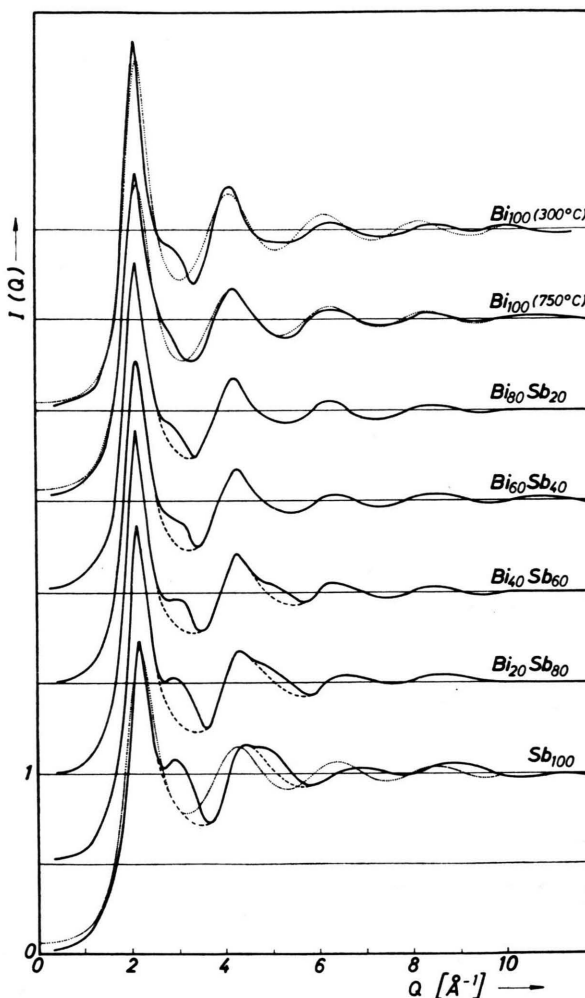


Abb. 1. System Bi—Sb: Interferenzfunktionen. (—) gemessen. (---) ohne Nebenmaxima. (···) berechnet nach dem Modell harter Kugeln <sup>1</sup>.

Tab. 1. Kenngrößen der Interferenzfunktionen.  $Q^I$ ,  $Q^{II}$ : Lage des ersten und zweiten Hauptmaximums.  $I_{\text{Max}}^I$ ,  $I_{\text{Max}}^{II}$ : Höhe des ersten und zweiten Hauptmaximums.

	$T$ [°C]	$\varrho_0$ [Atome Å <sup>3</sup> ]	$Q^I$ [Å <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{Max}}^I$	$Q^{II}$ [Å <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{Max}}^{II}$
Bi <sub>100</sub>	300	0,0290	2,12	2,05	4,10	1,24
Bi <sub>100</sub>	750	0,0277	2,12	1,80	4,20	1,17
Bi <sub>80</sub> Sb <sub>20</sub>	600	0,0289	2,10	1,81	4,22	1,17
Bi <sub>60</sub> Sb <sub>40</sub>	650	0,0295	2,13	1,77	4,31	1,18
Bi <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub>	550	0,0306	2,12	1,88	4,27	1,20
Bi <sub>20</sub> Sb <sub>80</sub>	650	0,0314	2,14	1,86	4,30	1,17
Sb <sub>100</sub>	650	0,0323	2,18	1,73	4,43	1,15

Danach können beim Übergang von Bi (750 °C) zu Sb (650 °C) folgende Tatsachen festgestellt werden:

1) Die Lage des ersten Hauptmaximums bleibt nahezu gleich. Erst das zweite Hauptmaximum und die folgenden Maxima verschieben sich deutlich zu größeren  $Q$ -Werten. Die Höhe des ersten Hauptmaximums weist keine gesetzmäßige Änderung auf.

2) Auf das erste Hauptmaximum folgt ein Nebenmaximum, welches beim Bi als Schulter an der rechten Flanke des Hauptmaximums erscheint, während es beim Sb als abgesetztes Maximum zu sehen ist. Auf der Sb-reichen Seite ist zu sehen, daß auch auf das zweite Hauptmaximum ein Nebenmaximum folgt, das sich beim Übergang zum reinen Sb immer deutlicher abhebt.

3) Mit steigendem Sb-Gehalt wird das vierte Maximum im Vergleich zum dritten Maximum immer höher, während das dazwischenliegende Minimum kaum mehr unter den Wert 1 fällt.

Tab. 2. Parameter für das Modell der harten Kugeln<sup>1</sup>.

	Atomdichte [Atome/Å <sup>3</sup> ]	Kugel- durchmesser [Å]	Packungs- dichte
Bi (300 °C)	0,026	3,05	0,386
Bi (750 °C)	0,025	3,00	0,353
Sb (650 °C)	0,026	2,93	0,342

4) Für die Randkomponenten wurden die Interferenzfunktionen nach Ashcroft und Lekner<sup>1</sup> mit dem Modell der harten Kugeln berechnet und in Abb. 1 gepunktet eingezeichnet. Dabei gaben die in Tab. 2 aufgeführten Parameter die bestmögliche Anpassung an das erste Hauptmaximum, und es ist daraus zu ersehen, daß eine Beschreibung der gemessenen Kurve für Bi (750 °C) bis auf den Bereich, in dem die Schulter erscheint, mit diesem Modell recht gut gelingt. Bei Bi (300 °C) und insbesondere bei Sb (650 °C) ist eine Beschreibung der gemessenen Kurve mit Hilfe des Modells der harten Kugeln offenbar nicht möglich.

### B) Atomdichte und Atomverteilung

Aus den Interferenzfunktionen wurden die Atomdichtefunktionen  $G(r)$  und die Atomverteilungsfunktionen  $A(r)$  berechnet. Dabei wurde die Fourier-Transformation bei jeder Kurve mit fünf bis zehn verschiedenen Integrationslängen durchgeführt, um deren Einfluß auf  $G(r)$  zu erkennen.

In Abb. 2 werden die Atomdichtefunktionen  $G(r)$  gezeigt. Bei diesen Kurven liegt die Integrationslänge zwischen  $9 \text{ Å}^{-1}$  und  $10 \text{ Å}^{-1}$ . Vor dem ersten Maximum wurde die berechnete Funktion  $G(r)$  ersetzt durch  $-4\pi\varrho_0 r$ .

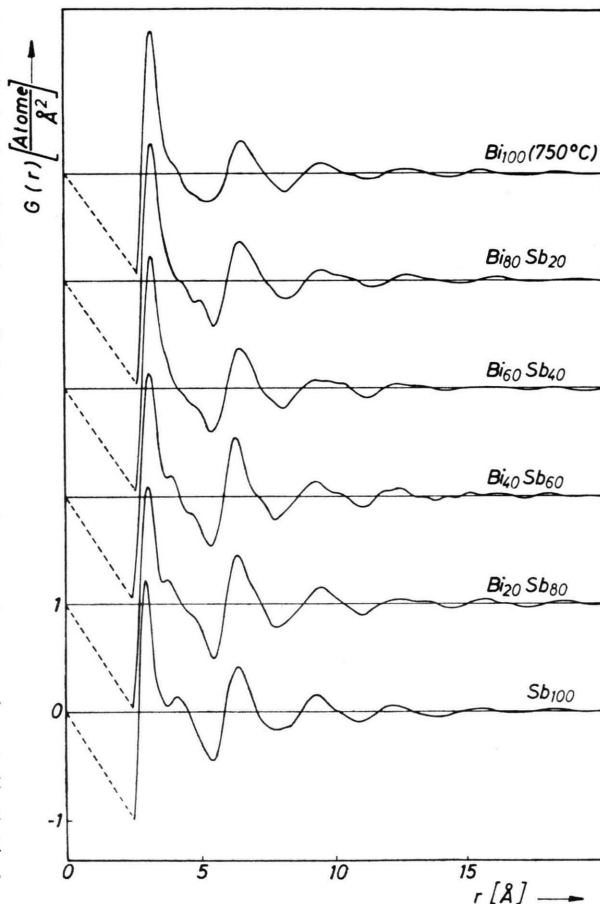


Abb. 2. System Bi—Sb: Atomdichtefunktionen.

An den Kurven ist zu erkennen, daß besonders bei den Sb-reichen Schmelzen zwischen dem ersten und zweiten Maximum ein bis zwei weitere kleinere Maxima auftreten. Da deren Lage jedoch von der Integrationslänge abhängt, kann man diesen Maxima keine zugehörigen Atomabstände in der Schmelze zuordnen. Auf der Sb-reichen Seite fällt ferner besonders auf, daß das erste Maximum im Vergleich zu dem bei Metallschmelzen üblicherweise beobachteten sehr schmal ist.

Diesen Kurven wurden die Radien der ersten und zweiten Koordinationssphäre entnommen. Die Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt und in Abb. 3

gegen die Konzentration von Sb in der Schmelze aufgetragen (●). In der Literatur findet man meistens Werte, die den Atomverteilungskurven entnommen sind und deshalb um 1 bis 2 Prozent höher liegen als die Werte, welche aus  $G(r)$ -Kurven stammen.

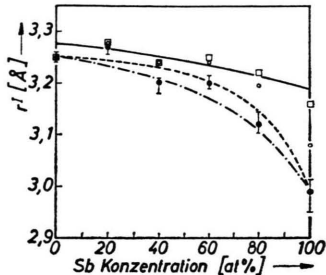


Abb. 3. System Bi–Sb: Abstände nächster Nachbarn  $r^I$  bzw.  $r_1^I$ . (●)  $r^I$  aus Abbildung 2. (○)  $r_1^I$  aus Integration der IFF ohne Nebenmaxima. (□)  $r_1^I$  aus der Lage des ersten Hauptmaximums der IFF berechnet nach Gleichung (5). (—)  $r_1^I$  berechnet nach Gleichung (8). (— · — · —)  $r^I$  berechnet nach Gl. (7) mit Gleichung (9 a, b). (— — —)  $r^I$  berechnet nach Gl. (7) mit Gleichung (10 a, b). I Fehlerbalken, hervorgerufen durch verschiedene Integrationslängen.

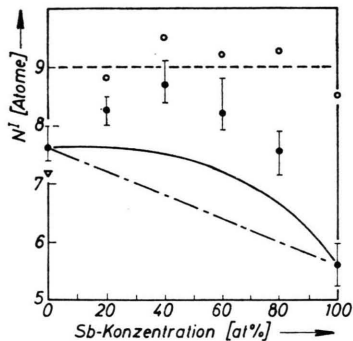


Abb. 4. System Bi–Sb: Koordinationszahl in der ersten Koordinationssphäre. (●)  $N^I$  aus Abbildung 2. (○)  $N_1^I$  aus Integration der IFF ohne Nebenmaxima. (—)  $N^I$  für totale Entmischung nach Gleichung (4). (— · — · —)  $N^I$  für statistische Verteilung. I Fehlerbalken, hervorgerufen durch verschiedene Integrationslängen. (▽)  $N^I$  für Bi (300 °C).

Aus den  $G(r)$ -Funktionen wurden die zugehörigen Atomverteilungskurven  $A(r)$  berechnet und daraus die Koordinationszahl der ersten Koordinationssphäre aus der Fläche unter dem ersten Maximum bestimmt. Dabei wurde diese Fläche auf der rechten Seite durch die Wendetangente begrenzt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt und in Abb. 4 gegen die Sb-Konzentration aufgetragen (●).

Tab. 3.  $r^I$ ,  $r^{II}$ : Radien der ersten und zweiten Koordinationssphäre.  $N^I$ : Koordinationszahl in der ersten Sphäre.

	$r^I$ [Å]	$r^{II}$ [Å]	$r^{II}/r^I$	$r^{II}/r^I$ ohne Neben- maxima	$N^I$ [Atome]
Bi <sub>100</sub> (300 °C)	3,25	—	—	—	7,2
Bi <sub>100</sub> (750 °C)	3,25	6,47	1,99	—	7,6
Bi <sub>80</sub> Sb <sub>20</sub>	3,27	6,52	1,99	1,97	8,25
Bi <sub>60</sub> Sb <sub>40</sub>	3,20	6,43	2,01	1,98	8,65
Bi <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub>	3,20	6,43	2,01	1,98	8,2
Bi <sub>20</sub> Sb <sub>80</sub>	3,12	6,37	2,04	2,00	7,55
Sb <sub>100</sub>	2,99	6,37	2,13	2,04	5,6

## IV. Diskussion der Ergebnisse

### A) Klassifizierung der Bi-Sb-Schmelzen

In Abb. 4 ist zusätzlich zu den gemessenen  $N^I$ -Werten die Verbindungsgerade zwischen den  $N^I$ -Werten der reinen Komponenten eingezeichnet. Es wird deutlich, daß die Meßwerte über dieser Geraden liegen, und somit besteht nach<sup>3</sup> in den Schmelzen dieses Systems durchweg eine Entmischungstendenz. Um deren Größe abzuschätzen, wurde in Abb. 4 zusätzlich noch die für den Fall totaler Entmischung berechnete Kurve eingetragen, wobei die Zahlenwerte  $(N^I)_{\text{Sb}} = 5,6$  und  $(N^I)_{\text{Bi}} = 7,6$  verwendet und die folgende Gleichung benutzt wurde:

$$N_{\text{Ent}}^I = \frac{a_{\text{Sb}} b_{\text{Sb}}^2 (N^I)_{\text{Sb}} + a_{\text{Bi}} b_{\text{Bi}}^2 (N^I)_{\text{Bi}}}{\langle b \rangle^2} \quad (4)$$

Erstmals ist in diesem Bild zu beobachten, daß die experimentellen Werte deutlich über den für totale Entmischung zu erwartenden liegen. Dieser Befund soll durch die folgenden Kapitel gedeutet werden.

Die Randkomponenten des Systems Bi–Sb wurden schon in vielen Arbeiten mit Röntgen-Strahlen oder Neutronen untersucht und dabei über die aufgetretenen Nebenmaxima berichtet. Beim Vergleich der Arbeiten fällt auf, daß insbesondere beim Sb die Nebenmaxima sehr verschieden ausgeprägt erscheinen. Dies kann seinen Grund einerseits im Auflösungsvermögen der verwendeten Meßanordnung, andererseits in der Meßtemperatur haben. In der Arbeit von Waseda u. a.<sup>13</sup> ist z. B. das Nebenmaximum hinter dem ersten Hauptmaximum bei Sb (660 °C) nicht stärker ausgeprägt als bei Bi (303 °C). Dies steht mit den vorliegenden Ergebnissen nicht im Einklang.

In der Literatur sind verschiedene strukturelle Deutungen für das Auftreten derartiger Neben-



maxima zu finden (Sn<sup>14</sup>, Hg<sup>15</sup>, Bi<sup>16,17</sup>, Sb<sup>13</sup>), die beträchtlich voneinander abweichen. So gelangen z. B. Müller u. a.<sup>18,19</sup> zu dem Schluß, daß im flüssigen Sb eine einzige Koordination mit ca. 6 Atomen in einem Abstand von 3,12 Å auftritt.

Eine strukturelle Deutung für das Auftreten der Nebenmaxima neben den Hauptmaxima in den Interferenzfunktionen ist nur möglich, wenn man davon ausgeht, daß in den Schmelzen dieses Systems eine Doppelstruktur mit zwei verschiedenen Abständen nächster Nachbarn auftritt. Ein derartiges Modell soll im folgenden besprochen werden.

### B) Deutung der Struktur durch Annahme zweier verschiedener Strukturbestandteile

Die folgende Diskussion erfolgt unter der Annahme, daß ein Strukturanteil 1 zum Auftreten der Hauptmaxima und ein Strukturanteil 2 zum Auftreten der jeweils darauffolgenden Nebenmaxima in den Interferenzfunktionen führt. Es wird daher der Versuch unternommen, die Interferenzfunktionen, die im folgenden kurz als IFF bezeichnet werden sollen, in zwei Anteile zu zerlegen, welche diesen beiden Strukturanteilen entsprechen.

#### 1) Strukturanteil 1

Für den Strukturanteil 1 wird angenommen, daß dieser hauptsächlich die Lage des ersten Hauptmaximums der IFF in Abb. 1 bestimmt und dem Harten-Kugel-Modell nach<sup>2</sup> entspricht. Im folgenden werden die experimentell erhaltenen Daten unter dieser Annahme diskutiert und aufgezeigt, daß diese mit allen Befunden verträglich ist.

In Abb. 1 wurden in den Bereichen, wo die Nebenmaxima auftreten, die IFF durch die gestrichelten Kurven ersetzt. Diese sogenannten „Interferenzfunktionen ohne Nebenmaxima“ stellen in erster Näherung den Beitrag des Strukturanteils 1 dar. Das Ergebnis kann aus zwei Gründen nur qualitativ sein: Erstens ist der Verlauf der gestrichelten Linie nicht genau festlegbar und zweitens erstreckt sich der Einfluß des Strukturanteils 2 in der Schmelze, der zu diesen Nebenmaxima in den IFF führt, sicher nicht nur auf die gestrichelt gezeichneten Bereiche.

Aus den IFF ohne Nebenmaxima wurden nun die zugehörigen  $G(r)$ -Funktionen berechnet und in Abb. 5 für die Konzentration von 100 bzw. 80 a/o Sb gestrichelt eingezeichnet, zusammen mit den entsprechenden durchgezogenen Kurven aus Abb. 2,

welche aus den unveränderten IFF-Kurven berechnet worden waren. Zusätzlich wurden noch die zugehörigen  $A(r)$ -Funktionen berechnet und die schließlich erhaltenen Größen  $r^I$ ,  $r^{II}$  und  $N^I$  in den Abb. 3 und 4 mit dem Symbol ○ eingezeichnet bzw. in Tab. 3 festgehalten.

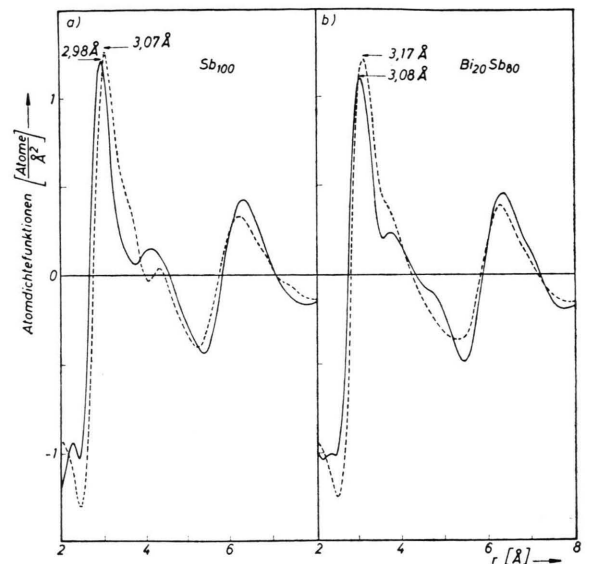


Abb. 5 a und 5 b. System Bi—Sb: Atomdichtefunktion für a) 100 a/o Sb und b) 80 a/o Sb. (—) Originalkurve von Abbildung 2. (---) Aus Integration der IFF ohne Nebenmaxima.

Dabei ergibt sich folgendes Resultat: Die Koordinationszahlen für den Strukturanteil 1 liegen nach Abb. 4 zwischen 8,5 und 9,5 Atomen, d. h. bei Werten, wie man sie üblicherweise bei Metallschmelzen findet (vgl.<sup>3</sup>).

Die Werte des Verhältnisses  $r^{II}/r^I$  für den Strukturanteil 1 sind kleiner als die aus der gemessenen IFF gewonnenen (vgl. Tab. 3) und liegen näher bei dem Wert von etwa 1,9<sup>3</sup>, den Metallschmelzen im allgemeinen aufweisen.

Aus diesem Trend kann geschlossen werden, daß im Strukturanteil 1 die Atome wie in Schmelzen reiner Metalle (z. B. Na, K, Cu, Au) angeordnet sind. Das ergibt sich auch daraus, daß sich die Interferenzfunktion von Bi (750 °C), bei der die Nebenmaxima kaum in Erscheinung treten, mit guter Näherung durch das Modell der harten Kugeln beschreiben läßt.

Im folgenden soll die Sb-reiche Seite näher betrachtet werden. Dazu wird ausgegangen vom Ver-

lauf der  $r^I$ -Werte, die aus den IFF ohne Nebenmaxima berechnet und in Abb. 3 dargestellt wurden (○). Es zeigt sich, daß auf der Sb-reichen Seite offenbar eine Tendenz zu größeren Abständen hin besteht. Der letztlich dem Strukturanteil 1 entsprechende Wert  $r_1^I$  für  $r^I$  kann aus der Lage des ersten Hauptmaximums berechnet werden:

$$r_1^I(a) \cdot Q^I(a) = r_1^I(\text{Bi, } 750^\circ\text{C}) \cdot Q^I(\text{Bi, } 750^\circ\text{C}) \\ = \text{const.} \quad (5)$$

Die Gültigkeit von Gl. (5) kann durch einfache Modellrechnung mit dem Modell der harten Kugeln<sup>2</sup> gezeigt werden, wenn sich  $Q^I$ , wie beim vorliegenden System, nur sehr wenig mit der Konzentration  $a$  ändert.

Für Bi (750 °C) kann mit guter Näherung als Abstand nächster Nachbarn der Wert

$$r_1^I = r^I = 3,25 \text{ \AA}$$

genommen werden, der aus der Atomdichtefunktion erhalten wurde. Mit Hilfe dieses Wertes wurden die Abstände  $r_1^I$  für die anderen Konzentrationen nach Gl. (5) berechnet und in Abb. 3 eingetragen (□).

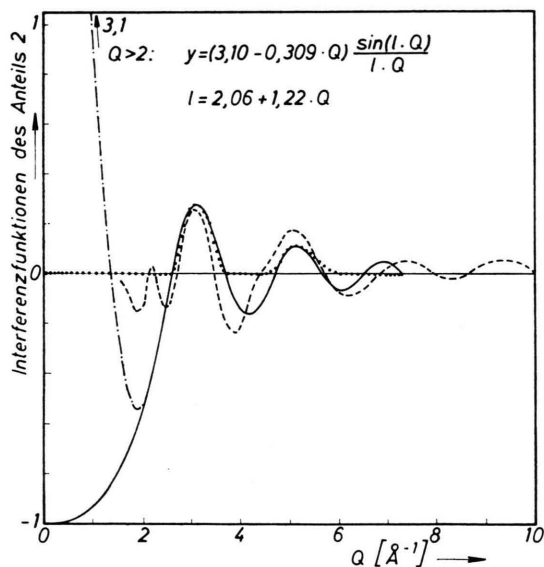


Abb. 6. Antimon: Interferenzfunktionen des Strukturanteils 2. (····) Differenz von IFF gemessen und IFF ohne Nebenmaxima. (—) Im Bereich  $Q > 2$  durch  $\sin x/x$ -Funktion ergänzt. Im Bereich  $Q < 2$  nach  $-1$  extrapoliert. (---) Differenz von IFF gemessen und IFF nach Modell der harten Kugeln ( $\text{IFF}_{\text{Exp}} - \text{IFF}_{\text{Anteil 1}}$ ). Bei der Berechnung von  $G(r)$  nach Gl. (2) sind diese Funktionen  $I(Q) - 1$ .

## 2) Strukturanteil 2

Es wird angenommen, daß sich der Strukturanteil 2 durch das Auftreten der Nebenmaxima in den IFF der Abb. 1 zeigt. Für die reine Sb-Schmelze wurde die Differenz zwischen der gemessenen und der IFF ohne Nebenmaxima gebildet und in Abb. 6 als gepunktete Linie eingetragen. Die Fourier-Transformation dieser Kurve ergibt die in Abb. 7 punk-

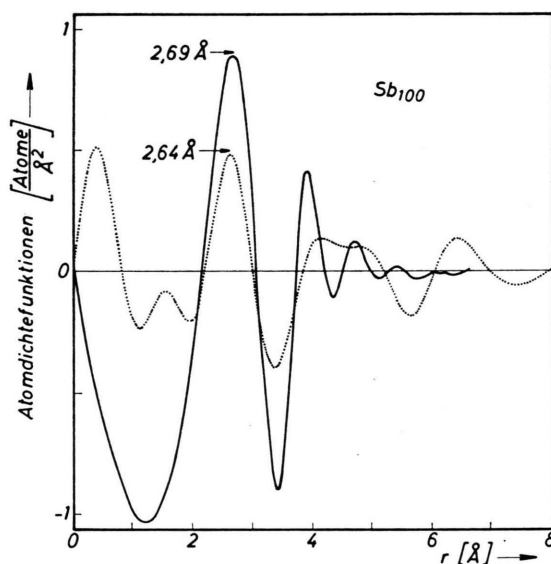


Abb. 7. Antimon: Atomdichtefunktion des Strukturanteils 2 für 100 a/o Sb. (····) berechnet aus (····) von Abbildung 6. (—) berechnet aus (—) von Abbildung 6.

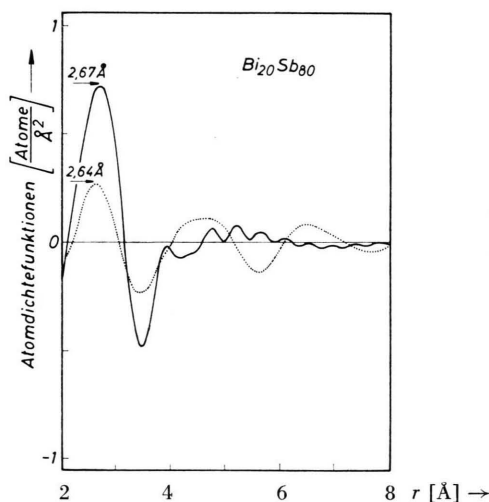


Abb. 8. System Bi—Sb: Atomdichtefunktion des Strukturanteils 2 für 80 a/o Sb. (····) berechnet aus Differenz IFF—IFF ohne Nebenmaxima. (—) berechnet aus ergänzter  $\sin x/x$ -Kurve.

tierte  $G(r)$ -Funktion, aus der sich ein bevorzugter Atomabstand von 2,64 Å ablesen läßt. Entsprechendes gilt für die Abb. 8, nur daß es sich dort um die Legierung  $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$  handelt. Bei dem Versuch, den Strukturanteil 2 nicht nur durch die beiden Nebenmaxima allein zu beschreiben, liegt es nahe, dieselben durch eine  $(\sin x)/x$ -Funktion so zu ergänzen, wie dies in Abb. 6 mittels der durchgezogenen Linie gezeigt wird.

Die Fourier-Transformation dieser Kurve ergibt die in Abb. 7 durchgezogen eingezeichnete  $G(r)$ -Kurve. Diese zeigt ein sehr deutliches Maximum beim Atomabstand 2,69 Å für 100 a/o Sb.

Im folgenden sei noch eine weitere Methode für die Ermittlung des Strukturanteiles 2 beschrieben. Den Ausgangspunkt dazu liefert die in Kapitel 1 gezeigte Tatsache, daß der Strukturanteil 1 durch das Modell der harten Kugeln zu beschreiben ist, und es wurde dazu für die Schmelze 100 a/o Sb die nach Ashcroft und Lekner<sup>1</sup> berechnete Funktion (siehe Abb. 1) von der gemessenen IFF abgezogen. Das ergab die Differenzfunktion  $\text{IFF}_{\text{Exp}} - \text{IFF}_{\text{Anteil 1}}$ , welche in Abb. 6 gestrichelt eingezeichnet ist. Mit dieser Methode gelingt es also offenbar, die beiden

Nebenmaxima in einer geschlossenen Kurve darzustellen, die bis  $Q = 10 \text{ Å}^{-1}$  vier deutliche Maxima aufweist. Die in Abschnitt III A-3 erwähnte Überhöhung des vierten Maximums hat somit ihre Ursache im Auftreten dieses Anteils der Interferenzfunktion. Das Ergebnis der Fourier-Transformation der Differenzfunktion  $\text{IFF}_{\text{Exp}} - \text{IFF}_{\text{Anteil 1}}$  ist in Abb. 9 eingezeichnet. Noch deutlicher als zuvor tritt bei dieser Methode ein Maximum in  $G(r)$  auf. Der zugehörige Atomabstand beträgt 2,78 Å.

Tab. 4. System Bi—Sb: Abstandswerte nächster Nachbarn für die verschiedenen Strukturanteile.

	Berechnungsmethode	Abstand nächster Nachbarn [Å]	
		80 a/o Sb	100 a/o Sb
Gesamtschmelze	Aus IFF gemessen	3,08	2,98
Strukturanteil 1	Aus IFF ohne Nebenmaxima	3,17	3,07
	Nach Gl. (5)	3,22	3,17
Strukturanteil 2	Aus Nebenmaxima allein	2,64	2,64
	Aus Nebenmaxima ergänzt zu $\sin x/x$	2,67	2,69
	Aus $(\text{IFF}_{\text{Exp}} - \text{IFF}_{\text{Anteil 1}})$	—	2,78

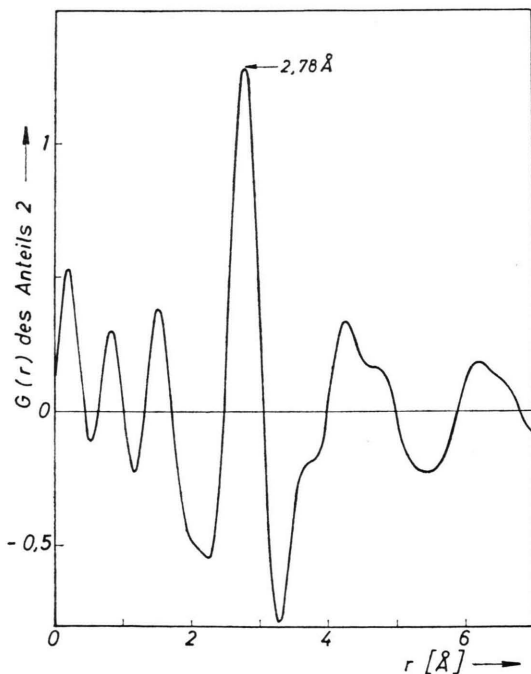


Abb. 9. Antimon: Atomdichtefunktion des Strukturanteils 2. Berechnet aus (---) von Abbildung 6.  $(\text{IFF}_{\text{Exp}} - \text{IFF}_{\text{Anteil 1}})$ .

Die für die Strukturanteile 1 und 2 erhaltenen Werte für die Abstände nächster Nachbarn sind in Tab. 4 zusammengestellt. Beim Vergleich dieser Werte zeigt sich, daß der Abstand nächster Nachbarn im Strukturanteil 2 mit 2,6 bis 2,8 Å wesentlich kleiner ist als der im Strukturanteil 1 und daß er mit dem Abstand nächster Nachbarn von festem Sb, der in<sup>20</sup> zu 2,72 Å angegeben wird, gut übereinstimmt. Dabei ist zu vermerken, daß festes Sb primitive abgeflachte Tetraeder mit homöopolarer Bindung bildet.

Aus Abb. 4 ist zu entnehmen, daß die gemessene Koordinationszahl (●) insbesondere auf der Sb-reichen Seite, bei welcher der Strukturanteil 2 am stärksten auftritt, ungewöhnlich kleine Werte annimmt. Im Strukturanteil 2 muß also eine sehr kleine Koordinationszahl vorliegen, die weit unter dem Wert von 9 im Strukturanteil 1 liegt.

Um zu einem Modell für den atomaren Aufbau des Strukturanteiles 2 zu kommen, soll im folgenden die Struktur der Elemente Sb und Bi auch im festen, amorphen und dampfförmigen Zustand betrachtet

Tab. 5. Strukturdaten der amorphen, flüssigen und dampfförmigen Phase von Bi, Sb, P und As.

Element	Maxima in der Interferenzfunktion [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Atomabstände [ $\text{\AA}$ ]	Autoren
<i>Phosphor</i>			
amorph		2,28 (Tetraeder)	N. S. Gingrich (1943) <sup>21</sup>
flüssig	1,38 2,46 3,52	2,25 (Tetraeder) 3,9 6,0	Schmelze besteht aus $P_4$ -Molekülen, Koordinationszahl: 3
Dampf	$P_4$ -Moleküle mit $r=2,21 \text{ \AA}$		D. R. Stull u. G. C. Sinke <sup>22</sup> L. Maxwell et al. (1935) <sup>23</sup>
<i>Arsen</i>			
amorph	2,10–2,24 3,43–3,61 5,22–5,61	2,45–2,51 (Tetraeder) 3,88 5,75–5,78	H. Richter et al. (1957) <sup>24</sup> Schichtstruktur aus Tetraederketten, Koordinationszahl: 2,3 bis 3
Dampf	$As_4$ -Moleküle mit $r=2,44 \text{ \AA}$		L. Maxwell et al. (1935) <sup>23</sup>
<i>Antimon</i>			
amorph	2,03–2,13 3,24–3,34 4,08–4,38	2,81–2,88 (Tetraeder) 3,85 6,41–6,70	H. Richter et al. (1954) <sup>25</sup> Schichtstruktur aus Tetraederketten, Koordinationszahl: 3
flüssig	2,18 3,10–3,20 (Nebenmaximum) 4,44	→ 2,60–2,80	Diese Arbeit
Dampf	besteht hauptsächlich aus $Sb_4$ -Molekülen Dampfdruck-Verhältnisse (1000 °K): $Sb_4:Sb_2:Sb = 7200:320:1$		R. Hultgren <sup>26</sup>
<i>Wismut</i>			
amorph	†    †† 2,03    1,99 2,97    2,91 4,06    4,00	†† 3,32 4,89 6,67	† R. Leonhardt et al. (1961) <sup>27</sup> †† H. Richter et al. (1961) <sup>28</sup>
flüssig	2,12 ≈3,00 (Nebenmaximum) 4,10–4,20		Diese Arbeit
Dampf	Sehr geringer Anteil von $Bi_4$ -Molekülen Dampfdruck-Verhältnisse: $Bi_2:Bi = 0,75:1$		R. Hultgren <sup>26</sup>

werden, zusammen mit den strukturellen Daten der Elemente Phosphor und Arsen aus derselben Gruppe V des Periodensystems. Die erwähnten Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt, aus der sich folgende Tatsachen ergeben:

a) Das bei diesen Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems gemeinsam auftretende Strukturelement ist sowohl im amorphen Zustand als auch in der Dampfphase das  $V_4$ -Tetraeder. In diesem besitzt jedes Atom durch homöopolare Bindungen mit drei nächsten Nachbarn eine aufgefüllte äußere Elektronenschale.

b) Sowohl beim Übergang P—As—Sb—Bi, als auch beim Übergang fest—flüssig—dampfförmig werden diese Bindungen schwächer. Dieses Verhalten

zeigt sich in der Dampfphase durch die zunehmende Dissoziation der  $V_4$ -Moleküle beim Übergang vom Phosphor zum Wismut. So ist der Anteil der  $Bi_4$ -Moleküle im Bi-Dampf viel geringer als der Anteil der  $Sb_4$ -Moleküle im Sb-Dampf. In der flüssigen Phase führt dieses teilweise Aufbrechen der gerichteten Bindungen zu einer Zunahme der metallischen Eigenschaften, was ein Vergleich der Schmelzen von Phosphor und Wismut deutlich zeigt.

c) Das Nebenmaximum hinter dem ersten Hauptmaximum in den Interferenzfunktionen von geschmolzenem Sb bei Q-Werten zwischen 3,10 und 3,20  $\text{\AA}^{-1}$  sowie von geschmolzenem Bi bei etwa 3,00  $\text{\AA}^{-1}$  tritt auch bei der amorphen Phase als zweites Maximum auf.



Auf Grund der Feststellungen in a), b) und c) kann gefolgert werden, daß der zweite Strukturanteil in den Bi-Sb-Schmelzen aus Bereichen besteht, in denen die Atome in Tetraeder-Molekülen homöopolare Bindungen eingehen. Die Koordinationszahl in diesen Bereichen beträgt drei. Nach Punkt b) ist es leicht zu erklären, daß dieser Strukturanteil und damit auch die Nebenmaxima zum einen auf der Sb-Seite des Systems stärker in Erscheinung treten, als auf der Bi-Seite, und zum anderen bei höheren Temperaturen an Bedeutung verlieren (Abbildung 1).

Im folgenden sei ein weiterer Punkt zur Erhärtung des Befundes ausgeführt, daß im Strukturanteil 2 homöopolare Bindung vorliegt. Es fällt nämlich bei Betrachtung von Abb. 9, in der die  $G(r)$ -Kurve des Strukturanteils 2 festgehalten ist, auf, daß auf das Hauptmaximum bei  $2,78 \text{ \AA}$  ein ausgeprägtes Minimum bei  $3,2 \text{ \AA}$  folgt, welches an der entsprechenden Stelle ein Absinken in der zugehörigen  $A(r)$ -Kurve, auf deren Wiedergabe jedoch in vorliegender Arbeit verzichtet wird, bis nahezu auf den Wert Null bewirkt. Derselbe Sachverhalt liegt auch beim geschmolzenen Phosphor vor, dessen Struktur aus  $P_4$ -Molekülen besteht<sup>21</sup>. Dort fällt die Atomverteilungsfunktion bei  $r = 3 \text{ \AA}$  nach dem ersten Maximum bis auf den Wert Null ab. Von Darken<sup>29</sup> wird besonders hervorgehoben, daß dieses Verhalten in Metallschmelzen nicht auftritt und daß es auf Moleküle zurückzuführen ist, in denen die Atome homöopolar gebunden sind. Vergleiche dazu auch<sup>30</sup>.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß offenbar der Anteil 2 bei den Sb-reichen Schmelzen so stark vertreten ist, daß auf Grund des oben gezeigten Verhaltens in den ursprünglichen  $G(r)$ -Kurven von Abb. 2 ein deutliches Minimum auftritt. Dies führt dazu, daß bei  $r = 4 \text{ \AA}$  in diesen Kurven ein schwaches Maxi-

mum vorgetäuscht wird, welchem demnach keine physikalische Bedeutung zukommt.

Für die Energie der Dissoziation von  $Bi_4$  bzw.  $Sb_4$  in Atome findet man in der Literatur die Werte  $6,03 \text{ eV}$ <sup>31</sup> bzw.  $9,04 \text{ eV}$ <sup>32</sup>. Nach<sup>33</sup> liegen die entsprechenden Dissoziationsenergien für gemischte Moleküle der Form  $Bi_x Sb_{(4-x)}$  ( $x = 1, \dots, 3$ ) zwischen diesen Werten, wobei sie für  $x = 0$  den größten Wert annehmen. Da demnach das  $Sb_4$ -Molekül das stabilste dieser Reihe ist, wird in den Bereichen, in denen der zweite Strukturanteil vorliegt, in den Sb-reichen Schmelzen vorwiegend Sb-Sb-Eigenkoordination auftreten.

### C) Konzentrationsabhängigkeit der Koordinationszahl und des Abstandes nächster Nachbarn

Im folgenden wird versucht, die in den Abb. 3 und 4 dargestellte Abhängigkeit der Koordinationszahl  $N^I$  und des Abstandes nächster Nachbarn  $r^I$  von der Konzentration zu erklären. Diese Koordinationszahlen und Abstände nächster Nachbarn sind Mittelwerte der Werte, die in den beiden oben besprochenen Strukturanteilen vorliegen. Dies soll durch einen formelmäßigen Ausdruck beschrieben werden:

Der Strukturanteil 1 sei durch einen Index 1 bezeichnet. In diesem Anteil sind die Atome A und die Atome B statistisch umeinander verteilt. A stehe hier für Antimon und B für Wismut.

Der Strukturanteil 2 sei durch einen Index 2 bezeichnet. In diesem Anteil liegen die A- bzw. B-Atome als  $A_4$ - bzw.  $B_4$ -Moleküle vor, während die A-B-Koordination vernachlässigt werden soll. Für dieses Modell erhält man für  $N^I$  und  $r^I$  die folgenden Ausdrücke:

$$N^I = \frac{a_{A,2} b_A^2 x_{A,2} + a_{B,2} b_B^2 x_{B,2} + a_{A,1} b_A^2 x_{A,1} + a_{B,1} b_B^2 x_{B,1} + b_A b_B (a_{A,1} y_{B,1} + a_{B,1} y_{A,1})}{\langle b \rangle^2}, \quad (6)$$

$$r^I = \frac{a_{A,2} b_A^2 x_{A,2} r_{AA,2} + a_{B,2} b_B^2 x_{B,2} r_{BB,2} + a_{A,1} b_A^2 x_{A,1} r_{AA,1} + a_{B,1} b_B^2 x_{B,1} r_{BB,1} + 2 a_{A,1} b_A b_B y_{B,1} r_{AB,1}}{N^I \langle b \rangle^2}. \quad (7)$$

Bezüglich der Ableitung von Gl. (6), (7) siehe<sup>3,34,35</sup>. Zu erwähnen ist noch, daß in Gl. (7) die Beziehung  $a_{B,1} y_{A,1} = a_{A,1} y_{B,1}$  verwendet wurde. Im einzelnen haben die verwendeten Symbole die folgende Bedeutung:

$j$  = A, B (Bezeichnung der Atomsorte),  
 $i$  = 1, 2 (Bezeichnung des Strukturanteils),

$b_j$  = Kohärente Streulänge für Atome der Sorte  $j$ ,  
 $a_{j,i}$  = Zahl der  $j$  Atome im Strukturanteil  $i$ /Gesamtzahl der Atome in der Legierung,  
 $x_{j,i}$  = Zahl der  $j$  Atome um ein  $j$  Atom im Strukturanteil  $i$ ,  
 $y_{j,1}$  = Zahl der  $j$  Atome um ein Atom der anderen Sorte im Strukturanteil 1,

$r_{jj,i}$  = Abstand zwischen zwei  $j$ -Atomen im Strukturanteil  $i$ ,  
 $r_{AB,1}$  = Abstand zwischen einem A- und einem B-Atom im Strukturanteil 1.

Für die Weiterführung der Gln. (6), (7) sollen ferner die folgenden Beziehungen verwendet werden:

$$\begin{array}{l|l} x_{A,2} = x_{B,2} = 3, & y_{B,1} = \beta \bar{Z}, \\ x_{A,1} = \alpha \bar{Z}, & \bar{Z} = \alpha Z_A + \beta Z_B, \\ x_{B,1} = \beta \bar{Z}, & \alpha = a_{A,1} / (a_{A,1} + a_{B,1}), \\ y_{A,1} = \alpha \bar{Z}, & \beta = a_{B,1} / (a_{A,1} + a_{B,1}). \end{array}$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind also die Konzentrationen der A- und B-Atome im Strukturanteil 1.  $Z_A$  und  $Z_B$  sind die Koordinationszahlen im Strukturanteil 1 der reinen Komponenten A und B. Hier wird gesetzt  $Z_A = Z_B = \bar{Z} = 9$  (siehe Abschnitt III A-1).

Ferner gilt

$$a_{A,1} + a_{A,2} = a_A, \quad a_{B,1} + a_{B,2} = a_B, \quad a_A + a_B = 1.$$

$a_A$  und  $a_B$  sind die Atombrüche der A- und B-Atome in der Legierung.

Die in Gl. (7) benötigten Abstandswerte lassen sich auf folgende Weise abschätzen:

1) Für den Strukturanteil 1:

In Abb. 3 wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch die Punkte  $\square$  eine Kurve gelegt, die den Radius der ersten Koordinationssphäre für den statistischen Fall beschreibt<sup>3,34</sup> und die folgende analytische Form hat:

$$r_1^I = \frac{a_A^2 b_A^2 r_{AA,1} + a_B^2 b_B^2 r_{BB,1} + 2 a_A a_B b_A b_B r_{AB,1}}{(b)^2} \quad (8)$$

Dabei wurde gesetzt:  $r_{AB,1} = \frac{1}{2}(r_{AA,1} + r_{BB,1})$ .

Die Schnittpunkte dieser in Abb. 3 mit durchgezogener Linie eingezeichneten Kurve mit den Ordinatenachsen bei der Konzentration des reinen Bi bzw. des reinen Sb liefern die Werte

$$r_{AA,1} = r_{SbSb,1} = 3,19 \text{ \AA} \quad \text{bzw.}$$

$$r_{BB,1} = r_{BiBi,1} = 3,275 \text{ \AA}.$$

In einer genaueren Rechnung müßten in Gl. (8) anstelle von  $a_A$  und  $a_B$  die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  verwendet werden, was das Ergebnis jedoch im Rahmen der hier verlangten Genauigkeit nicht verändern würde.

2) Für den Strukturanteil 2:

Als Mittelwert der im Abschnitt III A-2 aus den Nebenmaxima gewonnenen Abstände folgt  $r_{AA,2} = r_{SbSb,2} = 2,67 \text{ \AA}$ .

Durch die Abschätzung

$$r_{BB,2} = \frac{r_{BB,1}}{r_{AA,1}} r_{AA,2} \quad \text{folgt} \quad r_{BB,2} = r_{BiBi,2} = 2,74 \text{ \AA}.$$

Mit Hilfe der gemessenen Abstände  $r_B^I = r_{Bi}^I = 3,25 \text{ \AA}$  und  $r_A^I = r_{Sb}^I = 2,99 \text{ \AA}$  lassen sich nun die Schmelzen der Randkomponenten quantitativ in die beiden Strukturanteile aufspalten. Dabei soll im folgenden die Konzentration der beiden Strukturanteile in den reinen Randkomponenten A bzw. B durch  $(\dots)_A$  bzw.  $(\dots)_B$  gekennzeichnet werden.

Aus den Gleichungen

$$r_B^I = r_{BB,1}(a_{B,1})_B + r_{BB,2}(a_{B,2})_B$$

und

$$1 = (a_{B,1})_B + (a_{B,2})_B$$

folgen nach Einsetzen der verschiedenen Radien die beiden Konzentrationen zu

$$(a_{B,2})_B = 0,13 \quad \text{und} \quad (a_{B,1})_B = 0,87.$$

Aus einer entsprechenden Gleichung ergibt sich für die reine Sb-Schmelze

$$(a_{A,2})_A = 0,65.$$

Eine entsprechende Rechnung läßt sich mit Hilfe der gemessenen Koordinationszahlen durchführen. Dabei ergeben sich mit  $N_{Bi}^I = 7,7$  und  $N_{Sb}^I = 6$  die Werte  $(a_{B,2})_B = 0,21$  und  $(a_{A,2})_A = 0,5$ , die für das Weitere Verwendung finden sollen.

Für die Weiterführung der Gln. (6) und (7) wird schließlich noch die Abhängigkeit der Größen  $a_{A,2}$  und  $a_{B,2}$  von der Legierungskonzentration  $a_A$  bzw.  $a_B$  benötigt, welche im folgenden diskutiert werden soll. Aus dem Verlauf der Meßwerte von  $r^I$  und insbesondere von  $N^I$  über der Legierungszusammensetzung in den Abb. 3 (●) und 4 (●) ist folgendes zu ersehen:

Beim Übergang von den Randkomponenten zum mittleren Konzentrationsbereich des Systems verliert der Strukturanteil 2 mit der Koordinationszahl 3 stark an Bedeutung gegenüber dem Strukturanteil 1 mit der Koordinationszahl 9. Um den Einfluß dieses Verhaltens auf die Gln. (6) und (7) zu erfassen, werden für die Größen  $a_{A,2}$  und  $a_{B,2}$  zwei verschiedene Ansätze gemacht:

Erstens eine lineare Abhängigkeit:

$$a_{A,2} = (a_{A,2})_A a_A, \quad (9a)$$

$$a_{B,2} = (a_{B,2})_B a_B. \quad (9b)$$

Zweitens eine quadratische Abhängigkeit:

$$a_{A,2} = (a_{A,2})_A a_A^2, \quad (10\ a)$$

$$a_{B,2} = (a_{B,2})_B a_B^2. \quad (10\ b)$$

Durch Einsetzen der Gln. (9 a, b) in die Gl. (7) für  $r^I$  ergibt sich die in Abb. 3 strichpunktiert eingezeichnete Kurve, während man durch Einsetzen der Gln. (10 a, b) die gestrichelte Kurve erhält. Daraus ist zu sehen, daß infolge der Streuung der Meßwerte von  $r^I$  eine Entscheidung zwischen beiden Fällen nach Abb. 3 nicht möglich erscheint.

Die für  $N^I$  sich nach Gl. (6) zusammen mit Gln. (9 a, b) bzw. (10 a, b) ergebenden Kurven sind in Abb. 10 strichpunktiert bzw. gestrichelt eingetragen. Die experimentell erhaltenen Werte (●) aus Abb. 4, deren Konzentrationsabhängigkeit gedeutet werden soll, sind ebenfalls in Abb. 10 eingezeichnet.

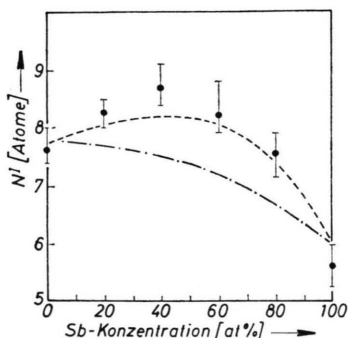


Abb. 10. System Bi—Sb: Koordinationszahl in der ersten Koordinationssphäre. (●)  $N^I$  wie in Abbildung 4. (— · — · —) Nach Gl. (6) mit Gleichung (9 a, b). (— · — · —) Nach Gl. (6) mit Gleichung (10 a, b).

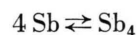
Aus dieser Abbildung ergibt sich, daß eine Beschreibung des Verlaufs der Koordinationszahl über der Legierungszusammensetzung durch die Gl. (6) nur möglich ist, wenn man einen nicht linearen Zusammenhang zwischen  $a_{A,2}$  und  $a_A$  bzw.  $a_{B,2}$  und  $a_B$  annimmt. Dabei liefert der quadratische Ansatz eine recht gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den nach Gl. (6) berechneten Werten von  $N^I$ . Eine Abhängigkeit mit noch höherer Potenz lieferte kein besseres Ergebnis.

Zum Verständnis dieses Ergebnisses trägt ein Vergleich mit den Verhältnissen in der Dampfphase des Systems Bi—Sb bei, da sich hier der Anteil der verschiedenen Strukturbestandteile quantitativ angeben läßt. So gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für den

Anteil der  $Sb_4$ -Moleküle die Gleichung:

$$\frac{p_{Sb_4}/p_{Sb_1}}{(p_{Sb_4})_{Sb}/(p_{Sb_1})_{Sb}} = (\gamma_{Sb})^3 (a_{Sb})^3. \quad (11)$$

Dabei sind die Größen  $p_i$  bzw.  $(p_i)_{Sb}$  die partiellen Dampfdrücke der Moleküle und Einzelatome über der Legierung mit der Sb-Konzentration  $a_{Sb}$  bzw. über der reinen Sb-Schmelze.  $\gamma_{Sb}$  ist der Aktivitätskoeffizient. Die rasche Abnahme des molekularen Strukturbestandteiles gegenüber dem atomaren Anteil mit der Sb-Konzentration zeigt sich also in der Dampfphase in noch stärkerem Maße, als in der Schmelze. Zwischen den beiden Strukturanteilen stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, das auf der Sb-reichen Seite durch die Reaktion



beschrieben wird. Beim Ablauf dieser Reaktion ändern sich die Enthalpie  $H$  und die Entropie  $S$  des Systems gleichsinnig, und sie wirken dadurch konkurrierend auf die Änderung der freien Enthalpie  $G$  ein ( $dG = dH - d(T \cdot S)$ ), durch deren Minimum der Gleichgewichtszustand festgelegt wird.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit ergibt sich für den atomaren Aufbau der Legierungsschmelzen des Systems Bi—Sb folgendes Bild: In den Schmelzen des Systems Bi—Sb tritt neben einer Flüssigkeitsstruktur mit metallischer Bindung, in der die Atome beider Sorten statistisch umeinander verteilt sind, besonders auf der Sb-reichen Seite des Systems ein Strukturanteil auf, in dem die Atome homöopolare Bindungen in Tetraedermolekülen eingehen.

Die in Abb. 4 wiedergegebene Abhängigkeit der gemessenen Koordinationszahl  $N^I$  von der Legierungskonzentration kann dadurch erklärt werden, daß der statistische Strukturanteil bei 40 at/o Sb am

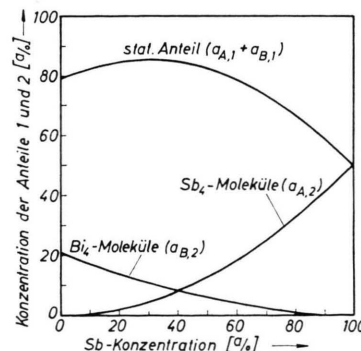


Abb. 11. System Bi—Sb: Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen Strukturanteile nach Gleichung (10 a, b).

größten ist und daß der molekulare Strukturanteil auf der Bi-reichen Seite aus  $\text{Bi}_4$ -Molekülen und auf der Sb-reichen Seite aus  $\text{Sb}_4$ -Molekülen besteht. Dies geht deutlich hervor aus der Darstellung der Abb. 11, wo die Konzentrationen der einzelnen Anteile über der Antimonkonzentration aufgetragen sind, und zwar so, daß diese Darstellung mit allen experimentellen Befunden verträglich ist und für die  $\text{Sb}_4$ - bzw.  $\text{Bi}_4$ -Konzentration nicht eine lineare, sondern eine quadratische Abhängigkeit von der Sb-Konzentration angenommen wurde.

### Zusammenfassung

Durch Beugung von Neutronen mit der Wellenlänge 0,695 Å wurden Strukturuntersuchungen an den Schmelzen des Systems Bi—Sb bei Temperaturen zwischen 550 und 750 °C durchgeführt; für Bi außerdem bei 300 °C. In den Interferenzfunktionen erscheinen insbesondere auf der Sb-reichen Seite zu sätzliche Nebenmaxima.

Die Analyse der Interferenzfunktionen und der aus diesen berechneten Atomverteilungskurven ergab, daß in diesem System neben einer metallischen

Flüssigkeitsstruktur, in der die Atome beider Sorten statistisch mit der Koordinationszahl 9 verteilt sind, eine Tetraeder-Struktur auftritt. In dieser sind die Atome in nichtzentrierten Tetraedern mit Koordinationszahl 3 und einem kleineren Abstand homöopolar gebunden. In der Sb-Schmelze wurden für die Abstände der beiden Strukturanteile die Werte 3,16 – 3,19 Å und 2,64 – 2,78 Å ermittelt, aus denen sich der gemessene mittlere Abstand von 2,99 Å ergibt.

Die Abhängigkeit der Konzentration des statistischen Anteiles, des  $(\text{Sb}_4)$ -Anteiles und des  $(\text{Bi}_4)$ -Anteiles von der Konzentration der Gesamtschmelze wird angegeben.

Durch das in vorliegender Arbeit entwickelte Modell läßt sich der Verlauf der experimentell bestimmten Werte für die mittlere Koordinationszahl und für den mittleren Atomabstand über der Legierungskonzentration beschreiben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt, ebenso wie dem Institut Max von Laue-Paul Langevin in Grenoble für die zeitweilige Bereitstellung des Spektrometers D4 am dortigen Hochflußreaktor und die gewährte technische Unterstützung.

- <sup>1</sup> N. W. Ashcroft u. J. Lekner, *Phys. Rev.* **145**, 83 [1966].
- <sup>2</sup> N. W. Ashcroft u. D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **156**, 685 [1967].
- <sup>3</sup> S. Steeb, *Fortschritte der chem. Forschung* Bd. **10**, Heft 4, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- <sup>4</sup> J. G. Powels, *Adv. Physics* **22**, No. 1 [1973].
- <sup>5</sup> A. F. Holleman u. E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter u. Co.-Verlag, Berlin 1964.
- <sup>6</sup> W. Knoll u. S. Steeb, *Physics Chem. Liquids* **4**, 39 [1973].
- <sup>7</sup> W. Knoll, Dissertation, Universität Stuttgart 1972.
- <sup>8</sup> N. Norman, *Acta Cryst.* **10**, 370 [1957].
- <sup>9</sup> J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.* **9**, 951 [1956].
- <sup>10</sup> Beam Facilities at ILL High Flux Reactor, Grenoble, Instrument Description, 1975.
- <sup>11</sup> G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962.
- <sup>12</sup> P. E. Berthon u. R. Tougas, *Metallurgical Transactions* **1**, 2978 [1970].
- <sup>13</sup> Y. Waseda u. K. Suzuki, *Phys. stat. Sol. (b)* **47**, 581 [1971].
- <sup>14</sup> K. Furukawa, B. R. Orton, J. Hamor u. G. I. Williams, *Phil. Mag.* **8**, 141 [1963].
- <sup>15</sup> V. G. Rivlin, R. M. Waghorne u. G. I. Williams, *Phil. Mag.* **13**, 1169 [1966].
- <sup>16</sup> H. Richter u. R. Leonhardt, *Naturwiss.* **47**, 494 [1960].
- <sup>17</sup> S. P. Isherwood u. B. R. Orton, *Phil. Mag.* **15**, 561 [1967].
- <sup>18</sup> H. K. F. Müller u. H. Hendus, *Z. Naturforsch.* **12 a**, 102 [1957].
- <sup>19</sup> H. K. F. Müller, *Die Atomverteilung im flüssigen Antimon*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1956.
- <sup>20</sup> L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York 1960.
- <sup>21</sup> N. S. Gingrich, *Rev. Modern Phys.* **15**, 102 [1943].
- <sup>22</sup> D. R. Stull u. G. C. Sinke, *Thermodynamic Properties of the Elements*, Adv. Chemistry, Ser. 18, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C. 1956.
- <sup>23</sup> L. Maxwell, S. B. Hendricks u. V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **3**, 699 [1935].
- <sup>24</sup> H. Richter u. G. Gommel, *Z. Naturforsch.* **12 a**, 996 [1957].
- <sup>25</sup> H. Richter, H. Berckhemer u. G. Breitling, *Z. Naturforsch.* **9 a**, 236 [1954].
- <sup>26</sup> R. Hultgren, *Selected Values of Thermodyn. Prop. of Metals and Alloys*, John Wiley Inc., New York 1963.
- <sup>27</sup> R. Leonhart, H. Richter u. W. Rossteutscher, *Z. Physik* **165**, 121 [1961].
- <sup>28</sup> H. Richter u. S. Steeb, *Z. Metallkunde* **50**, 369 [1959].
- <sup>29</sup> L. S. Darken u. R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, S. 113 und 114 (1953).
- <sup>30</sup> C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke u. H. H. Wills, *Phys. Rev.* **56**, 1216 [1939].
- <sup>31</sup> F. J. Kohl, O. M. Uy u. K. D. Carlson, *J. Chem. Phys.* **47**, 2667 [1967].
- <sup>32</sup> A. J. H. Boerboom, H. W. Reyn, H. F. Vugts u. J. Kistenmaker, *Physika* **30**, 2137 [1964].
- <sup>33</sup> F. J. Kohl u. K. D. Carlson, *J. Amer. Soc.* **90**, 4814 [1968].
- <sup>34</sup> R. Hezel u. S. Steeb, *Phys. Kondens. Materie* **14**, 307 [1972].
- <sup>35</sup> S. Steeb u. H. F. Bühner, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1737 [1970].